



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA

**“ESTUDIO DEL EFECTO DE TRAMPAS SOBRE LA
EFICIENCIA DE LA CELDA SOLAR DE CdTe,
MEDIANTE LA TÉCNICA PICTS”**

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

ING. COLÍN GARCÍA CHRISTIAN

**TUTOR:
DR. XAVIER MATHEW**



**Centro de Investigación
en Energía**

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: **Dra. ZHAO HU HAILIN**

Secretario: **Dr. MATHEW XAVIER**

Vocal: **Dr. SANTOS CRUZ JOSÉ**

1er. Suplente: **M. en C. CAMPOS ÁLVAREZ JOSÉ**

2do. Suplente: **Dr. MENDOZA PÉREZ ROGELIO**

Lugar donde se realizó la tesis:

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA, TEMIXCO, MORELOS,
MÉXICO.**

TUTOR DE TESIS

DR. XAVIER MATHEW

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi director de tesis **Dr. Xavier Mathew** por el apoyo, la paciencia y el tiempo invertido en la realización de este trabajo, así como a los miembros del jurado: **Dra. HAILIN ZHAO HU, Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ, M. en C. JOSÉ CAMPOS ÁLVAREZ y al Dr. ROGELIO MENDOZA PÉREZ** por sus comentarios, sugerencias y observaciones hechas en la revisión de esta tesis.

Agradezco al **M. en C. Gildardo Casarrubias Segura, Ing. José Ortega Cruz y al técnico en mantenimiento Jesús Ricardo Domínguez Cuevas**, por su asistencia técnica en el desarrollo de este trabajo, así como su apoyo durante la realización del mismo.

A mis amigos, compañeros del CIE y del laboratorio.

Agradezco al **Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM)** por permitirme desarrollar el proyecto en sus instalaciones. A la coordinación de docencia del CIE-UNAM por el apoyo brindado en tramites administrativos en especial a **Lourdes Araujo y a la Lic. Cristina Brito**. Al **CONACyT** por la beca de maestría otorgada. Al apoyo brindado por los proyectos **SENER-CONACyT 117891, CONACyT 129169 y ICyTDF-318/2009**.

DEDICATORIAS

Quiero dedicar este trabajo:

A mi familia, de la cual siempre he recibido todo el apoyo posible.

A mis amigos que me han apoyado y animado para poder concluir este trabajo.

A una persona que considero especial: Ana Rosa García Angelmo.

RESUMEN

Los niveles profundos en la brecha prohibida de los semiconductores juegan un papel importante en el mecanismo de transporte de carga. Muchas de las propiedades físicas de estos materiales se controlan en alguna magnitud, por la posición relativa de los niveles de energía de estos centros. La técnica de espectroscopia de corriente transitoria fotoinducida (PICTS) es una técnica muy poderosa para la detección de niveles profundos de energía. El objetivo principal de este trabajo fue estudiar el efecto que los niveles de trampa tienen en la eficiencia de la celda solar de CdTe. Seis dispositivos fueron los empleados en el estudio. Se estudio el comportamiento de los niveles de trampas con el tratamiento de cloración en los dispositivos mediante mediciones de corriente vs voltaje para determinar la eficiencia de los dispositivos y dos técnicas se utilizaron en la detección de los niveles de trampas, la primera por medio de la medición de la corriente vs la temperatura a un voltaje fijo. La segunda por medio de la técnica PICTS en la que se aplicó el método de doble puerta, esta caracterización se llevo acabo en el sistema PICTS previamente desarrollado.

Los dispositivos que fueron tratados con cloro presentaron mejores eficiencias ante los dispositivos que no tuvieron ese tratamiento, también sus características de voltaje de circuito abierto, factor de forma y corriente de corto circuito son mejores. En concordancia con la literatura Se determino la energía de activación de trampas en las celdas y para la técnica PICTS el dispositivo C1 y C3 presentaron un nivel de trampas a la misma energía 0.45 electrón volts, el dispositivo C5 presento un nivel a 0.79 electrón volts, dicho nivel de energía se encuentra cercano a la mitad de la brecha de energía del CdTe, cabe señalar que fue el nivel de energía mas profundo que se detecto y se presento en el dispositivo menos eficiente. En los dispositivos tratados con cloro se observo que los niveles de trampas fueron modificados.

ABSTRACT

Deep levels in the forbidden gap of the semiconductors play an important role in the charge transport mechanism. Many of the physical properties of these materials are controlled to some extent, by the relative position of the energy levels of these centers. The Photo Induced Current Transient Spectroscopy technique (PICTS) is a very powerful technique for the detection of deep energy levels. The main objective of this work was to study the effect of trap levels on the efficiency of CdTe solar cell. Six devices were used in the study. The behavior of traps levels was studied in devices with chlorine treatment using current vs. voltage measurements by determining the efficiency of the devices. Two techniques were used to detect the trap levels, first through the measurement of current versus temperature to a fixed voltage. The second technique by PICTS in which we applied the method of double gates, this characterization was performed in the PICTS system previously developed.

The chlorine treated devices showed better efficiencies compared with the untreated devices. The factors such as open-circuit voltage, fill factor and short circuit current were better for these devices. Consistent with the literature the device efficiency was higher in the following configuration: glass Tec15/CdS/CdTe/Cu-Au, in which the CdTe film was deposited by CSS and chlorine treated. The activation energy of the traps was determined utilizing the PICTS technique the devices C1 and C3 showed a trap level at the same energy: 0.45 electron volts, the C5 device showed a level at 0.79 electron volts, this energy level is nearly half of the band gap energy of CdTe, it was the deeper energy level detected and was in the less efficient device. The chlorine treatment found to modify the trap levels it was identified that the trap levels were modified by the chlorine treatment since no traps at the same level were observed for the devices after chlorine treatment.

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	I
Dedicatorias	II
Resumen	III
Abstract	IV
Índice general	V
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII

Capítulo 1 Introducción

1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes históricos	1
1.3. Celdas solares de CdTe	2
1.4. Silicio policristalino	3
1.5. Celdas solares de CuInGaSe ₂ (CIGS)	4
1.6. Semiconductores	4
1.7. Semiconductor intrínseco	5
1.8. Semiconductor extrínseco	6
1.9. Unión p-n.....	7
1.10. El efecto fotovoltaico	10
1.11. Niveles profundos	12
1.12. Técnicas para la detección de niveles profundos	14
1.13. La técnica DLTS	14
1.14. Conductividad térmicamente estimulada (TSC)	17
1.15. Técnica PICTS	18
1.16. Descripción de la técnica	18
1.17. Curva corriente vs voltaje de una celda solar	19
1.18. Referencias bibliográficas del capítulo 1	22

Capítulo 2 Espectroscopia de la corriente transitoria foto inducida

2.1. Introducción.....	24
2.2. Componentes del sistema PICTS	24
2.3. Fundamentos	28
2.4. Método de doble puerta.....	29
2.5. Referencias bibliográficas del capítulo 2	34

Capítulo 3 Desarrollo de dispositivos CdS/CdTe

3.1. Introducción.....	35
3.2. Preparación.....	35
3.2.1. Proceso de limpieza.....	35
3.3. Deposito de CdS.....	36
3.3.1. Horneado de películas de CdS.....	36
3.4. Deposito de CdTe.....	39
3.4.1. Sublimación en espacio cercano.....	39
3.4.2. Deposito de CdTe por evaporación.....	41
3.5. Tratamiento post deposito (CdCl ₂).....	42
3.6. Contactos traseros.....	43
3.6.1. Deposito de Cu.....	44
3.6.2. Deposito de Au.....	44
3.7. Estructuras de las celdas solares.....	44
3.8. Referencias bibliográficas del capítulo 3.....	46

Capítulo 4 Caracterización y resultados

4.1. Introducción.....	48
4.2. Caracterización I-V.....	48
4.3. Fotocorriente a 300 K.....	51
4.4. Corriente Vs temperatura.....	54
4.5. Caracterización PICTS.....	59
4.6. Referencias bibliográficas del capítulo 4.....	67

Capítulo 5 Conclusiones generales

5.1. Conclusion.....	69
5.2. trabajo futuro.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Bandas de energía en materiales	5
Figura 1.2 Átomos de un mismo material	6
Figura 1.3 a) Semiconductor impurificado con átomos del grupo V, b) Semiconductor impurificado con átomos del grupo III	6
Figura 1.4 Unión p-n abrupta	8
Figura 1.5 Diagrama de la energía potencial en el que se muestra la configuración de bandas de energía cerca de la unión p-n en ausencia de un voltaje aplicado	9
Figura 1.6 Diagrama de energía potencial de una celda fotovoltaica	11
Figura 1.7 Esquema del efecto fotovoltaico	11
Figura 1.8 Nivel de energía para trampas de electrones.....	12
Figura 1.9 Representación esquemática de defectos en semiconductores [18].....	13
Figura 1.10 Esquema de pulsos para un diodo Schottky, la muestra es polarizada inversamente a V_0 y pulsada a V_1 para llenar las trampas. Después del pulso de llenado las trampas localizadas en la región sombreada se vacían con una constante de tiempo característica correspondiente a la temperatura particular de la muestra.....	16
Figura 1.11 Curva I-V de una celda solar bajo iluminación.....	20
Figura 2.1 Diagrama del sistema PICTS	25
Figura 2.2 Respuesta transitoria a un pulso de luz. (a) Es el pulso de luz de excitación, y (b) Es la fotocorriente medida a partir del dispositivo. Se analiza la corriente transitoria en la oscuridad después de t_0	26
Figura 2.3 Señal de corriente transitoria en oscuridad a diferentes temperaturas	27
Figura 2.4 Grafica del método de doble puerta	30
Figura 2.5 a) Voltaje positivo aplicado al electrodo de Au, b) Voltaje negativo aplicado al electrodo de Au	32
Figura 3.1 a) Fotorrespuesta CdS sin tratamiento, b) Configuración de la muestra caracterizada	37
Figura 3.2 Fotorrespuesta CdS con tratamiento en forming gas	38
Figura 3.3 Fotorrespuesta CdS con diferentes espesores [2]	38
Figura 3.4 Sistema CSS.....	40

Figura 3.5 Estructura de los dispositivos, baño químico (BQ), tratamiento térmico (T.T.), óxido transparente conductor (Tco), Sublimación en espacio cercano (CSS), evaporación (Ev), sin cloración (S/Cl), con cloración (C/Cl).....	45
Figura 4.1 Curva I-V dispositivo C1 (S/Cl) y C2 (C/Cl)	49
Figura 4.2 Curva I-V dispositivo C3 (S/Cl) y C4 (C/Cl)	50
Figura 4.3 Curva I-V dispositivo C5 (S/Cl) y C6 (C/Cl)	50
Figura 4.4 Fotocorriente C1 (S/Cl), C2 (C/Cl).....	52
Figura 4.5 Fotocorriente C3 (S/Cl), C4 (C/Cl).....	53
Figura 4.6 Fotocorriente C5 (S/Cl), C6 (C/Cl).....	54
Figura 4.7 Energía de activación de tres niveles de trampas presentes en C1	55
Figura 4.8 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C2.....	56
Figura 4.9 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C3.....	57
Figura 4.10 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C4.....	57
Figura 4.11 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C5.....	58
Figura 4.12 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C6.....	58
Figura 4.13 Espectro PICTS del dispositivo C1.....	59
Figura 4.14 Ampliación del espectro PICTS en la zona de interés del dispositivo C1	60
Figura 4.15 Grafica de Arrhenius del dispositivo C1	61
Figura 4.16 Espectro PICTS del dispositivo C3.....	62
Figura 4.17 Grafica de Arrhenius del dispositivo C3.....	63
Figura 4.18 Espectro PICTS del dispositivo C5.....	64
Figura 4.19 Grafica de Arrhenius del dispositivo C3.....	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 4.1 Datos experimentales dispositivo C1	61
Tabla 4.2 Datos experimentales dispositivo C3	64
Tabla 4.3 Datos experimentales dispositivo C5	65
Tabla 4.4 Resumen de las caracterizaciones I-V y PICTS en los dispositivos.....	66
Tabla 4.5 Resumen de la caracterización I vs T a 0.75 volts en oscuridad	66

CAPITULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción

En la actualidad el uso de materiales semiconductores es generalizado, todas las aplicaciones electrónicas involucran pequeños dispositivos fabricados mediante semiconductores, es difícil pensar en la tecnología existente sin considerar los grandes avances que han permitido el estudio y el desarrollo de semiconductores. Su uso y aplicación es muy extenso. Una de las industrias que mas estudio ha realizado en semiconductores es la industria fotovoltaica, el principal material semiconductor utilizado es el silicio además es el mas estudiado, desde que en 1941 se desarrollo la primera celda solar de silicio. Una de las principales tecnologías en la fabricación de celdas solares es el desarrollo de dispositivos de película delgada, entre ellos, tres tecnologías son las principales: silicio amorfo, CdTe y CIGS, el CdTe rápidamente se ha posicionado como una alternativa viable para el desarrollo de celdas solares de aplicación terrestre, a diferencia del silicio que necesita películas con un espesor de algunos milímetros, el CdTe solo necesita algunos micrómetros de espesor para poder absorber mas del 90 % de la luz incidente [8], el funcionamiento de dispositivos semiconductores esta fuertemente influenciado por los niveles profundos en la brecha de energía del material semiconductor, para producir celdas solares de CdTe/CdS de alta eficiencia, es necesario conocimiento del origen y la naturaleza de los estados profundos, en este primer capitulo se presentara teoría sobre semiconductores y la celda solar de CdTe, así como el estado del arte de algunas tecnologías y teoría acerca de los niveles profundos además de algunas de las técnicas utilizadas para su caracterización.

1.2 Antecedentes históricos

El efecto fotovoltaico fue identificado por primera vez en 1839 por Becquerel, quien observo que el voltaje que aparecía entre dos electrodos inmersos en un electrolito dependía de la intensidad de la luz que incidiese sobre ellos. Adams y Day, observaron el mismo efecto pero sobre un elemento solido (el selenio) en 1879, la primera celda solar fue desarrollada en 1954, fue hecha de silicio por Chapin, en 1958: se aplicaron en pequeños transmisores de radio en el segundo satélite espacial, Vanguard I, en 1964: El navío espacial Nimbus se lanza con 470 W de paneles fotovoltaicos, actualmente las celdas solares han tenido un gran desarrollo no solo en

escala laboratorio sino en módulos fotovoltaicos. Mediante los cuales desde hace algunos años se ha comenzado con el desarrollo de plantas de generación fotovoltaica. A continuación se presenta el estado del arte de algunas celdas solares de tecnología de película delgada.

1.3 Celdas solares de CdTe

En celdas solares de CdS/CdTe, se han alcanzado eficiencias de hasta 17.3% para la celda solar y de 14.4 % para módulos [6], cerca de la mitad del 31% que es el límite teórico predicho [7,8]. First Solar es la compañía que posee los records de eficiencia para las celdas basadas en CdTe, esta compañía desde hace algunos años ha comenzado con la producción industrial de paneles así como con la construcción de grandes plantas de generación fotovoltaica. El dispositivo fotovoltaico con estructura $\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{CdS}/\text{CdTe}$ desarrollado en NREL (National Renewable Energy Laboratory), Golden, Colorado, E. U. A. es el que ha obtenido la más alta eficiencia reportada en un artículo [9] para celdas solares de CdTe. La estructura está depositada sobre sustratos de vidrio. Para el depósito de las películas conductoras de óxidos transparente Cd_2SnO_4 (CTO) (resistividad $\rho \sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$) y las de alta resistividad (capa 'buffer') Zn_2SnO_4 (ZTO), utilizan el sistema RF magnetron sputtering, el cual consiste en una deposición catódica, pulverizando el material para ser depositado sobre un sustrato. CdS por medio de depósito químico, y se deposita mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) la capa de CdTe. El proceso involucra tratamientos de activación: un horneado de CTO en atmósfera de CdS/Ar a 580-660 °C, y un tratamiento al CdTe en vapor de CdCl_2 a 400–430 °C. Se completa la celda con contactos traseros de grafito impurificados con CuTe:HgTe, seguidos por una capa de Ag; las características obtenidas fueron V_{oc} : 845 mV y J_{sc} : $\sim 26 \text{ mA/cm}^2$, con un factor de forma (FF) de 75.5% y η del 16.5%, en un área de 1.032 cm^2 [9].

El CdTe presenta varias características las cuales lo proyectan como un compuesto adecuado para ser utilizado como capa absorbadora en celdas solares, su brecha de energía E_g de 1.45-1.5 eV [8,10,11], ideal para absorber la mayor parte del espectro de la luz visible; un coeficiente de absorción óptica, $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [10,11], con lo que se obtendría una absorción del 99% de los fotones incidentes con energías $> 1.5 \text{ eV}$, en una película de tan solo unas cuantas micras de

espesor (cerca de 2 μm) [8], por lo que no se requiere de una gran cantidad de material para desarrollar los dispositivos. Además de que es posible depositarlo por una gran variedad de técnicas, como por ejemplo: Evaporación térmica, Sputtering, Electrodeposito, y una de las más utilizadas, la técnica de sublimación en espacio cercano (Close-Spaced Sublimation, CSS), mediante una ligera desproporción estequiometrica del compuesto se obtiene la conductividad deseada. Por lo que para obtener películas con conductividad tipo p no se requiere de la adición de átomos dopantes durante su preparación [11]. La capa de CdS tiene una conductividad ligeramente tipo-n, por defectos originados debido a la forma de preparación y una E_g de 2.4 – 2.6 eV [8,10], lo que significa que absorbe en la región espectral correspondiente al color azul (~ 450-500 nm). Las películas de CdS son depositadas en una capa muy delgada (alrededor de 50-80 nm de espesor) para minimizar esta absorción y dejar pasar los fotones al CdTe, esta capa se conoce comúnmente como “capa ventana”. Para módulos comerciales, la capa de CdS es típicamente depositada por el método de CSS [10] ó por baño químico [9,12].

1.4 Silicio policristalino

El silicio es el principal material utilizado en el desarrollo de celdas solares en su forma de silicio cristalino, la tecnología de películas delgadas de silicio policristalino ha tenido un gran crecimiento. Para el 2007 la mejor eficiencia obtenida fue de 10.4%, con la tecnología CSG (Crystalline Silicon on Glass) [13]. La fabricación de la celda se basa en la texturización del sustrato de vidrio, con una capa antirrefleitora de nitruro de silicio, seguida del depósito en la misma cámara de PECVD de tres capas de silicio amorfo de tres diferentes dopados, que forman la estructura del diodo n+/p/p+, a través de la técnica de PECVD. Las capas de silicio amorfo, pasan por un proceso de SPC (solid-phase crystallization) a una temperatura de 600°C, seguido de un calentamiento rápido a temperaturas arriba de 900°C y una hidrogenación por plasma para reducir la densidad de defectos [10]. Uno de los grandes desafíos para obtener películas de silicio policristalino de alta calidad es el tipo de sustrato, ya que es limitado por las altas temperaturas de los procesos de preparación de las películas (alrededor de 600°C) [10]. La eficiencia de conversión de un modulo de silicio policristalino es del 8 % [10].

1.5 Celdas solares de CuInGaSe₂ (CIGS)

Las celdas solares de CIGS tienen una eficiencia de conversión de aproximadamente 20%; 19.9% por NREL [14,15]; 20.1% y 20.3% [16] de ZSW - Zentrum für Sonnenenergie – und – Wasserstoff - Forschung, Alemania, en celdas de escala laboratorio de 0.5 cm². Los módulos presentan eficiencias del 11 – 15.7 % [10,17].

Los dispositivos son depositados bajo la siguiente configuración: el sustrato consiste en una capa de molibdeno (500-1000 nm) sobre vidrio, el compuesto CIGS tipo p como capa absorbidora (1 - 2.5 μm); la capa ventana de CdS tipo n (50 - 80 nm); una capa buffer de ZnO (50 nm) la cual sirve para prevenir el corto circuito en la celda; ZnO:Al (1 μm) como contacto frontal de TCO y una rejilla de contactos de Ni/Al para la colección de cargas. Cuando se incorpora sodio la eficiencia aumenta del 1 al 2% en las celdas depositadas sobre sustratos flexibles, se agregan NaF, Na₂S, o Na₂Se al proceso de crecimiento de la celda [10]. La técnica de depósito del compuesto CIGS es mediante coevaporación de los elementos o por selenización de las películas precursoras metálicas. Cualquiera de estos dos métodos requiere temperaturas de proceso de hasta 600 °C [10,15]. La capa ventana de CdS se prepara a través del método de depósito químico; la capa de ZnO por “sputtering-coating” y Ni/Al por el método de evaporación por haz de electrones. También se ha reportado que al hornear la estructura CdS/CIGS a 200 °C por 2 minutos, se mejora la eficiencia un 0.5 %, debido a la reducción de la recombinación de cargas en la interface de CdS/CIGS [15]. Las celdas de alta eficiencia tienen un V_{oc} de 740 mV, J_{sc} de 35.4 mA/cm² y FF de 77.5% [16].

1.6 Semiconductores

El semiconductor es un material que presenta un comportamiento de aislante a temperatura de 0 K y en la mayor parte de los semiconductores la conductividad aumenta con la temperatura (semiconductores no degenerados), esto quiere decir que a baja temperatura (0 K) no conduce la corriente y a temperatura ambiente permite el paso de esta, existen diferentes materiales semiconductores pero el más utilizado para celdas solares debido a sus características y abundancia en la naturaleza es el silicio, también podemos encontrar diferentes compuestos,

algunos de ellos son: CdS, CdTe, CIGS, CZTS y GaAs. Los cuales también son utilizados en la formación de celdas solares.

El comportamiento de los semiconductores se puede explicar debido a su estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura de 0 Kelvin, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región angosta de energías prohibidas, a 0 Kelvin el semiconductor es un aislante perfecto ya que no cuenta con bandas parcialmente llenas, sin embargo, a temperaturas más altas, algunos electrones de la banda de valencia puede adquirir la suficiente energía térmica para excitarse y pasar a través de la banda prohibida convirtiéndose en electrones de conducción en la banda de conducción que hasta entonces estaba vacía, los huecos que quedan en la banda de valencia se comportan como partículas positivas y pueden contribuir también a la conductividad, el numero de electrones de conducción y de huecos debe elevarse al incrementarse la temperatura y por lo tanto, la conductividad eléctrica también aumenta al subir la temperatura [2].

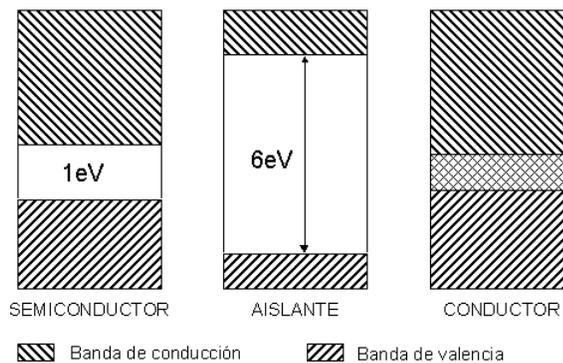


Figura 1.1 Bandas de energía en materiales.

1.7 Semiconductor intrínseco

Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente, mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente un solo hueco, a esto se le conoce como la generación de un par electrón-hueco.

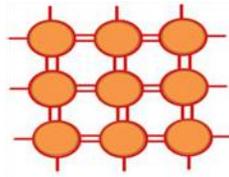


Figura 1.2 Átomos de un mismo material.

1.8 Semiconductor extrínseco (tipo n, tipo p)

Como ejemplo tenemos el silicio tipo p, y tipo n, que se logra mediante la impurificación del material introduciendo cantidades muy pequeñas de sustancias, por ejemplo del grupo V (arsénico, antimonio) en cristales de silicio, estas impurezas ocupan sitios de la red que estarían ocupados por átomos del semiconductor, los átomos del grupo V tienen cinco electrones de valencia. Cuatro de ellos se usan para formar enlaces covalentes con átomos circunvecinos del semiconductor y el quinto se enlaza al átomo de impureza mediante fuerzas electrostáticas que son muy débiles y se puede ionizar fácilmente con la vibración térmica de la red (temperatura), el átomo de impureza se convierte en un ion positivo, que es inmóvil, y el material queda con un exceso de electrones debido a esto es negativo (semiconductor tipo n).

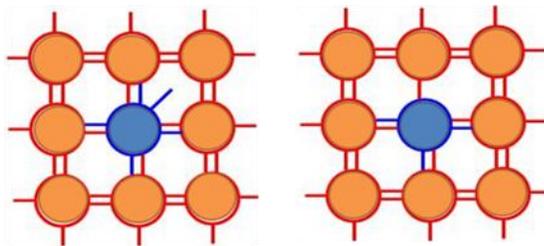


Figura 1.3 a) Semiconductor impurificado con átomos del grupo V. b) Semiconductor impurificado con átomos del grupo III.

Si en lugar de átomos del grupo V se introducen a la red impurezas del III (Al, Ga, In, etc.), cuyos átomos tienen solo tres electrones de valencia, que son usados para formar enlaces covalentes con tres átomos cercanos; pero el cuarto enlace siempre carece de un electrón. Existe

un hueco adicional que se crea en la estructura del enlace covalente en el átomo de la impureza. Este hueco puede emigrar fácilmente alejándose del sitio de la impureza debido a que un electrón del enlace covalente cercano puede emigrar al sitio de la impureza y llenar el cuarto enlace de par de electrones la energía necesaria para la migración del hueco lejos del sitio de la impureza es del orden de la energía que se requiere para eliminar el electrón adicional de un átomo donador. En consecuencia todos los huecos serán migratorios excepto a temperaturas muy bajas, en este cristal tendrá una mayor concentración de huecos que electrones (semiconductor tipo p).

1.9 Unión p-n

Suponiendo una unión abrupta p-n, al colocar juntas una muestra uniforme tipo p con otra tipo n para formar un cristal. En el instante de formación existe una concentración uniforme n_{n0} de electrones libre móviles y p_{n0} de huecos libre móviles en el lado n, extendiéndose hasta la unión, y en el lado p, una concentración uniforme p_{p0} de huecos móviles y n_{p0} de electrones libres que se extienden también hasta la unión. Estas concentraciones están relacionadas con las densidades netas de donadores y aceptores N_d y N_a por medio de 1.1 y 1.2 en tanto que en ambos lados las densidades de electrones y huecos satisfacen la relación 1.3

$$n_0 = \frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}. \quad 1.1$$

$$p_0 = -\frac{1}{2}(N_d - N_a) + \sqrt{\frac{1}{4}(N_d - N_a)^2 + n_i^2}. \quad 1.2$$

$$n_{n0} p_{n0} = p_{p0} n_{p0} = n_i^2 \quad 1.3$$

Ya que la concentración n_{n0} de electrones del lado n es mucho mayor que la concentración de electrones n_{p0} del lado p, en el momento en el que se unen existe un gradiente enorme en la concentración de electrones en la unión entre ambas regiones. La misma situación sucede para la concentración de huecos. Los grandes gradientes iniciales de concentración establecen corrientes de difusión que hacen que los electrones de la región n y los huecos de la región p fluyan descendiendo por los gradientes de concentración respectivos hasta la región de conductividad de tipo opuesto y dejando a la región cercana a la unión, vacía de portadores mayoritarios, estas

corrientes de difusión continúan hasta llegar a un equilibrio, debido a que en las regiones cercanas a la unión hay deficiencia de portadores mayoritarios, las cargas de los iones fijos donadores y aceptores cercanos a la unión ya no están balanceadas por las cargas de los portadores libres móviles que estaban allí inicialmente, de modo que se establece un campo eléctrico producido por el dipolo existente en esta región de la unión, la dirección de este campo eléctrico es tal que se opone al flujo de los electrones que salen de la región n y al flujo de los huecos que salen de la región tipo p, y la magnitud del campo se desarrolla hasta el punto que su efecto contrarresta exactamente la tendencia de los portadores mayoritarios a difundirse, se establece una condición de equilibrio dinámico en la que la región cercana a la unión queda vacía de portadores mayoritarios y en la que forman fuertes capas de carga espacial que contienen campos eléctricos altos cerca de la unión. Como se aprecia en la figura 1.4 aquí, es evidente que la configuración de carga espacial es una capa dipolar eléctrica con iones donadores no compensados en el lado n y iones aceptores no compensados en el lado p, proporcionando los componentes de carga positiva y negativa respectivamente.

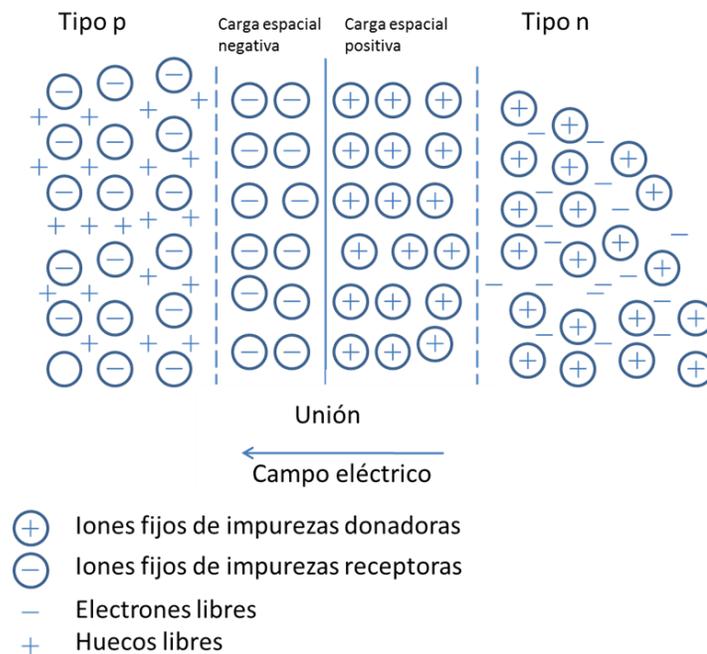


Figura 1.4 Unión p-n abrupta.

Este es un diagrama que ilustra la formación de las capas de carga espacial y el campo eléctrico interno mediante la difusión de portadores mayoritarios cerca de una unión hacia la región con un tipo de conductividad opuesta.

Uno de los resultados más conocidos de la electrostática es que se produce una diferencia de potencial entre los dos límites extremos de una capa dipolar eléctrica, que se relaciona con la intensidad (momento dipolar por unidad de área) de la capa mediante

$$\phi_2 - \phi_1 = 4\pi\Delta, \tag{1.4}$$

en donde ϕ_1 y ϕ_2 son los potenciales de borde y Δ es la intensidad de la capa dipolar.

En el estado del sistema en equilibrio térmico, la energía de Fermi ϵ_f debe ser la misma en todo el sistema. Estas consideraciones permiten describir las bandas de energía abrupta tal como se ilustra en la figura 1.5, evidentemente existe un “potencial de contacto interno” $e(\phi_2 - \phi_1) = e\phi_0$ desarrollado entre las dos regiones, en la figura también se pueden ver las tendencias de oposición de los gradientes de concentración y los campos eléctricos; los electrones de la banda de conducción del lado n se difundirían descendiendo por el gradiente de concentración del lado p, si no fuera por la “pendiente” del potencial eléctrico que deben vencer para lograrlo.

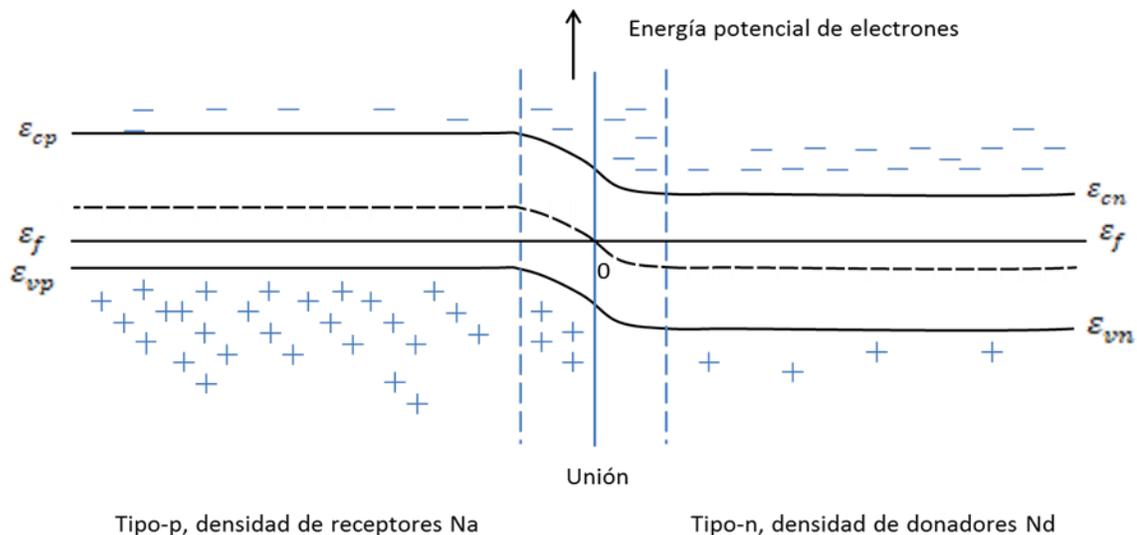


Figura 1.5 Diagrama de la energía potencial en el que se muestra la configuración de bandas de energía cerca de la unión p-n en ausencia de un voltaje aplicado.

1.10 El efecto fotovoltaico

Al incidir luz en una unión p-n, se crean pares electrón hueco en exceso, en ambas regiones. El exceso de electrones en la región-p puede difundirse a la unión y descender por la barrera de potencial hasta el lado n, en tanto que el exceso de huecos creado por excitación óptica en la región n, puede difundirse hasta la unión y flotar, para pasar la barrera y entrar a la región p. el efecto de esto es colocar un carga positiva neta en el lado p y una carga negativa neta en el lado n. La presencia de estas densidades de cargas es tal que reducen la diferencia del potencial de barrera ϕ_0 a un valor dado $\phi_0 - V_0$ como se muestra en la figura 1.6, el potencial interno es ahora diferente de los potenciales de contacto equilibrantes y un voltaje igual a esta diferencia (con una magnitud V_0), aparecerá con una diferencia de potencial medible en las terminales del circuito del dispositivo. Este es el fenómeno del efecto fotovoltaico p-n y el voltaje de salida se denomina foto voltaje.

Si se cierran el circuito externo que conecta las regiones p y n, fluirá una corriente eléctrica, en tanto exista una corriente de difusión de electrones en exceso creados ópticamente, desde la región n, y una corriente de huecos en exceso creados ópticamente, desde la región p, para mantener la altura de la barrera interna a un valor diferente a ϕ_0 . Entonces la corriente fluirá mientras estén iluminadas las regiones del semiconductor [2].

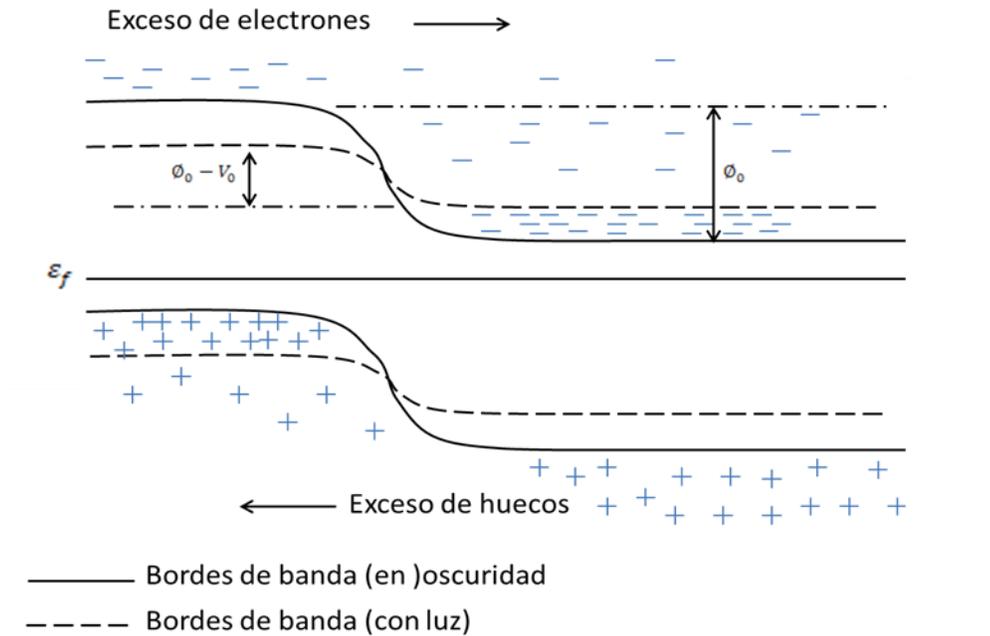


Figura 1.6 Diagrama de energía potencial de una celda fotovoltaica.

Comprender los principios básicos de los semiconductores, y la unión p-n es imprescindible para entender el funcionamiento de una celda solar, hay que aclarar que para que una celda sea considerada una celda solar esta debe generar corriente mediante la incidencia de luz solar. Esto es, los fotones con longitud de onda correspondiente al espectro solar deben tener la suficiente energía para excitar un electrón y proporcionarle la energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción convirtiéndolo en un electrón de conducción.

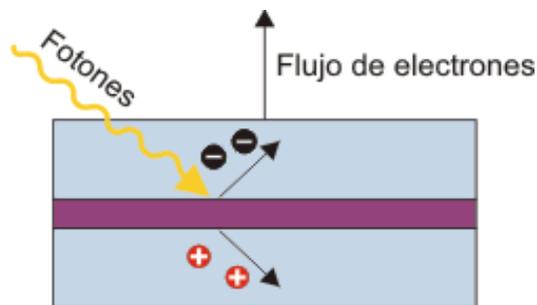


Figura 1.7 esquema del efecto fotovoltaico.

1.11 Niveles profundos

Un nivel profundo es un estado localizado en la región de la banda prohibida de un material semiconductor, el cual se encuentra alejado del borde de la banda de conducción o de valencia y debido a esto no se encuentra ionizado a temperatura ambiente. Estos niveles profundos pueden ser introducidos mediante la sustitución de un átomo de la red por un átomo de un elemento distinto, o pueden ser debido al proceso mismo de crecimiento del semiconductor.

Niveles poco profundos, el termino estados poco profundos es tomado como sinónimo de una impureza hidrogenica substitucional simple, en la cual el electrón esta débilmente enlazado por un potencial de Coulomb en un estado extendido con la masa efectiva del apropiado borde de banda [4].

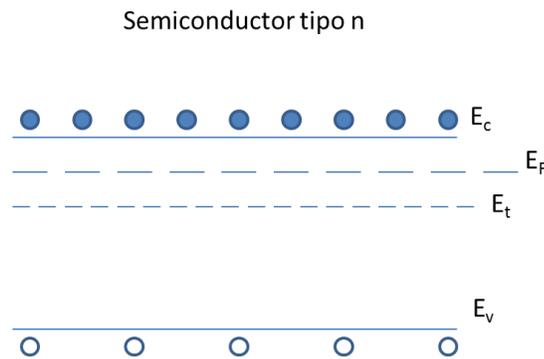


Figura 1.8 Nivel de energía para trampas de electrones.

Las impurezas profundas pueden actuar como trampas o como centros de recombinación dependiendo de la impureza, la temperatura, y de otras condiciones de impurificación. Suponiendo un portador minoritario que fue atrapado por un centro de impureza, si el portador vive un tiempo medio de vida en el estado capturado y es elevado térmicamente a la banda de la cual surgió este centro de impureza puede ser considerado como una trampa. Pero si antes de que pueda ocurrir la emisión térmica es atrapado por un portador mayoritario, entonces sucederá una recombinación y la impureza estará actuando como un centro de recombinación. El que el centro actúe como una trampa o como un centro de recombinación dependerá de la concentración de portadores mayoritarios, de la sección transversal de captura relativa de portadores mayoritarios

y minoritarios [18]. En algunos casos estados profundos son introducidos intencionalmente, como por ejemplo Au en silicio para controlar el tiempo de vida en tiristores, pero en muchos casos los estados profundos están presentes como resultado de una incorporación no intencional de impurezas no deseadas y defectos durante el crecimiento del cristal o su procesamiento. Los niveles poco profundos son introducidos como átomos para dopar el material y las impurezas de niveles profundos incrementan la resistividad del sustrato. Varios tipos de defectos son mostrados en la figura 1.9 además se presenta la semejanza de estos defectos en la naturaleza (mazorca de maíz y un cactus). Los círculos vacíos representan los átomos huésped (por ejemplo silicio) los defectos son: (1) intersticios extranjeros (por ejemplo oxígeno en silicio) (2) átomos extranjeros sustitucionales (átomos dopantes) (3) vacancias (4) auto intersticio (5) error de acomodamiento (6) dislocaciones y (7) precipitados. Estos defectos pueden generar niveles profundos dentro de la brecha prohibida de energía en los semiconductores, se comportan como trampas o centros de recombinación

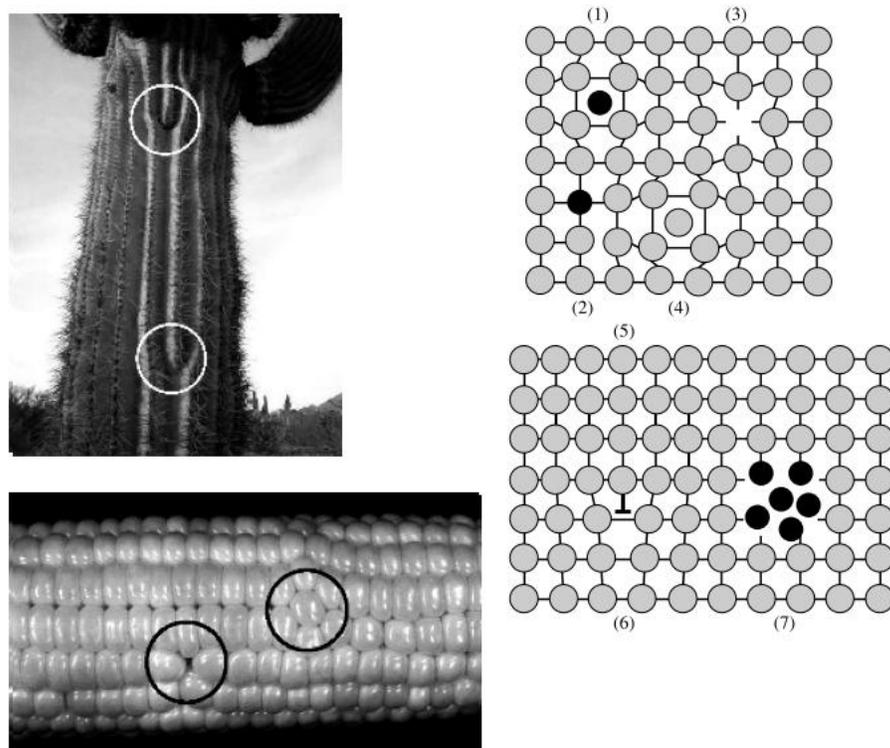


Figura 1.9 Representación esquemática de defectos en semiconductores [18]

1.12 Técnicas para la detección de niveles profundos

Para la determinación de trampas en la brecha de energía existen varias técnicas, una de ellas y que ha sido ampliamente utilizada en la determinación de niveles profundos en la brecha de energía de materiales semiconductores es la de espectroscopia transitoria de niveles profundos (deep level transient spectroscopy, DLTS por sus siglas en ingles), mediante esta técnica es posible determinar parámetros de las trampas como sección transversal de captura aparente, concentración de trampas y energía de activación de las trampas, pero para materiales altamente resistivos la técnica DLTS no es útil debido a la pequeña capacitancia en la unión y a la dificultad de inyectar portadores libres con un pulso de voltaje [3]. El método de corriente térmicamente estimulada (thermally stimulated current, TSC) es otra de las técnicas utilizadas para la determinación de parámetros de los niveles profundos en materiales semiconductores, pero tiene la desventaja de una pobre sensibilidad y un pobre desempeño a altas temperaturas debido al incremento de la corriente en oscuridad. La técnica de espectroscopia de corriente transitoria fotoinducida PICTS, ha sido utilizada ampliamente para la determinación de parámetros de trampas en materiales semiconductores altamente resistivos como el GaAs y el CdTe, en la literatura existen diversas publicaciones en las cuales se profundiza acerca de la teoría de la técnica y del sistema utilizado, este tipo de información puede ser encontrada en [3-5].

1.13 La técnica DLTS

Un nivel en la brecha prohibida de un semiconductor puede ser caracterizado mediante la explotación de su comportamiento de emisión como una función de la temperatura. La energía de activación de un nivel profundo es la energía entre el nivel de energía al cual se ubica la trampa y su respectiva banda (más cercana), los niveles profundos son también llamados trampas. La proximidad a cualquiera de las bandas (conducción o valencia) es lo que determina si una trampa es de electrones o de huecos (el tipo de trampa).

Un nivel por encima de la mitad de la banda prohibida tiende a ser una trampa de electrones por que la probabilidad de transición de captura de un electrón desde la banda de conducción es mayor que la de un hueco desde la banda de valencia, y de igual forma un nivel por debajo de la

mitad de la banda prohibida tiende a ser una trampa de huecos. Cuando el semiconductor es tipo n las trampas de electrones son llamadas trampas de portadores mayoritarios y las trampas de huecos son llamadas trampas de portadores minoritarios, para el caso en el cual el semiconductor esta dopado como tipo p, las trampas de huecos son llamadas trampas de portadores mayoritarios, y las trampas de electrones son las trampas de portadores minoritarios.

Portadores libres (por ejemplo electrones) teniendo una velocidad térmica v_n , y una sección de captura transversal σ_n , tienen un coeficiente de captura $c_n = \sigma_n v_n$. La probabilidad por unidad de tiempo de que un electrón sea capturado por una trampa es el producto del coeficiente de captura y la densidad de portadores, o $c_n n$. Para huecos la probabilidad es $c_p p$. Por lo tanto la misma trampa será llenada mas rápido si hay una alta concentración de portadores libres en el material.

Una vez capturados, los electrones se mantendrán en las trampas hasta que suficiente energía térmica sea adquirida para que sean emitidos a la banda de conducción. La razón (e_n) a la cual electrones que ocupan un nivel profundo de energía E_T son emitidos a la banda de conducción es una función exponencial de la temperatura y esta dada por:

$$e_n = \gamma_n \sigma_n T^2 \exp\left(-\Delta E / kT\right) \quad 1.5$$

donde $\Delta E = E_c - E_T$ para trampas de electrones y $\Delta E = E_T - E_v$ para trampas de huecos y el coeficiente γ esta dado por $\gamma_n(Si) = 5.21 \times 10^{20}$ y $\gamma_p(Si) = 1.60 \times 10^{21} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-2}$. Por lo tanto a una temperatura particular, trampas llenadas (para el caso de trampas de electrones) se vaciaran con una constante de tiempo característica $\tau_n = 1/e_n$. Esta constante de tiempo puede ser experimentalmente medida por el tiempo de respuesta de una barrera Schottky o una unión p-n después de un pulso el cual llena los niveles profundos con portadores. El parámetro medible puede ser cualquiera, capacitancia o corriente. En la técnica DLTS estándar la capacitancia transitoria es monitoreada, la figura 1.10 muestra el esquema de pulsos para un diodo de barrera Schottky.

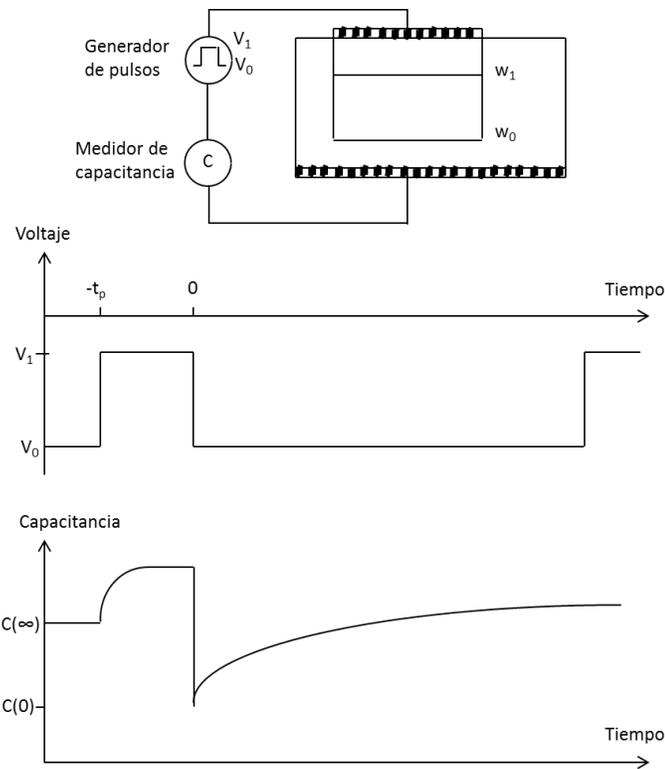


Figura 1.10 Esquema de pulsos para un diodo Schottky, la muestra es polarizada inversamente a V_0 y pulsada a V_1 para llenar las trampas. Después del pulso de llenado las trampas localizadas en la región sombreada se vacían con una constante de tiempo característica correspondiente a la temperatura particular de la muestra.

El diodo está inicialmente polarizado inversamente a un voltaje V_0 . Las trampas en la región de agotamiento están vacías debido al campo eléctrico alto. En $t = 0$ el diodo es pulsado a algún voltaje inverso pequeño de polarización V_1 (usualmente a $V_1=0$), durante este tiempo las trampas antes vacías se llenan rápidamente con electrones del material dopante tipo-n a $t = t_1$ el voltaje es retornado a V_0 . Ahora las trampas comienzan a emitir sus electrones capturados acorde a la ecuación 1.5 con una constante de tiempo característica τ_n a la temperatura particular. Los electrones emitidos desde las trampas a la banda de conducción cambian la carga en la región bajo la barrera Schottky por lo tanto altera la profundidad de la región de agotamiento. Esto puede ser medido como una capacitancia transitoria.

Si la densidad de trampas es mucho menor que la concentración de portadores, entonces la amplitud del decaimiento exponencial ΔC_0 puede ser relacionada con la concentración de trampas N_T por la expresión

$$N_T \cong 2(N_D - N_A) \Delta C_0 / C, \quad 1.6$$

donde $(N_D - N_A)$ es la concentración de portadores en el bulto del material y C es la capacitancia del diodo en estado estable. El signo o polaridad es indicativo del tipo de trampas presentes. Una amplitud transitoria negativa indica que es una trampa de portadores mayoritarios. La capacitancia transitoria debido a trampas de portadores minoritarios tiene una amplitud positiva [1].

1.14 Conductividad térmicamente estimulada (TSC)

En este experimento las trampas son llenadas con la muestra a baja temperatura, entonces por calentamiento los portadores atrapados son liberados a la banda apropiada y hay un incremento en la densidad de portadores libres y por lo tanto en la conductividad. La cantidad de cargas atrapadas es finita, determinándose por el número de trampas y como la temperatura es incrementada además todos los portadores atrapados son eventualmente liberados. Debido a que el exceso de portadores en las bandas se recombinan la conductividad eventualmente cae, así en una grafica del cambio de la conductividad como función de la temperatura hay un pico. La temperatura a la cual este pico ocurre esta relacionada con el nivel de energía de la trampa y el área bajo el pico esta relacionada con la concentración de trampas. El cambio en la conductividad térmicamente estimulada es medido como un cambio en el flujo de corriente entre dos contactos sobre la superficie de la muestra con un voltaje fijo aplicado a través de la muestra, iluminación con energía mayor que la brecha prohibida de energía ($h\nu > E_g$) es usualmente usada para llenar las trampas a baja temperatura, a pesar de que es la corriente externa de la muestra la que es monitoreada en este experimento es importante recordar que este efecto es causado por un cambio en la conductividad dentro de la muestra [4].

1.15 Técnica PICTS

La técnica de espectroscopia de corriente transitoria foto inducida (PICTS, Photo Induced Current Transient Spectroscopy) es muy utilizada para la investigación y el análisis de los niveles profundos y poco profundos de energía en las brechas de energía de semiconductores altamente resistivos [20-24]. En este método, la inyección de portadores es realizada por medios ópticos y la emisión térmica de los portadores desde los niveles profundos se descubre a través del transitorio de la corriente inducida en la oscuridad. Las trampas son repetidamente llenadas por pulsos de luz. Las cargas atrapadas son liberadas en el intervalo oscuro. La corriente transitoria en la etapa de oscuridad contiene información sobre la proporción de emisión de las trampas presentes, desde las cuales la energía térmica de activación $E(eV)$ y la sección transversal de captura $\sigma (cm^2)$ de las trampas pueden determinarse en materiales semiconductores.

1.16 Descripción de la técnica

La técnica PICTS en general, consiste en hacer incidir un haz de luz de características conocidas sobre una muestra (celda solar o dispositivo Schottky); esta luz incide sobre la muestra en forma de pulsos a una frecuencia constante previamente determinada y controlada mediante un dispositivo electrónico (generador de funciones que alimenta a un led de alta luminosidad). Al incidir la luz en la celda genera una fotocorriente eléctrica, esta corriente es muy pequeña así que es amplificada y transformada en voltaje para poder visualizarla y medirla en un osciloscopio, la corriente en la etapa de oscuridad es de principal interés en este estudio. La información es capturada desde baja temperatura hasta una alta temperatura en intervalos de 5 K la corriente es capturada y almacenada. El rango de temperatura utilizado en este estudio fue de 100 a 415 K.

La caracterización se realiza en un sistema PICTS el cual fue previamente desarrollado para la caracterización de películas y dispositivos semiconductores, los componentes principales utilizados en el desarrollo de la técnica se presentan en la figura 2.1 del capítulo 2, estos equipos son controlados mediante un software que permite la adquisición de información, almacenamiento y retroalimentación de forma automática en tiempo real. En el capítulo 2

también se presenta la teoría en la cual se basa la técnica PICTS y el método de doble puerta utilizado en este trabajo.

1.17 Curva corriente vs voltaje de una celda solar

La ecuación que representa la curva I-V de una celda solar bajo iluminación, considerando a la celda como una carga es [25]:

$$I = I_o \exp \left[\frac{q}{AK_B T} (V - IR_s) \right] + \frac{V - IR_s}{R_p} - I_L. \quad 1.7$$

Donde I_o es la corriente de saturación inversa del diodo, A es el factor de idealidad del diodo, siendo igual a 1 para un diodo ideal, q es la carga del electrón y K_B es la constante de Boltzmann.

Para la caracterización de celdas solares, la curva I vs V se debe medir a 25°C bajo condiciones estándar de iluminación 1000W/m^2 y espectro AM1.5. De la forma de la curva I-V, es posible obtener parámetros de la celda solar: cuando la corriente es igual a cero el voltaje es igual al voltaje en circuito abierto ($I = 0$, $V = V_{oc}$); y cuando el voltaje es igual a cero la corriente es igual a la corriente en corto circuito ($V = 0$, $I = I_{sc}$); además pueden ser calculados el factor de forma (FF) y la eficiencia (η) [26].

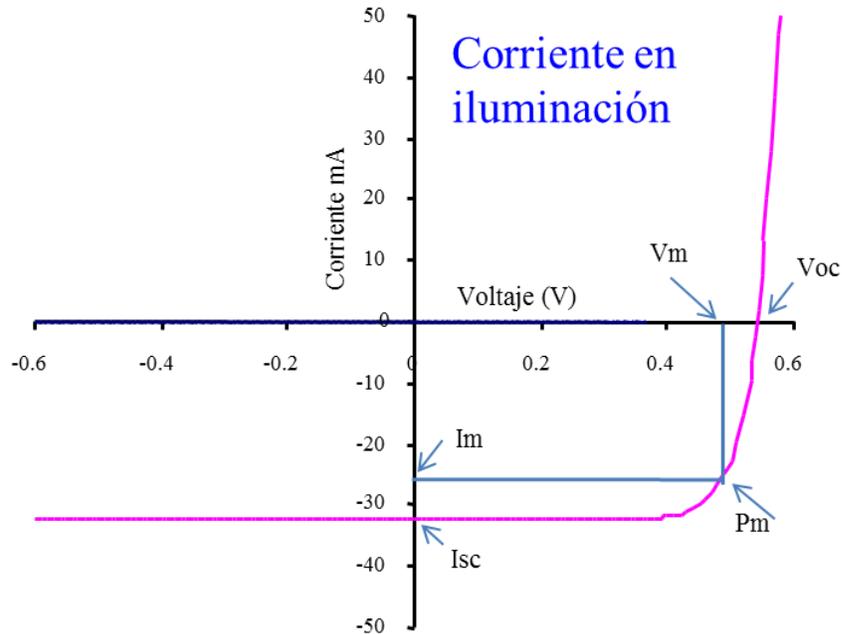


Figura 1.11 curva I-V de una celda solar bajo iluminación.

El factor de forma se calcula con la siguiente ecuación:

$$FF = \frac{P_m}{I_{sc}V_{oc}} = \frac{I_m V_m}{I_{sc}V_{oc}}, \quad 1.8$$

donde P_m es el punto de máxima potencia generada en la celda, el cual también es igual al producto de I_m con V_m .

La eficiencia de conversión (η) de la celda, puede ser calculada mediante:

$$\eta = \frac{P_m}{P_i \cdot \text{Área}} \times 100, \quad 1.9$$

donde P_i es la irradiancia incidente en W/m^2 y Área es el área de la celda solar.

En [25] se reporta un análisis de la curva densidad de corriente – voltaje (J - V) para calcular los parámetros de una celda solar. El comportamiento J - V de una celda solar de película delgada puede ser descrito con una ecuación del diodo con una exponencial [25]

$$J = J_D \exp \left[\frac{q}{AK_B T} (V - r_s J) \right] + \frac{V - J r_s}{r_p} - J_L, \quad 1.10$$

donde: J_L es la densidad de corriente fotogenerada por la iluminación de la celda, r_s y r_p son la resistencia en serie y paralelo respectivamente en ($\Omega \text{ cm}^2$), J_D es la densidad de corriente del diodo, cuando se realiza la medición de la curva J - V se considera la celda solar como una carga.

1.18 Referencias bibliográficas del capítulo 1

- [1] Characterization of Semiconductor Materials Principles and Methods Volume 1, Gary E. McGuire.
- [2] Física del estado sólido y de semiconductores. J. P. McKelvey, editorial Limusa 1976.
- [3] Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe. Xavier Mathew, Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 225–242.
- [4] The electrical characterization of semiconductors: majority carriers and electron states, P. Blood and J. W. Orton. Academic Press Limited 1992.
- [5] Photo-Induced Current Transient Spectroscopy (PICTS) of Deep Levels in Electrodeposited CdTe Films, A. E. Rakhshani, phys. stat. sol. (a) 169, 85 (1998).
- [6] <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?releaseid=593994>.
- [7] W. Shockley y H. J. Queisser, “Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n junction Solar Cells,” J. Applied Physics 32 (1961) 510-519.
- [8] C. A. Wolden, J. Kurtin, Jason B. Baxter, Ingrid Repins, Sean E. Shaheen, John T. Torvik, Angus A. Rockett, Vasilis M. Fthenakis y Eray S. Aydil, “Photovoltaic manufacturing: Present status, future prospects and research needs”, J. Vac. Sci. Technol. A 29 (3) (2011) artículo 030801.
- [9] X. Wu, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. DeHart, J. C. Keane, A. Duda, T. J. Coutts, S. Asher, D. H. Levi, H. R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K. Emery, y P. Sheldon, “High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells,” Conference paper at the NCPV Program Review Meeting (Oct 2001) Lakewood, Colorado.
- [10] V. Avrutin, N. Izyumskaya, y H. Morkoc, “Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications,” Superlattices and Microstructures 49 (2011) 337-364.
- [11] A. G. Aberle, “Thin-film solar cells,” Thin Solid Films 517 (2009) 4706-4710.
- [12] X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, y P. Sheldon, “16.5%-Efficient CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cell,” Conference Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22-26 October 2001, 995.
- [13] M. J. Keevers, T. L. Young, U. Schubert, y M. A. Green, Proc. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conf., Milan, 2007, WIP, Munich, 2007, p. 1783.
- [14] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. Dehart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, y R. Noufi, “19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor,” Prog. Photovolt: Res. Appl., 16 (2008) 235-239.

- [15] M. Bär, I. Repins, M. A. Contreras, L. Weinhardt, R. Noufi, y C. Heske, “Chemical and electronic surface structure of 20%-efficient Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cell absorbers,” Appl. Phys. Lett., 95 (2009) artículo 052106.
- [16] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, y M. Powalla, “New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%,” 25th EU PVSEC WCPEC-5, Valencia, Spain, 2010, publicado en Prog. Photovolt: Res. Appl. (2011) DOI: 10.1002/pip.1078.
- [17] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa y W. Warta, “Solar cell efficiency tables(version 37),” Progress in photovoltaics: Research and Applications 19, (2011) 84-92
- V. Fthenakis, “Sustainability of photovoltaics: The case for thin-film solar cells,” Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009) 2746-2750.
- [18] Niveles profundos en semiconductores S.E. Acosta Ortiz, Instituto de Física, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, S.L.P. Revista Mexicana de Física 34 No. 1 (1988) 54-68.
- [19] Semiconductor Material Device Characterization. Dieter K. Schroder. JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION 2006. Pag 251,252.
- [20] G.M. Martin, D. Bois, Proc. Electrochem. Soc. 78 (1978) 32.
- [21] J.S. Maria, P. Brasil, P. Motisuke, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3370.
- [22] M. Tapiero, N. Benjelloun, J.P. Zielinger, S. El Hamd, C. Noguét, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4006.
- [23] J.C. Abele, R.E. Kremer, J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2432.
- [24] R.E. Kremer, M.C. Arikán, J.C. Abele, J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2424.
- [25] S. S. Hegedus y W. N. Shafarman, “Thin-Film Solar Cells: Device Measurements and Analysis,” Prog. Photovolt: Res. Appl. 12 (2004) 155-176 (DOI:10.1002/pip.518)
- [26] Jenny Nelson, “The physics of Solar Cells,” Imperial College Press, 2003, ISBN 1-86094-340-3.

CAPITULO 2 ESPECTROSCOPIA DE LA CORRIENTE TRANSITORIA FOTOINDUCIDA

2.1 Introducción

Las mediciones PICTS pueden ser realizadas en dispositivos con configuración sándwich o en configuración plana, en la configuración plana se colocan dos contactos metálicos sobre la misma cara de la película, y en la configuración sándwich los contactos están ubicados en ambos lados del semiconductor, para el desarrollo de este trabajo las mediciones se realizaron en configuración sándwich, esta configuración tiene ventajas en el análisis de la señal transitoria bajo polarización negativa o positiva, generalmente se aplica un voltaje de modo que los dispositivos Schottky o la celda se encuentre en la región de conducción de carga espacial de corriente limitada (Space Charge Limited Current (SCLC) Conduction Region) [1,2,3].

2.2 Componentes del sistema PICTS

Los componentes principales utilizados en el sistema PICTS se presentan en la figura 2.1, con este sistema se realiza la caracterización de niveles profundos en los dispositivos o celdas solares. Equipos utilizados en el sistema PICTS:

- Amplificador de corriente KEITHLEY 428
- Osciloscopio digital Tektronix TDS 430A 400 MHz.
- Controlador de temperatura SCIENTIFIC INSTRUMENTS 9700
- Generador de funciones WAVETEK 10 MHz. DDS modelo 29
- Led ultra brillante 10 mm, azul
- Controlador y sensor de vacío 947 MKS
- Sistema criogénico (dedo frío) DE-202AE Advanced Research Systems, inc.
- Bomba de vacío ALCATEL serie 2005sd
- Compresor ARS-125A 07-HC0357
- Sistema de captura de datos

Diagrama del sistema

Esta es una representación de las conexiones en el sistema, las relaciones entre equipos y la comunicación entre ellos.

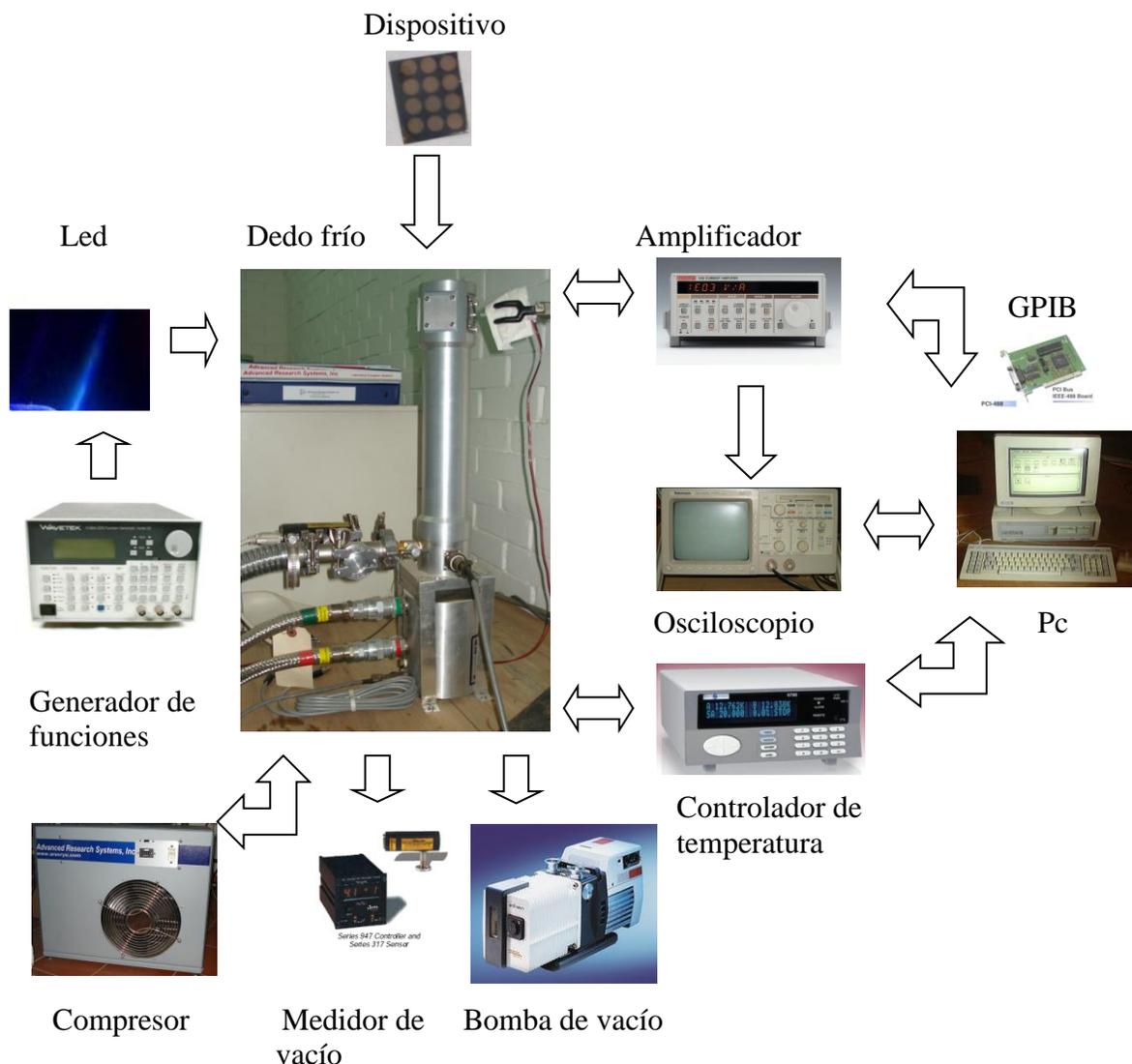


Figura 2.1 Diagrama del sistema PICTS.

La muestra es ubicada dentro del sistema criogénico, en el cual es posible alcanzar temperaturas desde 10 K hasta 430 K ya que además esta provisto de una resistencia calefactora en el interior, una fuente de iluminación con una longitud de onda y una frecuencia determinada incide sobre la muestra, generando fotocorriente, la cual es amplificada y convertida en voltaje por el amplificador de corriente, el cual también suministra un voltaje de polarización. El voltaje se

mide y visualiza en el osciloscopio digital, el sistema PICTS cuenta con un software el cual de manera automática controla la adquisición de la forma de la corriente en la etapa de oscuridad a intervalos de 5 K, además de analizarla para presentar información en tiempo real (señal PICTS). El software automáticamente ajusta y controla los equipos en caso de ser necesario.

Una forma típica de la respuesta transitoria a un pulso de luz se muestra en la figura 2.2 la fotocorriente I se incrementa y los niveles de atrapamiento son llenados en el intervalo de iluminación. Al tiempo $t = 0$ la luz es apagada y la corriente decae exponencialmente inicialmente debido a la recombinación de portadores fotogenerados con una constante de tiempo τ determinada. Este rápido decaimiento es seguido por una emisión térmica correspondiente más lenta de las cargas atrapadas.

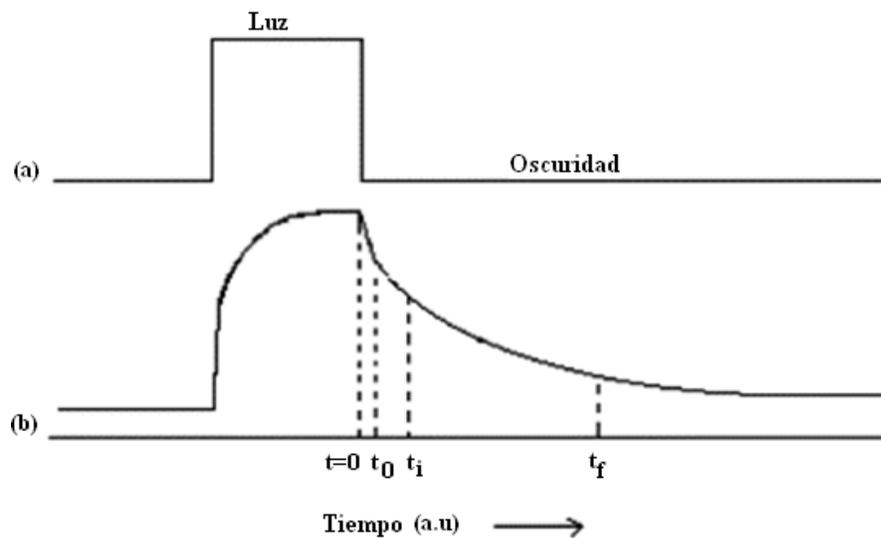


Figura 2.2 Respuesta transitoria a un pulso de luz. (a) Es el pulso de luz de excitación, y (b) Es la fotocorriente medida a partir del dispositivo. Se analiza la corriente transitoria en la oscuridad después de t_0 .

En la figura 2.2, t_0 es el tiempo inicial en el cual la luz deja de iluminar completamente la muestra. En la práctica, el tiempo de $t = 0$ a t_0 es menor que 1 ms y depende de la frecuencia

de alimentación del led, t_i y t_f son dos posiciones de puertas usados para generar la señal PICTS como se explicara mas adelante.

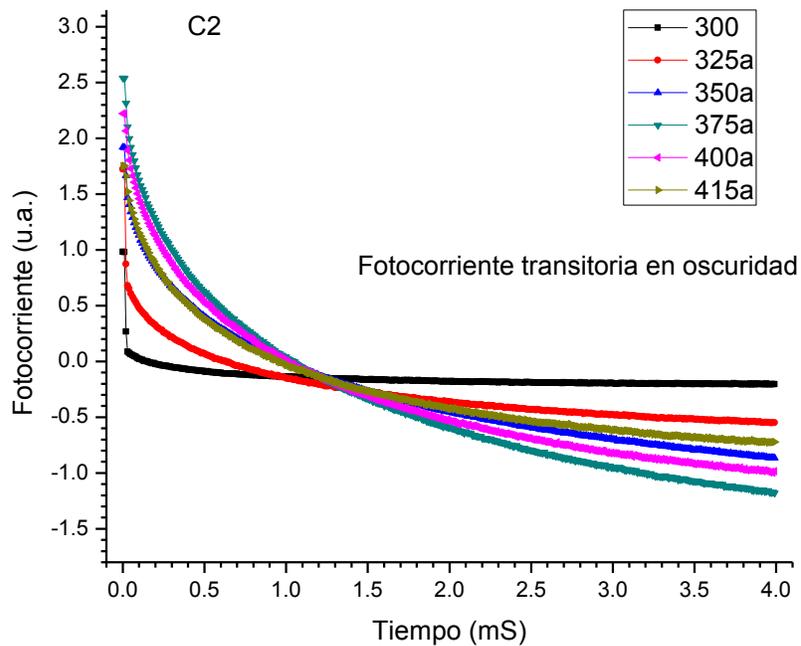


Figura 2.3 Señal de corriente transitoria en oscuridad a diferentes temperaturas.

La forma de la corriente transitoria cambia con la temperatura. En la figura 2.3 observamos su comportamiento con la temperatura para el caso del dispositivo C2, la configuración de los dispositivos utilizados en el trabajo se mostrara en el capítulo 3. La técnica PICTS utiliza la etapa del decaimiento lento de la corriente para determinar parámetros de las trampas presentes en la celda.

2.3 Fundamentos

Consideremos una situación en la cual están presentes muchas trampas electrónicas y centros de recombinación. Si el espectro PICTS generado con pulsos de luz (figura 2.2) muestra picos bien separados como el que se muestran en la figura 4.14, tenemos una situación en donde, a la temperatura correspondiente a la posición del pico solo se activa un nivel de atrapamiento y la contribución de emisión de los otros es despreciable. Si el reatrapamiento del electrón se considera despreciable en el intervalo oscuro, la corriente transitoria $I(t)$ puede ser derivada como [1-4],

$$I(t) = Ke \text{Exp}(-et), \quad (2.1)$$

para $t > t_0$, donde e (s^{-1}) es la razón de emisión térmica de electrones del nivel profundo activo y K esta dada por la expresión:

$$K = Aq\mu(V/L)\tau n(0), \quad (2.2)$$

donde q es la carga electrónica, μ es la movilidad de los electrones, V el voltaje aplicado, A es el área activa del dispositivo, L el espesor del dispositivo y $n(0)$ la concentración de electrones atrapados al final del pulso de luz. Esta ecuación nos proporciona los medios para la medida de e (s^{-1}); una ecuación análoga puede obtenerse para el caso de niveles de atrapamiento de huecos.

Si se considera la dependencia de μ con la temperatura, el análisis de los datos de la señal PICTS llega a ser muy complicado [5]. Normalmente, este efecto es ignorado por el hecho de que su variación es despreciable en el rango de temperatura pequeña en la vecindad del pico de la señal PICTS. Sin embargo, en el caso de las películas delgadas donde el tiempo de transición electrodo a electrodo para la carga liberada llega a ser menor que τ en campos muy altos, la corriente transitoria llega a ser independiente del campo y también independiente de la movilidad [2]. La razón de emisión térmica e (s^{-1}) en la ecuación (2.1), está dada por [2, 5, 6, 7, 8, 9]:

$$e = F \sigma T^2 \text{Exp}(-E/kT). \quad (2.3)$$

Donde $\sigma(cm^{-2})$ y $E (eV)$ son la sección transversal de captura aparente y la energía de activación de la trampa, respectivamente, F es la emisión de electrones dentro de la banda de conducción, y esta dada por la relación:

$$F = gN_c v_n, \quad (2.4)$$

donde g es el factor de degeneración, N_c es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción y v_n es la velocidad térmica de los electrones. T y k tienen sus significados usuales. Considerando la masa efectiva de los electrones y huecos para el CdTe como $0.14 m_e$ y $0.35 m_e$ donde m_e es la masa del electrón libre, tenemos que $F = 2.1 \times 10^{24} s^{-1}m^{-2}K^{-2}$ para emisión de electrones y $F = 5.2 \times 10^{24} s^{-1}m^{-2}K^{-2}$ para la emisión de huecos.

2.4 Método de doble puerta

En el método de doble puerta, se seleccionan dos intervalos de tiempo sobre la corriente transitoria y así, la amplitud de la señal entre estas dos puertas seleccionadas son tomadas como la señal PICTS (denotada por S) para el par de puertas y la temperatura particular. La señal PICTS es la diferencia entre los valores de fotocorriente a dos tiempos seleccionados, digamos t_i y t_f (figura 2.4), es decir, $S = I(t_i) - I(t_f)$, el nuevo tiempo t_0 se toma en el inicio del decaimiento lento.

La aproximación de doble puerta es la más común en el análisis PICTS, hay reportes de las más refinadas aproximaciones tal como doble puerta normalizada, doble puerta aditiva [1,2] cuatro puertas [10] y método de regularización [11,12].

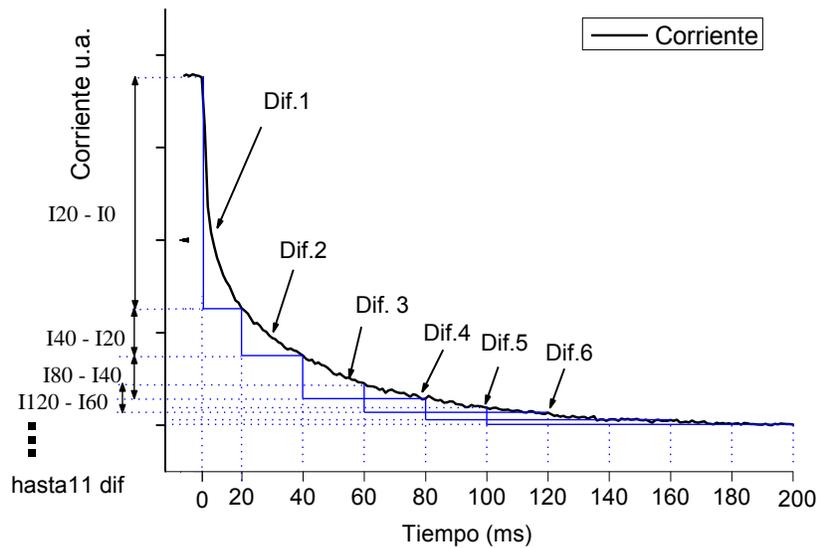


Figura 2.4 Grafica del método de doble puerta.

Usando la ecuación de la corriente transitoria, la señal S esta dada por la relación:

$$S = Ke[Exp(-et_i) - Exp(-et_f)], \quad (2.5)$$

graficando la señal PICTS contra la temperatura, se obtendrá un pico o picos, bien definidos como en la figura 4.14. La razón de emisión e a la temperatura T correspondiente a la posición de cada pico, se puede obtener de la razón $dS/dT = 0$, donde $dS/dT = (dS/de)(de/dT)$, ya que $S = S(e)$, y $e = e(T)$, lo cual conduce a la ecuación [1]:

$$\frac{1-et_f}{1-et_i} = Exp[e(t_f - t_i)]. \quad (2.6)$$

La solución numérica de la ecuación (2.6) dará el valor de e , el cual está calculado como: $e = C/t_i$, donde el valor de la constante C depende de la razón $\beta = t_f/t_i$ y se aproxima a 1 conforme β se incrementa. Por ejemplo, para $\beta = 2,3$ y 8 , $C = 1.4450$, 1.2291 y 1.0061 usando valores diferentes para t_i y β , picos con diferentes valores de T serán producidos y una gráfica de $\ln(e/T^2)$ contra $1/T$ dará los valores de E y σ . En la práctica, β se mantiene constante a menudo, mientras t_i varia [1].

Cálculo de la energía de activación E (eV) y la sección transversal de captura σ (cm^2) a partir de la ecuación (2.3) para la razón de emisión térmica, tenemos que:

$$e/T^2 = F\sigma \text{Exp}[-E/kT], \quad (2.7)$$

aplicando \ln ,

$$\ln(e/T^2) = \ln(F\sigma) - E/kT, \quad (2.8)$$

esta última expresión tiene la forma de la ecuación de una recta: $Y = mx + b$, con $Y = \ln(e/T^2)$ y $x = 1/T$, m es la pendiente de la recta y b es la ordenada al origen.

Arreglando la ecuación (2.9) a la forma:

$$\ln(e/T^2) = \ln(F\sigma) - E(1000)/kT(1000). \quad (2.9)$$

La grafica de $Y = \ln(e/T^2)$ contra $X = 1000/T$ se ajusta a una línea recta, a la cual se le conoce como grafica de Arrhenius. De esta forma, obtenemos los valores experimentales: $m = E/1000k$ y $b = \ln(F\sigma)$.

Estas ecuaciones son las utilizadas para determinar la energía de activación E y la sección transversal de atrapamiento σ .

La desventaja asociada con este método es la necesidad de registrar diversas temperaturas (aun que este ya no seria un inconveniente al contar con un sistema automatico para la adquisición de la información) y la posibilidad de obtener datos erróneos si la corriente transitoria consiste de más de un decaimiento exponencial [13]. Un método prometedor es capturar y almacenar la corriente transitoria en intervalos de temperatura (constante) seleccionados en un rango de interés. La ventaja de este método es tener acceso a toda la información respecto al transitorio y obtener la razón de emisión térmica $e(s^{-1})$, directamente a partir de los datos (método isotérmico).

La técnica PICTS puede ser utilizada para determinar la naturaleza de las trampas (trampas de electrones o huecos). Al excitar el dispositivo con una fuente de iluminación cuya longitud de onda este por debajo de los 500 nm, se puede considerar que el CdTe absorbera la mayor parte de los fotones incidentes debido a su alto coeficiente de absorción óptica, al aplicar un voltaje de polarización a la celda y dependiendo de la polaridad, electrones o huecos serán inyectados dentro del bulto del material y quedaran atrapados debido a las trampas en la brecha de energía. Por lo tanto, la señal de la fotocorriente transitoria en la etapa de oscuridad donde se observa la emisión de cargas atrapadas será debida a la emisión de huecos o electrones, lo cual depende de la polaridad del voltaje aplicado. En la figura 2.5 a) y b) se presenta las 2 configuraciones para la inyección de portadores dentro del bulto del material.

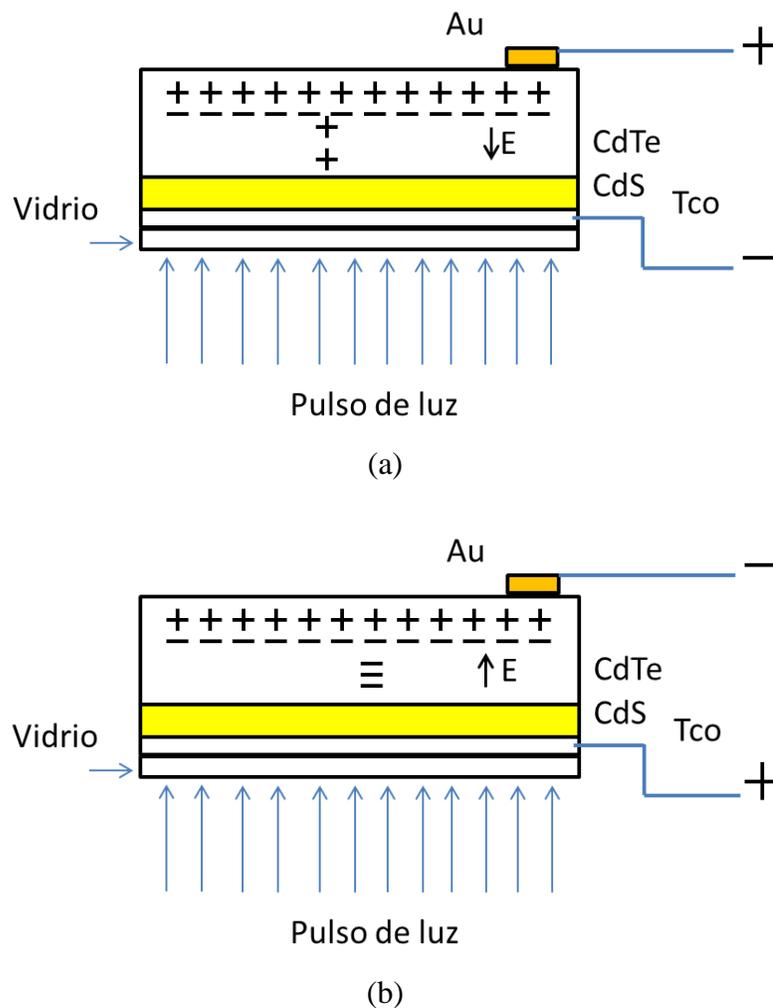


Figura 2.5 a) Voltaje positivo aplicado al electrodo de Au, b) Voltaje negativo aplicado al electrodo de Au.

Una polarización directa aplicada al contacto de Au (fig. 2.5 a) inyecta huecos dentro del bulto del material (CdTe), por lo tanto la señal transitoria de la corriente en oscuridad es debida a la corriente generada por los huecos liberados térmicamente. De forma similar una polarización inversa aplicada el contacto de Au (fig. 2.5 b) produce una corriente transitoria debido a los electrones atrapados en la etapa de iluminación los cuales son térmicamente liberados en la etapa de oscuridad. Los parámetros de las trampas pueden ser calculados mediante el transitorio en la etapa de oscuridad como se explico en este capitulo. En el capitulo 4 se presentan los parámetros de las trampas determinados mediante esta técnica.

2.5 Referencias bibliográficas del capítulo 2

- [1] A.E. Rakhshani, W.I. Khan, X. Mathew, Phys. Status Solidi B 196 (1996) 163.
- [2] A.E. Rakhshani, Y. Makdisi, X. Mathew, Thin Solid Films 288 (1996) 69.
- [3] A.E. Rakhshani, Phys. Status Solidi A 169 (1998) 85
- [4] X. Mathew, J.R. Arizmendi, J. Campos, P.J. Sebastian, N.R. Mathews, Cristino R. Jimenez, Miguel, G. Jimenez, R. Silva-Gonzalez, M.E. Hernandez-Torres, Ramesh Dhere, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 70 (2001) 379.
- [5] G.M. Martin, D. Bois, Proc. Electrochem. Soc. **78** (1978) 32.
- [6] J.S. Maria, P. Brasil, P. Motisuke, J. Appl. Phys. 68 (1990) 3370.
- [7] J.C. Abele, R.E. Kremer, J.S. Blakemore, J. Appl. Phys. 62 (1987) 2432.
- [8] A.E. Rakhshani, Phys. Status Solidi A 169 (1998) 85.
- [9] Richard H. Bube, Photoelectronic Properties of Semiconductors, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, p. 150.
- [10] M. Tapiero, N. Benjelloun, J.P. Zielinger, S. El Hamd, C. Noguet, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4006.
- [11] C. Eiche, D. Maier, D. Sinerius, J. Weese, K.W. Benz, J. Honerkamp, J. Appl. Phys. 74 (1993) 6667.
- [12] C. Eiche, D. Maier, M. Schneider, D. Sinerius, J. Weese, K.W. Benz, J. Honerkamp, J. Phys. :Condens. Matter 4 (1992) 6131.
- [13] Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe. Xavier Mathew, Solar Energy Materials & Solar Cells 76 (2003) 225–242

CAPITULO 3 DESARROLLO DE DISPOSITIVOS CdS/CdTe

3.1 Introducción

En este capítulo se describe la metodología utilizada para desarrollar dispositivos basados, en el depósito secuencial de películas delgadas semiconductoras. Para el depósito de películas delgadas semiconductoras se conocen y emplean diversas técnicas de depósito y o crecimiento, las técnicas utilizadas fueron: el depósito por baño químico (CBD), depósito por evaporación, y depósito por sublimación en espacio cercano (CSS). Los dispositivos desarrollados tienen una configuración de sustrato: Tec15/CdS/CdTe/Au ó, Tec15 /CdS/CdTe/Cu-Au. En la literatura existen diversos estudios acerca de las propiedades del compuesto CdS, este compuesto es ampliamente utilizado como capa ventana en diferentes tecnologías de películas delgadas (CdTe, CIGS), debido a su conductividad tipo n y a su brecha de energía con un valor de 2.4 eV (transición directa). Este valor de brecha de energía permite que el material absorba fotones con energía mayores a 2.4 eV y fotones con energía menor a 2.4 eV pasen a través del material. Para desarrollar los dispositivos utilizados en este trabajo, se formó una heterounión entre CdS tipo n y CdTe tipo p, el CdTe tiene una brecha de energía de 1.5 eV (transición directa), el CdTe es utilizado como capa absorbidora.

3.2 Preparación

Previo al depósito de las películas delgadas semiconductoras se realiza la limpieza de los sustratos sobre los cuales se van a desarrollar los dispositivos, es importante realizar una buena limpieza de los sustratos debido a que de no ser así pueden presentarse problemas de adherencia de las películas, los sustratos utilizados fueron vidrios Tec15 los cuales tienen un valor de resistividad de: 15 ohms cm.

3.2.1 Proceso de limpieza:

Antes de iniciar con el lavado se debe contar con los sustratos que se van a utilizar, el proceso de lavado consiste en: realizar un prelavado con jabón líquido y agua corriente, posterior a este paso se coloca el sustrato en baño ultrasónico por 5 minutos en una solución al 2% de jabón líquido alcalino caliente, después se coloca en otro vaso que contiene agua destilada caliente y se deja en el baño ultrasónico por 5 minutos, (este paso se repite 4 veces), lo siguiente es colocar el sustrato en otro vaso con agua desionizada por 5 minutos en el baño ultrasónico. Al final secar y almacenar los sustratos lavados.

3.3 Depósito de CdS

El depósito de CdS fue realizado por el método de baño químico, y se utilizaron los siguientes reactivos: Acetato de Cadmio, Acetato de Amonio, Hidroxido de Amonio y Thiurea, el procedimiento es descrito a detalle en [1].

- Poner los sustratos en 450 ml de agua desionizada a 90 °C por media hora, antes de agregar los compuestos.
 - Agregar los compuestos uno por uno (excepto la Thiurea)
 - Esperar 3 minutos
 - Añadir la Thiurea (2 ml cada 10 min)
 - La solución se torna amarilla conforme se va agregando la Thiurea.
 - El depósito termina a los 10 minutos después de haber agregado los últimos 2 ml de Thiurea.
 - Una vez transcurrido el tiempo del deposito sacar inmediatamente los sustratos, lavarlos con agua desionizada y secarlos.
1. 57.5 mg de Acetato de Cadmio en 8 ml de agua desionizada.
 2. 334.2 mg de Acetato de Amonio en 5 ml de agua desionizada.
 3. 12.3 ml de Hidroxido de Amonio.
 4. 33.4 mg de Thiurea en 8ml de agua desionizada.

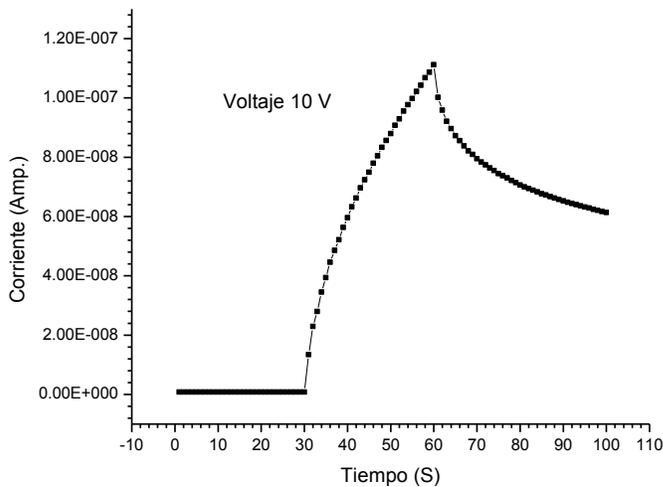
El procedimiento se realiza sobre una estufa con agitación magnética, y se debe mantener la temperatura constante durante el depósito. Bajo estas condiciones se depositan películas delgadas de CdS con un espesor promedio de 100 nm y una brecha de energía de 2.42 eV (transición directa).

Es necesario que las películas de CdS presenten ciertas características para que sean adecuadas en el desarrollo de los dispositivos CdS/CdTe, que se van a caracterizar mediante la técnica PICTS.

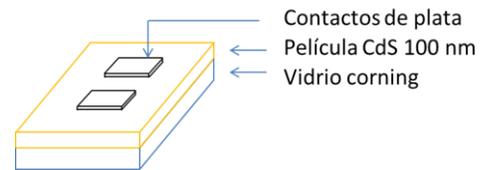
3.3.1 Horneado de películas de CdS

La foto respuesta del CdS presenta una lenta emisión de sus cargas atrapadas en la etapa de oscuridad, como se puede apreciar en la figura 3.3a. Debido a que el principal objetivo de la técnica PICTS es obtener información acerca de los portadores liberados en la etapa de oscuridad, y esta información podría verse afectada con la lenta emisión del CdS, se propuso efectuar un tratamiento de horneado a 350 °C por 30 minutos en forming gas (atmosfera de gases

consistente en 5% de Hidrogeno y 95% de Nitrógeno). Se caracterizaron las películas de CdS horneado de igual forma que los sustratos sin tratamiento y se determino que la fotorespuesta varia considerablemente, reduciendo el tiempo de liberación de las cargas atrapadas en oscuridad para el caso del CdS con tratamiento en forming gas. En las siguientes figuras se presentan las graficas de fotorespuesta, para el CdS en la configuración mostrada en la figura 3.3b, con y sin tratamiento. Cabe mencionar que los parámetros de transmitancia, reflectancia y espesor de la película no presentan una gran variación con el tratamiento.



(Fig. 3.1a)



(Fig. 3.1b)

Figura 3.1 a) Fotorespuesta CdS sin tratamiento, b) Configuración de la muestra caracterizada.

La figura 3.1a, es una grafica de la fotorespuesta del CdS sin tratamiento, en un inicio la muestra esta en una primera etapa de oscuridad (T=0-30 Seg.) aquí se observa como cuando la muestra es iluminada (T= 31-60 Seg.) sus niveles de trampas comienzan a llenarse y cuando la muestra deja de ser iluminada (T=61 Seg.) se observa un lento decaimiento exponencial de la fotocorriente, esta forma en la etapa de oscuridad en la cual no se esperaría una generación de fotocorriente, es debida a la emisión de las cargas atrapadas durante el pulso de luz.

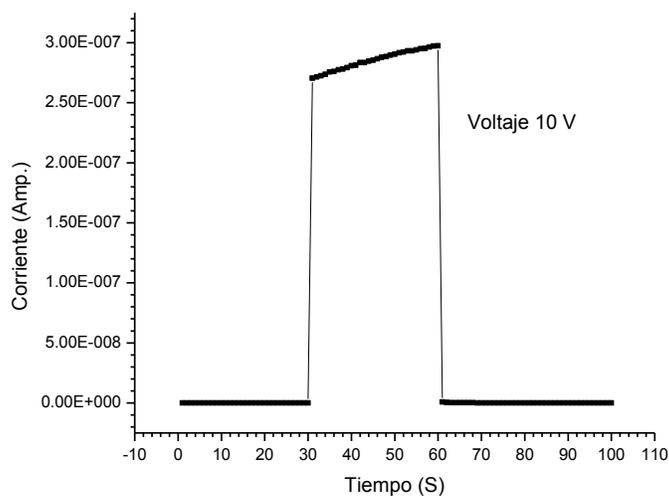


Figura 3.2 Fotorespuesta CdS con tratamiento en forming gas.

La forma de la fotocorriente de películas de CdS con tratamiento es muy distinta de las películas sin tratamiento, en la fig. 3.2, se aprecia que el tiempo de llenado de las trampas en esta película es menor, y aun que la fotocorriente no alcanza un estado estable, si es mas estable que en las películas sin tratamiento, también se observa que no hay emisión de portadores atrapados durante la segunda etapa de oscuridad, esto debe ser debido a la reducción o eliminación de las trampas.

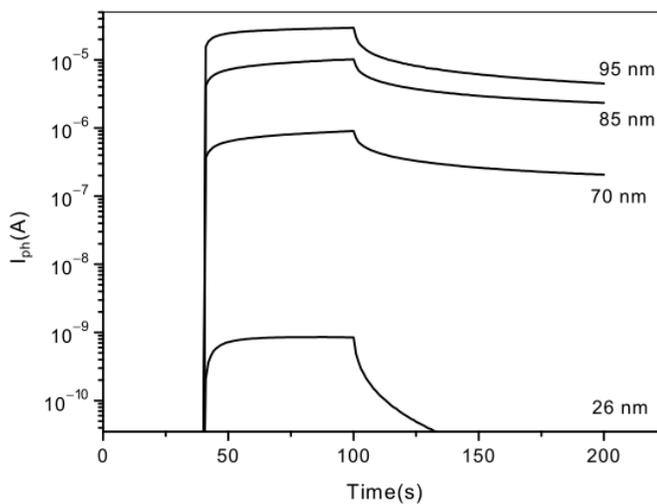


Figura 3.3 Fotorespuesta CdS con diferentes espesores [2].

Se ha observado en mediciones de fotorespuesta, que el decaimiento de la corriente en la etapa de oscuridad es mas rápido cuando la película de CdS es de menor espesor, una probable razón es que existan una menor presencia de centros de trampas, además de una mayor rapidez de emisión desde las trampas [1], comparando las mediciones de fotorespuesta presentadas en las figuras 3.1a y 3.2, con respecto a la figura 3.3 la cual nos muestra la variación de la fotorespuesta para el CdS con diferentes espesores, se determino realizar el tratamiento con forming gas debido a que la película de CdS bajo estas condiciones presenta un decaimiento de la corriente en oscuridad mas rápido que las películas mas delgadas sin tratamiento.

Una vez que se determino que la película delgada de CdS era adecuada para los propósitos del trabajo, se continuo con el depósito de CdTe, mediante dos diferentes técnicas:

- Sublimación en Espacio Cercano (CSS)
- Evaporación.

3.4 Deposito de CdTe

El CdTe presenta varias ventajas con respecto a otros materiales semiconductores, como se menciono en el capitulo 1. Una de estas ventajas es la amplia variedad de técnicas por las cuales se puede depositar, a continuación se presenta más a detalle en que consiste el depósito de CdTe por las técnicas de sublimación en espacio cercano (CSS) y evaporación.

3.4.1 Sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés)

Mediante esta técnica se deposita material semiconductor sobre sustratos (metálicos o vidrio conductor) a partir de la sublimación de un material (fuente) a elevadas temperaturas y presiones bajas (>10⁻¹mbar).

El depósito de películas de CdTe por la técnica de sublimación en espacio cercano está basado en la reacción reversible de la disociación del CdTe a altas temperaturas:



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

$$K_{CdTe}(T) = (p_{Cd}^0)(p_{Te_2}^0)^{1/2} \quad 3.2$$

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

La fuerza impulsora para la deposición es la diferencia de temperatura entre la fuente y el sustrato y la energía superficial en el sustrato, que puede depender de la composición del sustrato, la cristalografía y la morfología [2].

Un análisis más detallado de la técnica de sublimación en espacio cercano se puede encontrar en las referencias [3,4].

En forma general el sistema cuenta con una cámara de cuarzo en la cual se realiza vacío, y la inyección de gases para el depósito, en el interior se encuentran dos grafitos los cuales su principal función es contener el material a depositar y mantener uniforme la temperatura en el sustrato, los bloques de grafito (fuente y sustrato) son calentados de manera independiente por dos sistemas de lámparas de halógeno-tungsteno. Entre ellos hay una separación de 2 mm, el sistema cuenta con controladores de temperatura los cuales censan la temperatura mediante termopares en los grafitos y controlan automáticamente la temperatura encendiendo y apagando el sistema de lámparas, el controlador de flujo másico regula el porcentaje de entrada de los gases utilizados en el proceso.

La fuente de CdTe es una pastilla fabricada con polvo de CdTe puro (99.99%, Aldrich).

Condiciones del depósito:

- Atmosfera (flujo de Argón/Oxígeno, relación 50%).
- Presión de 10 mbar.
- Separación entre fuente y sustrato de 2mm.
- Sustrato tec15/CdS.
- Temperatura de la fuente 600 °C.
- Temperatura del sustrato 550 °C.
- 5 minutos de depósito.

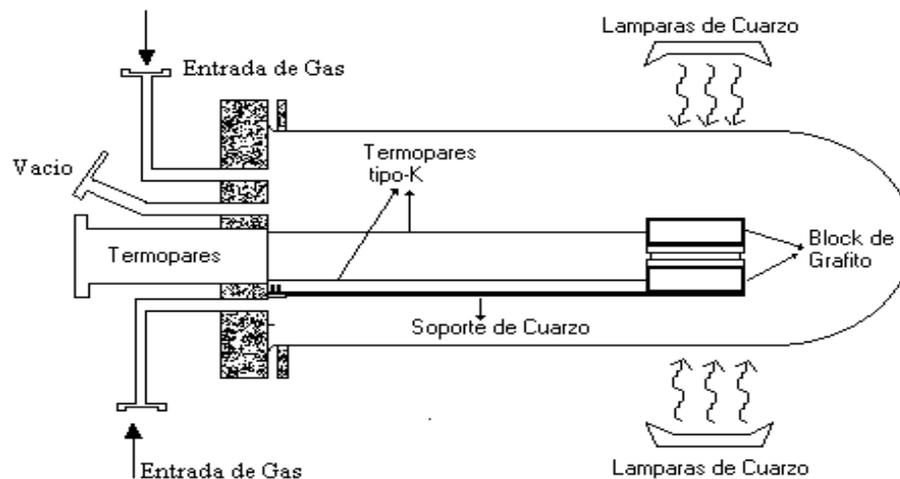


Figura 3.4 Sistema CSS

La técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) es uno de los métodos más promisorios para la elaboración de películas de CdTe de alta calidad. Aramoto y colaboradores reportaron eficiencias que superan el 16 % en celdas solares basadas en CdTe usando la técnica de sublimación en espacio cercano para la preparación de las películas de CdTe [5]. Y recientemente la compañía First Solar obtuvo la eficiencia record de 17.3 % en celdas solares basadas en CdTe [6]. Cabe mencionar que el anterior record le pertenecía también a la misma compañía quien en el 2001 presentó una celda con 16.7 % de eficiencia. Con una eficiencia del 14.4 % la compañía First Solar tiene el record también en paneles fotovoltaicos [6]. Esta información proviene de comunicados de la compañía First Solar y las eficiencias fueron comprobadas por NREL, esta información no aparece en artículos publicados, muy probablemente debido a cuestiones políticas de la compañía o cuestiones de patentes.

3.4.2 Depósito de CdTe por evaporación

Para el depósito de la película delgada de CdTe por evaporación, se utilizó un sistema de evaporación en vacío. El sistema está constituido por una campana de cristal, en el interior se encuentran dos postes sobre los cuales está montado un barco de metal en el cual se coloca el polvo de CdTe con una pureza de 99.99% (Aldrich), en el interior hay un sensor el cual permite conocer la razón de depósito y el espesor de la película depositada, el sustrato es montado en una platina superior del equipo, la cual funciona como tapa del sistema y porta muestra con sistema de calentamiento y rotación incluido,

El sistema opera de forma simple, Antes de iniciar el depósito se debe colocar material fuente (polvo de CdTe) en el barco, fijar el sustrato en el porta muestras, una vez hecho esto se debe de realizar un pre-vacío hasta una presión de 5×10^{-2} Torr. por lo menos, alcanzado esta condición se continúa el proceso de vacío ahora con una bomba turbo molecular hasta alcanzar el valor de vacío al cual se lleva a cabo el depósito (4×10^{-5} Torr.). El sustrato es calentado a una temperatura fija por un tiempo establecido, una vez que se tienen todas las condiciones necesarias para el depósito se hace pasar una corriente a través del barco por medio de una fuente de alta corriente, esto produce que el barco se caliente y debido a esta temperatura el CdTe se funde y posteriormente al incrementarse la temperatura se evapora, el depósito se lleva a cabo durante un tiempo programado y a una razón de depósito estable mientras se hace girar la muestra para obtener un depósito más uniforme sobre el sustrato.

Las condiciones del depósito de CdTe en el sustrato fueron las siguientes:

- 30 minutos de tiempo de depósito
- Temperatura del sustrato 300 °C
- Presión de depósito 4×10^{-5} Torr
- Razón de depósito 13 Å/s

Al calentar el compuesto CdTe en condiciones de vacío, se alcanza la presión de vapor del compuesto, el proceso es parecido al de sublimación en espacio cercano. El compuesto se disocia y vapor de Cd y Te alcanzan el sustrato sobre el cual se depositan y recombinan como CdTe.

3.5 Tratamiento post deposito (CdCl₂)

El tratamiento en presencia de Cl₂ es necesario independientemente de la técnica usada para depositar el CdTe, para que la celda solar tenga una alta eficiencia. Si el tratamiento de CdCl₂ no es realizado, la corriente de corto circuito de la celda solar es muy baja y también la eficiencia es baja [7]. El tratamiento post deposito de la película de CdTe es un paso crítico y muy importante en el desarrollo de celdas solares de alta eficiencia.

El tratamiento puede llevarse a cabo de diferentes formas, se puede depositar una película de CdCl₂, sobre la superficie del CdTe o sumergiendo la capa de CdTe en una solución de CdCl₂-metanol y con un posterior horneado de la muestra a 400 °C en aire o en una atmósfera de un gas inerte como Ar [8,9], otro procedimiento el cual puede ser utilizado en el tratamiento con Cl₂ es el de sublimación en espacio cercano (CSS), este procedimiento fue el utilizado en este trabajo, este proceso presenta mejor reproducibilidad y eficiencias comparables con los anteriores métodos [10]. Abajo se pueden encontrar las condiciones a las cuales se realizó el tratamiento.

Una lista de algunos de los beneficios del tratamiento con CdCl₂ se da a continuación [2]

- 1.- Crecimiento en el tamaño de grano ocurre cuando inicialmente los granos son pequeños (del orden de 1 μm) pero no cuando el tamaño inicial es mayor (>1 μm). Como el CdTe producido por CSS, tiene tamaños de grano bastante grandes usualmente no es observado el crecimiento debido al tratamiento con CdCl₂.
- 2.- La estructura cristalográfica interna de los granos mejora en todos los casos (desaparecen estructuras de subgrano).
- 3.- La Intermezcla entre el CdS y el CdTe en la interface puede ser promovida [11-14],
- 4.- El dopado tipo p es establecido, o mejorado, el tiempo de vida de los portadores minoritarios τ_n es mayor.
- 5.- La densidad de estados electrónicos profundos en el bulto o en la interface puede ser reducida [15] pero otros estados profundos pueden ser introducidos, [16,17]

6.- El sobre tratamiento puede causar pérdidas en el Voc debido a la introducción de centros de recombinación profundos [16,18]. Puede también resultar en pérdida de adhesión [19].

7.- El tiempo de tratamiento mejora la eficiencia de las celdas, pero cuando el tiempo sobre pasa los 60 minutos la eficiencia se reduce [20].

Para el tratamiento de los dispositivos se utilizaron pequeñas esferas de CdCl₂, y el tratamiento es similar al depósito por CSS de la película de CdTe, las condiciones fueron las siguientes:

- Pequeñas esferas de CdCl₂
- Temperatura de la fuente 390°C
- Temperatura del sustrato 395°C
- Tiempo de depósito 10 minutos en atmósfera de Ar y O₂

Posterior al tratamiento los dispositivos son sumergidos en metanol caliente para remover el exceso de CdCl₂. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos al caracterizar los dispositivos mediante mediciones I-V, en ellos se puede apreciar el cambio y mejoría en las características eléctricas de los dispositivos.

3.6 Contactos traseros

Los contactos tienen la función de coleccionar las cargas generadas en la celda solar debido al efecto fotovoltaico producido cuando la luz que incide en la celda tiene una energía mayor a la brecha de energía del material absorbedor ($h\nu > E_g$), y produce pares electrón hueco, los electrones pasan de la banda de valencia a la banda de conducción.

La elección del metal que ha de utilizarse como contacto trasero (para celdas de CdTe en configuración superstrato) depende de la función de trabajo del CdTe, para obtener un buen contacto óhmico entre el CdTe tipo p y un metal es necesario que el metal tenga una función de trabajo mayor que el CdTe (5.9 eV), desafortunadamente no existe un material comprobado que tenga un contacto óhmico con el CdTe, el material que más es utilizado en las celdas de CdTe es una aleación de Cu-Au. Otros contactos han sido probados con el CdTe, y también algunos tratamientos previos al depósito de los contactos traseros, como se menciona en [21]. Un amplio estudio acerca de los contactos traseros para las celdas basadas en CdTe puede ser encontrado en [22]. N. Romeo reporta en [23] una celda con una eficiencia del 14.6% utilizando un ataque químico con Br:CH₃OH, y un contacto trasero basado en una capa de Sb₂Te₃ y Mo.

3.6.1 Deposito de Cu

Es creído que el cobre es necesario para hacer un contacto óhmico con el CdTe, de hecho el cobre por difusión dentro del CdTe baja su resistividad y por un tiempo da un buen comportamiento a la celda [7]. El principal problema con el cobre es que tiende a difundirse hasta la capa de CdS, algunos artículos mencionan que si se desean obtener dispositivos con una buena estabilidad, un tiempo de vida de 20 a 30 años el uso de cobre debe evitarse [7], pero debe considerarse que algunas de las celdas mas eficientes que han sido reportadas contienen cobre, Depósitos de Cu fueron realizados en 2 dispositivos, la técnica utilizada fue evaporación térmica, bajo el mismo principio que se describió en el apartado 3.4.2, se depositaron 3 nm de Cu previo al deposito de 30 nm de Au.

3.6.2 Deposito de Au

Para todos los dispositivos contactos de Au de 30 nm fueron depositados como contactos traseros, los dispositivos c3, c4, contienen una película de 3 nm de Cu y 30 de Au, los dispositivos c1, c2, c5 y c6 tienen como contacto trasero una película de Au. Al igual que el cobre, el oro fue depositado por evaporación térmica.

Una vez que los dispositivos fueron depositados, un tratamiento de horneación en aire a 100 °C durante 10 minutos fue realizado.

3.7 Estructura de las celdas solares.

Los dispositivos fueron depositados, bajo las siguientes configuraciones:

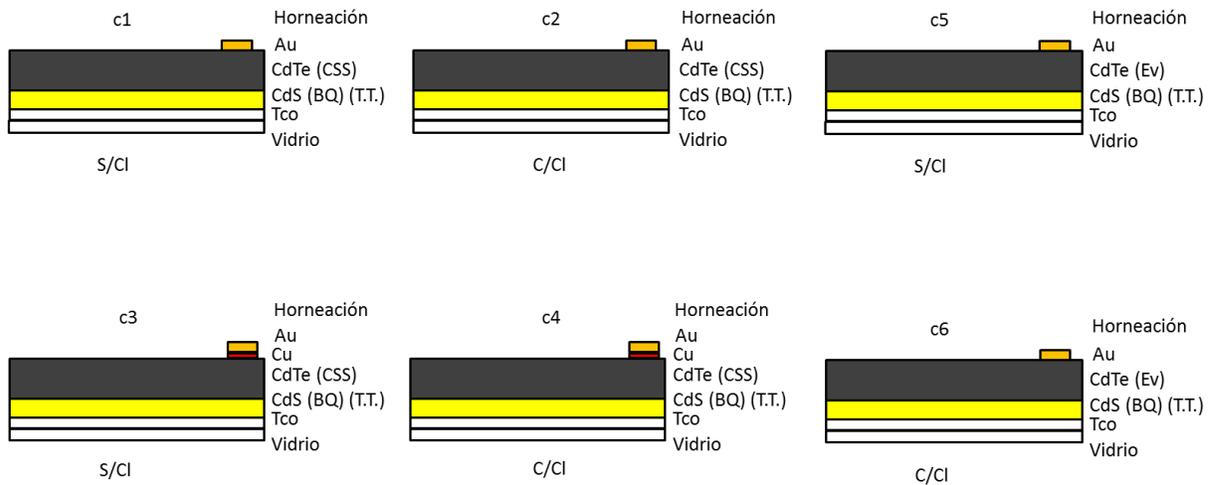


Figura 3.5 Estructura de los dispositivos, baño químico (BQ), tratamiento térmico (T.T.), oxido transparente conductor (Tco), Sublimación en espacio cercano (CSS), evaporación (Ev), sin cloración (S/Cl), con cloración (C/Cl).

Los dispositivos fueron depositados en configuración superestrato, Tec15/CdS/CdTe-Au. Ó Tec15 /CdS/CdTe-Cu-Au.

Las principales variables en los dispositivos fueron: la técnica de depósito, el tratamiento con CdCl_2 y el depósito de Cu. Todos los dispositivos presentan las mismas primeras etapas de depósito: Limpieza del vidrio conductor, CdS depositado por baño químico sobre Tec15 y tratamiento térmico al CdS en forming gas. Después de este punto común en todas las muestras se hicieron depósitos de CdTe por sublimación (CSS) o por evaporación (Ev), tratamiento de cloración (C/Cl), o sin tratamiento de cloración (S/Cl), depósito de Cu y Au (3 y 30 nm), o solo depósito de oro (30 nm). Posterior al depósito de contactos a todas las muestras se les hizo una horneación en aire a una temperatura de 100 °C por 10 minutos.

3.8 Referencias bibliográficas del capítulo 3

- [1] Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew.
- [2] Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, Edited by Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov IMEC, Leuven, Belgium.
- [3] P. V. Meyers, Solar Cells, vol. 23 (1988) 59.
- [4] G. Perrier, R. Philippe and J. P. Dodlet, Journal of Materials Research, vol. 3(5), (1988) 1031.
- [5] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Huiguchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama, M. Murozono, Jpn. J. Appl. Phys. 36 (1997) 6304.
- [6] <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?releaseid=593994>
- [7] Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications, Alessio Bosio, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 52 (2006) 247e279.
- [8] K. Zanio, Cadmium Telluride, Semiconductors and Semimetals, vol. 13, Academic Press, New York, 1978, p. 148.
- [9] C.S. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, Thin Solid Films. 361e362 (2000) 520e526.
- [10] Fabrication Procedures and Process Sensitivities for CdS/CdTe Solar Cells. Doug H. Rose, Falah S. Hasoon, Ramesh G. Dhere, Dave S. Albin, Rosine M. Ribelin, Xiaonan S. Li, Yoxa Mahathongdy, Tim A. Gessert and Pete Sheldon. Prog. Photovolt: Res. Appl. 7, 331–340 (1999).
- [11] I. Clemminck, M. Burgelman, M. Casteleyn, J. De Poortere and A. Vervaet, Interdiffusion of CdS and CdTe in screenprinted and sintered CdS-CdTe solar cells, Proc. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference (Las Vegas, NV, 1991), 1114–1119, IEEE, New York (1992).

- [12] B. McCandless, M. Engelmann and R. Birkmire, Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: modeling and x-ray diffraction line profiles, *J. Appl. Phys.*, 89, 988–994 (2001).
- [13] P. Gibson, M. Baker and M. Özsan, Investigation of sulphur interdiffusion at the CdS/CdTe interface of thin-film solar cells, *Surface and Interface Analysis*, 33, 825–829 (2002).
- [14] U. Jahn, T. Okamoto, A. Yamada and M. Konagai, Doping and intermixing in CdS/CdTe solar cells fabricated under different conditions, *J. Appl. Phys.*, 90, 2553–2558 (2001).
- [15] P. Paulson, V. Dutta, Study of in situ CdCl₂ treatment on CSAS deposited CdTe films and CdS/CdTe solar cells, *Thin Solid Films*, 370, 299–306 (2000).
- [16] S. Ringel, A. Smith, M. McDougal and A. Rohatgi, The effects of the CdCl₂ on the electronic properties of molecular-beam epitaxially grown CdTe/CdS heterojunction solar cells, *J. Appl. Phys.*, 70, 881– 889 (1991).
- [17] A. Niemegeers, M. Burgelman, H. Richter and D. Bonnet, A model for the effects of the CdCl₂ treatment on the performance of CdTe/CdS solar cells, *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference (Barcelona, Spain, July 1997)*, 2079–2082, Stephens & Associates, UK (1998).
- [18] A. Rohatgi, A study of efficiency limiting defects in polycrystalline CdTe/CdS solar cells, *Int. J. Solar Energy*, 12, 37–49 (1992).
- [19] X. Wu, J. Keane, R. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T. Gessert, S. Asher, D. Levi and P. Sheldon,
- [20] Effect of annealing time of CdCl₂ vapor treatment on CdTe/CdS interface properties. doi:10.1088/0268-1242/27/4/045015.
- [21] Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives, doi:10.1016/j.solener. 2005.10.008.
- [22] D. L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, A. N. Tiwari, R. Wendt. DEVELOPMENT OF EFFICIENT AND STABLE BACK CONTACTS ON CdTe/CdS SOLAR CELLS.
- [23] A highly efficient and stable CdTe/CdS thin film solar cell. N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari. *Solar Energy Materials & Solar Cells* 58 (1999) 209-218.

CAPITULO 4 CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS

4.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las distintas caracterizaciones realizadas a las celdas solares. Dispositivos depositados mediante diferentes técnicas con o sin tratamiento postdeposición presentan características diferentes. Un comparativo entre las curvas I-V de los dispositivos con cloración y sin cloración es presentado. La energía de activación de los dispositivos se determinó mediante la medición de la corriente en oscuridad en el rango de temperatura de 100 a 415 Kelvin bajo un voltaje aplicado de 0.75 volts. Por medio de la técnica PICTS se determinaron los parámetros de las trampas presentes, energía de activación de las trampas $E(eV)$, sección transversal de captura $\sigma (cm^2)$ y el tipo de trampas (trampas de huecos) para cada dispositivo, los resultados son resumidos en una tabla, y las conclusiones del trabajo son presentadas.

4.2 Caracterización I-V

Una de las principales caracterizaciones eléctricas que se realizan a las celdas solares, es la medición de su curva I-V, para poder determinar algunos importantes parámetros eléctricos por medio de la medición de su curva. El voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la corriente de cortocircuito (J_{sc}), y principalmente su eficiencia (η) pueden ser conocidas, además de parámetros como el factor de forma (FF), la resistencia en serie (r_s) y la resistencia en paralelo (r_p) como se vio en el capítulo 1.

Los dispositivos fueron caracterizados mediante un sistema I-V, que utiliza una fuente de voltaje y medición de corriente, Keithley 236, bajo condiciones estándar de iluminación $1000 W/m^2$ mediante una lámpara de halógeno, y AM 1.5, el barrido de voltaje aplicado fue de -0.5 a 0.75 volts con pasos de voltaje de 0.02 volts. A continuación se presentan las gráficas de las figuras 4.1, 4.2 y 4.3 obtenidas mediante esta caracterización.

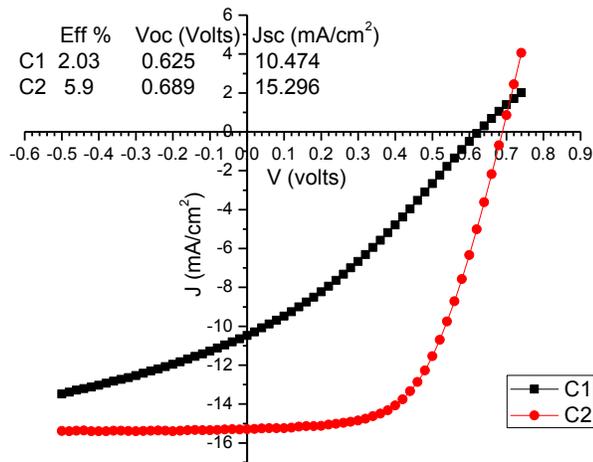


Figura 4.1 Curva I-V dispositivo C1 (S/Cl) y C2 (C/Cl).

En esta grafica (fig. 4.1), se aprecia claramente la diferencia en comportamiento eléctrico de una celda solar con tratamiento de cloración contra una no tratada, ambos dispositivos fueron depositados bajo las mismas condiciones y con la misma configuración (Tec15/CdS/CdTe-Au), pero el dispositivo C1 no recibió tratamiento de cloración, y el C2 si fue tratado. La eficiencia aumento notablemente de 2.03 % para el C1 a 5.9 % para el caso del C2, al igual que la corriente de corto circuito que aumento de 10.47 a 15.29 mA/cm², el voltaje también tuvo un aumento.

Los dispositivos C3 y C4 fueron depositados bajo las mismas condiciones y tienen la siguiente configuración: Tec15/CdS/CdTe-Cu-Au, siendo el dispositivo C4 el que recibió el tratamiento con cloro, en la figura 4.2 observamos las graficas I-V de ambos dispositivos, presentando C4 las mejores características con una eficiencia de 6.84 %, un Voc de 638 mV y una corriente de cortocircuito de 22.8 mA/cm². La aleación de Cu y Au beneficia el contacto con el CdTe.

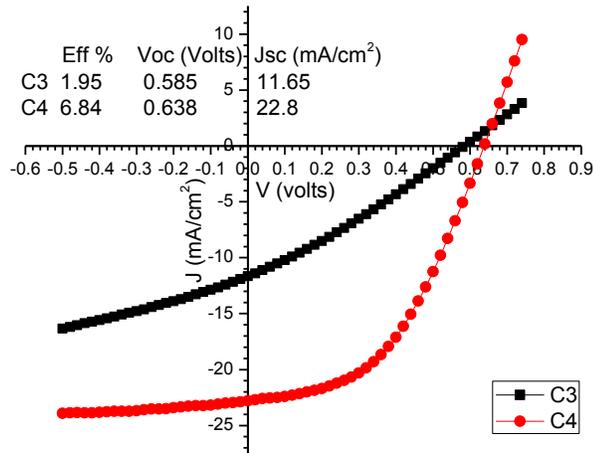


Figura 4.2 Curva I-V dispositivo C3 (S/Cl) y C4 (C/Cl).

En el caso de los dispositivos C5 y C6, el depósito de CdTe fue realizado mediante evaporación térmica, bajo la misma configuración que el dispositivo C1 y C2 (Tec15/CdS/CdTe-Au), C5 (S/Cl) y C6 (C/Cl). En la figura 4.3 se presenta la grafica I-V de ambas celdas.

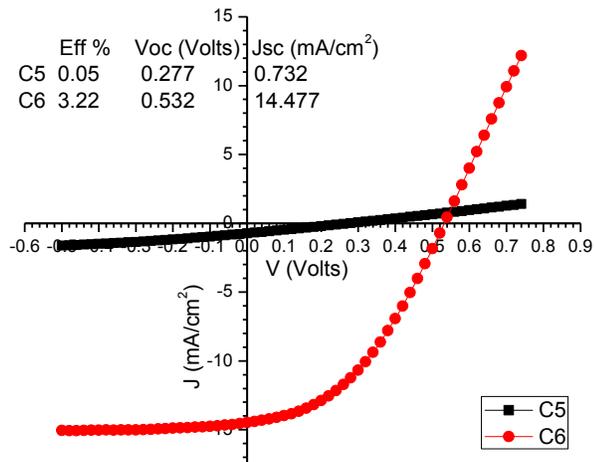


Figura 4.3 Curva I-V dispositivo C5 (S/Cl) y C6 (C/Cl).

El dispositivo C5 presenta pobres características eléctricas, una eficiencia de 0.05 %, Voc de 277 mV y Jsc de 0.732 mA/cm². Para el caso del dispositivo C6 el cual fue clorado, las características son mejores, eficiencia de 3.22%, Voc de 532 mV y Jsc de 14.477 mA/cm².

Como ya se ha mencionado el tratamiento de cloración mejora las características de las celdas solares de película delgada de CdTe, en el capítulo 3.5 se enlistaron características las cuales presentan mejorías. Las películas de CdTe depositadas por medio de evaporación térmica suelen presentar tamaños de grano menores que las de CSS, también se tienen una mayor probabilidad de presentar una mayor cantidad de pequeños huecos en la película, mayor fronteras de grano y tienen una fuerte dependencia de sus características con la temperatura del sustrato a la cual se depositan [1].

4.3 Fotocorriente a 300 K

Debido a que nuestro principal interés es conocer el comportamiento de los dispositivos bajo la misma fuente de excitación a diferentes temperaturas (100 a 415 K) para determinar los parámetros de las trampas, resulta interesante comparar la forma (comportamiento) de la fotocorriente generada a una temperatura dada (300 K), en las celdas depositadas bajo las mismas condiciones y con la misma configuración. Para la técnica PICTS solo se adquiere la información de la fotocorriente transitoria en la etapa de oscuridad, en las siguientes figuras 4.4, 4.5 y 4.6 se presenta todo el espectro de la fotocorriente (etapa de iluminación y etapa de oscuridad).

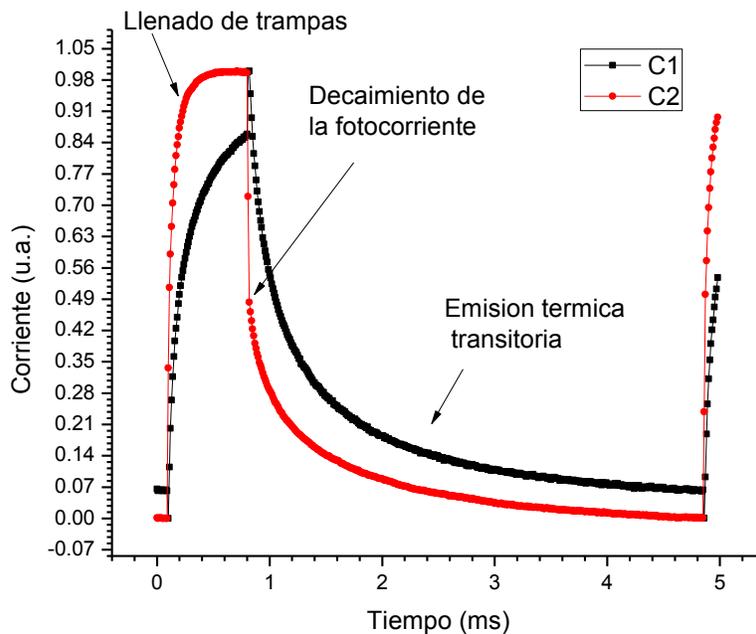


Figura 4.4 Fotocorriente C1 (S/Cl), C2 (C/Cl).

En la figura 4.4, podemos observar en el tiempo $t=0.1$ ms como la fotocorriente aumenta, esto es debido a un pulso de luz con una frecuencia determinada y con una longitud de onda de 470 nm aplicado en el dispositivo, los fotones provenientes de esta fuente de luz tienen la energía suficiente para crear pares electrón-hueco. En esta etapa $t=0.1$ a $t\approx 0.8$ ms, las trampas presentes en la brecha de energía capturan portadores, hasta que la fotocorriente llega a un estado estable (las trampas son llenadas), debido a la configuración que se utilizó en el sistema, podemos decir que son trampas de huecos. En la figura 4.4, la fotocorriente del dispositivo C2 (C/Cl) en esta etapa alcanza un valor estable, lo cual no sucede para el dispositivo C1 (S/Cl), desde un punto de vista cualitativo podemos decir que se encuentran presentes una mayor cantidad de trampas en el dispositivo C1. En el momento en el que la iluminación cesa $t\approx 0.8$ ms, se aprecia un rápido decaimiento de la fotocorriente debido a la recombinación de los portadores generados, seguido por un decaimiento exponencial más lento de la corriente transitoria, generado por la emisión térmica de los portadores atrapados hasta el tiempo $t\approx 4.9$ ms, esta corriente transitoria contiene información de los parámetros de las trampas, los cuales serán analizados mediante la técnica PICTS y presentados más adelante en este capítulo.

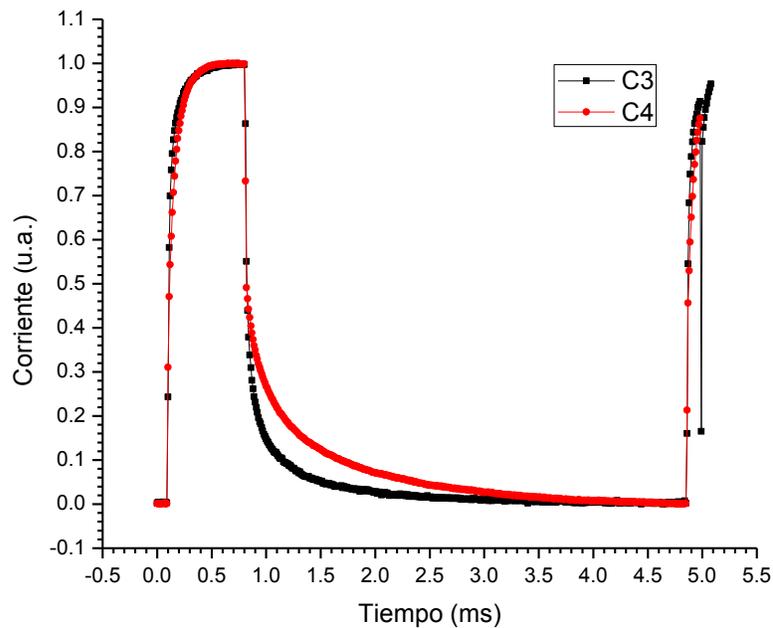


Figura 4.5 Fotocorriente C3 (S/Cl), C4 (C/Cl).

La grafica de fotocorriente (figura 4.5) para los dispositivos C3 y C4 presenta una variación, ya que la emisión térmica de portadores en la etapa de oscuridad es mas lenta para el dispositivo C4, esta grafica nos permite determinar que se encuentra presente un nivel de trampas, esta trampa no fue detectada por la técnica PICTS pero si se determino por medio de la medición de corriente vs temperatura, encontrando que es una trampa poco profunda, la cual no afecta significativamente la eficiencia del dispositivo, esto es apreciado en la figura 4.2, como se ve el dispositivo C4 tiene una eficiencia mayor a pesar del nivel poco profundo encontrado. El dispositivo C3 presenta en la etapa de oscuridad una rápida emisión de las cargas atrapadas. Estos dispositivos tienen la configuración Tec15/CdS/CdTe-Cu-Au, así que se piensa que esta variación en el comportamiento es debida a complejos formados entre el cloro y el cobre.

La figura 4.6 muestra la forma de la fotocorriente en los dispositivos C5 y C6, la película de CdTe de estos dispositivos fue depositada por evaporación térmica, el comportamiento es similar a C1 y C2.

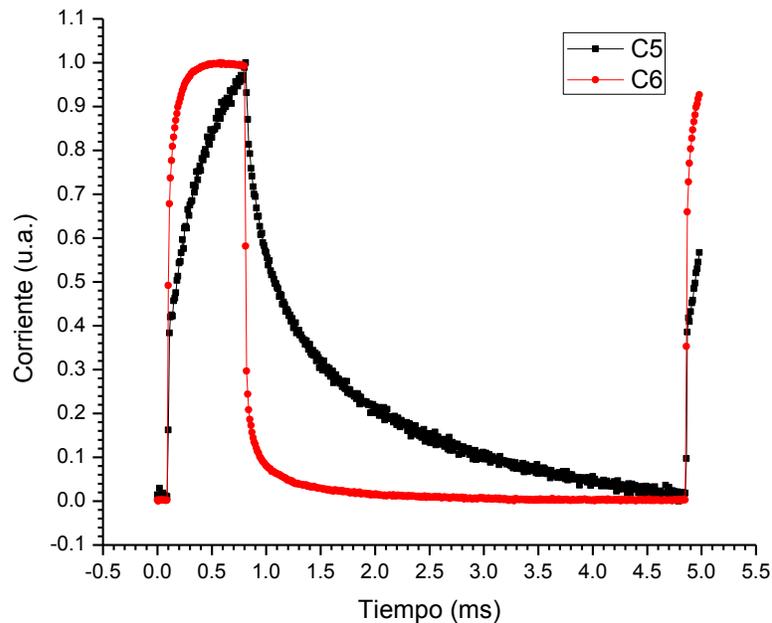


Figura 4.6 Fotocorriente C5 (S/Cl), C6 (C/Cl).

En la figura 4.6 se aprecia como mejora el comportamiento de la corriente transitoria, de un dispositivo sin tratamiento (C5) a uno con tratamiento (C6).

4.4 Corriente Vs temperatura

Los semiconductores presentan un incremento en la corriente con la temperatura es una característica propia y única de este tipo de materiales, las celdas solares presentan también dicho comportamiento ya que están basadas en semiconductores o en compuestos semiconductores, mediante mediciones de la corriente vs la temperatura en celdas solares es posible determinar la energía de activación de trampas en los dispositivos. Para realizar esta caracterización se aplica un voltaje en el dispositivo y se captura el valor de la corriente en oscuridad a diferentes temperaturas, en nuestra caracterización es en un rango de 100 a 415 K con pasos de 5 K. Esta es una técnica menos refinada que la técnica de PICTS pero es útil en la determinación de la energía de activación, mediante esta técnica se detectaron algunos niveles poco profundos que no fueron detectados en la técnica PICTS.

De la ecuación para la corriente en [2,3,6]:

$$I = Ke^{-E/k_B T}, \quad 4.1$$

en donde E es la energía de activación en eV, k es la constante de Boltzman, T la temperatura en Kelvin y K es una constante la cual contiene información acerca de la geometría del dispositivo y propiedades de los portadores.

Aplicando logaritmo natural a la ecuación.

$$\ln(I) = \ln(K) - E/k_B T, \quad 4.2$$

esta ecuación tiene la misma forma que la ecuación de una línea recta $y = mx + b$, donde $y = \ln(I)$, $m = -E/k_B$, $x = 1/T$ y $b = \ln K$. De la pendiente o pendientes presentes en una grafica de $\ln(I)$ vs $1000/T$ se determinan las energías de activación de trampas presentes, despejándola de la ecuación de la pendiente m .

$$E = -mk_B \quad 4.3$$

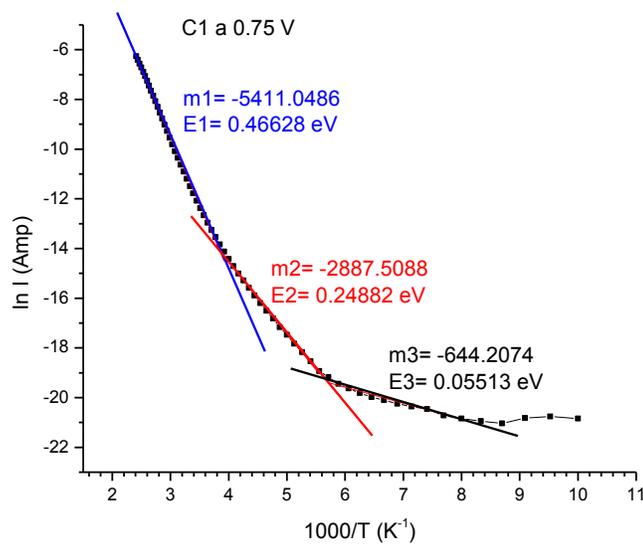


Figura 4.7 Energía de activación de tres niveles de trampas presentes en C1.

En el dispositivo C1 se encontraron tres trampas, dos de ellas, las que presentan menor energía no fueron detectadas por medio de la técnica PICTS, los resultados obtenidos por PICTS se mostraran mas adelante en este capitulo, la trampa con energía de 0.46 eV se considera es la misma que la trampa con energía de 0.45 eV encontrada mediante la técnica PICTS en este dispositivo.

En la figura 4.8 se observa la grafica para el dispositivo C2 el cual presenta 2 niveles de trampas en 0.11 y en 0.005 eV, aquí observamos que los niveles que se habían detectado en el dispositivo C1 se modificaron con el tratamiento de cloración efectuado en la celda C2. Los dispositivos C1 y C2 fueron depositados bajo las mismas condiciones y en la misma configuración, la variable es el tratamiento en cloro para el dispositivo C2.

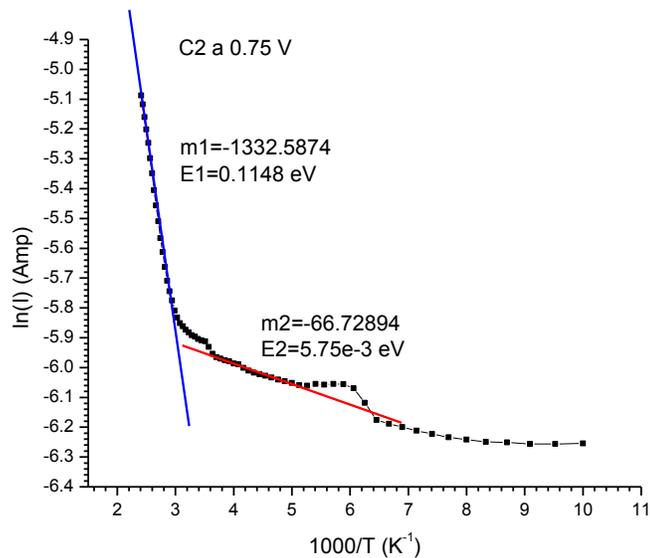


Figura 4.8 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C2.

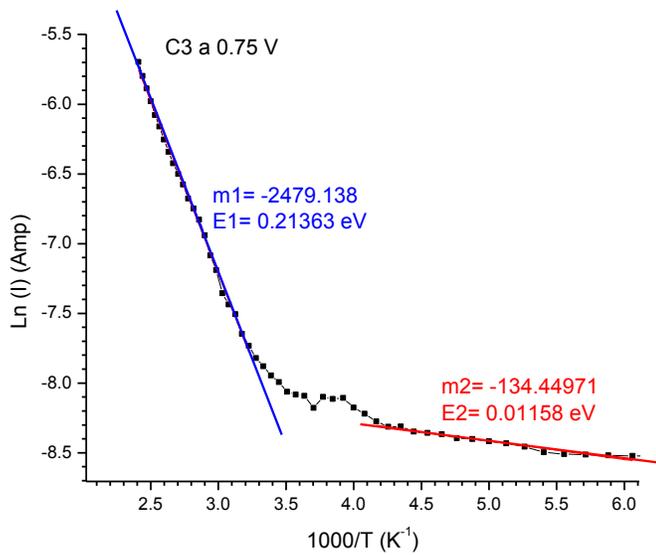


Figura 4.9 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C3.

El dispositivo C3 presenta dos niveles de trampas en los niveles poco profundos de energía correspondientes a 0.21 y 0.011 eV como se puede observar en la figura 4.10, los cuales se modifican en el dispositivo C4. En la figura 4.10 se observan niveles poco profundos con energía de activación de 0.07 y 0.005 eV para el nivel 1 y el 2 respectivamente.

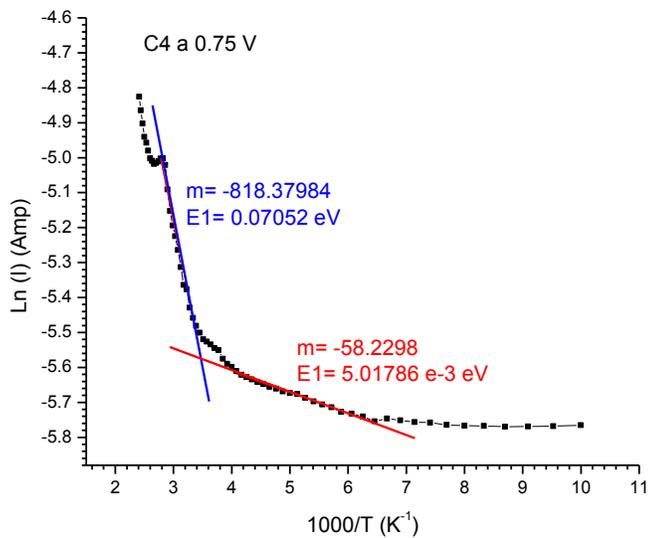


Figura 4.10 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C4.

En los dispositivos C5 y C6 en los cuales la película de CdTe fue depositada por evaporación térmica, presentan para el dispositivo C5 dos niveles poco profundos los cuales no fueron detectados en la técnica PICTS a un nivel de energía de 0.055 eV para el nivel 1 y 0.033 eV para el nivel 2 como se muestra en la figura 4.11.

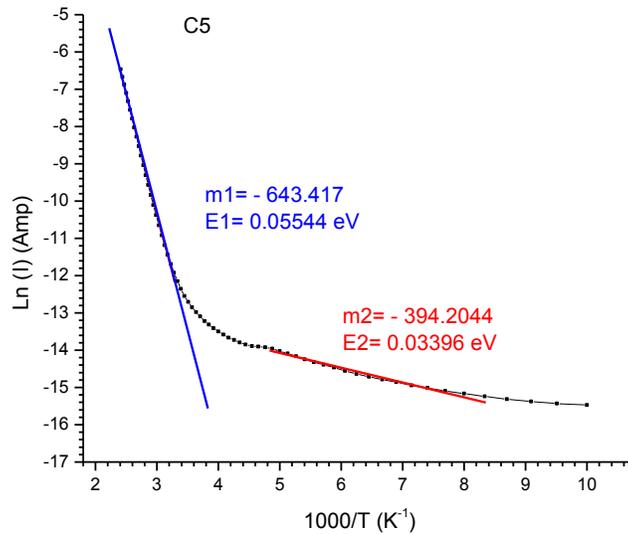


Figura 4.11 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C5.

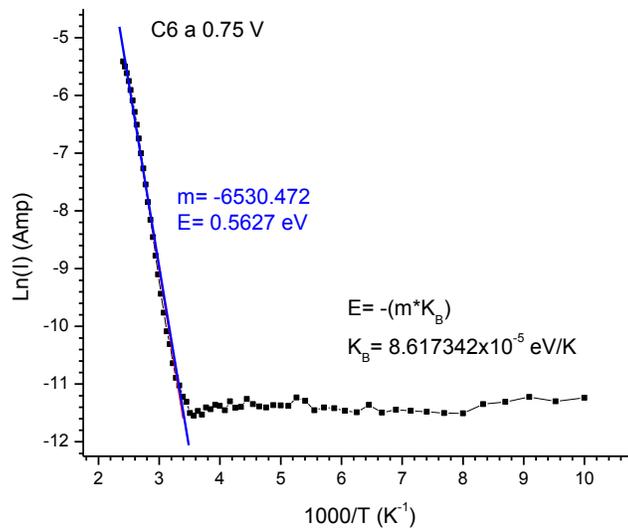


Figura 4.12 Energía de activación de dos niveles de trampas presentes en C6.

En el dispositivo C6 aparece un solo nivel, más profundo que los determinados en C5 por medio de esta técnica, pero en la técnica PICTS se determino un nivel de trampa para el dispositivo C5 a 0.79 eV. El dispositivo C6 fue clorado y presenta una mayor eficiencia que el dispositivo C5, como fue observado en la figura 4.3.

4.5 Caracterización PICTS

En la figura 4.13 se presenta el espectro completo de la señal PICTS para el dispositivo C1 en el rango de 100 a 415 K, el pico presente es debido a un nivel de trampas de huecos en la celda.

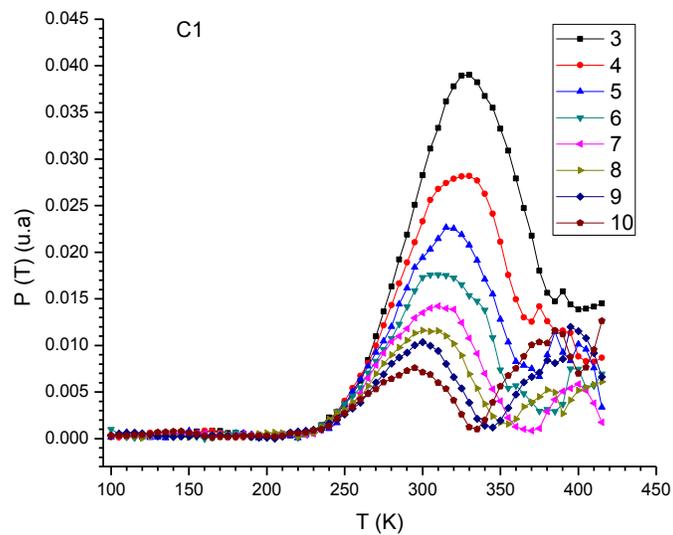


Figura 4.13 Espectro PICTS del dispositivo C1.

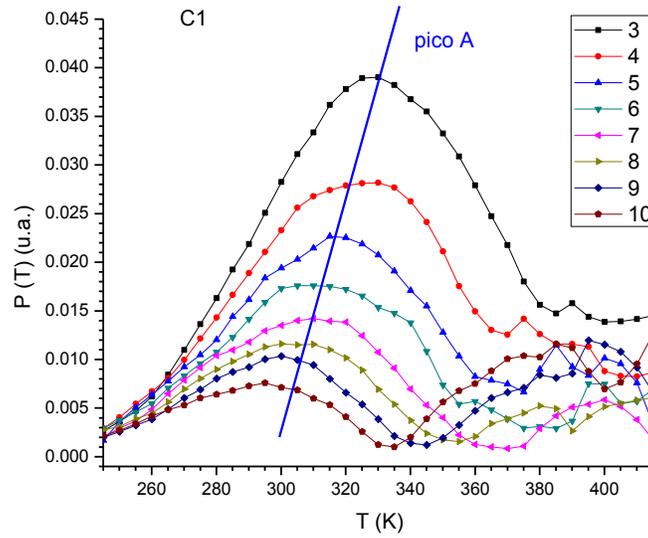


Figura 4.14 Ampliación del espectro PICTS en la zona de interés del dispositivo C1.

En las mediciones PICTS para este y para los siguientes dispositivos, no se encontraron niveles de trampas activos a temperaturas menores a 200 K. En la grafica se observa que un nivel de trampas de huecos se activa en el rango de temperatura de 280 a 340 K. El análisis de la información adquirida de forma automática mediante el sistema PICTS se realizo en base a la teoría presentada (en los capítulos previos). Para la determinación de los parámetros de las trampas, se consideraron los siguientes valores para las constantes utilizadas. La constante de Boltzmann $k_B = 8.617342 \times 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$, considerando la masa efectiva de los huecos para el CdTe como 0.35 la masa del electrón libre, tenemos que $F(h) = 5.1 \times 10^{20} \text{ s}^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ K}^2$, para la emisión de huecos, la razón de emisión térmica se define como $e = C/t_i$, la constante C depende de la razón $\beta = t_f/t_i$, para $\beta = 2$ entonces $C = 1.445$

$$E = -(1000 * m * k_B).$$

$$\sigma = \exp(b) / F.$$

Con las constantes consideradas, se obtiene una tabla de valores experimentales del espectro PICTS para el pico A del dispositivo C1.

	t_i (ms)	e (s^{-1})	T (K)	1000/T (K^{-1})	$\ln(e/T^2)$ ($s^{-1}K^{-2}$)
P3	8.00E-04	1806.25	330	3.0303	-4.09918
P4	0.0012	1204.16667	320.5	3.12012	-4.44622
P5	0.0016	903.125	317	3.15457	-4.71194
P6	0.002	722.5	312.5	3.2	-4.90649
P7	0.0024	602.08333	309.5	3.23102	-5.06952
P8	0.0028	516.07143	307	3.25733	-5.20745
P9	0.0032	451.5625	306	3.26797	-5.33446
P10	0.0036	401.38889	304	3.28947	-5.43912

Tabla 4.1 datos experimentales dispositivo C1.

Mediante una grafica de Arrhenius (fig. 4.15) realizada con los valores experimentales obtenidos en la tabla 4.1, se determinaron: la energía de activación y la sección transversal de captura de las trampas, $E = 0.4506$ eV y $\sigma = 2.616 \times 10^{-16} \text{cm}^2$ respectivamente.

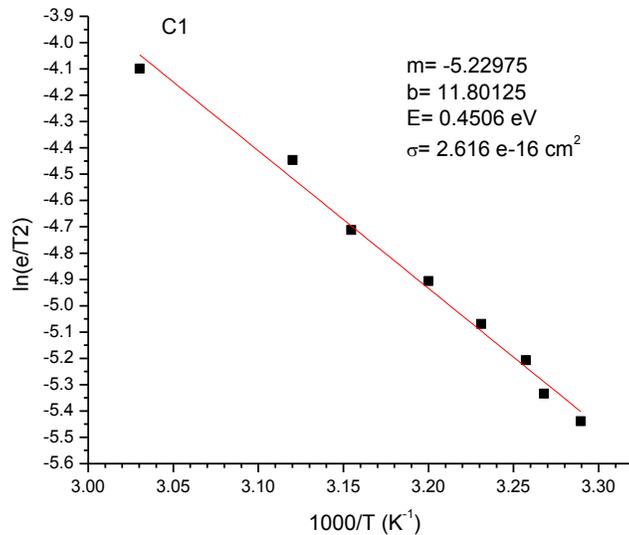


Figura 4.15 Grafica de Arrhenius del dispositivo C1.

El análisis PICTS para la celda C2 no detecto el nivel de trampas profundas existentes en el dispositivo C1 (presente a 0.45 eV), con esto podemos concluir que el tratamiento de cloración en el dispositivo C2 afecto las trampas presentes, eliminando el nivel mencionado y mejoro el

comportamiento del dispositivo como se aprecia claramente en la figura 4.1, el dispositivo C2 presenta una mayor eficiencia que el dispositivo C1.

La caracterización PICTS para el dispositivo C3, permitió obtener la información presentada en la tabla 4.2.

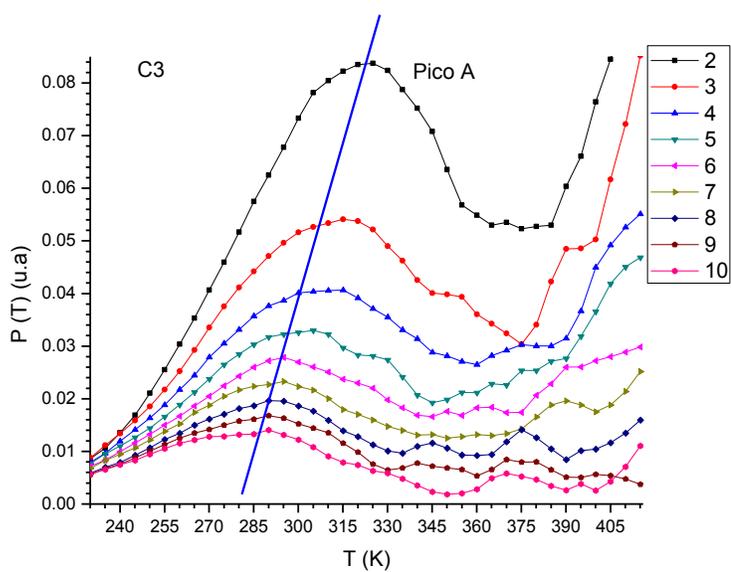


Figura 4.16 Espectro PICTS del dispositivo C3.

El pico A en la señal PICTS de C3 (fig. 4.16), es debido a trampas de huecos presentes en la celda. Mediante la grafica de Arrhenius observada en la figura 4.17 se determinaron los parámetros de las trampas, $E = 0.4577 \text{ eV}$ y $\sigma = 2.2628 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$. Estas trampas se encuentran al mismo nivel de energía que las encontradas en el dispositivo C1, recordando la configuración bajo la cual fueron depositados los dispositivos, la celda C3 tiene como contacto trasero una aleación de Cu-Au y C1 un contacto trasero de Au. En base a los resultados obtenidos en los que se presentan las trampas al mismo nivel de energía en ambos dispositivos, se concluye que en este caso el cobre no indujo niveles profundos adicionales al detectado en C1, los cuales pudieran ser claramente detectados en este estudio, se considera necesario en un futuro hacer caracterizaciones adicionales para determinar la naturaleza de estas trampas ya que en la literatura es posible encontrar trampas debidas a niveles inducidos por cobre en este nivel de energía 0.45 eV, pero también trampas con este nivel de energía debidas a vacancias de Cd [4,8].

El nivel de trampas que se detecto en C3 a 0.45 eV, en un rango de temperatura de 275 a 325 K, no fue detectado en el espectro PICTS para el dispositivo C4, el tratamiento de cloración modifico las trampas presentes en el dispositivo. En el capitulo 4.3 se presento la forma de la corriente transitoria fotoinducida de las celdas a 300 K, en la figura 4.5 se aprecia que la celda C4 presenta niveles de trampas, debido a que en la grafica se observa una lenta emisión térmica de las cargas atrapadas. Apoyados con las mediciones de corriente contra temperatura se determinaron 2 niveles de trampas a 0.0705 y 5.017×10^{-3} eV. Estos niveles se consideran poco profundos y su efecto en la eficiencia de la celda no es significativo, la eficiencia del dispositivo C4 fue de 6.84 %.

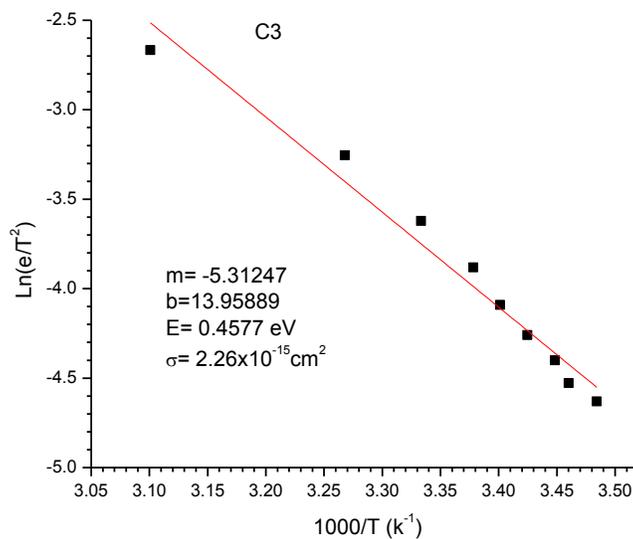


Figura 4.17 Grafica de Arrhenius del dispositivo C3.

	t_i (ms)	e (s^{-1})	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})	$\ln(e/T^2)$ ($s^{-1}K^{-2}$)
P2	2.00E-04	7225	322.5	3.10078	-2.6669
P3	4.00E-04	3612.5	306	3.26797	-3.25501
P4	6.00E-04	2408.33333	300	3.33333	-3.62087
P5	8.00E-04	1806.25	296	3.37838	-3.88171
P6	1.00E-03	1445	294	3.40136	-4.09129
P7	0.0012	1204.16667	292	3.42466	-4.25996
P8	0.0014	1032.14286	290	3.44828	-4.40037
P9	0.0016	903.125	289	3.46021	-4.52699
P10	0.0018	802.77778	287	3.48432	-4.63089

Tabla 4.2 Datos experimentales dispositivo C3.

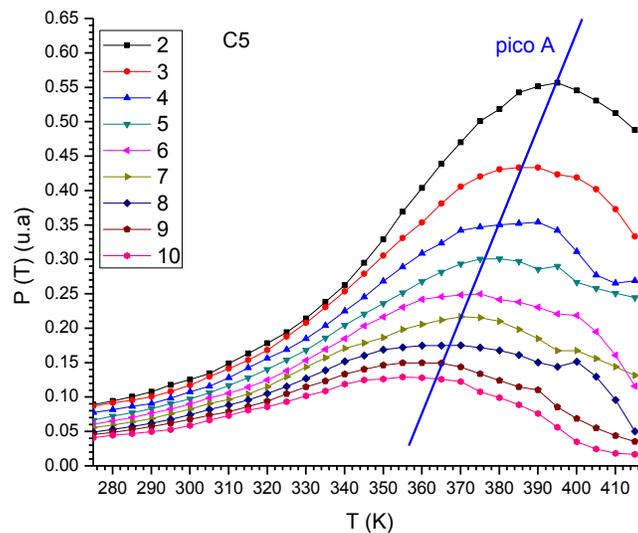


Figura 4.18 Espectro PICTS del dispositivo C5

El dispositivo C5 al igual que el C6 fueron depositados por medio de evaporación térmica, básicamente con la misma configuración que los dispositivos C1 y C2, la figura 4.18 muestra la señal PICTS para la celda C5, la región de temperatura en este dispositivo para la cual se presenta el pico en las diferentes puertas es mayor a los dispositivos anteriores, esta en el rango de 360 a 395 K, el dispositivo tuvo una eficiencia muy pobre de 0.05 %.

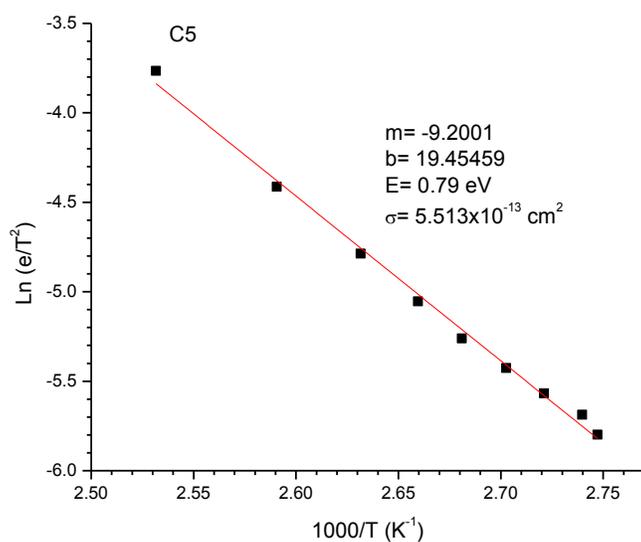


Figura 4.19 Grafica de Arrhenius del dispositivo C3.

	t_i (ms)	e (s^{-1})	T (K)	$1000/T$ (K^{-1})	$\ln(e/T^2)$ ($s^{-1}K^{-2}$)
P2	4.00E-04	3612.5	395	2.53165	-3.76562
P3	8.00E-04	1806.25	386	2.59067	-4.41267
P4	0.0012	1204.16667	380	2.63158	-4.7868
P5	0.0016	903.125	376	2.65957	-5.05332
P6	0.002	722.5	373	2.68097	-5.26044
P7	0.0024	602.08333	370	2.7027	-5.42661
P8	0.0028	516.07143	367.5	2.72109	-5.5672
P9	0.0032	451.5625	365	2.73973	-5.68708
P10	0.0036	401.38889	364	2.74725	-5.79938

Tabla 4.3 Datos experimentales dispositivo C5.

La energía de activación y la sección transversal de captura en el dispositivo C5 fueron de $E = 0.79 \text{ eV}$ y $\sigma = 5.513 \times 10^{-13} \text{ cm}^2$ respectivamente. Es el nivel mas profundo determinado en este trabajo, en [4] podemos encontrar un nivel de trampas muy cercano a este. En el dispositivo C6 el tratamiento de cloración mejoro las características eléctricas, alcanzando un 3.22 % de eficiencia, y los niveles de trampas existentes en C5 no se detectaron en C6.

Dispositivo	Eficiencia %	Voc (Volts)	Jsc (mA/cm ²)	E (eV)	σ (cm ²)
C1 (css/Au)	2.03	0.625	10.474	0.45	2.616×10^{-16}
C2 (css/CdCl ₂ /Au)	5.9	0.689	15.296	No determinados	
C3 (css/Cu-Au)	1.95	0.585	11.65	0.45	2.26×10^{-15}
C4 (css/CdCl ₂ /Cu-Au)	6.84	0.638	22.8	No determinados	
C5 (Ev/Au)	0.05	0.277	0.732	0.79	5.513×10^{-13}
C6 (Ev/CdCl ₂ /Au)	3.22	0.532	14.477	No determinados	

Tabla 4.4 Resumen de las caracterizaciones I-V y PICTS en los dispositivos.

Dispositivo	E1 (eV)	E2 (eV)	E3 (eV)	E4 (eV)
C1 (css/Au)	0.46	0.24	0.05	
C2 (css/CdCl ₂ /Au)			0.1148	5.75×10^{-3}
C3 (css/Cu-Au)		0.2136		0.01158
C4 (css/CdCl ₂ /Cu-Au)			0.0705	5.017×10^{-3}
C5 (Ev/Au)			0.05544	0.03396
C6 (Ev/CdCl ₂ /Au)	0.5627			

Tabla 4.5 Resumen de la caracterización I vs T a 0.75 volts en oscuridad.

En la tabla 4.4 se resumen las características determinadas mediante la técnica PICTS y las mediciones I-V en los dispositivos. En esta tabla se aprecia que el dispositivo con mejores características eléctricas fue el dispositivo C4 al cual se le realizó un tratamiento de cloración y como contacto trasero tiene una aleación de cobre y oro. Esto es acorde con las publicaciones acerca de las eficiencias en dispositivos basados en CdTe, en las cuales se presenta al tratamiento de cloración como un proceso de activación indispensable para mejorar las eficiencias de los dispositivos y al cobre como un material clave para alcanzar mejores eficiencias, a pesar de los problemas inherentes de movilidad del cobre [5,7]. En todos los dispositivos es claro como el tratamiento de cloración mejoro sus características eléctricas, y modifiko sus niveles de trampas, ya que como se ha mencionado en este capítulo los dispositivos sin tratamiento revelaron niveles

de trampas a una determinada energía y posterior al tratamiento estos niveles no fueron detectados por medio de la técnica PICTS, aun que se determinaron otros mediante las mediciones I vs T a 0.75 volts en oscuridad los cuales son resumidos en la tabla 4.5, el dispositivo C5 presento un nivel de energía profundo cercano a la mitad de la brecha de energía del CdTe con valor de 0.79 eV en [4] se encuentra un resumen de los niveles de trampas detectados por diferentes técnicas ahí es posible encontrar un nivel muy cercano al encontrado en este trabajo.

4.6 Referencias bibliográficas del capítulo 4

- [1] Electrical and optical properties of CdTe films prepared by vacuum evaporation with close spacing between source and substrate, Jae-Hyeong Lee, Dong-Gun Lim, Jun-Sin Yi, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 235–242.
- [2] Thermostimulated impurity conduction in characterization of electrodeposited Cu₂O films. A. E. Rakhshani. *J. Appl. Phys.* 69(4), 15 February 1991.
- [3] Charge Transport Mechanisms in Au-CdTe Space-Charge-Limited Schottky Diodes. A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, X. Mathew, and N. R. Mathews. *phys. stat. sol. (a)* 168, 177 (1998).
- [4] Photo-induced current transient spectroscopic study of the traps in CdTe. Xavier Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 76 (2003) 225–242.
- [5] Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives, doi:10.1016/j.solener. 2005.10.008.
- [6] Electrical properties of CdTe films prepared by close-spaced sublimation with screen-printed source layers. Gil Yong Chung, Sung Chan Park, Kurn Cho, and Byung Tae Ahna. *J. Appt. Phys.* 78(9), 1 November 1995.
- [7] ROLE OF COPPER IN THE PERFORMANCE OF CdS/CdTe SOLAR CELLS. S.Demtsu, D. Albin, and J. Sites. 1-4244-0016-3/06/\$20.00 ©2006 IEEE.
- [8] Deep-level impurities in CdTe/CdS thin-film solar cells. A. Balcioglu, R. K. Ahrenkiel, and F. Hasoon. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS VOLUME 88, NUMBER 12 15 DECEMBER 2000.*

CAPITULO 5 CONCLUSIONES GENERALES

5.1 Conclusiones

La eficiencia teórica de las celdas solares de CdTe puede alcanzar hasta un 30 % para el caso de dispositivos de uso terrestre, actualmente la eficiencia record es de 17.3 % es evidente que es necesaria mas investigación para optimizar los métodos y procesos de deposito, así como los tratamientos de las capas que componen la celda solar y los contactos utilizados para coleccionar las cargas generadas. Un aspecto muy importante es mejorar el conocimiento y entendimiento de cómo los niveles profundos y poco profundos benefician, afectan y/o limitan las características eléctricas de la celda. Particularmente la eficiencia de conversión fotovoltaica. Las trampas en la brecha de energía tienen influencia en el desarrollo de la celda, El desarrollo de celdas más eficientes se lograra en la medida en la que se entiendan mejor los fenómenos que ocurren en el interior de un dispositivo.

Mediante este trabajo se trato de generar conocimientos de cómo varia la eficiencia de las celdas solares en función de los niveles de trampas presentes y como estos niveles varían en función del tratamiento de los dispositivos.

5.2 Trabajo futuro

La técnica PICTS es una herramienta muy útil para determinar los niveles de trampa en los materiales semiconductores y en dispositivos fotovoltaicos, como trabajo futuro es necesario complementar los estudios de niveles de trampas con técnicas que nos permitan determinar con una mayor certeza la naturaleza de dichos niveles, en este trabajo se presentaron trampas a un mismo nivel de energía y por medio del análisis PICTS no fue posible determinar si las trampas eran debidas a vacancias de CdTe, o a la inclusión de niveles de trampas propios del cobre.