

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

01178

FACULTAD DE INGENIERIA CENTRO DE INVESTIGACION EN ENERGIA

ESTUDIOS DE LA RECRISTALIZACION DEL COTE EN AMBIENTE DE COCI, PARA SU APLICACION EN CELDAS SOLARES

<u>Γ Ε S I S</u>

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE: MAESTRA EN INGENIERIA (ENERGIA) PRESENTA: FIS. BEATRIZ <u>VESCOBAR</u> MORALES



DIR. TESIS: DR. XAVIER MATHEW (CIEN-UNAM)

MEXICO, D.F.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

2003.



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.

Porque también somos lo que hemos perdido.

A mí querida madre

A mis adorados hermanos

al amor, porque es involuntario.....

Un cariñoso agradecimiento a todos mis amigos:

A los viejos a los recientes, a los grandes a los pequeños a los blancos y a los <u>negros.</u>

A todos, gracias por su apoyo y por su amistad.

Los llevo siempre en mi corazón.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma México y al Centro de Investigación en Energía por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de tesis.

Al Dr.Xavier Mathew, por su apoyo y disposición que siempre mostró para la realización de este trabajo.

A los integrantes del comité tutoral y miembros del jurado: Dr. Xavier Mathew, Dr. Miguel Meléndez Lira, Dr. José Chávez Carvayar, Dr. Umapada Pal y al M. C. José Campos Álvarez, por el tiempo que dedicaron a este trabajo, por las críticas y sugerencias que permitieron enriquecer el mismo.

Al CONACYT, por el apoyo económico brindado en la realización de mis estudios de maestria.

Agradezco al CONACYT y PAPIIT-UNAM por el apoyo económico brindado a través de los proyectos 38542-U y INI 15102, respectivamente.



CONTENIDO

Contenido

з

7

11

11

12

14

16

18

20

20

41

43

INTRODUCCIÓN.

CAPÍTULO I. GENERALIDADES.

- 1.1. Semiconductores.
- 1.2. Conducción en semiconductores. 1.2.1. Movilidad.
- 1.3. Absorción en semiconductores.
- 1.4. Procesos de depósito de películas delgadas de CdTe.
- 1.5. Películas delgadas.
- 1.6. Propiedades del CdTe.
 - 1.6.1. Aplicaciones.
 - 1.6.2. Antecedentes de las celdas solares de CdTe.

CAPÍTULO II. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

- 2.1 Electrodepósito (ED). 23 2.1.1 Mecanismo de electrodepósito del CdTe. 24 25 2.1.2 Elección del electrodo de trabajo. 2.1.3 Métodos de electrodepósito. 26 2.2 Sublimación por espacio cercano (CSS). 27 2.2.1 Reacción química. 28 2.2.2 Sistema de depósito por CSS. 29 2.3 Tratamiento postdepósito a las películas de CdTe. 31 2.3.1 Tratamiento físico. 32 32 2.3.1.1 El rol del oxigeno en los tratamientos térmicos. 2.3.2 Tratamiento químico. 33 2.3.2.1 El cloruro de cadmio (CdCl₂). 34 2.3.2.2 Cinética del CdCl₂. 36 Sistema de tratamientos térmicos CSS CdCl₂. 2.4 37 2.4.1 Implementación del sistema CSS CdCl₂. 38 CAPÍTULO III. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.
 - 3.1 Caracterización estructural.
 - 3.1.1 Parámetro de red.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

	and the second
3.1.2 Esfuerzo.	44
3.1.3 Tamaño de grano.	45
3.1.4 Orientación preferencial.	45
3.2 Caracterización morfológica.	46
3.3 Caracterización eléctrica.	47
3.3.1 Densidad de portadores.	47
3.4 Caracterización química.	50
3.4.1 Microanálisis de prueba electrónio	ca (EPMA). 50
3.4.2 Estudio de la espectroscopia de e	electrones Auger. 51

CAPÍTULO IV. RESULTADOS DE LAS CARACTERIZACIONES A LAS PELÍCULAS DE CdTe.

4.1 Resultados de las técnicas de caracterización de las películas	
de CdTe por ED.	-53
4.1.1 Resultados de la caracterización estructural.	53
4.1.1.1 Parámetro de red.	56
4.1.1.2 Calculo del esfuerzo.	58
4.1.1.3 Tamaño de grano.	60
4.1.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.	62
4.1.2 Morfología de las películas de CdTe.	63
4.1.3 Resultados del estudio de la Espectroscopia de Electrones	
Auger.	65
4.1.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de las películas de CdTe.	67
4.2 Resultados de las técnicas de caracterización de las películas	
de CdTe por CSS.	68
4.2.1 Resultados de la caracterización estructural.	68
4.2.1.1 Parámetro de red.	71
4.2.1.2 Calculo del esfuerzo.	73
4.2.1.3 Tamaño de grano.	75
4.2.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.	77
4.2.2 Morfología de las películas de CdTe.	78
4.2.3 Resultados de la composición química.	81
4.2.4 Caracterización eléctrica.	83
4.2.4.1 Resultados de Capacitancia-Voltaje (C-V).	83

CONCLUSIONES.

87 90

.

Contenido

REFERENCIAS.

INTRODUCCIÓN

El uso indiscriminado de los combustibles fósiles ha estado causando, por un lado, un daño ecológico irreversible en muchas partes del mundo, y por el otro, y este sea posiblemente el más importante, el cambio climático debido a la acumulación en la atmósfera de los gases producidos en los procesos de combustibles fósiles. También es importante recordar que los combustibles fósiles son finitos en cantidad y que ya se prevé su agotamiento para la próxima centuria. Esto ha motivado a la comunidad científica en la búsqueda de fuentes alternas de energía que nos permitan mantener nuestra actual demanda de energéticos a nivel mundial, una de esas fuentes es la energía solar debido a las múltiples aplicaciones que ésta puede desarrollar (relojes, calculadoras, módulos solares, etc.).

La conversión directa de energía solar en electricidad conocida como conversión fotovoltaica, en la actualidad parece ser uno de los caminos más prometedores para satisfacer un porcentaje creciente de la demanda de energía a nivel mundial. El sol es prácticamente una fuente inagotable de energía, la que nos llega en forma gratuita y además puede ser aprovechada, entre otras formas, transformando directamente la luz solar en electricidad, sin usar ningún proceso intermedio, con los generadores fotovoltaicos comúnmente llamados celdas solares. Esta transformación directa y el hecho de que esta conversión no produce ningún desecho que impacte el medio ambiente es lo que hace a la conversión fotovoltaica una de las más prometedoras formas de aprovechar la energía solar.

No es posible realizar el ejercicio de intentar pronosticar cuáles serán las aplicaciones fotovoltaicas que mayores desarrollos experimentarán después del año 2010, ya que todas se están consolidando. Tampoco es preciso conocer y analizar la evolución vivida durante los últimos veinte años, para darse cuenta del enorme futuro que le espera a la tecnología fotovoltaica. Desde que la conservación de las fuentes

de energía no renovables empezó a tratarse como una necesidad, los desarrollos que se han producido en el aprovechamiento de las energías renovables han sido espectaculares.

Pese a que todavía es pequeña la oferta comercial, el actual mercado fotovoltaico crece de forma contundente a un ritmo superior al 17% anual. Aunque las empresas se desarrollan sujetas a una constante competencia, se están produciendo grandes y significativos avances para articular el mercado. Pero ahora, la inercia existente favorece a las fuentes energéticas más contaminantes debido al incorrecto funcionamiento de un sistema de precios que no refleja su autentico costo real económico, social y medioambiental. No obstante, todo el sector de la energía evoluciona amparado en la importancia que hoy por hoy tiene la protección del entorno natural.

El desarrollo de un módulo de celdas solares eficiente y económico, ha sido el sueño de la comunidad fotovoltaica a través del tiempo. A lo largo de las tres últimas décadas se ha obtenido un considerable desarrollo en el campo de la investigación de la energía solar, principalmente debido al desarrollo de nuevos materiales y fabricación de celdas solares cada vez más eficientes. Pero aún se encuentra lejos el sueño de los investigadores fotovoltaicos, la comunidad científica deberá recorrer todavía un largo camino para obtener celdas solares con alta eficiencia de conversión fotovoltaica y de bajo costo.

En la actualidad, los materiales en forma de película delgada policristalinas más investigados son el CdTe y el Cu (In, Ga)Se₂. Las eficiencias reportadas [1-2] de las celdas solares construidas con estos materiales, son más bajas que las eficiencias calculadas teóricamente. Se requiere mucho trabajo para optimizar los materiales, así como también las técnicas de fabricación que estos implican.

Debido a su brecha de banda de 1.5 eV y a su alta absorción óptica en el borde de la banda prohibida de absorción, el CdTe tiene un lugar especial respecto a

los demás materiales fotovoltaicos. Al final de los años 70's, las eficiencias reportadas de las celdas solares basadas en CdTe (monocristalino) estaban alrededor del 8%.

El trabajo realizado con las películas delgadas de CdTe atrajo mucha atención en los años 80's con el desarrollo de varias técnicas tales como el electrodepósito, serigrafía, evaporación térmica y sublimación en espacio cercano (CSS). Como resultado de lo anterior se han alcanzado eficiencias cercanas al 13% para celdas solares de heterounión del tipo CdS/CdTe. Una de mejores técnicas de preparación de materiales semiconductores ha resultado ser el método de sublimación en espacio cercano. El estado actual de las celdas solares basadas en películas delgadas de CdTe, presentan eficiencias alrededor del 16% para dispositivos soportados sobre substratos de vidrio [1] y eficiencias del 5.3% para dispositivos soportados sobre substratos metálicos [3] y preparados por CSS. Sin embargo la eficiencia máxima teórica del 30% [4] aún está lejos de alcanzarse.

Es por eso que el gran reto que tiene el mundo de la investigación en la actualidad, es generar nuevos materiales semiconductores, por medio de técnicas de elaboración sencillas, con materias primas abundantes, uso de reactivos no tóxicos o de baja toxicidad, y costos de producción bajos, para lograr satisfacer la demanda del mercado y hace mas viable el uso de la energía solar.

El objetivo principal de este proyecto de tesis es preparar y caracterizar películas delgadas de CdTe depositadas sobre substratos flexibles de molibdeno y acero inoxidable por la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS) y electrodepósito (ED), y posteriormente realizar un tratamiento térmico en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y tiempos de recocido para mejorar la cristalinidad de las películas así como ciertas características del dispositivo tales como el voltaje a circuito abierto (Voc) y el factor de forma (FF). Para esto fue necesario implementar el equipo de CSS CdCl₂. El presente trabajo esta compuesto de cuatro capitulos, los cuales constan de los siguientes temas:

En el capitulo I se presenta una revisión de los conceptos básicos de semiconductores. Se describe el concepto de película delgada así como los mecanismos de formación de las mismas y los diferentes métodos de depósito. En el capitulo II se resumen de forma general las características de las técnicas de sublimación por espacio cercano (CSS) y electrodepósito (ED). Se describirán los procesos de depósito de películas de CdTe por ambos métodos y las reacciones químicas que ocurren en dichos procesos. Además se describirá la técnica experimental para el tratamiento postdepósito en ambiente de CdCl₂ para las películas de CdTe. En el capítulo III, se explican los principios básicos de las diversas caracterizaciones utilizadas para determinar las propiedades físicas de las muestras obtenidas. En el capítulo IV, se realiza un análisis de los resultados obtenidos de las diferentes caracterizaciones. Finalmente se presentaran las conclusiones de las diversas caracterizaciones realizadas a las películas de CdTe.

7

Capítulo I

Generalidades

1.1 Semiconductores.

Definir a un material semiconductor no es sencillo, las propiedades que caracterizan a este tipo de materiales son muy especiales, una de ellas es la conductividad. La conductividad de los materiales semiconductores varía entre 10⁴ y 10⁻¹⁰ (ohm cm)⁻¹, colocándolos entre los buenos conductores (10⁴-10⁶) (ohm cm)⁻¹ y los aislantes (menor que 10⁻¹⁰ (ohm cm)⁻¹).

Otra propiedad muy importante, es la capacidad de un material semiconductor de comportarse como aislante o como conductor, dependiendo de la temperatura o el grado de impurezas que el material presenta.

El estudio de los semiconductores implica el análisis de otro concepto de extraordinaria importancia: el modelo de bandas de los sólidos.

En los átomos libres, los electrones ocupan niveles discretos de energía. Al formarse el sólido, la densidad de átomos es del orden de 10²² átomos/cm³, de esta manera se reduce el espacio entre los átomos que se aproximan entre si. Debido a esta proximidad, los niveles discretos de energía de los átomos individuales se superponen formando zonas en donde los niveles se encuentran tan próximos que forman un continuo o banda.

Un semiconductor es un sólido que presenta una estructura de bandas de energia en la que una banda de estados electrónicos completamente llena a 0 K, conocida como banda de valencia se separa de otra llamada banda de conducción que esta totalmente vacía por medio de una región angosta de energías prohibidas.

En los semiconductores conforme aumenta la temperatura algunos electrones de la banda de valencia adquieren suficiente energía para excitarse, atravesar la brecha de energía prohibida y así convertirse en electrones de conducción en la banda de conducción, que antes se encontraba vacla. La excitación del electrón deja un lugar vacante en la banda de valencia, el cual recibe el nombre de "hueco". Tanto el electrón como el hueco son migratorios; el electrón puede "vagar" dentro del cristal en forma aleatoria, debido a la energía térmica que puede adquirir de la propia red. Análogamente: el hueco puede desplazarse debido a que un electrón de un enlace covalente cerca del hueco puede moverse fácilmente hacia el hueco, completando así el enlace de pares covalentes en el sitio original del hueco; transfiriendo la ubicación del hueco al sitio donde provino el electrón. La ocupación de un hueco por un electrón, se conoce como recombinación de un par electrón-hueco y es el proceso mediante el cual ambas cargas son removidas. Esta migración del hueco también puede producirse por una agitación térmica de la red [5]. Basándose en lo anterior, al aumentar la temperatura (ya sea por procesos térmicos u ópticos) él numero de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia también aumenta, por lo tanto la conductividad eléctrica crece ya que la conducción en un semiconductor se debe tanto a los electrones como a los huecos.

Cuando los portadores de carga negativa (electrones) y los portadores de carga positiva (huecos) son creados exclusivamente por medio de una excitación térmica a través de la brecha prohibida de energla entonces al semiconductor se le conoce como intrínseco, donde las concentraciones de electrones y huecos deben ser las mismas ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente un hueco. Al agregar impurezas a un material semiconductor sus propiedades eléctricas por lo general se modifican, cuando la conductividad en el material es originada por sus impurezas entonces recibe el nombre de semiconductor extrínseco. Es posible

introducir distintos tipos de impurezas; una de las más interesantes, es aquella en la que se tiene un electrón más o uno menos que el original. Si el semiconductor tiene este tipo de impurezas se dice que se encuentra impurificado tipo *n* o tipo *p* respectivamente.

De lo anterior podemos resumir que un semiconductor que tiene exceso de electrones se dice que es de tipo *n* debido a que la conducción se hace por medio de portadores negativos. La conducción por medio de portadores positivos nos origina un material tipo *p*.

Un material tipo p puede impurificarse con cierta cantidad de impurezas donadoras para convertirlo en tipo n, en este caso los niveles donadores y aceptores se neutralizan entre sí. Si a un material tipo p se le agregan donadores, la mayoría de los electrones donadores descenderán a los estados vacantes (huecos) de la banda de valencia. Si se agregan suficientes donadores la mayoría de los huecos se cancelan dando como resultado que los electrones de conducción se conviertan en portadores mayoritarios. Si un material tipo n se le agregan impurezas aceptadoras los electrones de conducción descienden a los nuevos estados vacantes y desaparecen, ahora los huecos se convierten en portadores mayoritarios.

Se puede considerar la compensación como un desplazamiento en los niveles de Fermi; recordaremos que está función nos da la probabilidad f(E) de que un electrón ocupe un estado de energía E. En condiciones de equilibrio térmico para las particulas de espín semientero, que obedecen al principio de exclusión de Pauli, se cumple la distribución de Fermi-Dirac [5]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - Ef)/kT]}$$
 (1.1)

Donde *f* (*E*) es la función de distribución de Fermi-Dirac, *E* es la energía del estado permitido, *E_f* es el nivel de energía de Fermi, *k* es la constante de Boltzman y *T* es la temperatura absoluta. En el equilibrio termodinámico el nivel de Fermi es constante en todo el material y para el caso de condiciones en desequilibrio este permanece continuo a través de contactos o uniones entre dos materiales. La adición de aceptores hace descender el nivel de Fermi, en tanto que la de los donadores la elevan. Si el nivel de Fermi está sobre el centro del intervalo de energía (*E_f* = *E_g/2*) se trata de un semiconductor intrinseco. Si está abajo del nivel intrinseco es de tipo *p*, y si se encuentra hacia arriba de tipo *n*.

La función de distribución de Fermi-Dirac caracteriza la probabilidad de que un estado (o nivel de energía) sea ocupado por un electrón. La probabilidad de que en el equilibrio térmico en el estado de energía (o nivel de energía) *E* no haya un electrón, es decir, sea ocupado por un hueco, es igual a [5]:

$$f_{0p}(E) = 1 - f_0(E) = \frac{1}{\frac{1}{e^{\frac{1}{2E}} + 1}}.$$
 (1.2)

En consecuencia, la función de distribución para los huecos es análoga a la función de distribución para los electrones, si se cuenta la energía de los huecos desde el nivel de Fermi en sentido opuesto en comparación con el sentido de lectura de la energía para los electrones. Los semiconductores, cuyos portadores de carga libres se describen por la función de Fermi-Dirac, se llaman *degenerados* [6].

Para los electrones que se encuentran en los estados de energía E-F >> kT, la expresión para f_0 toma la forma [6]:

$$f_{0}(E) = e^{\frac{F-E}{kT}} = Ce^{\frac{-E}{kT}},$$
 (1.3)

es decir, coincide con la función de distribución de Maxwell-Boltzmann para las partículas que obedecen a leyes clásicas. Si los portadores de carga de un semiconductor obedecen a la estadística de Boltzmann, el semiconductor se llama no degenerado [6].

En general, la teoría de bandas explica la conductividad eléctrica de diferentes materiales. En los semiconductores la conductividad cambia con la temperatura, ya sea por medio de procesos térmicos u ópticos.

1.2 Conducción en semiconductores.

1.2.1 Movilidad.

Los portadores de carga no siguen una trayectoria recta a lo largo del campo eléctrico aplicado, cambian de dirección y velocidad continuamente. Este movimiento aun ocurre en ausencia de campo eléctrico, debido al movimiento térmico de los electrones. La velocidad térmica típica de los electrones es alrededor de 10⁷ cm/s que excede la velocidad de difusión típica para un semiconductor.

Analizando el movimiento de los portadores de carga. Aplicando la ley de Newton [7].

$$F = m\bar{a} = m\frac{d\langle v \rangle}{dt}.$$

(1.4)

Pero

$$\vec{F} = q\vec{\varepsilon} - \frac{m\langle \vec{v} \rangle}{\tau}.$$

Combinando las dos relaciones

$$q\vec{\varepsilon} = m\frac{d\langle \vec{v} \rangle}{dt} + \frac{m\langle \vec{v} \rangle}{\tau}$$

(1.6)

(1.5)

La movilidad se define como

$$\boldsymbol{\mu} = \frac{|\boldsymbol{v}|}{|\boldsymbol{\mathcal{E}}|} = \frac{q\,\boldsymbol{\tau}}{m}, \qquad (1.7)$$

La corriente de difusión puede ser escrita como:

$$J = qn\mu_n \vec{\varepsilon} . \tag{1.8}$$

Combinando las ecuaciones (1.7) y (1.8) tenemos que [7]:

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*}.$$
 (1.9)

donde m' representa la masa efectiva del material.

1.3 Absorción en semiconductores.

El proceso de absorción en los materiales semiconductores se realiza si la energía de los fotones incidentes, *Ei*, es mayor que la brecha prohibida de energía *Eg* del semiconductor, este tipo de absorciones producen la transición de un electrón de la banda de valencia a la de conducción creándose de esta manera pares electrón-hueco, durante este proceso debe conservarse la energía y el momento (vector de onda). Dado que el vector de onda de los fotones puede suponerse nulo, existen dos posibilidades:

Transiciones directas: El vector de onda (K) del electrón se conserva. El estado de partida y el de llegada tiene el mismo valor del vector de onda, es decir, 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.

Transiciones indirectas: No se conserva el vector de onda. Requieren la participación de otra partícula que aporte la diferencia de vectores de onda. Las



12

Generalidades

transiciones tendrán más probabilidad de ocurrir entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de conducción.



Flgura 1 Diagrama E-K a) Semiconductor de banda directa y b) Semiconductor de banda indirecta.

La absorción de fotones en un material es función de la distancia x de penetración y puede describirse mediante la relación:

$$I(x) = lo \exp(-\alpha x) \tag{1.10}$$

Conocida como ley de Lambert, donde l(x) es la intensidad de los fotones a la profundidad x, l_o es la intensidad de los fotones sobre la superficie del material y α es el coeficiente de absorción, el cual, depende de la longitud de onda λ o bien de la energía $h\nu$ de los fotones. Los materiales que presentan absorción directa (α >10⁴) requieren unas cuantas micras de espesor para absorber el 90% de la radiación luminosa, mientras que para los materiales que presentan absorción indirecta se requieren de unas cientos de micras de espesor.

TFSIS CON FALLA DE ORIGEN



14

1.4 Procesos de depósito de películas delgadas de CdTe,

En la práctica, la naturaleza brinda pocos elementos semiconductores y los que lo son aparecen en la corteza terrestre en forma de minerales, por lo que es necesario aplicar una serie de procesos tecnológicos de purificación, separación, crecimiento, etc.; hasta obtener materiales policristalinos y monocristalinos en forma volumétrica o de películas (delgadas y gruesas).

Un factor clave en la calidad de las películas es su proceso de depósito, ya que estos pueden afectar sustancialmente la cristalinidad, fotosensibilidad y conductividad de la película reflejándose en la eficiencia de la celda. En la actualidad existe una gran diversidad de procesos que pueden ser utilizados para la preparación de películas delgadas, la mayoría de ellos encaminados a la conversión de la energía solar en energía eléctrica.

Existen varios procesos de crecimiento de cristales semiconductores entre los cuales se encuentran:

Pulverización catódica reactiva: En la pulverización catódica el crecimiento se efectúa a partir de átomos arrancados de un blanco mediante bombardeo de iones, generalmente de Ar^{*}, producidos por una descarga de corriente directa o radiofrecuencia. Cuando la descarga contiene algún gas capaz de reaccionar, por ejemplo O₂, con el material arrancando del blanco, se habla de pulverización reactiva. La potencia del sistema de radiofrecuencia o de corriente directa, la temperatura del substrato, el gas empleado para la producción del plasma y la presión de éste son los principales parámetros que determinan las propiedades de las capas crecidas por esta técnica [7].

Depósito térmico en vacío: Éste es un crecimiento a partir de compuestos (átomos) evaporados mediante calentamiento por efecto Joule. El vacío final, la temperatura del substrato, la energía de los tones, las presiones de vapor de los átomos, son entre otros, parámetros a controlar en esta técnica.

Rocio químico: En esta técnica, a partir de una solución acuosa, etilica u otra, de sales de los elementos del compuesto a obtener y de la mezcla de esta solución con un gas transportador, se produce una pulverización de la solución sobre un substrato caliente que va acompañada por una reacción química. En el caso ultrasónico, la solución es sometida a vibraciones ultrasónicas. Las pellculas asi obtenidas son depositadas sobre diferentes substratos. Las propiedades de las películas dependen de la distancia boquilla-substrato, los flujos de gas y solución y temperatura del substrato [7].

Depósito por baño químico: Esta técnica también parte de una solución de sales de los elementos a obtener. El substrato se sumerge en la solución y se somete la misma a calentamiento y opcionalmente a agitación. Sobre la superficie del substrato ocurre una reacción química depositándose la película. Las propiedades de las películas obtenidas dependen de la concentración de las sales, el tiempo de depósito y la temperatura del baño, entre otros parámetros.

Sublimación por espacio cercano (CSS): Consiste en el depósito de un material semiconductor sobre substratos metálicos a partir de la sublimación de un material fuente a elevadas temperaturas y bajas presiones. Esta técnica se caracteriza por la distancia corta entre la fuente y el substrato, que es generalmente menos de un milímetro.

Electrodepósito: Permite depositar un material semiconductor sobre un substrato conductor, mediante la electrólisis, aplicando una densidad de corriente eléctrica en el substrato y un electrolito conductivo.

1.5 Películas delgadas.

En un cristal los átomos que forman el material se encuentran ligados de forma periódica a la red, con la que es posible formar planos de una sola estructura. Todo aquello que rompe con la periodicidad del cristal es llamado defecto. El tipo de defectos y su densidad superficial son muy importantes ya que de estos dependen las propiedades eléctricas y ópticas de los semiconductores. Los sólidos cristalinos pueden dividirse en materiales monocristalinos y policristalinos.

Los sólidos que se componen de un solo cristal reciben el nombre de materiales monocristalinos, en muchos casos está configuración cristalina no se satisface. Sólidos tales como metales, cerámicas, sales iónicas, etc. no siempre se componen de un solo cristal sino que a menudo están formados por un conjunto de pequeñas cantidades de cristal, cada una de un tamaño específico llamado grano cristalino. Estos granos cristalinos presentan orientaciones diferentes en el espacio y están separados entre sí por "fronteras o límites de grano", por lo cual reciben el nombre de policristales. El tamaño del grano es muy variado y depende del proceso de depósito de la película e incluso llega a ser del orden de algunos ángstrom.

Una película delgada se define como un material creado por una aglomeración de especies atómicas, moleculares o iónicas, es importante señalar que entre las películas semiconductoras policristalinas existen las películas gruesas, donde las propiedades del material son reflejo de los fenómenos que suceden en su volumen; y las delgadas, donde las propiedades de superficie llegan a influir tanto que predominan sobre las de volumen. Sin embargo, el espesor no es el elemento más importante para definir una película, sino la manera en que es formada y los efectos consecuentes que estos causan en sus propiedades y en su microestructura (coeficiente de absorción, brecha de banda, etc.).

•

En el crecimiento de películas delgadas se presentan dos procesos importantes conocidos como: nucleación y desarrollo. La nucleación sucede cuando los átomos de "vapor" arriban a la superficie y son físicamente absorbidos (llamados adátomos). El adátomo tiene un tiempo de residencia finito sobre la superficie, durante el cual puede interactuar con otros adátomos formando de esta manera un conglomerado estable para ser absorbidos guímicamente (incorporados a la superficie liberando calor de condensación). En el caso de no ser absorbidos, los adátomos se reevaporan. A la probabilidad de que un átomo sea incorporado al substrato (superficie) se le conoce como coeficiente de condensación. Una vez comenzado el proceso de nucleación, continúa el crecimiento en forma de pequeñas islas, las cuales incrementan su tamaño a medida que las condiciones del depósito así lo establecen. La disminución de estas islas durante el depósito se le conoce como coalescencia, la cual involucra una considerable transferencia de masa por difusión entre las islas. Al llegar las íslas a un estado crítico se produce una coalescencia a gran escala de las mismas originándose una capa que cubre la superficie, en la etapa final del crecimiento se requiere una gran cantidad de depósito de material. Muchas de las propiedades de las películas delgadas tales como la recristalización, tamaño de grano, cambios de orientación, incorporación y remoción de defectos son consecuencia de la coalescencia.

La adhesión de la película al substrato tiene efectos importantes en las características de las películas, el mayor efecto se observa en las propiedades de transporte eléctrico del material, ya sea un semiconductor o un metal, limitando el recorrido de los portadores de carga a una trayectoria libre media.

El substrato juega un papel determinante en el depósito de películas delgadas, de este depende la orientación del crecimiento de estos depósitos, también durante el crecimiento de la película éste tiene un papel importante ya que durante la fase de depósito el substrato puede absorber alguna impureza presente en la atmósfera y de

tal forma afectar al material depositado. El substrato puede ser de distintos materiales como vidrio, metales, polimeros, etc.

El empleo de películas delgadas se destaca por ofrecer distintas ventajas, una de las principales es el hecho de que actualmente son muchos los materiales semiconductores que se utilizan en su fabricación además de que involucra procesos más económicos en la elaboración de celdas solares.

1.6 Propiedades del CdTe.

La celda solar de CdTe cuenta con una máxima eficiencia teórica del 30% [3] aunque actualmente muchos investigadores han obtenido dispositivos con la eficacia de un 15.8% para dispositivos sobre substratos de vidrio y eficiencias del 3 % para dispositivos sobre substratos metálicos [4], sin embargo la máxima eficiencia teórica esta lejos de alcanzarse.

A temperatura ambiente, las películas de CdTe preparadas por evaporación presentan una estructura cúbica, siendo tipo *p*; al depositar por el mismo método a altas temperaturas se obtiene una estructura tipo hexagonal. En el caso de películas depositadas por pulverización catódica se obtiene un crecimiento de película en dirección perpendicular a la superficie del substrato. Las películas elaboradas por electrodepósito muestran una fuerte adherencia y buena cristalización aún sin recocido, en este caso el CdTe se presenta en estructura tipo Zincblende, con una constante de red de 6.482 Å. Por medio de un tratamiento térmico postdepósito es posible cambiar el tipo de conductividad del CdTe. Su brecha de energía es de aproximadamente 1.45 eV a 300 K y de 1.606 eV a 0 K; presenta un alto coeficiente de absorción.

Las películas de CdTe son utilizadas en la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, pueden ser preparados mediante una gran variedad de métodos tales como serigrafía, rocio pirolítico, depósito en fase vapor, pulverización, crecimiento

térmico, sol-gel, y electrodepósito entre otros. Otras propiedades importantes se presentan en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Propiedades del CdTe [8].

Propiedades ópticas		
Rango de transmisión	0.9 µm - 24 µm	
Coeficiente de absorción, a(cm ⁻¹)	6x10 ⁴ para 0.6 μm.	
Brecha de energía a 300K	1.45 eV	
Índice de refracción	2.831 a 1 µm	
Cristalográficas		
Orientación	(100), (110), (111)	
Estructura del cristal	Cúbica a= 0.6481 nm Tipo Zincblenda	
Físicas		
Color	Gris oscuro (metálico)	
Densidad	6.2 g/cm ³	
Punto de fusión	1040 °C	
Conductividad térmica	6 28 W/m K	
Constante dielectrica	9.65	
Afinidad electrónica	4.28 eV	
Calor especifico	0.21 J/gK	
Coeficiente de expansión térmica	5.9 x10 ⁻⁵ /K	
Masa efectiva m*/m	0.090 electrones, 0.72 huecos	
Movilidad (300K)	1050 cm ² /V s 100 cm ² /V s huecos	
Capacidad calorífica	0.205 J/g C	

1.6.1 Aplicaciones.

Los semiconductores II-VI forman una clase importante de materiales optoelectrónicos. Se ha encontrado que las películas de CdTe tienen buena compatibilidad química y térmica, transparencia óptica en las bandas relevantes del espectro y alta resistividad, esto lo hace ideal para aplicaciones de importancia tecnológica. El teluro de cadmio es uno de los compuestos semiconductores II-VI con brecha de banda ancha más estudiado.

Es utilizado en aplicaciones optoelectrónicas y ópticas no lineales, en detectores de rayos X y rayos gamma. Es igualmente usado mundialmente como material de sustrato para el crecimiento de capas epitaxiales de teturo de cadmiomercurio (MCT, mercury cadmium telluride) para detectores infrarrojos de importancia estratégica (militar), utilizados para visión nocturna e imágenes térmicas [9].

Además, el CdTe es un material fotovoltaico altamente promisorio para producir celdas solares de alta eficiencia y bajo costo.

1.6.2 Antecedentes de las celdas solares de CdTe.

Durante las tres últimas décadas se han obtenidos avances significativos en el campo de la investigación correspondiente a la energía solar, en el desarrollo de nuevos materiales y en la fabricación de celdas solares de diversos tipos. En la actualidad, las investigaciones sobre el desarrollo de celdas solares policristalinas basadas en películas delgadas, están dirigidas a producir módulos fotovoltaicos cada vez más eficientes y económicos. El CdTe es un material altamente promisorio debido a su óptima brecha de banda (1.45 eV) para la absorción de la radiación solar, a su alto coeficiente de absorción (> 10^4 cm⁻¹), puede ser impurificado tipo *p* o tipo *n* según se requiera y a la gran variedad de métodos desarrollados para obtener

películas de buena calidad. A lo largo de su historia se han desarrollado diversas configuraciones para la celda solar tipo CdTe/CdS, actualmente son dos las configuraciones en uso, estas dependen del substrato utilizado, vidrio o substratos flexibles (acero inoxidable, molibdeno, níquel).

Sin embargo uno de los principales problemas que enfrentan las películas delgadas de CdTe es su cristalinidad y conductividad. Para mejorar estas condiciones es necesario hacer un tratamiento postdepósito a dichas películas.

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 convertirias a tipo p, de esta manera el denominado proceso de activación del tipo de conductividad, involucra el recocido en presencia de oxigeno y de CdCl₂. Como resultado aumenta la eficiencia de conversión (η) de la celda solar, al aumentar el V_{oc} y la I_{sc} . Las máximas eficiencias reportadas en la actualidad son de 15.8% en 1993 y 16.4% en 1998 [1,10].

Se ha considerado que el tratamiento con CdCl₂ y oxígeno ayuda a la conversión de conductividad tipo *n* a conductividad tipo *p* [11] ($p \approx 10^{14}$ cm⁻³), disminuye la resistencia en serie (150-7 ohm cm⁻² [7]) y cambia el mecanismo de transporte de tunelaje y recombinación en la interfase, a la recombinación en la región de deflexión de las bandas [12]. Al efecto del CdCl₂ se asocian efectos físicos que tienen lugar como la recristalización [13,14], el crecimiento del tamaño de grano [15], y la interdifusión en la interfase CdTe/CdS [16].

Se usan dos métodos fundamentalmente para la introducción del CdCl₂ en las capas semiconductoras elaboradas. En el primero el CdCl₂ es aplicado a la superficie del CdTe en forma de capa sumergiendo la película de CdTe en una solución de CdCl₂ en metanol. El segundo caso se realiza directamente por PVD.

Los tratamientos postdepósito con CdCl₂ cerca de los 400°C se han conocido por mejorar las propiedades electrónicas de las películas de CdTe. El proceso de tratamiento normalmente involucra la aplicación de una solución de CdCl₂. Sin embargo también se han utilizado vapor de CdCl₂, cloruro de hidrógeno y gases de cloro para tratar las películas de CdTe/CdS [17]. Otros estudios relacionados con la utilización del CdCl₂ en los tratamientos postdepósitos fueron realizados por H. R. Moutinho et al. [14], estos estudios se llevaron a cabo en una solución saturada de CdCl₂ en metanol. Después de la aplicación de solución en la superficie de la película, las muestras son horneadas a 350°C o 400°C durante 30 minutos.

Estudios de tratamientos postdepósitos de CdTe a diferentes temperaturas de recocido fueron realizados en el CIE-UNAM. En éstos se trabajaron temperaturas en un rango de 350°C a 500°C en atmósfera de aire. Posteriormente se realizó un tratamiento químico con una solución de CdCl₂, sumergiendo las muestras en tiempos de 2 a 5 minutos. Con estos experimentos se encontró que la temperatura óptima para realizar el tratamiento térmico fue de 400°C, así, como 2 minutos en la solución de CdCl₂[18].

Los trabajos referentes a la preparación de películas delgadas de CdTe por electrodepósito comenzaron en 1996 en el departamento de materiales solares del CIE-UNAM. Estos estudios estuvieron centrados a la preparación y caracterización de CdTe depositado sobre Ni, Mo y vidrio conductor [19, 20, 21-23]. Uniones del tipo polímero/CdTe formando barrera Schottky fueron preparadas [23], obteniendo eficiencias de conversión del 2%.

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: el desarrollo de los contactos, la impurificación del CdTe, los efectos del CdCl₂ y del oxigeno.

Capítulo II

Técnicas experimentales.

2.1 Electrodepósito (ED).

El electrodepósito es una técnica que permite depositar un material semiconductor en forma de película sobre un substrato conductor mediante la electrólisis, aplicando una densidad de corriente eléctrica entre el substrato y un electrolito conductivo. El electrodepósito requiere de un potenciostáto con tres electrodos: el de trabajo (éste es utilizado como substrato para el electrodepósito de películas delgadas), el de referencia y el auxiliar; también conocido como contraelectrodo, además de un electrolito. El diseño esquemático utilizado para la electrodeposición de las películas de CdTe se muestra en la figura 2.1.



Figura 2.1 Arreglo experimental para el electrodepósito del CdTe.



Para entender esta técnica es necesario introducir una serie de conceptos básicos descritos a continuación.

La electrólisis es un fenómeno que consiste en la producción de cambios químicos inducidos por el paso de corriente a través del electrolito, sus aplicaciones son numerosas pues permite la preparación o purificación de numerosos elementos químicos (como el hidrógeno, el flúor y el cloro). Un electrolito es un medio conductor, en el cual el flujo de corriente esta acompañado por un transporte de materia. El electrodo es un conductor a través del cual la corriente sale o entra en una celda electroquímica, en la cual hay un cambio de conducción de electrones a conducción por iones o viceversa. Cuando la corriente sale o entra de un electrodo, y cambia la manera de conducción del metal al electrolito o viceversa, entonces ocurre un cambio químico en el electrodo. El electrodo donde ocurre la reducción es el cátodo, hacia él son atraídos los iones que tienen una carga positiva denominados cationes, y donde ocurre la reacción de oxidación es el ánodo, hacia él son atraídos los iones con carga negativa conocidos cono aniones. A la solución adyacente al cátodo se le llama católito y a la solución adyacente al ánodo se le conoce como anólito.

2.1.1 Mecanismo de electrodepósito del CdTe.

El mecanismo detallado del electrodepósito del CdTe a partir de un electrolito acuoso no ha sido comprendido a plenitud. Sin embargo en términos generales el proceso de electrodepósito puede ser representado en dos pasos [24].

Reducción del telurio

 $HTeO_2^+ + 3H^+ + 4e^- \longrightarrow Te + 2H_2O$

24

(2.1)

Técnicas experimentales

(2.2)

El telurio depositado reacciona rápidamente con los iones de Cd^{2*} presente en la solución

Cd²⁺ + Te + 2e⁻ → CdTe

De esta manera el proceso de electrodeposición del CdTe es un proceso donde intervienen sels electrones. En cada deposición el número de electrones transferido se calcula por la carga total y la masa depositada.

La baja solubilidad del TeO₂, así como la baja concentración de HTeO₂⁺, hacen que la cinética de deposición este controlada por la cantidad de HTeO₂⁺ existente en la solución. De esta manera la densidad de corriente durante la deposición del CdTe es proporcional a la concentración de HTeO₂⁺.

2.1.2 Elección del electrodo de trabajo.

El substrato desempeña un papel muy importante durante la electrodeposición electroquímica, por eso es importante hacer una correcta elección del substrato para el electrodepósito de películas delgadas de CdTe, ya que de acuerdo a sus características puede afectar la morfología, adhesión, y propiedades optoelectrónicas del material depositado. Por lo anterior se deben considerar las siguientes características:

• Debe de tener buena conductividad: Esto es esencial cuando el substrato es uno de los electrodos en las voltametrías (10⁴-10⁶ (ohm cm⁻¹)).

 El coeficiente de expansión térmica lineal (CETL) del substrato debe ser muy parecido al de la película a depositar. Generalmente las películas electrodepósitadas se les realiza un tratamiento postdepósito a altas temperaturas para mejorar sus propiedades y un desacople en el CETL frecuentemente produce estrés y como

resultado la película podría despegarse del substrato o que aparezcan pequeñas grietas.

El substrato debe ser estable en el baño electrolítico.

 La superficie debe ser lisa: Se deben evitar la desigualdad, porosidad, vacios y otras irregularidades, ya que estas influyen en la distribución de la corriente local.

 Los contactos metal-semiconductor deben de ser ohmicos o rectificantes: La elección es de acuerdo al tipo de interfase que se desea obtener. En nuestro caso el contacto debe ser tipo óhmico.

2.1.3 Métodos de electrodepósito.

El electrodepósito de películas delgadas se puede realizar mediante tres métodos, estos dependen del campo aplicado en la celda electrolítica. Los cuales se presentan en una breve reseña:

Depósito a potencial constante (Potenciostático): El depósito a potencial constante se realiza mediante un potenciostáto, que es una fuente de voltaje pero a potencial constante de ahí su nombre. Se emplea una configuración de tres electrodos, un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar o electrodo contador.

Depósito a corriente constante (Galvanostático): El depósito a corriente constante se lleva acabo mediante un galvanostáto el cual realiza el control de flujo de corriente aplicado en forma constante, está técnica evita el uso del electrodo de referencia.

Depósito usando pulso periódico.

Técnicas experimentales

En nuestro caso para la electrodeposición de películas de CdTe, se prepara una solución acuosa de 1.5M de CdSO₄ y 100-200 μ M de TeO₂. Los iones de telurio se incorporan en la solución en forma de TeO₂. Como electrodos de referencias hemos utilizado 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 acero inoxidable de 0.05 milímetros de espesor. 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 a una muestra del material, luego de que la solución se estabiliza a 80 °C [25, 26].

2.2 Sublimación por espacio cercano (CSS).

Las películas delgadas policristalinas de CdTe se depositan sobre substratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno y grafito por la técnica de CSS a través de una combinación directa entre el cadmio y el teluro. La combinación de estos elementos sobre la superficie del substrato, el cual se encuentra a altas temperaturas, es una técnica conveniente para el depósito de películas delgadas de CdTe. La velocidad de deposito del CdTe se determina por el grado de sobresaturación del Cd y Te en la superficie del substrato. La reacción de composición, así como la temperatura del substrato son parámetros importantes que determinan la velocidad de depósito del CdTe. El proceso de crecimiento de CdTe se estudia investigando 4 parámetros principalmente.

- El tipo de atmósfera.
- La presión de la atmósfera.
- La separación entre la fuente y el substrato, y
- La temperatura de la fuente y substrato.

Las condiciones a las cuales generalmente se depositan las películas son [27]:

- Temperatura del substrato y fuente esta comprendida entre los 400 y 650 °C.
- Atmósfera en el reactor de helio (He) o He/O₂, N₂/O₂, Ar.
- Presión en el reactor de 10 mbar.
- Separación fuente-substrato de 2 mm.

2.2.1 Reacción química.

El depósito de CdTe por CSS se desarrolla a partir de tres procesos:

- Generación elemental de vapor.
- Transporte de vapor.
- Condensación y reacción para formar CdTe.

Por el método de espectroscopia de masas se tiene que para elementos del grupo 2B (Me)-6B(X) la descomposición en vaporización se da a partir de [28]:

$$[MeX] \Leftrightarrow Me + \frac{1}{2}X_2 \tag{2.3}$$

Para el caso del CdTe la reacción a la cual se da el proceso de sublimación es la siguiente [29]:

$$CdTe + calor \Leftrightarrow Cd(g) + \frac{1}{2}Te_2(g)$$
 (2.4)

La presión del vapor en un sólido de CdTe en un ambiente químicamente inerte depende solamente de la temperatura y es descrita por la ecuación de Antoine [29]:

$$Log[P_{sat}] = 6.823 - \frac{10000}{T}$$
(2.5)

Técnicas experimentales

donde T es la temperatura y P_{set} es la presión de saturación expresada en almósferas.

En esta técnica, CSS, los vapores de Cd y Te₂ son transportados a un substrato que se mantiene a una temperatura mas baja que la fuente. A la temperatura del substrato, la fuente de gas está sobresaturada causando vapores de Cd y Te₂ para reaccionar y formar el CdTe. El grado de sobresaturación y la velocidad del material entregado a la superficie determinan la velocidad de deposición. El Cd y Te₂ pueden también condensarse para formar sus fases condensadas elementales, pero en todas las temperaturas las presiones de vapores elementales de Cd y Te₂ sobre sus respectivas fases condensadas son mucho más altas que otros gases sobre CdTe.

2.2.2 Sistema de depósito por (CSS).

El método de CSS ha sido exitosamente aplicado al crecimiento de películas delgadas de CdTe. En esta técnica se emplea una cámara de depósito formada por la fuente y el substrato, la cual se encuentra aislada por un tubo de cuarzo. En el interior del tubo existe un gradiente de temperaturas registrándose la temperatura máxima en el centro y temperaturas mínimas en los extremos. El calentamiento es realizado completamente fuera del tubo de cuarzo, utilizando radiación proveniente de las lámparas de halógeno-tungsteno de 2kW de potencia. Todo este sistema se encuentra influenciado por un mecanismo de enfriamiento. El sistema opera a presiones de 10 mbar. En la figura 2.2 se muestra el esquema del sistema utilizado. Al utilizar el método de espacio cercano, la fuente y el substrato están separados solamente por algunos milímetros. Es precisamente esta cercania la que ofrece varias ventajas, una de ellas es que facilita el transporte directo de cada componente del material a través del espacio entre la fuente y el substrato. Esta pequeña distancia y la escasa diferencia entre la temperatura de la fuente y el substrato (50-100°C) garantiza que el crecimiento de las películas se realice casi en equilibrio

* 1 4 4 V

térmico. El polvo de CdTe de alta pureza es sublimado en la fuente, la cual se encuentra en un rango de temperatura típica entre 400°C y 600°C. El gradiente de temperatura entre la fuente y el substrato se encuentra en un rango de temperatura de 20°C y 160°C.



Figura 2.2 Diagrama del sistema de depósito de semiconductores utilizando el concepto de espacio cercano.

Las condiciones de depósito de las películas delgadas de CdTe depositadas por la técnica de CSS fueron establecidas de acuerdo a trabajos anteriores realizados en el grupo de trabajo del CIE-UNAM [26, 30, 31]. El depósito de películas de CdTe se llevó a cabo en una atmósfera de nitrógeno, éste fue controlado mediante unos flujometros. La presión que se requiere en el depósito se regula por una bomba de vacío y un medidor de presión. La presión que se utilizó en el depósito de películas de CdTe fue de 10 milibar en atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la fuente fue de T_i=650°C, la temperatura del substrato fue de T_s= 570°C. El tiempo de depósito



de las películas de CdTe fue de 4 minutos, con lo cual se obtuvo un espesor aproximado de 4 μ m.

Las películas se depositaron sobre substratos de molibdeno de 20x30 mm². La limpieza de los substratos es importante en cada depósito, por lo que fue necesario someterlos a los siguientes pasos:

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

El bloque de grafito utilizado como fuente fue irradiado con 4 lámparas de cuarzo de 500 W. Para controlar la temperatura se utilizó un variador de voltaje de 0-120 V y 20 A. La radiación que se utilizó en el substrato fueron 3 lámparas de cuarzo. En este caso la temperatura fue regulada por medio de un variador de voltaje de 0-120 V y 10 Amperes.

2.3 Tratamiento postdepósito a las películas de CdTe.

Las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de materiales de película delgada son susceptibles de modificarse mediante tratamientos posteriores a la formación de ellas. Cada compuesto tiene asignada una energía libre de formación, así mismo una energía de disociación; por lo que sí al material se le somete a una energía externa del orden de estas, es posible ocasionar modificaciones en la estructura sólida, y por consecuencia, obtener cambios en el comportamiento óptico y eléctrico del material

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

2.3.1 Tratamiento físico.

Con frecuencia las películas depositadas en algún tipo de substrato (vidrio o substratos metálicos) por alguna técnica de baja temperatura, por ejemplo, el electrodepósito presentan muchos defectos, uno de los principales es su alta resistividad al paso de la corriente eléctrica. Es posible eliminarlos si las películas son impurificadas durante el deposito, o en otro caso someter las películas a un horneado. Lo que se busca con los horneados es mejorar la movilidad induciendo cristalinidad y de esta manera mejorar substancialmente la conductividad, mediante los horneados también es posible eliminar defectos o desordenes debido al crecimiento, así como alterar los niveles de dopaje del material.

Por lo general las películas de CdTe se tratan térmicamente en un rango de temperatura entre los 350°C y los 500°C durante distintos tiempos de recocido [18], en ambientes de oxígeno, nitrógeno, argón, helio e hidrógeno entre otros gases.

Sin embargo, el efecto mas importante del recocido en un ambiente de oxigeno es la incorporación de este elemento a la película, en general ayuda a que la película sea más cristalina sin afectar substancialmente su estequiometría, además los recocidos en un ambiente de oxígeno son esenciales para garantizar el tipo de conductividad (tipo *p*) de las películas de CdTe.

2.3.1.1 El rol del oxígeno en los tratamientos térmicos.

El papel del oxigeno en las películas delgadas de CdTe y su efecto real en la eficiencia de las celdas solares de CdTe/CdS no ha sido completamente entendido.

Sé ha demostrado que una cantidad pequeña de oxígeno inhibe la interdifusión en la interface CdTe/CdS mejorando sus características fotovoltaicas, así también se ha informado que para concentraciones menores a 0.5 %, el oxígeno actúa como una impureza aceptadora en el CdTe, facilitando la formación de capas del tipo-p. Además el oxígeno reduce el tamaño de grano del CdTe en materiales policristalinos, esto ayuda a la disminución de fronteras de grano en las películas delgadas. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, la presencia de átomos de oxígeno en la red del CdTe podría inducir tensión lo cual puede disminuir las propiedades físicas de las eficiencia de las muestras de CdTe [32].

A la fecha, la búsqueda de los efectos del oxígeno durante el depósito de las peliculas de CdTe por CSS se ha enfocado al dopaje que este ejerce sobre las peliculas.

2.3.2 Tratamiento químico

El tratamiento químico de las películas delgadas de CdTe se realiza en un ambiente con vapor de CdCl₂, el cual tiene como finalidad mejorar la cristalinidad de las películas y ciertas características del dispositivo tales como el voltaje a circuito abierto (*Voc*) y el factor de llenado (*FF*).

Existe evidencia de que el tratamiento de las películas con CdCl₂ promueve el crecimiento de granos. Se piensa que el tratamiento con CdCl₂ actúa como un agente determinante que incrementa la movilidad atómica del CdTe, a una determinada temperatura de recocido.

Este tipo de tratamiento tiene los objetivos siguientes:

 Conversión del tipo de conductividad: Las películas depositadas por electrodepósito presentan conductividad tipo n, y como estas son utilizadas en

estructuras CdTe/CdS, donde el CdTe es el material absorbedor, por tanto es necesario convertirlas a tipo ρ . El recocido de las películas de CdTe previamente tratadas con CdCl₂ en atmósfera de oxígeno aumenta el carácter ρ de las películas.

 Recristalización de las películas y crecimiento de granos: El tratamiento con CdCl₂ acelera el proceso de recristalización y el crecimiento de los granos de las películas tratadas. El CdCl₂ promueve la activación termoquímica de los átomos en cada capa dando como resultado suficiente movilidad atómica para eliminar defectos y fundir los granos.

2.3.2.1 El cioruro de cadmio (CdCl₂).

El tratamiento con CdCl₂ puede llevarse a cabo como cualquier otro tratamiento postdepósito. Sin embargo el tratamiento postdepósito es uno de los métodos mas aceptados debido a que es un proceso flexible. Convencionalmente, el tratamiento con CdCl₂ se ha hecho con tratamientos en solución, el CdCl₂ se disuelve primero en metanol y después es aplicado sobre la superficie del CdTe por inmersión o rociado.

Después de la aplicación del CdCl₂, la película de CdTe sufre un tratamiento térmico en atmósfera de aire, nitrógeno, helio o vacío a diferentes temperaturas y a distintos tiempos de recocido, durante los cuales las propiedades eléctricas y estructurales son adecuadamente modificadas. Del tratamiento térmico generalmente sigue un lavado de la película para remover el exceso del CdCl₂. Esta técnica parece muy simple en su desarrollo, pero tiene varias desventajas. La mayor desventaja es que no proporciona uniformidad en las propiedades del dispositivo, además este presenta degradación debido a la humedad del medio ambiente. También ha sido reportado que los residuos dejados por el tratamiento con el CdCl₂ no pueden ser completamente removidos con el lavado, porque se forman oxi-cloruros, los cuales son insolubles en agua [33].

Existen otras técnicas alternativas más favorables, las cuales no presentan las desventajas mencionadas anteriormente. Generalmente se clasifican como tratamientos con vapor de cloruro. En una de estas técnicas, la película de CdTe es tratada térmicamente en presencia del vapor de CdCl₂. En una variante de esta técnica, la película de CdTe es tratada térmicamente en presencia del vapor de CdCl₂.

En el caso de la películas de CdTe tratadas térmicamente en atmósfera de nitrógeno, las cuales pasan a través de una solución ácida de HCI generada por vapor de HCI [17], el mayor problema que presenta esta técnica es el pobre control sobre la concentración del HCI, pero a su vez minimiza los efectos de deterioro en el dispositivo, sin embargo esta técnica no es aceptada para procesos de fabricación, debido a que involucra varios incrementos en los costos de manufactura. En su lugar, la opción ideal serán los tratamientos con vapor de CdCl₂ para desarrollar celdas solares de CdTe/CdS. En este caso el tratamiento tendrá lugar durante el crecimiento de la película lo cual resulta en una mejor utilización del CdCl₂ [35].

Las celdas solares de CdTe basadas en películas delgadas policristalinas registran eficiencias del 15.8 % [36]. Los tratamientos con CdCl₂ son necesarios para desarrollar altas eficiencias. La presencia del cloruro mejora las eficiencias de los dispositivos debido a que remueve los sitios de recombinación pasiva existentes sobre las fronteras de grano [37] y promueve la recristalización y el crecimiento en el tamaño de grano.

Existen varios métodos de tratamiento con el CdCl₂. Entre los más eficientes se encuentra el CSS (sublimación por espacio cercano) CdCl₂ y el transporte de vapor con CdCl₂. El proceso de CSS CdCl₂ presenta altos niveles de eficiencia, sin embargo, cuando se utiliza solamente el método de CSS la eficiencia de los dispositivos es del 9%, mientras que el empleo de ambos, CSS CdCl₂, las eficiencias reportadas son del 13-14%. Además el tratamiento con vapor de CdCl₂ reduce procesos de tiempo debido a que es posible realizar el tratamiento con el CdCl₂ y también el tratamiento térmico, todo esto en un solo paso.

El tratamiento con CdCl₂ promueve numerosos cambios en las películas de CdTe:

- Menor esfuerzo.
- Incremento en el tamaño de grano.
- Disminución en la rugosidad de las películas.
- Incremento en la conductividad.
- Incremento en el tiempo de vida de los portadores de carga minoritarios.

2.3.3.2 Cinética del CdCl₂.

Para estimar el equilibrio de la energía libre de la reacción entre el vapor y las especies sólidas se necesitaron los datos de la referencia [38]. Para la isoterma de vapor del tratamiento del CdCl₂ desarrollado aproximadamente a 400°C, se consideró la reacción global entre la fase gaseosa del CdCl₂ y el oxigeno, considerando al CdTe como un sólido.

$$CdCl_2(g) + O_2(g) + CdTe(s) \le TeCl_2(g) + 2CdO(s)$$
 (2.6)

Grxn(400C) = -49.33 kcal/mol.

Para las reacciones donde el CdCl₂ entra en contacto físico con el CdTe, consideraron la reacción en fase sólida:

$$CdCl_2(s) + O_2(q) + CdTe(s) <=> TeCl_2(q) + 2CdO(s)$$
 (2.7)

Grxn(400C) = -32.94 kcal/mol.

Ambos casos son termodinámicamente aceptados, en la última parte es importante reconocer la significativa presión parcial del CdCl₂ de 10 mTorr obtenida a 400 °C.

Este sistema llevo a Guldberg y Waage a la expresión de equilibrio global.

$$k1 = \frac{[TeCl,][CdO]^2}{[CdCl,]0,][CdTe]}.$$
(2.8)

La cantidad de CdO obtenida variará como la raíz cuadrada de la concentración de O₂. Esto se señala porque los datos muestran un perfeccionamiento en la unión de los granos y la interdifusión con la presión parcial del oxígeno [39].

También es útil considerar la reacción intermedia, la cual representa el balance entre el Cd y O_2 .

CdCl₂ (g) + ½ O₂ (g) + CdTe (s) <=> TeCl₂ (g) + Cd (s,l) + CdO (s) (2.9)

Gran(400C) = -15.1 kcal/mol

La constante de equilibrio se define en términos del Cd y la molécula de CdO.

$$k_{2} = \frac{[TeCl, [Cd][CdO]]}{[CdCl, [O_{2}]^{0.5} [CdTe]}.$$
(2.10)

2.4 Sistema de tratamiento térmico CSS CdCl₂.

El sistema de tratamientos térmicos en atmósfera de CdCl₂ se basa principalmente en el funcionamiento del método de sublimación por espacio cercano (CSS). La ventaja de este sistema radica que mientras se les realiza un tratamiento térmico a las películas de CdTe también es posible tratarlas químicamente con el CdCl₂, es decir el tiempo que tarda el tratamiento térmico es igual al tiempo de tratamiento químico. A continuación se presenta un breve resumen de la misma.

2.4.1 Implementación del sistema CSS CdCl₂.

Este sistema está compuesto por dos bloques de grafito (un cuadrado de 5 cm * 5 cm y espesor de 1 cm.) sobre el bloque inferior se sobrepone la fuente de CdCl₂. La posición del substrato (películas de CdTe) se ajustan alrededor de 1 a 2 milímetros directamente encima de la fuente, y se usan bloques de cuarzo para separarlos. En la figura 2.3, se muestra el ensamble utilizado en la cámara de depósito.



Figura. 2.3 Cámara de depósito del sistema de CSS,

Los bloques de grafito se sostienen por una barra de cuarzo de 21 cm de largo y 4 cm de ancho, para evitar cualquier movimiento de los bloques la barra cuenta con dos postes de cuarzo de 1.5 cm, colocados de tal forma que sea posible el movimiento vertical de los bloques de grafito, fuente de CdTe y substrato. La cámara de depósito fue aislada por medio de un tubo de cuarzo de 6 cm de diámetro y 28 cm de largo. El tubo de cuarzo es sellado con una tapa de acero inoxidable. La tapa de acero cuenta con 4 entradas para los termopares, el sistema de vacío y los diferentes



gases utilizados. Para evitar que el acero inoxidable alcance altas temperaturas, y pueda proporcionar impurezas al sistema, fue necesario implementar un sistema de enfriamiento. La medición de la temperatura de los bloques de grafito se controla por medio de los termopares que se colocan dentro de dichas entradas. La temperatura de la fuente y del grafito pueden ser controladas de manera independiente. Todo el dispositivo es sostenido por rieles de acero inoxidable que permiten el libre movimiento de la cámara de depósito. Esta instalación también sostiene las lámparas de tungsteno, que son utilizadas para proporcionar la temperatura por radiación térmica a cada uno de los bloques de grafito. El sistema que finalmente se diseño para los tratamientos con vapor de CdCl₂ se muestra en la figura 2.4.



Figura. 2.4 Sistema para tratamientos con vapor de CdCl₂.

El tratamiento postdepósito de películas de CdTe se llevó a cabo en una atmósfera mixta de nitrógeno y oxigeno. Las presiones que se requieren en el



tratamiento postdepósito se regulan por medio de los flujometros y con la ayuda de la bomba de vacío y un medidor de presión. Las presiones parciales correspondientes a cada gas son las siguientes: 4 milibar para el oxigeno y 6 milibar para el nitrógeno.

El rango de temperatura establecido fue de los 375°C a los 450°C y los tiempos de tratamiento térmicos fueron de 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en una atmósfera de CdCl₂

Las películas se depositaron por medio de las dos técnicas descritas anteriormente. Las películas por electrodepósito se depositaron sobre substratos de acero inoxidable de 2 x 5 cm a un potencial de depósito de -590 mV, el electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl. Las películas por CSS se depositaron sobre substratos de molibdeno de 20x30 mm², la temperatura de la fuente fue de 650°C, temperatura de substrato de 570°C. y a una presión de 20 milibares en atmósfera de nitrógeno

Capítulo III

Técnicas de caracterización

3.1 Caracterización estructural.

La difracción de Rayos X es una de las técnicas más utilizadas para el estudio de los sólidos y en particular de los semiconductores. Esta técnica permite el estudio estructural de las muestras en forma de bulto y de película delgada.

Los efectos de difracción de rayos X en muestras de un monocristal fueron efectuados por primera vez por Von Laue en 1912, quien predijo que los átomos de un espécimen monocristalino producirían la difracción de un haz de rayos X monocromático y paralelo, originando una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular del cristal [40]. En 1913 W. L. Bragg estableció las condiciones geométricas necesarias para que las ondas electromagnéticas sean difractadas por un grupo de planos paralelos [41], según lo indica la figura 3.1



Figura 3.1 Interacción de los rayos X con los átomos.



El principio de operación de la difracción de rayos X se rige por la Ley de Bragg [41].

$$2dSen \ \theta = n\lambda \tag{3.1}$$

donde *d*, es la distancia entre los planos del cristal; *n*, es un número entero, θ es el ángulo de incidencia entre el plano atómico y el haz incidente y λ la longitud de onda de los rayos X. La ecuación anterior predice los máximos de difracción de un haz de rayos X monocromático que incide sobre una muestra cristalina y que origina una serie de haces difractados cuyas direcciones e intensidades dependen de la estructura reticular y la composición química del cristal [5].

Los rayos X que se utilizan en esta técnica de difracción, pueden ser producidos fácilmente al permitir que electrones de alta energía choquen contra un ánodo metálico que constituye el blanco. Los rayos X producidos de esta forma poseen líneas espectrales características del material utilizado como blanco [26]. Estas líneas se originan debido al paso de electrones de capas internas del átomo a estados de mayor energía, cuando regresan a su estado base emiten rayos X, liberando de esa forma la energía excedente.

La utilidad fundamental de esta técnica radica en que proporciona información sobre la fase cristalina de la muestra, identifica el tipo de estructura cristalina, tamaño de grano, defectos de la red y tensión de la película depositada entre otros. Además se destaca por su sencillez con respecto a los demás sistemas de caracterización, debido a que se requieren pocos preparativos para la muestra, por ejemplo, no se tienen que hacer contactos eléctricos a esta.

3.1.1 Parámetro de red.

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

$$a_{(MI)} = (d_{(MI)}) [h^{2} + k^{2} + l^{2}]^{\frac{1}{2}}.$$
(3.2)

En este caso $a_{(nkl)}$, es el parámetro de red del plano (*hkl*); $d_{(nkl)}$, es la distancia interplanar del plano (*hkl*) (proporcionado por los análisis de rayos X) y (*hkl*) son las direcciones de los diferentes planos que se presentan en las muestras.

De la ecuación (3.2) podemos observar que para cada plano (hkl) obtenemos un valor del parámetro de red. Un método para el refinamiento del parámetro de red es el de Nelson-Taylor [42, 43].

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

$$f(\theta) = \frac{\cos^{-1}(\theta)}{\operatorname{Sen}(\theta)} + \frac{\cos^{-2}(\theta)}{\theta}.$$
(3.3)

El parámetro de red refinado se obtiene al graficar $a_{(hk)}$ en función de f(0). De esta gráfica podemos obtener la ecuación de recta dado de la siguiente forma:

 $a_{(hkl)}(f(\theta)) = mf(\theta) + a_{ref}, \qquad (3.4)$

donde aRef es el parámetro de red refinado y m la pendiente de la recta.



Técnicas_de caracterización

3.1.2 Esfuerzo.

Las películas depositadas sobre substratos de vidrio, acero inoxidable, molibdeno, etc., presentan esfuerzo o tensión, esto se presenta entre la película depositada y el substrato.

La tensión surge en las películas durante el depósito de las mismas o en los diferentes tipos de tratamientos (térmicos y químicos). El esfuerzo afecta las propiedades mecánicas de la película, la estabilidad de la microestructura, la adhesión entre la película y el substrato, así como las propiedades optoelectrónicas. La tensión en la película puede ser intrínseca, causada por las condiciones existentes durante la deposición (temperatura, impurezas, etc.). Por otra parte puede ser extrínseca a la película, pero intrínseca al sistema película-substrato, causada por el desacople entre los coeficientes de expansión térmica lineal y los parámetros de red de las películas y el substrato. Para determinar la tensión es necesario primero el cálculo de la deformación, ε , de la película, lo cual esta dado por la ecuación siguiente [44]:

$$\varepsilon = \frac{(d - d_{0})}{d_{0}} = \frac{(a - a_{0})}{a_{0}}, \quad (3.5)$$

donde *d* es la distancia interplanar; d_0 es la distancia interplanar de la película libre de esfuerzo; *a* es la constante de red y a_0 es la constante de red de la película libre de esfuerzo.

Tomando en cuenta los valores obtenidos de la deformación es posible calcular el esfuerzo, σ, mediante la relación siguiente [44]:

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} = \sigma \left(\frac{2s_{11} + 4s_{12} + s_{44}}{3} + \frac{s_{44}}{2} \sin^2 \psi \right),$$
(3.6)

donde ψ =0, S₁₁= 4.27x10⁻¹² cm²/dinas, S₁₂ =-1.73x10⁻¹² cm²/dinas y S₄₄ =5x10⁻¹² cm²/dinas [42], son las constantes elásticas del CdTe.

3.1.3 Tamaño de grano.

El diámetro promedio de los granos de CdTe es calculado utilizando la relación de Scherrer [45, 46].

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta Cos\theta}$$
(3.7)

Donde θ es el ángulo de Bragg, $\beta^2 = (FWHM)^2 \cdot b^2$, (FWHM) es el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada, el parámetro *b*, se observa de una muestra policristalina de silicio, λ =1.54056 Å para el caso de la radiación CuK_a, *D* es el diámetro promedio de los granos, y *K* es un factor aproximadamente igual a la unidad.

3.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.

Los estudios de estructura cristalina y orientación preferencial de las películas de CdTe tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ son investigados a partir de los análisis de difracción de rayos X.

El coeficiente de textura, TC, de una película policristalina en la dirección del plano (*hkl*) puede ser descrita utilizando la expresión siguiente [47]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl) / I_{0}(hkl)}{(1 / N) \sum_{k} I(hkl) / I_{0}(hkl)},$$
(3.8)

donde /, es la intensidad de los rayos X dispersada por la muestra en la dirección (hkl); Io, es la intensidad estándar correspondiente a la película libre de

Técnicas de caracterización

tensión y N, es el número de planos que se analizan. La ecuación (3.8) muestra la orientación preferencial de cada plano. Si el valor TC(hkl) es menor que la unidad indica que la orientación preferencial es distinta al plano (*hkl*). Para planos (*hkl*) con valores de TC(hkl) mayores que la unidad indica que existe orientación preferencial en esa dirección. En el caso de que TC(hkl)=N, establece que todos los granos están orientados en la dirección (*hkl*), normal al substrato.

Una forma precisa de calcular la orientación preferencial de las películas es calculando la desviación estándar de los valores de TC para cada plano de difracción. La desviación estándar, σ , de los valores de TC es descrita por la ecuación siguiente [48]:

$$\sigma = \left[\frac{1}{N}\sum_{k} (TC (hkl))^{2} - 1\right]^{1/2}$$
(3.9)

3.2 Caracterización morfológica.

La microscopía electrónica de barrido (SEM), se realiza mediante el empleo del microscopio electrónico de barrido, que es una herramienta que nos permite obtener información sobre la morfología de la película depositada así como establecer estimaciones sobre la dependencia del substrato en el crecimiento de la película.

El principio de operación de un microscopio electrónico de barrido está relacionado con la densidad de electrones producidos en un filamento por medio de la emisión termoiónica, estos se concentran en un haz hacia un objetivo controlado por inductores, impactándose sobre la superficie de la muestra.

El haz de electrones puede tener energías que van de cientos de electrónvolts (eV) hasta los 35 keV. Los electrones son proyectados hacia la superficie de la

Técnicas de caracterización

muestra perdiendo velocidad y por lo tanto, energía; la cual es transferida a la red cristalina del material o hacia un detector de rayos X, donde se registran todas las dispersiones aleatorias. Como estas dispersiones son proporcionadas por la superficie del material, se obtiene de este modo, la micrografía por SEM. 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 retrodispersados.

3.3 Caracterización eléctrica.

Consiste en la determinación de parámetros tales como resistividad, conductividad, densidad de portadores y mediciones del efecto Hall.

3.3.1 Densidad de portadores.

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

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 técnica de capacitancia-voltaje se basa en el hecho de que el ancho de la región de carga espacial en una unión semiconductora polarizada inversamente, depende del voltaje aplicado a la misma. Esta dependencia del voltaje en el ancho de la región de carga espacial es la base de la técnica de capacitancia-voltaje.

El ancho de la región de carga espacial se evalúa a partir de la ecuación de Poisson [7], para cada lado de la película:

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}$$
(3.10)

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

 $\rho(x) = qN \qquad \qquad 0 < x < w \qquad (3.11)$

$$\rho(x) = 0 \qquad (3.12)$$

$$\frac{dV}{dx} = 0 \qquad \qquad X > W, \qquad (3.13)$$

de aquí:

$$S = \frac{qN}{c} (W - x)$$
(3.14)

$$V' = \frac{qN}{c} (dx - \frac{1}{2} x^2)$$
 (3.15)

$$E_{MAX} (x = 0) = \frac{qN}{c} W . \qquad (3.16)$$

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

$$\nu_{0} = \frac{1}{2} \nu_{E_{MAX}}$$
, que es conocido como el voltaje de difusión.
Sustituyendo E_{MAX} en V_{0} :

$$B' = \left(\frac{2\varepsilon}{qN} V_{\sigma}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (3.17)$$

20)

(3.23)

Si se polariza la unión directamente y suponiendo que la calda de voltaje es $I_{RS} << V_0$ se tiene que: $V_0 \rightarrow V_0$ - V, donde V es el voltaje aplicado. Por lo que:

$$W = \left(\frac{2c}{qN}(V_{\bullet} - V_{\bullet})\right)^{\frac{1}{2}},$$
(3.18)

donde N es la concentración de impurezas ionizadas ($N = N_A \circ N_D \circ N = N_{A^-}$ N_D); ε es la constante dieléctrica del semiconductor ($\varepsilon = \varepsilon_r \ \varepsilon_0$) y V es el voltaje aplicado.

$$\frac{dE}{dx} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} \Rightarrow dE = \frac{\rho(x)}{\varepsilon} dx = \frac{dQ}{\varepsilon}, \qquad (3.19)$$

donde dQ, es la carga por unidad de área.

Además:

$$dt' = (dE)t' = \frac{dQ}{c}tt'$$
(3)

У

$$c = \frac{dQ}{dv} . \tag{3.21}$$

Por lo que se obtiene:

$$C = \frac{c}{W} = \left[\frac{qNc}{2(l'_{u} - l')}\right]^{\frac{1}{2}} \dot{o} \frac{1}{C^{2}} = \frac{2}{qNc} \left(l'_{u} - l'\right)$$
(3.22)

De esta expresión se tiene:

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^{-1}}\right)}{dV} = \frac{-2}{qNc} \,.$$

Es decir que a partir de un gráfico de 1/C² en función de *V*, puede calcularse N. Utilizando la relación (3.23) se observa que la pendiente, m, de la recta que une los puntos está dada de la siguiente manera:

$$m = \frac{2}{q \varepsilon_1 N_B}.$$
 (3.24)

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

$$N_{\mu} = \frac{2}{q_{\kappa}, m}$$
 (3.25)

Para la medición de la curva capacitancia-voltaje es necesaria la implementación de dispositivos Schottky. En este tipo de dispositivos la unión entre el semiconductor y el metal es rectificante. Para lograr este contacto, conocido también como barrera de Schottky, deben tenerse en cuenta las funciones de trabajo del metal y del semiconductor: Para un semiconductor tipo-*n*, habrá rectificación si f_M > f_{sc} , donde f_M y f_{sc} representan las funciones de trabajo del metal y el semiconductor respectivamente. En el caso de un semiconductor tipo-*p* la condición de rectificación es contraria: $f_M < f_{sc}$. Todo esto es valido si no se toman en cuenta los estados de superficie del semiconductor.

3.4 Caracterización química.

3.4.1 Microanálisis de prueba electrónica (EPMA).

Para conocer la composición química de una película delgada semiconductora, tanto cualitativa como cuantitativa, existe una diversidad de métodos; por ejemplo la calorimetría, la polarografía, la fluorescencia de rayos X y microanálisis de prueba electrónica o EPMA (siglas en ingles). Esta última es una de

Técnicas de caracterización

las pruebas más precisas para conocer la composición de una película delgada semiconductora.

El EPMA es una de las técnicas que ha sido muy utilizada y aplicada exitosamente a las películas delgadas. Su principio de funcionamiento consiste básicamente en exponer la película a la presencia de un rayo electrónico de alta energía que se proyecta contra la película, provocando la emisión de rayos X característicos de los elementos químicos que se encuentran en el material. Los detectores y espectrómetros dispuestos en el equipo, permiten la identificación de cada uno de ellos, así como la concentración relativa. Todos los elementos que existen en la naturaleza y que posean un número atómico superior a 5 se pueden identificar. También es posible determinar por EPMA, concentraciones de impurezas que se encuentren en el material del orden de 0.1 %. La única desventaja importante que presenta este sistema es que al igual que los demás métodos cuantitativos que existen, requieren un patrón estándar.

3.4.2 Estudio de la espectroscopia de electrones Auger.

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

Técnicas de caracterización

ligado) puede desexcitar al átomo y entregar la diferencia de energía a un tercer electrón, que es llamado electrón Auger, y que puede ser expulsado al vacío sin pérdida de energía. Los electrones que provienen de las transiciones Auger se realzan del resto de los electrones mediante la derivada del espectro; para cuantificarlos se comparan las amplitudes correspondientes a los diferentes elementos y se consideran las sensibilidades relativas tomadas de medidas patrones.

La instrumentación de este equipo consiste en 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 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.

Capítulo IV

Resultados de las caracterizaciones a las películas de CdTe

4.1 Resultados de las técnicas de caracterización de las películas de CdTe por electrodepósito.

4.1.1 Resultados de la caracterización estructural.

Las mediciones de los espectros de difracción de rayos X se obtuvieron empleando un difractómetro de rayos X marca Rigaku utilizando la radiación CuK_a de 1,5456 Å.

En las siguientes figuras se muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas de CdTe depositadas sobre substratos de acero inoxidable, y con un tratamiento térmico a 375°C, 400°C, 425°C y 450°C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂. También se muestra una película de CdTe sin ningún tipo de tratamiento.

El espectro de difracción se obtuvo variando 20 en el rango de 20-90 grados. Este espectro corresponde a la fase cúbica (zincblenda) del CdTe, carta de estándares No. 15-0770 del JCPDS-2000.



Figura 4.1 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 375° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.



Figura 4.2 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 400° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.





Resultados de las caracterizaciones a las

Figura 4.3 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 425° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.



Figura 4.4 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 450° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.



Las mediciones de difracción en rayos X se llevaron a cabo para determinar el impacto del tratamiento del CdCl₂ en la cristalinidad de las películas de CdTe. La presencia del CdCl₂ indica que el vapor de CdCl₂ durante el tratamiento postdepósito de alguna manera facilita la orientación del crecimiento. Esto puede ser debido al incremento de la movilidad del Cd y átomos de Te en presencia del CdCl₂.

En las figuras 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se observa una fuerte orientación preferencial en los planos {111} paralelos al substrato, mientras que los demás picos son muy pequeños comparados con este plano. Se observan cambios en las intensidades de los picos conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico y el tiempo de exposición al CdCl₂, aun así las muestras continúan presentando una fuerte orientación preferencial en la dirección <111>. Para las muestras recocidas a 450°C es evidente la presencia de otros picos de menor intensidad. A esta temperatura aparecen óxidos de cadmio y telurio tales como CdO, TeO_x y CdTe_yO_x. Es sabido que el CdCl₂ actúa como un catalizador en el crecimiento de la película del CdTe que incrementa la movilidad atómica del Cd y el Te.

4.1.1.1 Parámetro de red.

El parámetro de red, a_0 , de las películas fueron calculados a partir de las posiciones de los picos de los espectros de difracción de rayos X y utilizando el método de refinación desarrollado por Nelson y Taylor [42,43]. Este método consiste en lo siguiente: los parámetros de red calculados de los diferentes picos se grafican en función de $\cos^2 0$ (sen⁻¹0+0⁻¹) y luego se realiza un ajuste lineal. La relación entre los parámetros de red y la función $\cos^2 0$ (sen⁻¹0+0⁻¹) es una relación lineal. El intercepto en $\cos^2 0$ (sen⁻¹0+0⁻¹)=0, dará la constante de red para las muestras analizadas. La figura 4.5 muestra el cálculo del parámetro de red a partir de la película tratada térmicamente en atmósfera CdCl₂ a 425°C por 5 minutos. La

variación del parámetro de red de las películas de CdTe en función de la temperatura y tiempo de recocido en ambiente de CdCl₂, se observa en la figura 4.6.







Figura 4.6. Variación del parámetro de red que presentan las películas de CdTe al ser tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocidos



De la figura 4.5 y por el valor obtenido del parámetro de red $a_0 = (6.497\pm0.002)$ À podemos decir que la película depositada se encuentra bajo un esfuerzo de elongación en el plano paralelo a la superficie del substrato, si se compara con el valor del parámetro de red de una muestra libre de tensión (muestra de polvo, $a_{polvo} = 6.481$ Å).

Es posible observar de la figura 4.6 que el parámetro de red cambia en función de la temperatura y el tiempo de recocido en ambiente de CdCl₂. En el caso de las películas tratadas a 375, 400 y 425°C el parámetro de red presenta un ligero incremento de los 2 a los 10 minutos, estos valores son mayores al parámetro de red libre de esfuerzo, lo cual sugiere que las películas se encuentran bajo un esfuerzo de elongación. Este cambio en el parámetro de red de las películas es causado básicamente por él desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal entre las películas de CdTe y el substrato metálico [48].

Las películas de CdTe tratadas a temperaturas de 450°C se omitieron por no presentar valores que correspondieran al comportamiento teórico predecido, además de que se pone en duda la reproducibilidad de dichas películas.

4.1.1.2 Calculo del esfuerzo.

Durante el depósito y los tratamientos postdepósito siempre se les induce alguna tensión a las películas. La tensión en la película puede ser intrínseca, causada por las condiciones existentes durante el depósito de la película. Por otra parte puede ser extrinseca a la película, pero intrínseca al sistema película-substrato, causada por él desacople entre los coeficientes de expansión térmica lineal entre las películas y el substrato.



Figura 4.7 Variación de la tensión que presentan las películas de CdTe al ser tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocidos

La figura 4.7 muestra la variación de la tensión de las películas con respecto a la temperatura y tiempo de recocido. El signo menos en la figura 4.7 indica una tensión de comprensión en tanto que el signo positivo indica una tensión de elongación. Como se puede apreciar de la figura, las películas se encuentran bajo una tensión de comprensión que aumenta en medida que aumenta el tiempo de horneado en atmósfera de CdCl₂, observamos que las películas recocidas en atmósfera de CdCl₂ a temperaturas de 375°C a los 425°C presentan una aumento en el valor de la tensión. Las películas de CdTe tratadas a temperaturas de 450°C se omitieron por no presentar valores que correspondieran al comportamiento teórico predecido, además de que se pone en duda la reproducibilidad de dichas películas.



En el caso de las películas sin ningún tipo de tratamiento, estas presentan valores de tensión positivos $(1\times10^7 dinas/cm^2)$, al realizar tratamientos térmicos a las muestras estas presentan valores negativos de tensión en el rango de ~ -2.0×10^8 dinas/cm² hasta ~ -3.5×10^8 dinas/cm², estos cambios de magnitudes que van de una comprensión a un estiramiento son generados probablemente por el gran desacople entre los coeficientes de expansión térmica lineal de la película de CdTe y el substrato metálico [48]. Además los valores de tensión de las películas con y sin tratamiento son muy aproximados al valor crítico para la formación de defectos físicos estructurales en el CdTe, el cual es aproximadamente igual a 10^8 dinas/cm². Resultados similares han sido reportados en el grupo de trabajo del CIE-UNAM, el que actualmente cuenta con una línea de investigación sobre el CdTe [26].

4.1.1.3 Tamaño de grano.

El diámetro promedio de los granos se calculo mediante la formula de Scherrer, ecuación (3.7). Como se puede observar de la figura 4.8, en el caso de las películas recocidas a 375°C se tiene el mayor tamaño de grano para los 2 minutos de tratamiento, después se observa una disminución en el tamaño de grano. Para las películas recocidas a 400°C se obtiene un aumento en el tamaño de grano conforme aumenta el tiempo de recocido hasta llegar a los ocho minutos de tratamiento, posteriormente el tamaño de grano comienza a disminuir. En el caso de la película tratada termicamente en atmósfera de CdCl₂ a 425°C se obtiene el mayor tamaño de grano res el mayor tamaño de grano de todas las muestras.

Las películas de CdTe tratadas a temperaturas de 450°C se omitieron por no presentar valores que correspondieran al comportamiento teórico esperado, además de que se pone en duda la reproducibilidad de dichas películas.



caracterizaciones

Figura 4.8 Variación del tamaño de grano promedio de las películas de CdTe tratadas termicamente en un ambiente de CdCl₂ a diferentes temperaturas y diferentes tiempos de recocido.

La evolución compleja en el crecimiento de los granos de las películas de CdTe depositadas sobre substratos metálicos y tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂, podría estar asociado en gran parte por el desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal de las películas de CdTe y el substrato metálico [48]. Para las películas preparadas por electrodepósito se induce un esfuerzo en la película, el cual tiene una influencia decisiva en el crecimiento de los granos durante los tratamientos postdepósito. El crecimiento de los granos en las películas de CdTe ha sido objeto de muchos estudios, uno de ellos trata sobre la cinética de crecimiento de granos en películas electrodepositadas en presencia de iones de cloro [15].



4.1.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.

En él capitulo anterior se menciono que los estudios del coeficiente de textura así como el grado de orientación preferencial de las películas de CdTe se realizan a partir de los análisis de difracción de rayos X.

Los resultados obtenidos de las muestras de CdTe depositadas sobre substratos de acero inoxidable se muestran en la tabla 4.1. Para este cálculo se utilizaron los planos (111), (220), (311), (331), (422), (511) y (531). El máximo valor del grado de orientación preferencial para las películas de CdTe es de 2.45, el cual corresponde a la completa orientación de las muestras en un solo plano (ecuación 3.9).

De los valores de la tabla 4.1 se puede observar que todas las películas presentan una alta orientación preferencial hacia el plano (111). Conforme aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento de las películas la orientación preferencial del plano (111) comienza a disminuir, mientras que el plano (511) obtiene una mayor orientación preferencial. Esto es debido al aumento de la temperatura de recocido y al efecto del CdCl₂, lo cual da lugar a un incremento en la probabilidad de nucleación aleatoria de los granos [50].

En general de la tabla 4.1 es posible observar que la orientación preferencial de las películas de CdTe disminuye con la temperatura y el tiempo de recocido, esto es evidente para temperaturas de los 375 a los 425°C. En el caso de la película recocida a 450°C se obtiene un menor coeficiente de textura a los dos minutos de recocido, al aumentar el tiempo de recocido en atmósfera de CdCl₂ el coeficiente de textura tiende aumentar, así como las intensidades de otros planos entre ellos él (331), (422), (511) y él (531), esto se debe al proceso de recristalización del CdTe a altas temperaturas.

T. de Recocido (°C)	t. De Recocido (min.)	Coeficiente de textur#							
		(111)	(220)	(311)	(331)	(422)	(511)	(531)	- σ
375	2	4.00	0.09	0.19	0.34	0.57	1.28	0.50	1.27
375	5	4 05	0.05	0.11	0.29	0.57	1.17	0.33	1 32
375	8	3.01	0.20	0 33	0.67	0.81	1 33	0.65	0.88
375	10	2.74	0.23	0.38	0.60	0.80	1.39	0.82	0.79
400	2	3.89	0.10	0.20	0.46	0.50	1.04	0.78	1.21
400	5	2.45	0.28	0.41	0.74	0.93	1.48	0.68	0.69
400	8	3.63	0.12	0.23	0.53	0.73	1.27	0.45	1.13
400	10	3.14	0.08	0.18	0.42	0.65	1.86	0.64	1.02
425	2	3.16	0.14	0.27	0.63	0.91	1.40	0.46	0.96
425	5	3.30	0.10	0.20	0.49	0.71	1.59	0.57	1.04
425	8	3.42	0.18	0.33	0.49	0.84	1.17	0.54	1.03
425	10	3.07	0.16	0.27	0.71	0.96	1.34	0.47	0.92
a ser a constante da la constan La constante da la constante da	1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 - 1993 -					- 11 i (
450	2	1.13	0.55	0.71	1.00	1.01	1.26	1.30	0.25
450	5	2.80	0.12	0.28	0.58	0.86	1.50	0.82	0.84
450	8	2.73	0.12	0.24	0.54	0.95	1.64	0.74	0.84
450	10	2.49	0.31	0.43	0.81	0.95	1.27	0.71	0.67

Tabla 4.1. Valores del coeficiente de textura de las películas de CdTe depositado por ED y tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas sobre substratos de acero inoxidable.

.

4.1.2 Morfología de las películas de CdTe.

El estudio morfológico de las películas de CdTe fue realizado con ayuda del microscopio electrónico de barrido (SEM). Las imágenes obtenidas por medio del microscopio electrónico de barrido dependerán de la capacidad de la muestra para emitir electrones secundarios. Si una región de la muestra emite más que otra, la imagen correspondiente aparecerá con diferente contraste que el de una región con diferente emisión, y consecuentemente se observara un contraste compuesto de zonas que van desde lo claro hasta lo oscuro. Es decir, lo que se observa es



simplemente la diferencia de grado de emisión de electrones en diferentes partes de la muestra. El microscopio electrónico de barrido (SEM), contaba con una emisión de haz de electrones entre 5 y 15 kV y con una amplificación del orden de 1µm. Como se menciono anteriormente con esta técnica se estudiaran las muestras de CdTe preparadas por electrodepósito en substratos de acero inoxidables. En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las superficies de las películas delgadas de CdTe para muestras sin ningún tipo de tratamiento postdepósito y la otra con tratamiento químico en atmósfera de CdCl₂ a 400 °C durante 10 minutos.



Figura 4.9 Imagen SEM de la película de CdTe virgen



Figura 4.10. Imagen SEM de una película recocida a 400 °C durante 10 minutos en atmósfera de aire. a) Película no tratada en solución de CdCl₂, b) película tratada en solución de CdCl₂.



Se observa de las micrografías que las estructuras son altamente homogéneas compuestas de minúsculos policristales de CdTe. Estos resultados son similares a los discutidos por Levi [51]. Se puede observar también que los granos de las películas delgadas semiconductoras están bien definidos. Todos los pequeños cristales se encuentran dispuestos en forma de capa desde la superficie del substrato hasta un determinado grosor, lo cual representa el espesor de la película. De las imágenes de la figura 4.10, no se observa que existan diferencias significativas entre las muestras, en cuanto a la compactibilidad y tamaños de grano de las muestras tratadas con CdCl₂ y la muestra virgen. Las películas que han sido tratadas con CdCl₂ presentan una mayor aglomeración de granos

4.1.3 Resultados del estudio de la Espectroscopia de Electrones Auger

Con la Espectroscopia de electrones Auger es posible obtener los perfiles de concentración de la película de CdTe en función de la profundidad o espesor de la película de CdTe. En la figura 4.11 se muestran los resultados obtenidos para una película sin ningún tipo de tratamiento postdepósito.



Figura 4.11 Espectroscopia de electrones Auger realizada a la película de CdTe normal.



Se observa de la figura 4.11 la variación en la concentración de los diferentes elementos presentes en la película de CdTe. En cada minuto de bombardeo con el haz iónico de Ar⁺, se retira aproximadamente de 0.1 a 0.2 µm de espesor de la película analizada. Inicialmente (el momento inicial representa la superficie de la película) la concentración de Oxígeno es aproximadamente un 28% en porcentaje atómico, debido a que la superficie de la película esta en contacto permanente con el oxígeno presente en la atmósfera. En el interior de la película las concentraciones de Cd y Te se mantienen en 48 y 44 %, respectivamente, lo cual indica que la película tiene conductividad tipo n.

En la figura 4.12, se muestra los resultados de la microscopia de electrones Auger de la misma película pero tratada químicamente en CdCl₂ durante 5 minutos y posteriormente en un recocido térmico en aire a 350°C durante 25 minutos.



Figura 4.12 Espectroscopia de electrones Auger realizada a la película de CdTe con tratamiento en solución de CdCl₂ durante 5 minutos y posteriormente recocido térmico a 350°C durante 25 minutos.

De la figura 4.12 se observa que inicialmente la concentración de Oxígeno es aproximadamente un 58% en porcentaje atómico, debido a que el tratamiento térmico se realizo en un ambiente rico en oxigeno. En el interior de la película las concentraciones de Cd y Te se mantienen en 48 y 50 %, respectivamente, lo cual indica que el tratamiento con CdCl₂ y el recocido térmico inducen a la película conductividad tipo p.

4.1.4 Microscopia de fuerza atómica (AFM) de las películas de CdTe.

La figura 4.13 presenta una película sin ningún tipo de tratamiento. Muestra un área de superficie de 40µm², la superficie es rugosa y presenta cúmulos de granos de diversos tamaños.







Figura 4.14 (a) Imagen AFM de una película electrodepósitada con un recocido térmico a 350°C durante 25 minutos, (b) Tratada en solución de CdCl₂ 5 minutos y posteriormente con recocido térmico a 350°C durante 25

En la figura 4.14 (a) observamos de la imagen un pequeño crecimiento en los granos, eslo corresponde a la muestra con recocido térmico. En el caso de la figura


4.14 (b) es aun más notable el crecimiento de los granos, corresponde a la muestra con recocido térmico y con tratamiento en CdCl₂. El crecimiento de los granos es debido al efecto recristalizante del recocido térmico, así como a la acción del cloruro de cadmio.

4.2 Resultados de las técnicas de caracterización de las películas de CdTe por CSS.

4.2.1 Resultados de la caracterización estructural.

En las siguientes figuras se muestra el patrón de difracción de rayos X de las películas de CdTe depositadas sobre substratos de molibdeno, y con un tratamiento térmico a 375°C, 400°C, 425°C y 450°C durante 2, 5, 8 y l0 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂. También se muestra una película de CdTe virgen.



Figura 4.15 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 375° C durante 2,5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.





Figura 4.16 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 400° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.



Figura 4.17 Espectro de difracción de las pellculas de CdTe tratadas térmicamente a 425° C durante 2, 5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.





<u>Resultados de las caracterizaciones a las películas de CdTe</u>

Figura 4.18 Espectro de difracción de las películas de CdTe tratadas térmicamente a 450° C durante 2,5, 8 y 10 minutos respectivamente en atmósfera de CdCl₂.

En las figuras 4.15, 4.16, 4.17 y 4.18 se observa que el plano (111) presenta mayor intensidad en todas las películas de CdTe depositadas mediante la técnica de CSS. Para las películas tratadas a 375°C el plano (111) pierde intensidad conforme aumenta el tiempo de recocido en atmósfera de CdCl₂, mientras que los planos (422) y (511) aumentan su intensidad, esto es evidente para la muestra con un tiempo de tratamiento de 10 minutos en atmósfera de CdCl₂. Este comportamiento es similar para las muestras tratadas a 400°C, 425°C y 450°C, siendo a esta ultima temperatura donde se registra una notable disminución en la intensidad del pico (111) y el crecimiento de los planos (331), (422) y (511).

En la figura 4.16 se observa que los patrones de difracción de rayos X para las películas recocidas a 400°C durante 2 y 5 minutos no son reportados, esto se debe a que los valores obtenidos durante la medición presentaron errores, por lo cual no se consideraron confiables.

4.2.1.1 Parámetro de Red.

El parámetro de red, a₀, de las películas fue calculado a partir de las posiciones de los picos de los espectros de difracción de rayos X y utilizando el método de refinación desarrollado por Nelson y Taylor [42, 43]. Este método ya fue ejemplificado para las películas depositadas por ED.



Figura 4.19 Variación del parámetro de red que presentan las películas de CdTe por CSS al ser tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocidos

Es posible observar de la figura 4.19 que el parámetro de red cambia en función de la temperatura y el tiempo de recocido en ambiente de CdCl₂. En el caso de las películas tratadas a 375°C el parámetro de red presenta un ligero descenso de los 2 a los 10 minutos, los valores oscilan entre los 6.520 Å y 6.526 Å, estos valores se encuentran muy por encima del valor del parámetro de red para una película libre de tensión (muestra de polvo, a_{polvo} =6.481 Å), lo cual sugiere que las películas se encuentran bajo un esfuerzo de elongación, esto es causado básicamente por él desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal de las películas de CdTe y los substratos metálicos (Mo) [48]. Este comportamiento es similar con respecto a las demás muestras, es decir, las películas tratadas a 400°C, 425°C y 450°C también se



encuentran bajo un esfuerzo de elongación, pero en estos casos el cambio en el parámetro de red es más visible alcanzando valores de hasta 6,4815 Å, en este punto la película se encuentra casi libre de esfuerzo de elongación. El aumento en la temperatura de recocido así como el tiempo de exposición a vapores de CdCl₂ tienen un efecto notable sobre el comportamiento del parámetro de red de las películas de CdTe.

En la figura 4.20 se muestra la variación del parámetro de red con respecto al tiempo de tratamiento en atmósfera de CdCl₂ para las películas depositadas por CSS y ED. Es posible observar que la película virgen depositada por ED muestra un valor en el parámetro de red de 6.480 Å, al realizar el recocido térmico en atmósfera de CdCl₂ el parámetro de red tiende a aumentar; mientras que para las películas de CSS sucede un efecto contrario, el mayor valor del parámetro de red se tiene para la muestra virgen y este es de 6.526 Å, conforme aumenta la temperatura de tratamiento y el tiempo de exposición al CdCl₂, el parámetro de red tiende a disminuir. En la técnica de ED la temperatura de depósito fue de 80°C y se obtuvo un menor valor en el parámetro de red (6.480 Å), posteriormente al realizar los recocidos térmicos en atmósfera de CdCl₂ el valor del parámetro de red de la muestras tiende a aumentar, esto se debe probablemente a que las películas de positadas por ED presenta una recristalización al tratarlas térmicamente así como a la acción del CdCl₂ como agente recristalizante.

En el caso de las películas por CSS la temperatura utilizada fue de: $T_s = 570^{\circ}$ C, la muestra virgen es la que involucra el mayor parámetro de red, así como el máximo valor de tensión registrado en las muestras (figura 4.22), esto es causado básicamente por él desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal de las películas de CdTe y los substratos metálicos [48], posteriormente al realizar el recocido térmico en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas el parámetro de red de las muestras tiende a disminuir aproximándose a el valor de la muestra libre de esfuerzo, es decir, la película de CdTe tiende a ser mas monocristalina.

.



Figura 4.20 Variación del parámetro de red de las películas de CdTe por CSS y ED al ser tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocidos

4.2.1.2 Calculo del esfuerzo.

En la figura 4.21 se muestra la variación del esfuerzo con respecto a la temperatura y tiempo de recocido. De esta gráfica observamos que la película recocida en atmósfera de CdCl₂ a 375°C presenta un ligero cambio en el valor de la tensión con respecto a la muestra sin ningún tipo de tratamiento (-6.0×10^8), estos valores se encuentran alrededor de -6.0×10^8 dina/cm² hasta -6.4×10^8 dina/cm². Al aumentar la temperatura de recocido la tensión aumenta drásticamente en las muestras, esto es evidente para las películas recocidas a 400, 425 y 450°C, las cuales presentan un incremento notable en el valor de la tensión con respecto a la muestra virgen, alcanzando un valor máximo de 6.0×10^{-8} dina/cm².

Recordemos que un signo positivo nos indica una tensión de elongación, y es después de los ocho minutos de tratamiento en atmósfera de CdCl₂ y a temperaturas de 400°C, 425°C y 450°C que se presenta un signo positivo en los cálculos de



tensión de las muestras de CdTe. La variación del esfuerzo con respecto al tiempo y temperatura de recocido es generada principalmente por el gran desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal entre las películas de CdTe y el substrato metálico [48, 26].



Figura 4.21 Variación de la tensión que presentan las películas de CdTe por CSS al tratarlas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas.

En la figura 4.22 se muestra la variación de la tensión con respecto al tiempo de tratamiento en atmósfera de CdCl₂ para las películas depositadas por CSS y ED. Para la película virgen depositadas por CSS se tiene un máximo valor negativo en la tensión de -6.20×10^8 dina/cm², posteriormente con los recocidos térmicos tiende a disminuir, recordemos que el valor de la tensión se calcula utilizando directamente el valor de la constante de red de las muestras, cualquier cambio sustancial en el parámetro de red es un indicador de la presencia de esfuerzos en la película. En el caso de las películas por ED se tiene un valor positivo en la tensión de aproximadamente 0.2×10^8 dina/cm² que corresponde a la muestra virgen esto es causado básicamente por él desacople entre el coeficiente de expansión térmica lineal de las películas de CdTe y los substratos metálicos [48], posteriormente con



los recocidos térmicos en atmósfera de CdCl₂ la tensión tiende a aumentar, registrando valores de hasta aproximadamente -3.0×10⁸ dina/cm², estos cambios en la tensión se atribuyen al proceso de recristalización del CdTe con los recocidos térmicos.





4.2.1.3 Tamaño de grano.

El tamaño de grano se calculo mediante la formula de Scherrer, ecuación (3.7). La figura 4.23 nos presenta la variación del tamaño de grano con respecto a la temperatura y el tiempo de recocido.





Figura 4.23 Variación del tamaño de grano promedio que presentan las películas de CdTe al ser tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocido.

Las películas recocidas a 375°C en atmósfera de CdCl₂ presentan un ligero cambio en el tamaño de grano, registrándose un aumento en el tamaño de grano después de los ocho minutos de tratamiento. A temperaturas de 400°C, 425°C y 450°C el tamaño de grano de las muestras aumenta conforme crece el tiempo de recocido en atmósfera de CdCl₂. Por otro lado, en el trabajo de Moutinho se reporta que el crecimiento de los granos no es un hecho establecido al tratar las películas con CdCl₂, sobre todo con películas con tamaño de grano grandes [50] tal y como es el caso de las películas depositadas por la técnica de CSS. En general a los 375°C no se percibe un efecto notable en el crecimiento de los granos, pero a mayores temperaturas se presenta una tendencia a aumentar el tamaño de grano de las películas. El efecto más notable del recocido térmico en atmósfera de cloruro de cadmio es la tendencia a compactar los granos durante el tratamiento postdepósito [50].



4.2.1.4 Orientación preferencial y coeficiente de textura.

Los resultados obtenidos de las muestras de CdTe depositadas sobre substratos de acero inoxidable se muestran en la tabla 4.2. Este cálculo se llevo a cabo tomando en cuenta los planos (111), (220), (311), (331), (422) y (511).

T. de Recocido	t. De Recocido (min.)	Coeficiente de textura						
(°C)		(11)	(220)	(311)	(331)	(422)	(511)	- σ
375	2	0.93	0.34	0.90	0.69	1 17	1.99	0.49
375	5	0.81	0.30	1.01	0.60	1 17	2.09	0.56
375	8	0.65	0.26	0.81	0.66	1 39	2 20	0.63
375	10	0.88	0.29	0.67	0.64	1.17	2.31	0.64
400	2	0.70	0.22	0.71	0.84	1.53	1.96	0.57
400	5	147	0.09	0.82	0.38	0.79	2.41	0.76
400	8	1.49	0.06	0.48	0.24	0.58	3.12	1.05
400	10	0.11	0.31	1.14	1.56	2.60	0.26	0.88
425	2	0.51	0.62	0.49	0.96	1.45	1.94	0.53
425	5	0.46	0.23	0.34	0.75	0.92	3.27	1.04
425	. 8	1.06	0.15	1.84	0.37	0.88	1.66	0.61
425	10	0.62	0.26	0.74	0.90	1.27	2.19	0.61
450	2	0.98	0.24	0.86	0.61	1.07	2.22	0.61
450	5	1.96	0.18	0.57	0.47	0.80	1.98	0.71
450	8	0.39	0.23	0.93	0.82	1.93	1.66	0.61
450	10	0.74	0.23	0.34	0.35	1.37	2.94	0.94

Tabla 4.2. Valores del coeficiente de textura de las películas de CdTe depositado por CSS y tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocido sobre substratos de Molibdeno.

De los valores de la tabla 4.2 se puede observar que los planos que presentan cierta orientación preferencial son el (422), (511) y (531), los cuales aumentan ligeramente su coeficiente de textura al aumentar la temperatura de recocido en ambiente de



CdCl₂, así como al tiempo de recocido. En general se puede decir que las películas depositadas por CSS no muestran un grado considerable de textura [39]. La carencia de textura después de los tratamientos postdepósitos se debe principalmente a la alta temperatura utilizada durante él depósito de las películas.

4.2.2 Morfología de las películas de CdTe.

Las mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) se llevan a cabo para determinar la morfología superficial de las películas de CdTe. En la figura 4.24 se muestra la película de CdTe sin ningún tipo de tratamiento.



Figura 4.24 SEM de la película de CdTe virgen

En la figura 4.25 podemos observar que las películas depositadas a bajas temperaturas de recocido en atmósfera de CdCl₂ presentan pequeños tamaños de grano comparados con las muestras tratadas a temperaturas más elevadas. El efecto de la temperatura de recocido en atmósfera de cloruro de cadmio se muestra en la figura 4.26.



Figura 4.25 SEM de las películas depositadas sobre molibdeno tratadas térnicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y tiempos de recocido. (a) 375°C-5 min (b) 400°C -5 min (c) 425°C-5 min y (d) 450°C-5 min.

De las micrografías de la figura 4.25, se observa que las estructuras de las películas recocidas a 375°C y 400 °C durante 5 minutos en atmósfera de CdCl₂ son compuestas de minúsculos policristales de CdTe, cada uno de ellos tiene tamaño de granos mayores de 1µ. Para las muestras recocidas a mayores temperaturas (425°C y 450°C) se presenta un incremento notable en el tamaño de grano, el problema de estas películas radica en que los granos no son muy homogéneos. El aumento en el tamaño de grano al aumentar la temperatura y el tiempo de recocido se debe al incremento de la movilidad de los adátomos de Cd y Te en la superficie del substrato [51].



ETCA TESIS NO SAL? – " De la biblioteca



Figura 4.26 SEM de las películas depositadas sobre molibdeno tratadas térnicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y tiempos de recocido. (a) 375°C-10 min (b) 400°C - 10 min (c) 425°C-10 min y (d) 450°C-10 min.

De las micrografías de la figura 4.26, se observa que las estructuras de las películas recocidas a 375°C y 400 °C durante10 minutos en atmósfera de CdCl₂ son compuestas de minúsculos policristales de CdTe, aquí se observan tamaños de granos mayores que las muestras recocidas a 375°C durante 2 y 5 minutos de recodito en atmósfera de CdCl₂. En la figura 4.26 (a) y 4.26 (b) es posible observar una tendencia similar en el crecimiento de los granos, es decir, al aumentar la temperatura y el tiempo de recocido de las muestras el tamaño de los granos aumenta. De estas micrografías también se puede observar que el tamaño de grano de las películas tratadas a 425 y 450 °C es del orden de 8 µm. El aumento en el tamaño de grano al aumentar la temperatura y el tiempo de recocido se debe al

incremento de la movilidad de los adátomos de Cd y Te en la superficie del substrato [52].

En la figura 4.27 se muestra el Cl incorporado en las películas de CdTe durante su recocido en atmósfera de CdCl₂, este elemento aparece de color blanco en la superficie de la muestra. La mayor parte de las sales presentes en la muestra fueron removidas mediante el lavado con agua deshionizada después de realizar los tratamientos térmicos.



Figura 4.27 Pelicula de CdTe depositada sobre molibdeno y recocida en atmósfera de CdCl₂ a 400°C durante dos minutos.

4.2.3 Resultados de la composición química.

La composición química de la película de CdTe fue determinada con el análisis de microprueba electrónica. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.3 y figuras 4.28.



Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de postdepósito (min)	Concentración de Cd (%)	Concentración de Te (%)	Te/Cd
375	2	48.09	51.91	1.079
375	5	49.41	50.59	1.023
375	8	49.10	50,90	1.036
375	10	50.13	49.87	0.994
400	2	49.47	50.53	1.021
400	5	49.87	50.13	1.005
400	8	49.92	50.08	1.003
400	10	48.45	51.55	1.063
425	2	49.72	50,28	1.011
425	5	49.49	50.51	1.020
425	8	51.07	48.93	0.958
425	10	49.95	50.05	1.002
450	2	50.23	49.77	0.990
450	5	50.02	49.98	0.999
450	8	48.76	51.24	1.050
450	10	49.65	50.35	1.014

Tabla 4.3 Composición química porcentual de las películas de CdTe depositado sobre acero inoxidable en diferentes temperaturas de substrato y fuente.

The of the second second



Figura 4.28 Análisis químico de la pelicula de CdTe depositada sobre molibdeno por CSS y tratada térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a 400°C durante dos minutos.



En la tabla 4.3 se presentan los resultados de composición química obtenidos para las muestras de CdTe depositadas sobre Molibdeno y tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas, así como la relación atómica Te/Cd para cada película. De estos valores podemos observar que todas las películas que se depositaron presentan concentraciones atómicas casi estequiométricas, con una pequeña cantidad mayor de telurio que de cadmio, lo cual podría indicar una conductividad tipo p en las películas postdepósitadas.

Los resultados de composición química también puede observarse en los espectros de la figura 4.28, la composición de la película se da en por ciento atómico. En la figura 4.28 (a) se observan los materiales presentes en el interior de la película de CdTe tratada térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a 400°C durante dos minutos. Las proporciones entre las cantidades de Cd y Te son semejantes, se detecta la presencia de una pequeña cantidad de C en la muestra, adherido probablemente por el uso del grafito durante el deposito de las películas. La presencia de Cl en la muestra se registra en la figura 4.28 (b), en este caso el análisis se realizo en la superficie de la misma, las proporciones de Cl son altas, alrededor del 60 %, evidencia clara del tratamiento térmico en atmósfera de CdCl₂.

4.2.4 Caracterización eléctrica del CdTe.

4.2.4.1 Resultados de C-V.

Para realizar esta prueba se formaron estructuras fotovoltaicas de barrera Schottky, se utilizo como contacto rectificador Indio de 99.99% de pureza, colocado dentro de una cámara de vacío, el substrato utilizado fue una película de CdTe. Se genera una presión de vacío de 1×10⁻⁷ mbar por medio de una bomba difusora, esta presión es suficiente para mantener la cámara libre de contaminantes durante el depósito del material semiconductor. Se alcanza la evaporación del In por medio del calentamiento del crisol, al circular una corriente a través de él, generando que el ln pase a la fase vapor, condensándose sobre la superficie de los substratos para formar la película.

Las películas de CdTe fueron evaluadas vía capacitancia-voltaje. La estructura fotovoltaica Mo/CdTe/In se muestra en la figura 4.29. En donde el substrato metálico y el Indio (In) se utilizaron como contacto posterior y frontal respectivamente, a una frecuencia de f=100KHz, el diámetro de la celda es de 2 milímetros.



Figura 4.29 Estructura fotovoltaica Mo/CdTe/In.

En la figura 4.30 se muestra una grafica tipica de $1/C^2$ vs V para una película de CdTe recocida en ambiente de CdCl₂ a 400°C durante dos minutos.



Figura 4.30 Grafica de 1/C² vs V para una muestra de CdTe recocida en ambiente de CdCl₂ a 400°C durante dos minutos.

Los resultados que se obtienen se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Concentración de portadores carga de películas de CdTe depositadas por CSS y tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocido.

Temperatura De recocido (°)	Tiempo de tratamiento postdepósito (min)	Concentración de portadores (cm ⁻³)	
375	2	9.014×10 ¹³	
375	5	2.330×10 ¹³	
375	8	8.585×10 ¹³	
375	10	6.623×10 ¹³	
400	2	1.775×10 ¹³	
400	5	2.428×10 ¹³	
400	8	1.471×10 ¹³	
400	10	1.361×10 ¹³	
425	2	1.471×10 ¹³	
425	5	1.016×10 ¹³	
425	- 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997 - 1997	6.058×10 ¹²	
425	10	5.519×10 ¹²	
450	2	1.471×10 ¹²	
450	5	1.177×10 ¹²	
450	8	7.727×10 ¹²	
450	10	1.103×10 ¹²	

De los valores de la tabla 4.4 es posible observar que a temperaturas de recocido en ambiente de CdCl₂ de 375°C, 400°C y 425°C se presenta una concentración de portadores del orden de 10¹³ cm⁻³, mientras que para las muestras recocidas a 450°C se tiene un valor en la concentración de portadores del orden de 10¹² Esta disminución en la concentración de portadores tiene que ver con la alta temperatura de tratamiento postdepósito.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

La concentración de portadores ideal para dispositivos con CdTe es del orden de 10¹⁷ cm⁻³ [53], en el grupo de trabajo del CIE-UNAM se han obtenido concentraciones de portadores del orden de 10¹³ cm⁻³ [26], resultados similares han sido obtenidos en este trabajo de tesis. Los dispositivos Mo/CdTe/In con mejores características, tanto estructurales, químicas y eléctricas son las muestras recocidas a 400°C, es especial las de 5 y 8 minutos de tratamiento térmico en atmósfera de CdCl₂. Hasta la fecha la máxima eficiencia alcanzada en nuestro laboratorio para dispositivos de CdTe sobre substratos flexibles y preparadas por CSS es de 4.3 %. Todavía queda mucho trabajo por hacer, sin embargo la posibilidad de alcanzar mayores eficiencias en los dispositivos esta presente, debido a que los materiales que se están preparando son de buena calidad.

Conclusiones

Conclusiones

Durante la realización de este trabajo de tesis se finalizaron los objetivos previstos en su desarrollo. Uno de los objetivos principales, el desarrollo del equipo para sublimar CdCl₂ para el tratamiento postdepósito de películas de CdTe fue concluido satisfactoriamente. En lo que respecta a la preparación y caracterización de películas de CdTe depositados por las técnicas de electrodepósito y CSS utilizando diferentes substratos (acero inoxidable y molibdeno) tratadas térmicamente en atmósfera de CdCl₂ a diferentes temperaturas y distintos tiempos de recocido podemos concluir lo siguiente:

RESULTADOS DE ELECTRODEPOSITO

- La técnica del electrodepósito para la obtención de películas delgadas es un método factible, confiable y económico, además no requiere de instrumentación cara, es de fácil monitoreo y los reactivos utilizados son comunes.
- La conductividad de las películas semiconductoras de CdTe por electrodepósito es tipo n.
- Las películas de CdTe elaboradas por esta técnica sobre substratos de acero inoxidable presentan una estructura tipo Zinc blenda, dichas películas presentan una clara orientación preferencial al plano (111).
- Las caracterizaciones estructurales muestran que los rangos de temperatura de tratamientos postdepósito a las cuales se obtienen mejores resultados en las películas depositadas oscilan en una escala de 375°C a los 425°C.



La mayoría de los valores del parámetro de red de las películas depositas sobre substratos de acero inoxidable superan el valor del parámetro de red de la muestra de polvo, lo cual es un indicativo que las películas se encuentran bajo tensión de elongación.

- De la caracterización morfológica se observa que las películas de CdTe virgen son altamente homogéneas, compuestas de minúsculos policrístales.
- Los resultados de la microscopia electrónica Auger muestran que las concentraciones de Cd y Te de las películas de CdTe son aproximadamente estequiometricas. Pero al tratar térmicamente las películas en una atmósfera de CdCl₂. las concentraciones de Cd y Te cambian, obteniendo una mayor cantidad de Te, por lo cual la película presenta una conductividad tipo p.

RESULTADOS DE CSS

- La técnica de CSS es uno de los métodos más viables para la fabricación de películas de CdTe debido a la rapidez con que se depositan las muestras y al considerable aumento en el tamaño de grano.
- Las películas de CdTe elaboradas por esta técnica sobre substratos de acero inoxidable y molibdeno presentan una estructura cúbica tipo zinc blenda sin orientación preferencial.
- Los parámetros de red de las películas fueron superiores al parámetro de red de la muestra de polvo de CdTe.
- Los estudios morfológicos muestran que las películas depositadas presentan tamaños de granos (aproximadamente 4 μm) uniformes en toda la muestra. Estos

Conclusiones

resultados indican que los mayores tamaños de granos se obtienen en un rango de temperatura de recocido de 425°C a 450°C. (aproximadamente 8 μm)

- Los resultados de composición utilizando la técnica EPMA muestran películas con concentraciones atómicas similares de Cd y Te.
- Los resultados de la microscopia electrónica Auger muestran que las concentraciones de Cd y Te de las películas de CdTe son aproximadamente estequiometricas, sin embargo las muestras son ricas en Te. Las películas depositadas por esta técnica presentan una conductividad tipo p.
- La concentración de portadores varía entre 10¹² 10¹³ cm⁻³.
- En general las películas con mejores características, tanto estructurales, químicas y eléctricas son las muestras recocidas a 400°C, es especial las de 5 y 8 minutos de tratamiento térmico en atmósfera de CdCl₂

Referencias

REFERENCIAS

[1] J. Britt, C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. 62 (1993) 2851.

[2] J. R. Tuttle, J. S. Ward, A. Duda, T. A. Berens, M. A. Contreras, K. R. Ramanathan, A. L. Tennant, J. Keane, E. D. Cole, K. Emery, R. Noufi, Proc.1996 Spring MRS meeting, San Francisco, CA, 1996.

[3] Vijay P. Singh, J. C. McClure, G. B.Lush, W. Wang, X. Wang, G. W. Thompson, E. Clark, Solar Energy Mater. and Solar Cells, 59 (1999) 145.

[4] A. W. Brinkman, edited by P.Capper, IEEE, London 10 (1994) p.591

[5] MacKelvey J. Física del estado sólido y de semiconductores; Edit. Limusa, México, 1983.

[6] K. V. Shalimova. Flsica de semiconductores. Ed.Mir, 1975.

[7] Osvaldo Vigil Galán, Andrés Martel Arbelo. Física de semiconductores. IPN. México, D.F. 2000

[8] Sientific, Technical and technological information center; 1997.

[9] Sirohi, S., Kumar, V., Sharma, T. P.; Optical, structural and electrical properties of CdTe sintered films; Optical Materials (12); 1999.

[10] T. Aramoto, S. Kumusawa, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6304.

[11] B. Basol, S. Ou, O. Statsudd, J. Appl. Phys. 58 (10) (1985) 3809.

[12] S.A. Ringel, A.W. Smith, M.H. MacDougal, A. Rohatgi, J. Appl. Phys. 70 (2) (1991) 881.

[13] H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, L. L. Kazmerski, Progr. Photovoltaics 3 (1) (1995) 39.

[14] 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) 431.

[15] B. Qi, D. Kim, D. L. Williamson, J. U. Trefny, J. Electrochem. Soc. 143 (2) (1996) 517.

[16] 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.

[17] T. X. Zhou, N. Reiter, R. C. Powell, R. Sasala, P.V. Meyers, Solar Cells, Inc., Toledo. Ohio 43607. First WCPEC; Dec. 5-9, 1994; Hawai.

[18] Beatriz Escobar Morales; Desarrollo de la heterounion CdTe/CdS para aplicaciones fotovoltaicas; Temixco, Morelos. Abril del 2003

[19] Xavier Mathew, P. J. Sebastian, A. Sánchez-Juárez, J. Campos, Solar Energy Mater. and Solar Cells. 59 (1999) 99

[20] Xavier Mathew, P.J.Sebastian, Solar Energy Mater. and Solar Cells. 59 (1999) 85

[21] S. A. Gamboa, P. J. Sebastian, M.A.Revera, Solar Energy Mater. and Solar Cells 52 (1998) 293.

[22] A. Carlos, P. J. Sebastian, O. Solorza, Advan. Mater. for Optics and Electronics 7 (1996) 29.

[23] S. A. Gamboa, H. Nguyen Cong, P. Chartier, P. J. Sebastian, M. E. Calixto, M. A. Rivera, Solar Energy Mater, and Solar Cells 55 (1998) 95.

[24] J. Barker, S. P. Binns, D. R. Johnson, R. J. Marshall, S. Oktik, M.E. Ozsan, M. H. Patterson, S. J. Ransome, S. Roberts, M. Sadegui, J. Sherburne, A. K. Turner and J.M. Woodcock. Electrodeposited CdTe for thin film solar cells.

[25] German Pérez Hernández; Desarrollo de películas delgadas de CdTe por el electrodepósito para desarrollar celdas solares; Temixco, Morelos. Julio del 2000.

[26] Joel Pantoja Enriquez; Formación e investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos; Temixco, Morelos. Septiembre del 2003.

[27] C. S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel. High efficiency CSS CdTe solar cells. Thin solid films 361±362 (2000).

[28] B. y P. Goldfinger and M. Jeunehomme. Trans. Faraday Soc. 59 (1963) 2851.

[29] P.V. Meyer, R. Kee, C. Wolden, L. Raja, V. Kagdanov, T. Ohno, R. Collins, M. Aire, J. Kesther and A. Fahrenbruch. Anual report, 26 January 1998-25 january 1999.pp 25. *NICH Report No. SR-520-26566*.

[30] German Pérez Hernández; Preparación y caracterización de peliculas delgadas de CdTe depositadas por CSS; Temixco, Morelos, Diciembre del 2002.

[31] German P. Hernández, Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew, Beatriz E. Morales, José Antonio Toledo, Aarón Sánchez Juárez, P.J. Sebastian and José Campos.

[32] Presence of oxygen in the lattice of CdTe thin films. A. Picos-Vega, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Ángel, R. Ramírez-Bon and F. J. Espinoza-Beltrán.

[33] D. Niles, D. Waters, D. Rose, Appl. Surf. Sci. 136 (1998) 229.

[34] R. W. Birkmire, J. E. Philips, W. A. Buchanan, et al., Processing and Modelling issues for Thin Film Solar Cell Devices, NICH Report No. TP-451-7056 1994.

[35] P. D. Paulson, V. Data, Tech. Dig. 9th Int. Conf.: Photovoltaic Science and Engineering, Miyazaki, 1996, p. 42.

[36] Birkmire, R. W., Meyers, P. V., Proceedings of 1st World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, 76 (1994).

[37] Levi D. H., Moutinho H. R., Hasoon F. S., Ahrenkiel R. K., Kazmerski L. L., Al-Jassim, M. M., *Proc. of the 13th NREL/SNL Photovoltaics Program Review Meeting* (1995).

[38] O. Knacke, O. Kubaschewski, and K. Hesselmann, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, Second Edition, Springer-Verlag, New York (1991).

[39] B. E. McCandless, H. Hichri, G. Hanket, and R. W. Birkmire, *Proc. 25th IEEE* PVSC, 1996, p. 781.

[40] Adamson A. W., 1982 Physical Chemistry of Surfaces, (New York: Wiley-Intersience), p.624.

[41] Kittel Charles; Introducción a la Física del estado sólido; 3ª. Edic.

[42] A. Taylor, H. Sinclair, Proceedings of the Physical Society, Vol. 57, The Physical Society, London, 1945, p. 126.

[43] J. B. Nelson and D. P. Riley, Proc. Phys. Soc., 57, (1945) 160.

[44] B. M. Clemens, J. A. Bain, MRS Bull. 17 (1992) 47.

[45] Eric Lisfshin. "X-ray characterization of materials", Wiley-VCH, NY, (1999) 37.

[46] Harold P. Klug and Leroy E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous material. John Wiley & Sons, Inc., (1954) 491.

[47] C. S. Barrett. Structure of metals cristallographic methods, Ed. Board 1980.

[48] K. H. Kim and J.S. Chun. Thin solid films, 141 (1986) 287.

[49] K. N. Tu and R. Rosenberg. Analytical techniques for thin films. Academy press, inc. San Diego CA, (1998) 143.

[50] H. R. Moutinho, M. M. Al Jassim, D. H. Levi, P. C. Dippo and L. L. Kazmerski, J. Vac. Sci. Technol. A. 16 (1998) 1251.

[51] Levi, D.H. Firs World Conf. Of Photovol. Energy Conv. (1994).

[52] Byung Wook Han, Sung Chan Park, Jin Hyung Ahn and Byung Tae Ahn, Pergamon Solar Energy, 64, (1998) 49.

[53] Blood and J. W. Orton. The electrical characterization of semiconductors: Mayority carriers and electron states. P Academic Press, London, 1992.