



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

**”ESTUDIO DE LA INTERFAZ CdTe/CdS Y
ANÁLISIS DEL EFECTO DE LA TÉCNICA DE
DEPÓSITO DE CdS”**

T E S I S

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA (ENERGÍA)**

P R E S E N T A :
MARTÍN GREGORIO REYES BANDA

Director de Tesis:
DR. XAVIER MATHEW
Instituto de Energías Renovables UNAM

MÉXICO, D.F.

NOVIEMBRE 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado para Examen de Grado de Maestro

Presidente: Dr. Aarón Sánchez Juárez

Secretario: Dr. Xavier Mathew

1er. Vocal: Dr. José Santos Cruz

2do. Vocal: Dra. Nini Rose Mathews

3er. Vocal: Joel Pantoja Enríquez

Lugar dónde se realizó la Tesis: Instituto de Energías Renovables - UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Xavier Mathew

FIRMA

*A quién me inspiró a ser como Él.
Mi Padre, Martín Gregorio Reyes Sánchez.
¡ ¡ Gracias Viejo ! !,*

*A Mi Madre, Rosa María Banda,
Quién me enseñó a cumplir metas, aceptar mis derrotas, y sobre todo...
CREER EN MÍ.*

*A mis hermanos, Rocío y Antonio
No sé qué haría sin ustedes.*

*A mis Family-Friends, gracias por su ánimo, por su amistad a lo largo de
11 años y por haberse quedado a compartir éste momento, de muchos.
Diana Karen, mi amiga, gracias por estirarme las orejas todo este tiempo.*

A Tí, en la distancia.

¡ Los quiero !

Agradecimientos

En la realización de éste trabajo, quiero agradecer por su apoyo y confianza a:

Al Dr. Xavier Mathew, por brindarme un tema de tesis, por su apoyo incondicional, por guiarme en la realización de éste trabajo y por su crítica al mismo que me permitió mejorarlo.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su ayuda y por la revisión de la tesis.

Al Dr. Joel Pantoja Enríquez, por la revisión de la tesis.

Al Dr. José Santos Cruz, por la revisión de la tesis.

Al Dr. Aarón Sánchez Juárez, por la revisión de la tesis.

Al Dr. Arturo Martínez Ayala, por su colaboración incondicional en las caracterizaciones de las películas, por ayudarme a entender las diferentes técnicas, por sus críticas constructivas y su amistad.

Al Dr. Raúl Sánchez Zeferino por su apoyo incondicional en los primeros meses de trabajo y por enseñarme el uso de los equipos del laboratorio.

Al M.C. Gildardo Casarrubias Segura y al Ing. Rogelio Morán Elvira por el apoyo brindado en las mediciones de AFM y SEM.

A la M.I. Maria Luisa Ramón García, por su apoyo en la medición XRD de las películas utilizadas en mi trabajo.

A mis compañeros de Laboratorio, gracias por sus ánimos y por su asistencia en la utilización de los equipos: M.I. Christian Colín García (†), M.I. Tenoch González Sánchez, M.E.R. Carlos Meza Avedaño, M.E.R. Jorge Alberto Borrego e Ing. Saúl Bahena Medina.

Al Instituto de Energías Renovables IER-UNAM, por proporcionar los equipos necesarios y facilitar sus instalaciones para llevar a cabo la investigación de Tesis.

Al Instituto Politécnico Nacional, por las caracterizaciones I-V.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por permitirme la posibilidad de estudiar un Posgrado.

A todos mis profesores, amigos y compañeros de estudio que tuve durante posgrado. Gracias por momentos inolvidables.

Agradezco también a la M.C. Lizbeth Habib Mireles por su apoyo en la titulación de licenciatura, con la finalidad de poder relizar este posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme la beca de manutención: CVU/Becario 487282

A los proyectos SENER-CONACYT 117891 y CeMIE-Sol 207450/P25.

Resumen

En este trabajo se reportan los resultados de los estudios realizados sobre la difusión elemental durante el crecimiento de la película de CdTe y tratamiento en un ambiente de cloro (Cl). Las celdas solares basadas en CdTe/CdS fueron preparadas usando películas de CdS depositadas por tres técnicas diferentes: Depósito por baño químico (CBD), Pulverización catódica y Sublimación en espacio cercano (CSS). El depósito de CdTe para todos los casos se realizó mediante la técnica de CSS. La difusión elemental durante el crecimiento de la película de CdTe y tratamientos post-depósito en un ambiente de Cl fueron analizados utilizando los perfiles de profundidad de la técnica SIMS. Se encontró que el Cl difunde hacia el CdTe y se acumula en la interfase CdTe/CdS y en la capa búfer del CdS. Fueron observadas cantidades significantes de difusión de azufre (S) y Oxígeno (O) en los tres casos. Las películas y dispositivos fueron caracterizados usando XRD, FSEM, AFM, I-V, C-V y QE. Las mejores características fotovoltaicas fueron observadas para los dispositivos cuyo CdS fue depositado por la técnica de CBD. Se observó que la incorporación de la película intrínseca de ZnO mejora el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) por más de 150 mV. La eficiencia del mejor dispositivo sin capa antirreflejante, medida bajo condiciones de AM1.5 y 100 mW/cm² de irradiancia fué de 11.3%.

Abstract

In this work we report the results of our studies on the elemental diffusion during the CdTe film growth and postdeposition vapor chloride treatments. CdTe/CdS solar cells were prepared using CdS films deposited by three different techniques; chemical bath deposition (CBD), sputtering and close spaced sublimation (CSS). The CdTe films in all cases were deposited by CSS. The elemental diffusion during the CdTe film growth and postdeposition treatments were analyzed using SIMS profiles. The Cl is found to diffuse through CdTe and accumulate in the CdTe/CdS interface and in the CdS buffer. Significant amount of S and O diffusion was observed in all three cases. The films and devices were characterized using different experimental tools such as XRD, FESEM, AFM, I-V, C-V and QE. Better solar-to-electric conversion was observed for devices in which CdS film was deposited by CBD. Application of the i-ZnO HRT layer was found to enhance the open-circuit voltage(V_{oc}) by more than 150 mV. Efficiency of the best device without antireflection layer, measured under AM1.5, 100 mW/cm² irradiance was 11.3 %.

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VI
Índice de Abreviaturas y Simbología	XIII
Introducción	1
1. Principios de Celdas Solares	4
1.1. Semiconductores	4
1.2. Semiconductores Intrínsecos	4
1.3. Semiconductores Extrínsecos	5
1.3.1. Densidad de portadores libres	6
1.3.2. Conducción en Semiconductores	7
1.4. La Unión P-N	9
1.4.1. Potencial Construido	11
1.4.2. Capacitancia de la Unión	11
1.4.3. Corriente-Voltaje en la unión P-N	12
1.5. Conceptos de Celdas Solares	14
1.5.1. Espectro Solar	14
1.5.2. Efecto Fotovoltaico	15
1.5.3. Características de una Celda Solar	16
2. Celda Solar basada en CdTe/CdS	22
2.1. Introducción	22
2.2. Antecedentes Históricos	23
2.3. Construcción de la Celda Solar	23

2.3.1.	HRT (<i>High Resistivity Transparent</i>)	24
2.3.2.	Óxidos Transparentes Conductores (TCOs)	25
2.3.3.	Película de Sulfuro de Cadmio (CdS)	27
2.3.4.	Película de Teluro de Cadmio (CdTe)	28
2.3.5.	Tratamiento en ambiente de Cloro con CdCl ₂	29
2.3.6.	Contactos Posteriores	30
2.4.	La Interfase CdTe/CdS	31
3.	Técnicas Experimentales y de Caracterización	32
3.1.	Técnicas Experimentales	32
3.1.1.	Depósito de Baño Químico (<i>Chemical Bath Deposition</i>)	33
3.1.2.	Pulverización Catódica (<i>Sputtering</i>)	35
3.1.3.	Sublimación en Espacio Cercano (<i>Close-Spaced Sublimation</i>)	36
3.2.	Técnicas de Caracterización	38
3.2.1.	XRD - Difracción de rayos X	38
3.2.2.	Espectrofotómetro de UV-Vis	39
3.2.3.	SEM - Microscopio Electrónico de Barrido	40
3.2.4.	AFM - Micorscopía de Fuerza Atómica	40
3.2.5.	SIMS - Espectrometría de Masas de Iones Secundarios	41
4.	Experimentación	43
4.1.	Introducción	43
4.2.	Depósito de CdS	43
4.2.1.	CdS por Baño Químico	44
4.2.2.	CdS por Sublimación en espacio cercano (CSS)	45
4.2.3.	CdS por Pulverización Catódica	46
4.3.	Depósito de CdTe	46
4.4.	Tratamiento con CdCl ₂	47
4.5.	Evaporación de Contactos Au/Cu	48
5.	Análisis del Dispositivo CdTe/CdS	49
5.1.	Caracterizaciones Estructurales	49
5.1.1.	ZnO	49
5.1.2.	CdS	52

5.1.3.	CdTe	61
5.2.	Caracterizaciones Eléctricas	63
5.2.1.	Caracterización J-V	65
5.2.2.	Eficiencia Cuántica	69
5.2.3.	Caracterización C-V	71
5.3.	Interfase CdS/CdTe	77
5.3.1.	Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios - SIMS .	77
Bibliografía		97

Índice de figuras

1.1. Estructura de la unión P-N	9
1.2. Diagrama de bandas de energía en la unión P-N	10
1.3. Espectro solar aire-masa 1.5 (AM 1.5)	14
1.4. La celda solar puede reemplazar una batería.	15
1.5. Curva I-V característica de un diodo ideal.	17
1.6. Circuito equivalente ideal de la celda solar.	19
1.7. Curva I-V características de una celda solar.	20
1.8. Circuito equivalente real de la Celda.	21
1.9. Efecto de la resistencia en serie (a) y resistencia en paralelo (b) en la curva I-V de la celda solar.	21
2.1. Configuración de Celda Solar: Supersustrato.	23
2.2. Incorporación de HRT (ZnO) entre las capas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ y CdS	25
3.1. Clasificación de las técnicas de depósito de película delgada.	33
3.2. Esquema de la técnica de Pulverización.	35
3.3. Esquema de la técnica de depósito CSS.	37
3.4. Esquema de difracción de rayos X.	39
3.5. Principio de la técnica SIMS.	41
4.1. Contactos posteriores de Au/Cu.	48
5.1. Difractograma de la película de ZnO sobre TCO.	50
5.2. Brecha de energía obtenida del ZnO.	52
5.3. Difractograma XRD del CdS preparado por Baño Químico.	53
5.4. Difractograma XRD del CdS preparado por Sublimación.	54
5.5. Difractograma XRD del CdS preparado por Pulverización.	55
5.6. Difractograma XRD del CdS preparado por CBD, CSS y RF.S.	56
5.7. Espectro de transmisión del CdS por diferentes técnicas.	57

5.8.	Cálculo de E_g para el CdS por el método de a) Baño Químico, b) Pulverización Catódica y c) Sublimación en espacio cercano.	58
5.9.	SEM de CdS por las técnicas a) CBD, b) CSS y c) Pulverización.	59
5.10.	AFM 3D de CdTe de dimensión $400 \mu\text{m}^2$.	61
5.11.	SEM de la película de CdTe.	62
5.12.	Tiempo de difusión de contactos vs Eficiencia (η).	63
5.13.	Curva J-V sin capa HRT.	65
5.14.	Curva J-V incorporando la capa HRT.	66
5.15.	Curva J-V de dispositivos depositados por CBD, CSS y RF.S.	67
5.16.	QE de dispositivos con CdS depositado por CBD, CSS y RF.S.	69
5.17.	Reflectancia de dispositivos con CdS preparado por 3 técnicas.	70
5.18.	N_A vs W de la celda preparada por CBD.	72
5.19.	N_A vs W de la celda preparada por CSS.	72
5.20.	N_A vs W de la celda preparada por Pulverización.	73
5.21.	Gráficas de C-V para el dispositivo con CBD-CSS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) (N_A y V) vs W.	74
5.22.	Gráficas de CV para el dispositivo con CdS-CSS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) (N_A y V) vs W.	75
5.23.	Gráficas de C-V para el dispositivo con RFS-CdS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) (N_A y V) vs W.	76
5.24.	SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/CBD-CdS/CdTe.	78
5.25.	SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/CSS-CdS/CdTe.	78
5.26.	SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/RF.S.-CdS/CdTe.	79
5.27.	Análisis de profundidad SIMS para el Azufre(S).	80
5.28.	Análisis de profundidad SIMS de Cloro (Cl).	81
5.29.	Comparación de dispositivos con y sin tratamiento de CdCl_2 .	82
5.30.	SIMS de profundidad del TEC15.	83
5.31.	Análisis de profundidad SIMS para el Oxígeno (O).	84
5.32.	Análisis de profundidad SIMS para Estaño (Sn).	84
5.33.	Análisis de profundidad SIMS de difusión para Cobre(Cu).	85

Índice de cuadros

2.1. Tabla de propiedades ópticas del ZnO	25
2.2. Tabla de propiedades del CdS.	27
2.3. Tabla de propiedades del CdTe.	29
4.1. Reactivos para DBQ.	44
5.1. Resumen del SEM para CdS.	60
5.2. Variación de la eficiencia (η) vs temperatura de difusión. . . .	64
5.3. Comparación de parámetros J-V al incorporar ZnO.	65
5.4. Parámetros J-V de muestras depositadas por CBD, CSS y RF.S. .	68
5.5. Comparación de N_A para dispositivos de tres técnicas.	73

Índice de Abreviaturas y Simbología

- a,b,c:** constantes de Red.
- c:** Velocidad de la Luz (3×10^8 m/s²).
- D:** Coeficiente de difusión.
- D_n:** Coeficiente de difusión para electrones.
- D:** Coeficiente de difusión para huecos.
- E:** Energía.
- E_F:** Energía de Fermi.
- E_g:** Brecha de Energía.
- ξ:** Campo eléctrico.
- f,v:** Frecuencia.
- h:** Constante de Planck (6.625×10^{-34} Js)
- I:** Corriente.
- I_s:** Corriente de saturación.
- I_{D_n}:** Corriente de difusión de electrones.
- I_{D_p}:** Corriente de difusión de huecos.
- I_{E_n}:** Corriente de arrastre de electrones.

$\mathbf{I}_E$: Corriente de arrastre de huecos.
 $\mathbf{I}_{SC}$: Corriente de corto circuito.
 $\mathbf{J}$: Densidad de Corriente.
 $\mathbf{k}$: Constante de Boltzman.
 $\mathbf{L}$: Longitud de difusión.
 $\mathbf{L}_n$: Longitud de difusión de electrones.
 $\mathbf{L}_p$: Longitud de difusión de huecos.
 $\mathbf{m}^*$: masa efectiva.
 $\mathbf{m}_e^*$: masa efectiva de electrones.
 $\mathbf{m}_h^*$: masa efectiva de huecos.
 $\mathbf{n}$: Concentración de electrones.
 $\mathbf{n}_i$: Concentración intrínseca de portadores.
 $\mathbf{N}$: Concentración de portadores.
 $\mathbf{N}_A$: Concentración de aceptores.
 $\mathbf{N}_A^-$: Concentración de aceptores ionizados.
 $\mathbf{N}_D$: Concentración de donadores.
 $\mathbf{N}_D^+$: Concentración de donadores ionizados.
 $\mathbf{p}$: Concentración de huecos.
 $\mathbf{q}$: Carga del electrón (1.6×10^{-19} C).
 $\mathbf{Q}$: Densidad de carga.
 $\mathbf{R}$: Reflectancia.
 $\mathbf{R}$: Resistencia.
 $\mathbf{R}_s$: Resistencia en serie.

$\mathbf{R}_{sh}$: Resistencia en paralelo.
 $\mathbf{t}_r$: tiempo de tránsito.
 $\mathbf{T}$: Transmitancia.
 $\mathbf{T}$: Temperatura absoluta.
 $\mathbf{V}$: Voltaje aplicado.
 $\mathbf{V}_{bi}$: Potencial construido.
 $\mathbf{V}_{OC}$: Voltaje de circuito abierto.
 $\mathbf{X}_d$: Ancho de la zona de empobrecimiento.
 α : Coeficiente Óptico de Absorción.
 ρ : Resistividad.
 σ : Conductividad.
 λ : Longitud de Onda.
 ε : Permitividad.
 ε_s : Permitividad del semiconductor.
 η Eficiencia.
 θ Ángulo.
 μ : Movilidad.
 μ_e : Movilidad de electrones.
 μ_h : Movilidad de huecos.
 τ : Tiempo de vida de concentración.
 ϕ : Función de trabajo.
 ϕ_b : Barrera de potencial.
 χ : Afinidad electrónica.

Cd: Cadmio.

CdCl₂: Cloruro de Cadmio.

CdS: Sulfuro de Cadmio.

CdTe: Teluro de Cadmio.

Cl: Cloro.

O: Oxígeno.

S: Azufre.

TCO: Óxido Conductor Transparente.

Te: Teluro.

Zn: Zinc.

ZnO: Óxido de Zinc.

XRD: Difracción de Rayos-X.

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido.

EDS: Espectrometro de Dispersión de Energía.

UV-Vis: Espectroscopía Ultravioleta/Visible.

Introducción

La economía energética del mundo, y en particular de los países industrializados está basada en el uso de energía almacenada (combustibles fósiles) en forma de carbón, petróleo y gas natural; Ésto se convierte en un problema; puesto que con el fin de satisfacer las necesidades energéticas de la humanidad, agotamos las reservas precisamente de éstos combustibles[1]. Antes de que esto llegue, se ve en la necesidad de desarrollar nuevas alternativas a los productos fósiles ya que, además de un posible agotamiento, existen diferentes consecuencias por su uso, y está en qué son quemados en la superficie de la tierra, y por lo tanto, desprendidos a la atmósfera[2].

Después de más de 30 años de investigación y desarrollo la celda solar basada en película de CdTe entró a la fase de producción masiva en los años del 200-2001. Hoy en día las fuentes de energía renovable han encontrado un fuerte recibimiento debido a las reducciones de emisión de CO₂ y al ahorro de combustibles fósiles. Los módulos de CdTe pueden evitar alrededor de 16 000 kg de emisiones de CO₂/m² en 30 años [3].

Las celdas solares policristalinas basadas en CdTe es uno de los principales contendientes para aplicaciones solares terrestres [4]; además de las otras basadas en CIGS, c-Si y a-Si.

El CdTe surgió como un material electrónico en 1947, cuando Frerichis sintetizó cristales con la reacción de vapores de Cd y Te en una atmósfera de hidrógeno y midió su fotoconductividad [5]. El entendimiento electrónico del CdTe surgió con estudios subsecuentes de cristales purificados cuando en 1954, Jenny y Bube [6] reportaron por primera vez que la conductividad tipo-n y tipo-p podían ser obtenidas en el CdTe agregando impurezas externas.

Poco después, Krüger y de Noble [7] mostraron que la conductividad podía cambiarse también con la variación de la estequiometría CdTe. Un exceso de Cd tiene una conductividad n y un exceso de Te presenta una conductividad de tipo p.

Las heterouniones de CdTe en las celdas solares han sido ampliamente investigadas desde 1960, siguiendo dos caminos de acuerdo al tipo de conductividad del CdTe [4].

Las películas delgadas de telurio de cadmio son la base de las celdas solares con una tecnología significativa con mayor impacto en la producción de energía solar. Módulos de grandes dimensiones han demostrado estabilidad, desempeño competitivo y la habilidad de atraer inversión para una producción a nivel escala [4].

El desarrollo de celdas de películas delgadas de CdS/CdTe durante los años de 1980-1990 fueron mejoras en diseños de dispositivos, tratamiento post-depósito, formación de contactos de baja resistencia y mejoras a métodos de depósito específicos. La estructura más exitosa para este dispositivo, es la heterounión con el Sulfuro de Cadmio (CdS) utilizado como capa 'Ventana' [8, 15]. El contacto CdS/CdTe es la interfase de energía de conversión en la celda solar de CdTe [16, 17].

Las películas delgadas, tanto de CdTe como de CdS han sido preparadas por distintos métodos: Sublimación en espacio cercano (CSS, Close-Spaced Sublimation) [11, 12], Pulverización (Sputtering) [10] y baño químico [13, 14], y con éstas técnicas se han logrado eficiencias mayores al 10 % [4, 9].

Actualmente la tecnología del CdTe es llevado en altos niveles por la empresa estadounidense First Solar, con una eficiencia de los dispositivos a los niveles de laboratorio del 20 % y en paneles con un 16 % de eficiencia [18].

El propósito de éste trabajo es investigar los efectos de la interfaz CdTe/Cds en las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares basadas en éstos semiconductores, así como también los efectos del depósito de CdS preparadas por tres métodos diferentes: sublimación, pulverización y baño químico.

Objetivos

Objetivo General

- Estudiar la interfaz de la celda solar CdTe/CdS, realizar tratamientos post-depósito de CdS y de la heteroestructura CdTe/CdS, analizar el efecto de éstos tratamientos en la interfaz, además de estudiar la difusión de Azufre (S) y Telurio (Te) en ella.

Objetivos Particulares

- Estudiar la interfaz CdTe/CdS previo al tratamiento para conocer el excedente de interdifusión de S y Te durante el procesamiento de la celda solar y realizar un estudio comparativo utilizando películas de CdS elaboradas por baño químico (CBD), pulverización y sublimación.
- Realizar el proceso de activación de la interfaz CdTe/CdS y estudiarla para conocer el excedente de interdifusión de S y Te, y relacionar con la eficiencia de las celdas solares elaboradas con los tres tipos de películas de CdS.
- Estudiar el efecto de pre-tratamiento de CdS en la propiedad de interfaz CdTe/CdS.

Metas

- Lograr conocimiento científico y tecnológico sobre procesamiento de la celda solar basada en CdTe/CdS.
- Lograr conocimiento científico sobre la interdifusión de S y Te en la interfaz y el efecto del proceso de activación.
- Participar en un congreso con el resultado de la investigación.
- Lograr trabajos preliminares para una posible publicación en revista internacional.

Capítulo 1

Principios de Celdas Solares

1.1. Semiconductores

Un semiconductor está definido debido a sus propiedades tanto ópticas como eléctricas, así se puede clasificar dentro de los materiales de acuerdo a su conductividad eléctrica (entre los aislantes y conductores) ya que ésta varía entre 10^4 y $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La conductividad eléctrica de los aislantes se encuentra en un rango menor a $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que la de los conductores está en un rango de 10^4 y $10^6 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [1].

Conforme a la teoría de bandas, un semiconductor es definido como aquellos en los que la separación de sus bandas energéticas son inferiores a 6 eV, mientras que la separación de los aislantes es superior a 6 eV [7].

1.2. Semiconductores Intrínsecos

Los semiconductores intrínsecos son aquellos que no contienen impurezas; es decir, tienen tanto huecos como electrones [9]. En los semiconductores intrínsecos, su densidad de electrones y de huecos es igual, es por eso que cuando un electrón de la banda de valencia es excitado a la banda de conducción da como resultado un electrón libre en la banda de conducción y por lo tanto, un hueco libre en la banda de valencia. La densidad de huecos y de electrones, se denota como n_i (Ec.1.1) [1, 7].

La Energía de Fermi para los materiales intrínsecos, está dada como E_F . Generalmente, el nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco se encuentra muy cerca de la mitad de la brecha de energía (E_g).

Con ello se puede obtener la densidad de portadores [1, 3, 7, 9].

$$n_i = N_c e^{(E_F - E_c)/kT} = N_v e^{(E_v - E_F)/kT} \quad (1.1)$$

dónde k es la constante de Boltzman y N_c y N_v son las densidades de estados energéticos de la banda de conducción y la banda de valencia, respectivamente:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.2)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.3)$$

m_e^* y m_h^* corresponde a la masa reducida de electrones y huecos [1, 2, 3, 8, 9] y h la constante de Planck.

Ya que la brecha de Energía E_g es $E_g = E_c - E_v$, la ecuación 1.4 queda de la siguiente manera [2, 3, 9]:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} e^{(-E_g/2kT)} \quad (1.4)$$

Por lo tanto, el producto de la densidad de electrones y huecos de un semiconductor intrínseco es igual al cuadrado de la densidad de portadores intrínsecos [1, 3].

1.3. Semiconductores Extrínsecos

Los semiconductores extrínsecos, son aquellos a los cuales se les han añadido impurificaciones, y por lo tanto en ellos no necesariamente el número de electrones en la banda de conducción es igual al número de huecos en la banda de valencia [1, 4, 9]. En un material de tipo-n, el número de portadores de electrones es mucho mayor que el número de portadores de huecos, caso contrario al tipo-p, en dónde los portadores mayoritarios son los portadores de carga positiva [1, 4, 5].

Otra distinción que se hace frecuentemente entre los portadores de carga son los que son provenientes de impurezas los cuales se llaman *portadores extrínsecos*, mientras que los que son debidos a excitaciones térmicas de los electrones de valencia son los denominados *portadores intrínsecos* [1, 7].

Los procesos de conducción en los semiconductores, pueden clasificarse en:

- Conducción extrínseca por portadores de carga negativa mayoritarios debido impurezas del material tipo-n.
- Conducción extrínseca por portadores de carga positiva mayoritarios debido a impurezas del material tipo-p.
- Conducción intrínseca debido a la excitación de electrones y huecos.

En los tres procesos de conducción, es necesario que haya una excitación de los electrones, además de que según sea el material domina ya sea uno u otro de los procesos mencionados anteriormente [1].

1.3.1. Densidad de portadores libres

El cálculo de la densidad de electornes comienza por asumir que no hay densidad de carga en el mismo, por lo tanto se considera neutro. La concentración de huecos en equilibrio es escrita como una función de la densidad de electrones usando la ley de acción másica; obteniendo la siguiente ecuación (Ec.1.5) [1, 8, 9].

$$n = \frac{n_i^2}{n} + N_d^+ - N_a^- \quad (1.5)$$

Al resolver la ecuación cuadrática:

$$n = \frac{N_d^+ - N_a^-}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d^+ - N_a^-}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad (1.6)$$

Lo mismo sería para los huecos:

$$p = \frac{N_a^- - N_d^+}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a^- - N_d^+}{2}\right)^2 + n_i^2} \quad (1.7)$$

Con estas expresiones obtenemos la densidad de portadores libres para un semiconductor[3]. En las expresiones anteriores, n es la densidad de electrones y p la densidad de huecos, n_i^2 es la densidad de portadores intrínseca y N_d^+ y N_a^- ; la conentración de donadores ionizados y aceptores ionizados, respectivamente.

1.3.2. Conducción en Semiconductores

Los portadores cambian continuamente de dirección y de velocidad, éste comportamiento existe en ausencia de campo eléctrico debido al movimiento térmico de los electrones. El movimiento de los portadores es aleatorio por lo que la velocidad media de cada portador de carga es cero y no existe transporte de carga. Al aplicar un campo eléctrico externo los portadores de carga tendrán una dirección de movimiento preferencial en dirección contraria al campo eléctrico aplicado en el caso de los electrones. El movimiento adquirido por parte de los portadores se llama movimiento de arrastre y su velocidad, velocidad de arrastre ν [1, 3].

La corriente y la densidad de corriente está dada por (Ec.1.8)

$$I = \frac{Q}{t_r} = \frac{Q}{L/\nu} \quad (1.8)$$

$$\vec{J} = \frac{Q}{AL} \vec{\nu} = \rho \vec{\nu} = qn \vec{\nu} \quad (1.9)$$

dónde t_r es el tiempo transiente de las partículas que se mueven con una velocidad ν , una distancia L , A es el área de sección perpendicular al campo y Q la densidad de carga [2, 3].

La conductividad de un material (σ) está definido por la corriente dividida (J) por el campo aplicado (ξ). La densidad de corriente ($\vec{J}$) es igual al producto de la carga (q), la concentración de portadores (n o p) y la velocidad (ν_e , ν_p de electrones o huecos, respectivamente) entonces se expresa como (Ec. 1.10) [1, 2].

$$\vec{J} = qn\nu_e + qp\nu_h = q(n\mu_n + p\mu_p)\xi \quad (1.10)$$

Dónde ξ es la fuerza del campo eléctrico. La conductividad (σ) de los electrones y huecos está dada por la ecuación 1.11 [9]:

$$\sigma = \frac{\Delta J}{\xi} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.11)$$

dónde μ_n y μ_p es la movilidad de electrones y huecos, respectivamente. La resistividad(ρ) se define como el inverso de la conductividad (Ec. 1.12) [3]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (1.12)$$

La movilidad (μ) se define como (Ec. 1.13) [1]:

$$\mu = \frac{\Delta|\vec{v}|}{|\xi|} = \frac{q\tau}{m} \quad (1.13)$$

La corriente de difusión (J) es escrita entonces como (Ec.1.14) [1]:

$$\vec{J} = qn\mu_n\xi \quad (1.14)$$

Por lo que, la ecuación se reduce a (Ec. 1.15):

$$\mu = \frac{q\tau}{m^*} \quad (1.15)$$

donde m^* es la masa efectiva de los portadores de carga y τ el tiempo de vida de concentración [1, 3, 9].

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

La movilidad en los materiales policristalinos está dada por la siguiente relación (Ec. 1.16):

$$\mu = \mu^* e^{-\Phi_b/kT} \quad (1.16)$$

dónde μ^* depende de la temperatura y la concentración de portadores y Φ_b es una barrera de potencial, definida por:

$$\Phi_b = \begin{cases} \frac{q^2 l^2}{8 \in N} \Rightarrow si...N \leq N_T \\ \frac{q^2 N_T^2}{8 \in N} \Rightarrow si...N > N_T \end{cases} \quad (1.17)$$

de dónde N es la densidad de impurezas que están presentes en cada cristal l es el tamaño de cristal y N_T es la densidad de trampas.

Por otra parte, la movilidad depende también del espesor de la película del material policristalino (Ec. 1.18):

$$\mu_p = \mu_v \left(1 - \frac{l}{d}\right) \quad (1.18)$$

dónde μ_v es la movilidad de volumen, l el tamaño de los granos y d el espesor de la película [1].

1.4. La Unión P-N

La homounión p-n es la unión más usada en la estructura de un dispositivo fotovoltaico. La selección adecuada de impurezas de los semiconductores nos lleva a crear una barrera de potencial entre las dos regiones (tipo-p y tipo-n). Esta unión actúa como una barrera selectiva para el flujo de portadores de carga, de tal manera que exista un camino de poca resistencia para los electrones del tipo-n y los huecos del tipo-p [2].

Una unión p-n se establece cuando una capa de un semiconductor tipo-p y una capa de un semiconductor tipo-n se unen [1].

Un esquema de la estructura de la unión se puede apreciar en la siguiente figura 1.1:

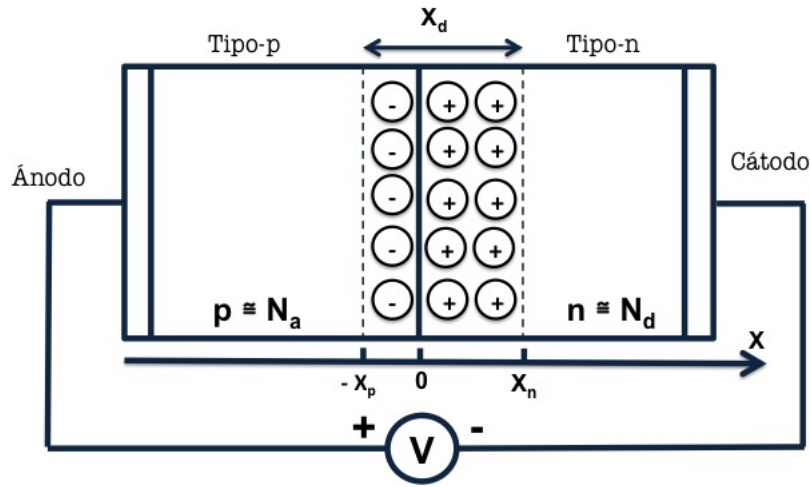


Figura 1.1: Estructura de la unión P-N

La figura representa la unión de dos semiconductores: el tipo-p con una densidad de aceptores N_a y el tipo-n con una densidad de donadores N_d .

La unión está polarizada con un voltaje V . La polarización es directa si la terminal positiva se encuentra conectada al semiconductor tipo-p (ánodo); por el contrario, si se encuentra conectada al tipo-n (cátodo), se denomina polarización inversa [2].

Al unir las partes de semiconductores tipo-p y tipo-n, ocurre una difusión de portadores mayoritarios hacia ambos lados de la unión (electrones del semiconductor tipo-n al tipo-p y huecos del semiconductor tipo-p al tipo-n). El proceso de difusión crea una descompensación en ambas regiones cercanas

a la unión: la región-p queda cargada negativamente debido a los aceptores ionizados, mientras que la región-n queda cargada positivamente debido a los donadores ionizados [1].

Ésta doble carga crea un campo eléctrico dirigido desde la región n hacia la región p que favorece la aceleración de portadores minoritarios. La corriente creada por los portadores minoritarios es llamada **Corriente de Arrastre** mientras que la corriente creada por los portadores mayoritarios es denominada **Corriente de Difusión** [1, 2].

En condiciones de equilibrio, la suma de las corrientes es igual a cero. La figura 1.2 representa éste proceso.

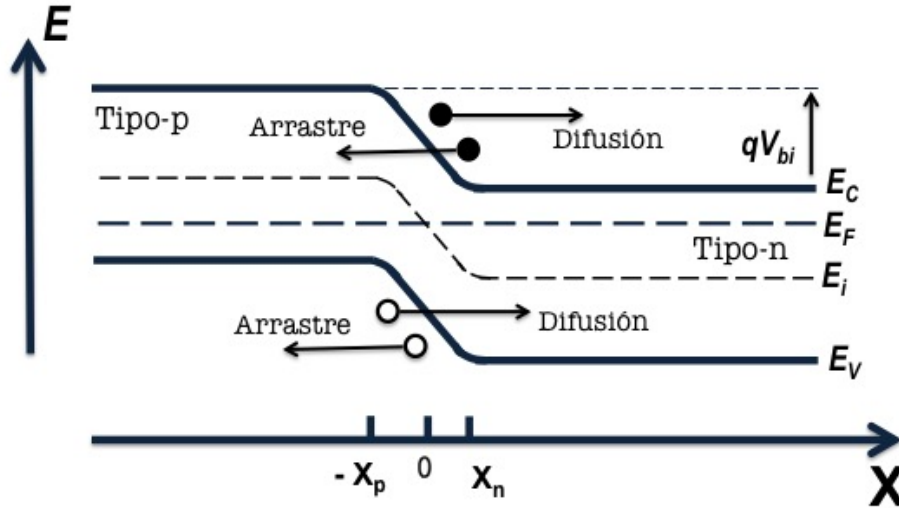


Figura 1.2: Diagrama de bandas de energía en la unión P-N

La región creada alrededor de la unión, se llama *zona de empobrecimiento de carga*, la cual se extiende desde $x = -X_p$ hasta $x = X_n$, cuya suma es igual al ancho de dicha región X_d (Ec. 1.19) [1, 9]:

$$X_d = X_n + X_p \quad (1.19)$$

El potencial V_{bi} es causado por las diferencias de las funciones de trabajo entre los semiconductores tipo-n y tipo-p. Éste potencial se llama **Potencial Construido (de contacto)**.

1.4.1. Potencial Construido

El potencial construido, de difusión o de contacto es igual al potencial a través de la región de empobrecimiento de carga en equilibrio térmico. El equilibrio térmico implica que la energía de Fermi sea constante en todo el diodo p-n, por lo que el voltaje construido es entonces la diferencia entre las energías de Fermi de los semiconductores p y n. (E_{Fp} y E_{Fn}). Esto se reduce a la siguiente expresión (Ec. 1.20) [1][2]:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (1.20)$$

dónde N_a es la concentración de aceptores, N_d es la concentración de donadores y n_i , la concentración intrínseca.

Al aplicarle un voltaje V a un diodo p-n, éste se polariza en forma directa o inversa. La polarización directa es cuando se aplica un voltaje positivo al ánodo (tipo-p). La polarización inversa es cuando se aplica un voltaje positivo al cátodo (tipo-n). Sí se aplica un voltaje negativo, el potencial a través del diodo aumenta y el ancho de la zona de empobrecimiento de carga también. Sí se aplica un voltaje positivo, el potencial en el semiconductor decrece y el ancho de la zona de empobrecimiento de carga también disminuye [1].

1.4.2. Capacitancia de la Unión

Cualquier variación de la carga dentro de un diodo p-n con una variación de voltaje aplicado da lugar a una capacitancia.. La capacitancia relacionada con la región de depleción de carga de un diodo p-n se llama *Capacitancia de la unión* (C) [1]. La capacitancia por definición el cambio en las cargas (Q) por un cambio de voltaje aplicado (V) (Ec. 1.21) [1, 3]

$$C(V) = \left| \frac{dQ(V)}{dV} \right| \quad (1.21)$$

La capacitancia, está dada por 1.22 [3]:

$$C = \sqrt{\frac{q\varepsilon_s}{2(V_{bi} - V)} N} \quad (1.22)$$

dónde: $N=N_a-N_d$ (concentración de portadores), ε_s es la permitividad del semiconductor, V_{bi} el potencial construido y V es el voltaje aplicado.

La capacitancia C , es una expresión similar a la de un capacitor de plato paralelo (Ec. 1.23) [1]:

$$C = \frac{\varepsilon_s}{X_d} \quad (1.23)$$

La medida de la capacitancia contra el voltaje puede ser usada para obtener el voltaje de contacto y la densidad de portadores de un diodo p-n. Trazando el inverso de la capacitancia cuadrada, se espera una dependencia lineal, de acuerdo a la siguiente ecuación 1.24 [1][3]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{Nq\varepsilon_s}(V_{bi} - V) \quad (1.24)$$

El voltaje V_{bi} es obtenido en la intersección de la curva de $1/C^2$ y el eje horizontal, mientras que la densidad de portadores es obtenida de la pendiente de la curva (Ec. 1.25) [3]

$$\frac{d(\frac{1}{C^2})}{dV} = -\frac{2}{Nq\varepsilon_s} \quad (1.25)$$

1.4.3. Corriente-Voltaje en la unión P-N

Bajo polarización directa, la corriente de diodo es debido a la recombinación; bajo polarización inversa, la corriente del diodo es debida a la generación de portadores.

Como consecuencia de la difusión de electrones de la región n hacia la región p, y de los huecos de la región p hacia la región n se establece una corriente de portadores mayoritarios en la dirección X. La corriente de difusión de electrones es denotada por I_{Dn} y la de huecos por I_{Dp} . Además del flujo de portadores mayoritarios, existe un flujo de portadores minoritarios creado por el campo eléctrico de la unión (electrones de la región p a la región n y huecos de la región n a la región p). Las corrientes de arrastre están denotadas por I_{En} (electrones) e I_{Ep} (huecos)[1].

En equilibrio, la corriente total a través de la unión p-n es cero, por lo tanto [3]

$$I_{Dn} = I_{Ep} \quad (1.26)$$

$$I_{Dp} = I_{En} \quad (1.27)$$

Al aplicar un campo eléctrico externo se rompe este equilibrio y una corriente resultante surge a través de la unión[1].

Las corrientes de difusión de los huecos y electrones están dadas por las siguiente ecuaciones 1.28 y 1.29 [3]:

$$I_{Dp} = q \frac{D_p}{L_p} p_n [e^{(qV/kT)-1}] \quad (1.28)$$

$$I_{Dn} = q \frac{D_n}{L_n} n_p [e^{(qV/kT)-1}] \quad (1.29)$$

dónde D_n y D_p representa los coeficientes de difusión de los electrones y huecos, dados por [3]

$$D_n = \frac{L_n^2}{\tau_n} = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (1.30)$$

$$D_p = \frac{L_p^2}{\tau_p} = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (1.31)$$

y L es la longitud de difusión. Por lo tanto, la corriente de total en polarización directa es la suma de ambas, ignorando las contribuciones de los portadores minoritarios por ser muy pequeños [1, 3].

$$I_{Total} = I_{Dp} + I_{Dn} = q \left[\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] [e^{(qV/kT)-1}] = q \left[\frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right] [e^{(qV/kT)-1}] \quad (1.32)$$

Si es polarizado inversamente, $V=-V$, y el término exponencial tiende a cero, por lo que [1, 3]:

$$I_{Total} = I_s = q \left[\frac{D_p}{L_p} p_n + \frac{D_n}{L_n} n_p \right] = q \left[\frac{L_n}{\tau_n} n_p + \frac{L_p}{\tau_p} p_n \right] \quad (1.33)$$

Como el único mecanismo de conducción en la unión es la difusión de los portadores mayoritarios, ésta ecuación recibe el nombre de *ecuación ideal del diodo* y para el caso real algunos efectos como recombinación y tunelaje se toman en cuenta al agregarle el coeficiente n [1]:

$$I = I_s [e^{(qV/nkT)-1}] \quad (1.34)$$

dónde I_s es la corriente de saturación.

1.5. Conceptos de Celdas Solares

1.5.1. Espectro Solar

La radiación solar fuera de la atmósfera terrestre se puede aproximar por la radiación de un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K (que corresponde a la temperatura superficial del sol) [2]. Aún así, la distribución espectral de la irradiación que llega a la superficie terrestre se ve modificada significativamente debido a la fuerte absorción de la atmósfera en ciertas longitudes de onda. Cuando se examina el comportamiento de las celdas solares, es importante obtener resultados que sean reproducibles y comparables con la comunidad fotovoltaica; por esto, se utiliza un espectro de iluminación estándar, definido bajo condiciones específicas de radiación solar para caracterizar las celdas. Para las celdas solares con aplicaciones terrestres, el espectro utilizado es el aire-masa 1.5 (AM 1.5), como se muestra en la figura 1.3 [8, 9].

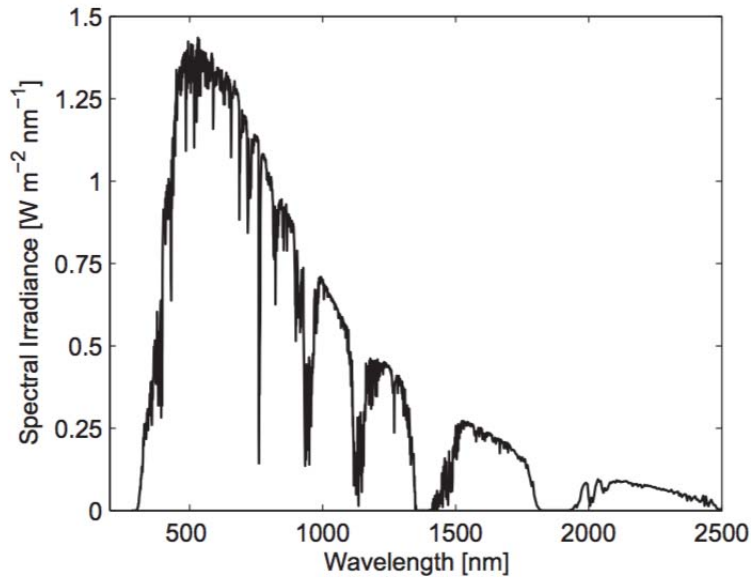


Figura 1.3: Espectro solar aire-masa 1.5 (AM 1.5)

1.5.2. Efecto Fotovoltaico

La conversión de la energía solar fotovoltaica es un proceso de conversión, el cual genera energía eléctrica a partir de la luz de la radiación solar. La luz está hecha de paquetes de energía, llamados *fonones*, cuya energía depende de la frecuencia o el color de la luz. La energía de la luz visible es suficiente para excitar los electrones de los sólidos hacia otros niveles de energía donde son libres de moverse [2].

Un ejemplo del efecto fotoeléctrico, fué explicado por Einstein en 1905, donde la luz ultravioleta o azul proporciona energía suficiente a los electrones para escapar completamente de la superficie de un metal [2].

Normalmente, cuando la luz es absorbida por la materia, los fonones excitan los electrones a otros niveles de energía dentro del material, y los electrones excitados vuelven a su estado base [2].

En un dispositivo fotovoltaico, sin embargo, existe cierta asimetría que aparta los electrones excitados antes de que puedan volver a su estado base, y los alimenta a un circuito externo. La energía de los electrones excitados genera una *Diferencia de Potencial*, o una fuerza electromotriz (e.f.m.). Ésta fuerza conduce a los electrones a través de una carga en el circuito externo para hacer un trabajo eléctrico [2].

La efectividad del dispositivo fotovoltaico depende de los materiales absorbedores de luz seleccionados y de la forma en la que están conectados al circuito externo [2].

La celda solar puede tomar el lugar de una batería en un circuito eléctrico simple (Fig. 1.4). En la oscuridad, la celda no hace nada; cuando se ilumina; proporciona una f.e.m. o un voltaje [2, 10].



Figura 1.4: La celda solar puede reemplazar una batería.

El voltaje entregado cuando las terminales son conectadas (Carga infinita) se llama: Voltaje de circuito abierto V_{OC} . La corriente obtenida cuando las terminales son conectadas juntas es llamada Corriente de corto circuito (I_{SC}). Para alguna resistencia intermedia R_L la celda entrega un voltaje V de entre 0 y V_{OC} , además de una corriente (I), para que $V=IR_L$ e $I(V)$ sean determinadas por el voltaje-corriente características de la celda bajo iluminación; ya que I y V son determinadas por iluminación, lo mismo que la carga [2, 10].

Ya que la corriente es proporcional al área iluminada, La densidad de corriente del circuito J_{SC} es una unidad necesaria para su comparación [2].

1.5.3. Características de una Celda Solar

Eficiencia Cuántica y Fotocorriente

La fotocorriente generada por una celda solar bajo iluminación en corto circuito es dependiente de la luz que incide sobre ella. Para relacionar la densidad de corriente J_{SC} al espectro solar incidente, se necesita la eficiencia cuántica de la celda solar (QE). La probabilidad de que un fotón incidente de energía E entregue un electrón al circuito externo, es llamada $QE(E)$, entonces [2]:

$$J_{SC} = q \int b_s(E)QE(E)dE \quad (1.35)$$

dónde $b_s(E)$ es la densidad del flujo de fotones del espectro incidente; es decir, el número de fotones de energía en el rango E a $E+dE$ que son incidentes en una unidad de área y tiempo, y q es la carga del electrón. La eficiencia Cuántica (QE) depende del coeficiente de absorción del material de la celda solar, la eficiencia de la separación de cargas y la recolección de las mismas en el dispositivo, pero no depende del espectro incidente [2].

La QE y el espectro pueden ser dados como funciones de energía (E) o longitud de onda (λ). La relación entre la Energía (E) y la longitud de onda (λ), está definida por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.36)$$

En dónde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en vacío. Una simplificación conveniente para la conversión entre energía de fotones en electron-Volt (eV) y longitud de onda, en nanómetros (nm) es: $E/eV = 1240/(\lambda/nm)$ [2].

Corriente en la oscuridad y Voltaje de circuito abierto V_{OC}

Cuando una carga está presente, una diferencia de potencial se origina entre las terminales de la celda solar. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la fotocorriente, y por tanto la corriente neta es reducida en su valor de corriente en corto circuito I_{SC} . Esta corriente en sentido contrario, es llamada usualmente *Corriente en la Oscuridad*; $I_D(V)$ que fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado (V) en la oscuridad [2].

La mayoría de las celdas solares se comportan como diodos en la oscuridad, admitiendo una mayor corriente bajo una polarización directa ($V > 0$) que en la polarización inversa ($V < 0$). Este comportamiento rectificador es una característica de los dispositivos fotovoltaicos, ya que una unión asimétrica es necesaria para lograr una separación de cargas [2, 10].

Para un diodo ideal, la densidad de corriente en la oscuridad ($J_D(V)$) varía conforme:

$$J_D(V) = J_o(e^{qV/K_B T} - 1) \quad (1.37)$$

dónde J_o es una constante, K_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura en grados kelvin [2, 6, 8, 10]. El voltaje y la corriente de la respuesta de la celda solar se representa con la *curva característica de corriente-voltaje* I-V (ver Fig. 1.5), y se puede aproximar con la suma de la corriente de corto circuito (I_{SC}) y la corriente en la oscuridad (I_D) como se muestra en la figura; éste paso se conoce como la aproximación de superposición [2, 6, 10].

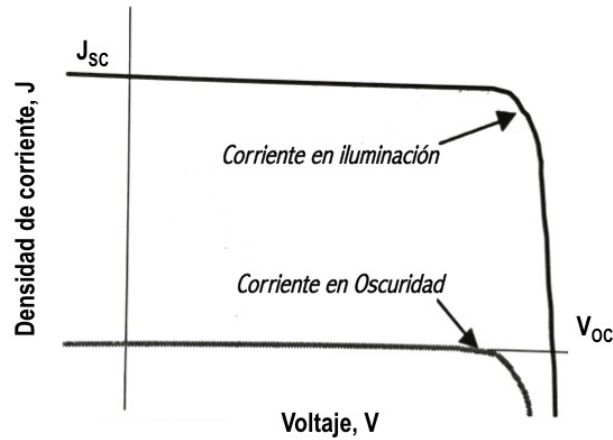


Figura 1.5: Curva I-V característica de un diodo ideal.

Aunque la corriente inversa que fluye en respuesta al voltaje en una celda iluminada no es necesariamente igual a la corriente de la oscuridad; ésta aproximación es razonable para muchos materiales fotovoltaicos [2, 10].

La convención de signos usada en fotovoltaica para la corriente es positivo; ésto es lo opuesto a la convención utilizada en los dispositivos electrónicos; con esta convención de signos, la densidad de corriente neta de la celda, es [2, 10]:

$$J(V) = J_{SC} - J_D(V) \quad (1.38)$$

qué se convierte para un diodo ideal en [6, 10]:

$$J = J_{SC} - J_o(e^{qV/K_B T} - 1) \quad (1.39)$$

Cuando los contactos son aislados, la diferencia de potencial tiene su máximo valor, el voltaje de circuito abierto V_{OC} . Ésto es lo equivalente a la condición en la que la corriente en la oscuridad y la corriente de corto circuito se cancelan, para un diodo ideal, es entonces [2, 6, 10]:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_o} + 1\right) \quad (1.40)$$

Ésta ecuación muestra que el V_{OC} incrementa logarítmicamente con la intensidad de la luz. Nótese que el voltaje está definido de modo que ocurre en polarización directa $V > 0$. En la curva de corriente-voltaje, se observa que es positiva, y que la celda genera corriente, cuando el voltaje está entre 0 y V_{OC} . En $V < 0$, el dispositivo iluminado actúa como un fotodetector, consumiendo energía para generar una fotocorriente que es dependiente de la luz, pero independiente del voltaje aplicado. Cuando $V > V_{OC}$, el dispositivo también consume energía, éste es el régimen en dónde el diodo emisor de luz (LED) opera [2].

Eléctricamente, la celda solar es equivalente a un generador de corriente en paralelo con un elemento resistivo asimétrico y no lineal, por ejemplo, un diodo. Cuando es iluminado, la celda ideal produce una fotocorriente proporcional a la intensidad de la luz (Fig.1.6)[2, 6, 10].

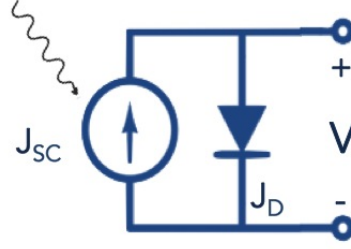


Figura 1.6: Circuito equivalente ideal de la celda solar.

Eficiencia

El régimen de operación de la celda solar es el rango de voltaje aplicado, desde 0 hasta V_{OC} en el cuál la celda solar entrega potencia. La densidad de potencia de la celda, está dada por [2, 8, 10]:

$$P = JV \quad (1.41)$$

P , alcanza su máximo en el punto de operación de la celda o el punto máximo de potencia; éste ocurre a cierto voltaje V_m con una densidad de corriente correspondiente J_m , mostrado en la figura 1.7 [2, 8, 10].

El factor de llenado (FF) está definido como:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (1.42)$$

y describe qué tan *cuadrada* es la curva I-V de la celda solar [2, 8, 10].

La eficiencia de la celda solar (η) es la densidad de potencia entregada del dispositivo en operación como fracción de la densidad de luz incidente P_s .

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} \quad (1.43)$$

La eficiencia, está relacionada con J_{SC} y V_{OC} , usando el FF:

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_s} \quad (1.44)$$

Las características clave de una celda solar son: J_{SC} , V_{OC} , FF y η . Éstas deben estar definidas por ciertas condiciones particulares estándar. Las condiciones estándar de prueba es el espectro 1.5 de Aire-Masa (AM 1.5) y una densidad de potencia de 1000 W/m^2 , y una temperatura de 25°C [2, 8, 10].

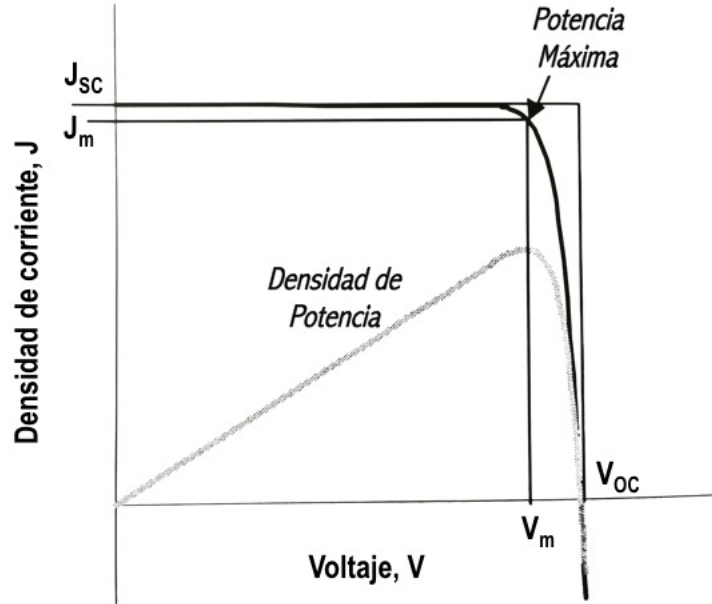


Figura 1.7: Curva I-V características de una celda solar.

Resistencias parásitas

En las celdas solares reales, la potencia es disipada a través de la resistencia de los contactos y a través de las pérdidas de corriente en el dispositivo. Éstos efectos, equivalen eléctricamente a dos resistencias parásitas: en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh}) con la celda [2, 6, 8, 10]. El circuito equivalente real de la celda solar, involucrando ambas resistencias es mostrado en la figura 1.8.

La resistencia en serie (R_s) se incrementa con la resistencia del material al flujo de corriente, particularmente es debido a los contactos resistivos de la superficie. La resistencia en serie es un problema particular a altas densidades de corriente [2, 8, 10].

La resistencia en paralelo (R_{sh}) se incrementa con la falta de corriente en la celda, alrededor de los bordes del dispositivo y entre contactos con diferentes polaridades [2].

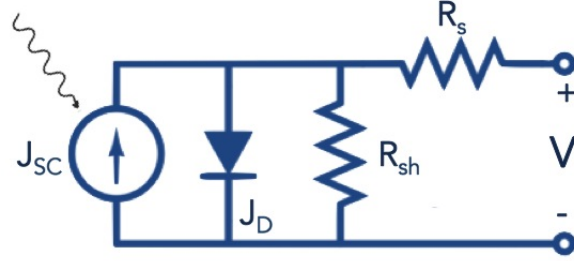


Figura 1.8: Circuito equivalente real de la Celda.

Las resistencias en serie y en paralelo reducen el factor de llenado (FF) como se muestra en la figura 1.9 [2].

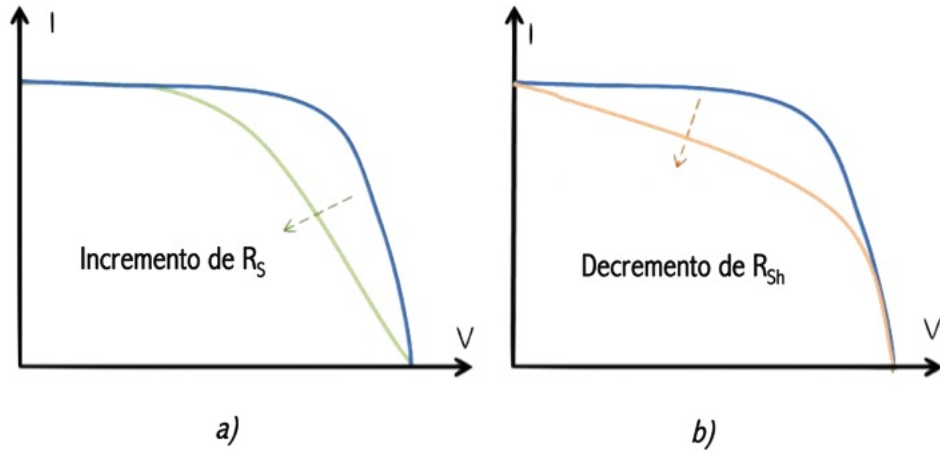


Figura 1.9: Efecto de la resistencia en serie (a) y resistencia en paralelo (b) en la curva I-V de la celda solar.

Para tener una celda eficiente, es deseable que la resistencia en serie (R_s) sea muy pequeña y que la resistencia en paralelo (R_{sh}) sea lo más grande posible.

Cuando las resistencias parásitas son incluidas, la ecuación del diodo queda de la siguiente manera [2, 6, 10]:

$$J = J_{sc} - J_o(e^{q(V+JAR_s)/kT} - 1) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (1.45)$$

Capítulo 2

Celda Solar basada en CdTe/CdS

2.1. Introducción

En las últimas décadas, el mundo fotovoltaico, se ha enriquecido con el interés en el estudio de materiales como el CdTe. Este materiales considerado muy apropiado para la fabricación de celdas solares debido a su brecha directa de energía (E_g). A consecuencia de la E_g directa, más del 90 % de la luz incidente es absorbida en pocos micrómetros del material. La corriente máxima disponible bajo el espectro estándar global normalizado a 100 mW/cm^2 es 30.5 mA/cm^2 y la eficiencia teórica máxima es arriba del 27 % [1, 2]. Recientemente la eficiencia de conversión récord de conversión de energía para el CdTe es del 19.6 % (First Solar).

Una de las principales características de éste semiconductor, es que es posible fabricar completamente el dispositivo fotovoltaico usando solamente tecnología de película delgada. Las celdas solares de CdTe/CdS fabricadas usando tecnología de película delgada han mostrado mayores eficiencias que aquellas fabricadas de materiales cristalinos [1].

2.2. Antecedentes Históricos

Desde 1972, Bonnet y Rabenhorst [3] estudiaron acerca del dispositivo de película delgada basado en CdTe/CdS reportando una eficiencia del 6 %. Después de esto, surgió un período en el cual diferentes grupos de investigadores trataron de desarrollar procesos de fabricación de celdas solares basados en diferentes técnicas de depósito. De ésta manera, fue en 1980 cuando se alcanzó un valor de eficiencia del 10 % por Tyan y Albuerne [1]. Posteriormente, una eficiencia del 15.8 % fue alcanzada por Ferekides y su grupo de investigación y un grupo de investigación del NREL reportando una eficiencia récord del 16.5 % [2].

2.3. Construcción de la Celda Solar

El TCO (Óxido Transparente Conductor) es un electrodo transparente, utilizado como contacto frontal en la celda solar y generalmente, es un semiconductor como el SnO_2 o el ITO (Óxido de Indio-Estaño)[1].

Cuando la capa transparente se deposita directamente encima del dispositivo (sustrato metálico/CdTe/CdS/TCO), la configuración es llamada: Sustrato. Si la capa TCO es depositada directamente sobre el sustrato (Vidrio/TCO/CdS/CdTe), se dice que esta configuración se llama: supersustrato [11].

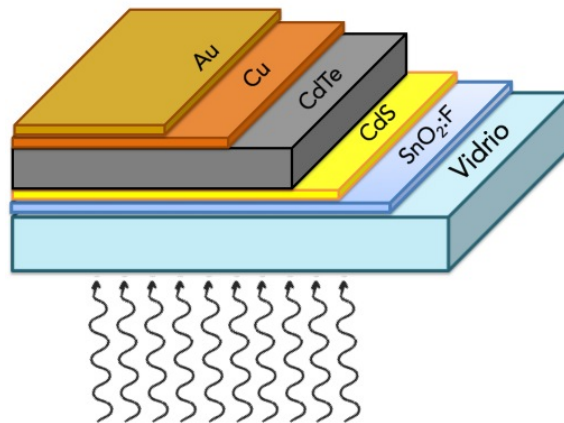


Figura 2.1: Configuración de Celda Solar: Supersustrato.

En la actualidad, las celdas solares de alta eficiencia basadas en CdTe como material absorbedor y con CdS como capa ventana son elaborados con la configuración supersustrato. El diagrama esquemático de las capas del dispositivo CdTe/CdS es mostrado en la figura 2.1 [11].

2.3.1. HRT (*High Resistivity Transparent*)

Uno de los principales problemas tecnológicos en la fabricación de celdas solares basadas en CdTe es la elaboración de películas delgadas de CdS. A medida que el espesor del CdS es disminuido, las películas de CdS se vuelven inhomogéneas, por lo que el CdTe puede hacer contacto el vidrio conductor y por tanto, afectar el desempeño de la celda solar[11].

El depósito de películas delgadas de CdS sin huecos es crítico para lograr altas eficiencias en las celdas solares. Se ha probado que al usar películas delgadas HRT mejora las características de las celdas solares basadas en película delgada de CdTe. Usando películas delgadas HRT entre el TCO Y CdS se mejora la morfología de las películas de CdS ya que ayuda a la formación de mayores tamaños de grano durante el depósito [13] y también, incrementando el desempeño del dispositivo como en la densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) [14]. El factor más importante al incorporar la capa HRT-ZnO es la prevención de cortos circuitos en el dispositivo debido a los huecos del material, y a consecuencia de esto, tenemos una mejora en el V_{oc} . El añadir la capa de ZnO permite también, que la película de CdS sea muy delgada para minimizar la absorción de la luz en longitud de ondas pequeñas.

Las películas de HRT en las celdas solares basadas en CdTe incluyen: SnO_2 , Al_2O_3 , ZnSnO_4 y el ZnO [4].

El óxido de zinc (ZnO) tiene una brecha de energía (E_g) de 3.27 eV, y puede ser depositado con tecnología con bajas temperaturas como el R.F. Sputtering; debido a esto el ZnO es el candidato a ser usado como HRT en los dispositivos basados en CdTe (fig. 2.2)[4, 15, 16].

Algunas de las características ópticas del ZnO intrínseco, se encuentran en la tabla 2.1 [4]:

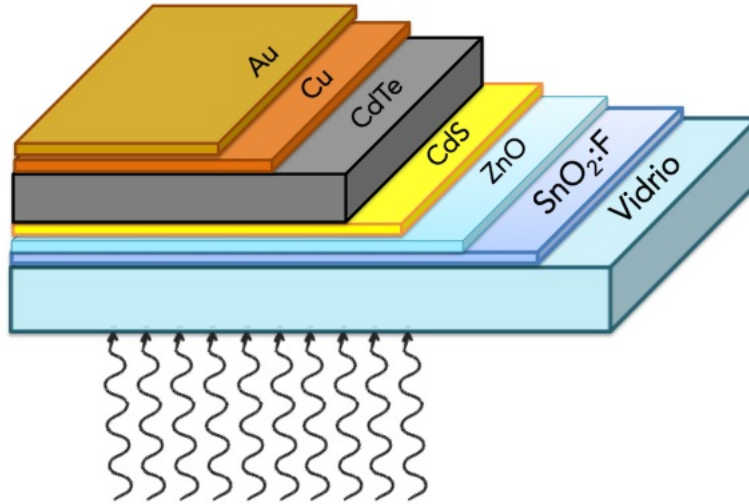


Figura 2.2: Incorporación de HRT (ZnO) entre las capas de SnO₂:F y CdS

Parámetro	<i>ZnO</i>
E_g (eV)	3.27
Movilidad de electrones μ_e (cm ² /(V·s))	60-100
Movilidad de huecos μ_h (cm ² /(V·s))	25
Densidad de portadores (cm ⁻³)	10 ¹⁶ - 10 ¹⁹
Densidad de estados, BC(cm ⁻³)	1.8×10 ¹⁹
Densidad de estados, BV(cm ⁻³)	2.4×10 ¹⁸
Afinidad electrónica χ_e (eV)	4

Cuadro 2.1: Tabla de propiedades ópticas del ZnO

2.3.2. Óxidos Transparentes Conductores (TCOs)

En los años recientes ha habido un gran interés en los óxidos metálicos debido a sus muchas aplicaciones industriales. Las películas delgadas de éstos materiales (TCO) son producidos por varias técnicas de depósito. Los TCO más estudiados son: SnO₂:F (FTO), ZnO:Al (AZO), In₂O₃:Sn (ITO) y el Cd₂SnO₄ (CTO) [11]. Éstos óxidos metálicos exhiben una buena transparencia óptica (más del 90 % de la luz visible) y una buena conductividad tipo-n [1].

Por estas razones, los TCO son utilizados para diversas aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos y como electrodos transparentes en módulos fotovoltaicos, y debido a su alta reflectancia en la parte del espectro infrarrojo, pueden ser utilizados como ventanas para edificios, carros y focos ahorradores de energía [1].

Óxido de Estaño impurificado con Flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$)

El SnO_2 es el primer óxido transparente conductor que recibió una comercialización relevante. En la actualidad, éstas películas son producidas por depósito de vapor químico (CVD). En la técnica de CVD una película sólida es depositada en un sustrato, típicamente vidrio a partir de un gas o líquido que son suministrados y pre-mezclados cerca de la zona de depósito. Muchos precursores orgánicos e inorgánicos son usados para el depósito de óxidos transparentes puros. Los precursores más utilizados industrialmente son: Tetracloruro de estaño (SnCl_4), Dicloruro dimetil estaño ($(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$), Tetrametil estaño ($\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$) y Oxígeno (O_2) [1].

Cuándo los óxidos transparentes son usados como óxidos conductores (TCOs) como en celdas solares, se necesita una alta conductividad eléctrica es por eso, que se le agrega precursores que contienen fluoruro de hidrógeno (HF); de hecho, es sabido que el flúor (F) puede impurificar a los óxidos transparentes obteniendo resistividades bajas.

Algunas de las propiedades de la técnica CVD para óxidos transparentes son:

- Alta transparencia en la parte visible del espectro solar (más del 90 %).
- Alta reflectancia para la luz infrarroja.
- Baja resistividad eléctrica (del orden de $10^{-4} \Omega$).
- Alta dureza mecánica.
- Buena estabilidad ambiental.

La técnica CVD es un proceso complicado ya que involucra fases de líquido y gas, además de que involucra experiencia en reacciones químicas, dinámica de fluidos, transferencia de masa y de calor y ciencia de materiales; además de ser una técnica costosa [1].

2.3.3. Película de Sulfuro de Cadmio (CdS)

La película delgada de CdS en la celda solar basada en CdTe es llamada 'ventana' [1, 5, 10, 11, 17]. Debido a que ésta película es tipo-n permite a formación de la unión p-n con el tipo-p del CdTe [1].

El sulfuro de cadmio (CdS) tiene una brecha de energía (E_g) de 2.42 eV [1, 5, 10, 11, 17], y debido a esto, es transparente en la mayor parte visible del espectro de la luz solar ($>510\text{nm}$) y, por lo tanto, la luz solar puede penetrar en la capa de CdTe propiciando el efecto fotovoltaico [1].

Algunas de las propiedades del CdS, se encuentran en la tabla 2.2 [18, 19]:

Parámetro	<i>CdS</i>
Estructura Cristalina	Wurzita (hexagonal) Zincblenda (cúbica)
$E_g(\text{eV})$	2.42
Coefficiente de Absorción cm^{-1}	1.6×10^5 ($0.4 \mu\text{m}$)
Índice de refracción	2.5
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.15 - 0.17
Masa efectiva de huecos m_p^*	0.8
Movilidad μ_n (monocristal) cm^2/Vs	340
Movilidad μ_n (policristal) cm^2/Vs	1-5
Movilidad μ_p (monocristal) cm^2/Vs	50
Movilidad μ_p (policristal) cm^2/Vs	1-5
N_c (cm^{-3})	2.19×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.44×10^{20}
Parámetro de Red ($\text{\AA}$)	$a = 4.136$, $c = 6.713$ (fase hexagonal) $a_0 = 5.82$ (fase cúbica)
Densidad g/cm^3	4.82
Afinidad electrónica χ_e (eV)	4.3 - 4.5

Cuadro 2.2: Tabla de propiedades del CdS.

En particular, las técnicas de depósito más adecuadas son: *R.F. Sputtering* (Pulverización Catódica) [1, 17], *Closed-Spaced Sublimation-CSS* (Sublimación en espacio cercano) [1, 17], *High Vacuum Thermal Evaporation - HVTE* (Evaporación térmica de alto vacío) [1] y *Chemical Bath Deposition-CBD* (Depósito de Baño Químico) [7, 17].

Aunque la más alta eficiencia de conversión usando una película delgada de CdS ha sido obtenida por el método de CBD, generalmente se prefiere usar el método de Pulverización catódica (*Sputtering*), debido a que el método de CBD, no es apropiado para producciones a gran escala [1].

2.3.4. Película de Teluro de Cadmio (CdTe)

El Teluro de Cadmio presenta una brecha de energía (E_g) de 1.45 eV [1, 5, 6, 11, 20, 22], la cuál es muy cercana al valor teórico máximo para la conversión de la energía solar; además de esto, la E_g es directa y su coeficiente de absorción es del rango de 10^4 - 10^5 cm^{-1} [1, 5, 6, 11] para fotones con energías mayores a la brecha de energía E_g ; ésto significa, que unos pocos micrómetros del material son capaces de absorber toda la luz [1].

Para dispositivos basados en CdTe se puede esperar una eficiencia teórica del 27 % [1].

El CdTe es uno de los pocos compuestos que se pueden preparar ya sea como tipo-p o tipo-n, ésto depende de con qué elementos se haga el dopaje: Boro(B), Aluminio(Al), Indio(In) y Galio(Ga) para los tipo-n y Cobre(Cu), Plata(Ag) o Yodo(I) para el tipo-p [1, 20].

Existen diferentes métodos que son usados para depositar el CdTe, los cuales son: *High-Vacuum Evaporation* (evaporación de alto vacío) [1], *Atomic Layer Epitaxy-ALE* (Depósito de película atómica epitaxial) [1], *Electrodeposition* (electrodepósito) [1, 11], *Chemical Spray Pyrolysis* (Rocío pirolítico) [1, 11], *Screen Printing* (Serigrafía), *Chemical Vapor Deposition-CVD* (depósito de vapor químico) [1, 11], *Closed-Spaced Sublimation-CSS* (sublimación en espacio cercano)[1, 6, 11, 12, 21, 23] y *Sputtering* (Pulverización catódica) [21, 23].

Todas estas técnicas son capaces de producir dispositivos con eficiencias mayores al 10 %; sin embargo, las mayores eficiencias de celdas solares han sido preparadas por la técnica de *Sublimación en espacio cercano* (CSS)[1, 6].

Algunas de las características físicas y eléctricas del CdTe, se encuentran en la tabla 2.3 [18, 19, 20]:

Parámetro	<i>CdTe</i>
Estructura Cristalina	Zincblenda
E_g (eV)	1.50 ± 0.01
dE_g/dT meV/K	-1.7
Coefficiente de Absorción cm^{-1}	6×10^4 ($6\mu\text{m}$)
Índice de refracción	~ 3
Constante Dieléctrica $\varepsilon(\theta)$	9.4 , 10
Constante Dieléctrica de alta frecuencia $\varepsilon(\infty)$	7.1
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.096
Masa efectiva de huecos m_h^*	0.35
Movilidad de electrones μ_e ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	500 - 1000
Movilidad de huecos μ_h ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	50 - 80
N_c (cm^{-3})	9×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.27×10^{20}
Parámetro de Red ($\text{\AA}$)	6.481
Densidad g/cm^3	~ 5.3
Punto de fusión(K)	1365
Afinidad electrónica χ_e (eV)	4.28

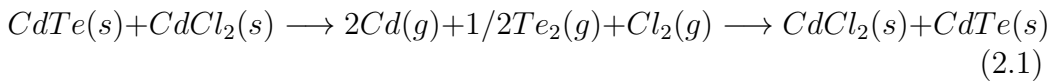
Cuadro 2.3: Tabla de propiedades del CdTe.

2.3.5. Tratamiento en ambiente de Cloro con CdCl_2

El tratamiento en presencia de cloro (Cl_2) es necesario [1, 5, 11, 23], independientemente de la técnica usada para depositar la película de CdTe, para que la celda solar presente una alta eficiencia. Sí el tratamiento de CdCl_2 no se lleva a cabo, la corriente de corto circuito (I_{sc}) de la celda solar es muy baja y por lo tanto la eficiencia es muy baja. Éste tratamiento sobre la película de CdTe se lleva a cabo en un ambiente de CdCl_2 por evaporación o introduciendo el dispositivo en una solución de CdCl_2 para posteriormente tratarlo térmicamente en un ambiente de gas inerte como en Argón (Ar) a una temperatura de 400°C [5].

Durante el tratamiento de la película, los pequeños granos de CdTe se recrystalizan, obteniendo una película de CdTe más organizada [23].

El proceso sigue la siguiente reacción [1]:



La presencia de Cl_2 favorece el crecimiento cristalino de CdTe; de esta manera, los granos pequeños desaparecen y la interfase CdS/CdTe es reorganizada [1, 5, 11, 19, 23]. Esta reacción depende de la temperatura (alrededor de 400°C) y es independiente del espesor de la película de CdCl_2 depositada en el tratamiento (100nm), de su uniformidad y del tiempo de duración del tratamiento (más de 10 minutos). Sí el proceso se lleva a cabo en aire, se pueden formar óxidos en la superficie del CdTe [1].

El uso de oxígeno en la cámara de CSS durante el depósito de la película de CdTe permite llevar a cabo el tratamiento a la misma temperatura, en una atmósfera de gas inerte, además de que ambos pueden incrementar el número de portadores de carga mayoritarios de tipo-p. En general, la presencia de oxígeno resulta en una película de CdTe con baja resistividad comparada con otras que se preparan en una atmósfera con sólo Ar [1].

2.3.6. Contactos Posteriores

La mayoría de los trabajos en CdTe depositan el contacto posterior sobre la película de CdTe usando una aleación de Cu (cobre) y Au (oro) [1, 22, 24].

Se cree que el Cu es necesario para hacer un contacto óhmico con el CdTe pudiendolo impurificarlo y hacerlo más tipo-p; de hecho, el cobre al difundir en el CdTe disminuye la resistividad formando el compuesto Teluro de cobre (CuTe) y, por un tiempo, proporciona a la celda solar un mejor desempeño [22].

La eficiencia de celda solar más alta basada en CdS/CdTe reportada, ha sido elaborada con algo de cobre en el contacto posterior [1, 24].

Existen dos razones por las cuales se debe realizar la limpieza con ácido o metanol antes de realizar el depósito de los contactos traseros. La primera, es remover los compuestos de oxígeno que se forman en la superficie de la película de CdTe. La segunda razón, es que, se forma una superficie rica en Telurio que es altamente conductora de tipo-p y que facilita la formación de un buen contacto [1, 18].

2.4. La Interfase CdTe/CdS

Todos los materiales sólidos cuentan con superficies e interfaces. Una interfase sólida define la región pequeña entre dos materiales sólidos diferentes; mientras que la superficie define la región entre el sólido y las condiciones ambientales (la atmósfera o el vacío, por ejemplo); debido a esto, las propiedades de la interfase y de las superficie del material pueden ser diferentes a la parte posterior de dicho material [20].

Los tratamientos post-depósito de la heterounión CdTe/CdS es una práctica muy común y crítica para mejorar el desempeño en la fabricación de celdas solares [1, 5, 11, 23].

Las celdas basadas en CdTe, generalmente son tratadas en un ambiente de CdCl_2 en una atmósfera entre 350 y 450 grados centígrados; éste tratamiento promueve la recristalización, cremimiento de granos, difusión de Azufre (S) y Teluro (Te), aumentar la conductividad tipo-p del CdTe y la pasivación de los defectos presentes en la interfase [1, 5, 8, 11, 19, 23]. El proceso de difusión depende de la temperatura de aleación, distribución de granos y del defecto de la densidad del material. La cuantificación de la interdifusión de S o de Te entre el CdTe y el CdS durante el tratamiento post-depósito es importante para optimizar el proceso de aleación y el entendimiento de la operación de los dispositivos [8].

La difusión de Te en la película de CdS produce un compuesto ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ [6, 7, 8, 10, 19], con una brecha de energía menor que la del CdS incrementando la absorción de la luz en la capa ventana y disminuyendo la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) del dispositivo. De manera análoga, la difusión de S en el CdTe produce un compuesto $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ [7, 8]; El efecto de la formación de éste ternario tiene es que para valores de x menores, la E_g del CdTe disminuye y la aumenta para valores mayores de x ; además que disminuye el desacople reticular entre el CdS y el CdTe.

La mezcla de CdTe y CdS resulta en un decaimiento de la brecha de energía del CdTe [8, 10], que a su vez puede disminuir el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). El efecto de la interdifusión en el desempeño del dispositivo depende de la composición del compuesto formado durante la aleación [8].

Capítulo 3

Técnicas Experimentales y de Caracterización

3.1. Técnicas Experimentales

Las propiedades de las películas delgadas, son extremadamente sensibles al método de preparación. Se han desarrollado muchas técnicas para el depósito de películas delgadas de metales, aleaciones, cerámicos, polímeros y/o superconductores en una variedad de sustratos. Cada método tiene sus ventajas y desventajas y claro está en que, ninguno puede depositar películas cubriendo todos los aspectos deseados: costo del equipo, condiciones de depósito, etc [1].

Las amplias variedades de materiales para depósito de películas delgadas, su proceso, sus técnicas de fabricación, caracterización y propiedades físicas son la base del desarrollo de tecnologías de película delgada [1].

Los métodos físicos consisten en las técnicas en las que el material es evaporado desde una fuente, mientras que los métodos químicos dependen de una reacción química en específico. Ambos métodos son capaces de producir películas delgadas (del orden de micrómetros o menos) [2].

Una clasificación de las técnicas, puede apreciarse en la imagen 3.1 [1][2]:

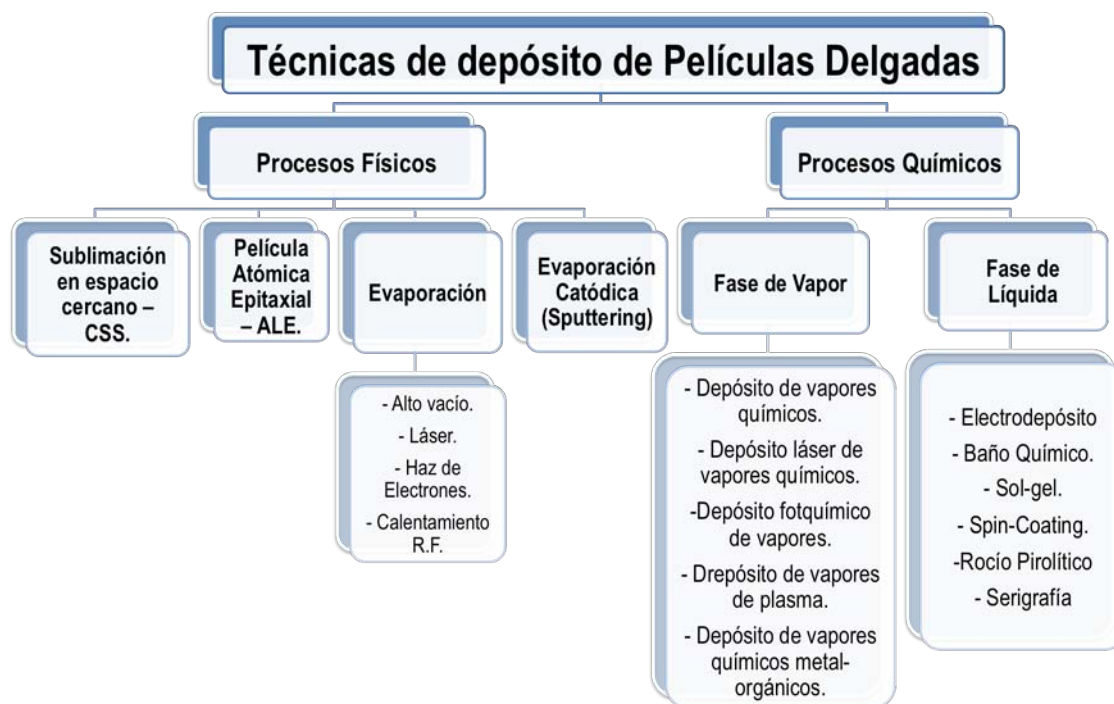


Figura 3.1: Clasificación de las técnicas de depósito de película delgada.

3.1.1. Depósito de Baño Químico (*Chemical Bath Deposition*)

Las películas delgadas pueden crecer sobre sustratos metálicos o no metálicos cuando se sumergen en una solución apropiada de sales de metal sin la aplicación de algún campo eléctrico. El depósito ocurre debido a una reacción química homogénea. La tasa de crecimiento de la película y el grado de cristalinidad depende de la temperatura de la solución[1, 3].

El depósito de baño químico (CBD) es el método más simple de los técnicas químicas, mucho más económico, más fácil que los métodos físicos y tiene muchas ventajas como [3]:

- Es simple y no requiere instrumentación sofisticada.
- Es ideal para depósitos de área grande .
- Los depósitos se hacen generalmente a bajas temperaturas, lo que previene la oxidación o corrosión de los sustratos metálicos.

- Es posible obtener películas uniformes en una variedad de sustratos.
- El espesor puede ser controlado: desde pocos nanómetros hasta micrómetros al variar los parámetros de preparación.
- Comparado con otras técnicas de depósito, el CBD puede ser convenientemente utilizado para depositar una gran variedad de materiales.

El CBD es el método más usado para el depósito de películas delgadas, sin embargo, el crecimiento de la película está influenciado por varios factores como: la composición del baño, el pH, el tiempo y la temperatura de depósito [3, 4].

Composición del baño químico

La tasa de crecimiento y calidad de la película dependen fuertemente de la concentración de los reactivos utilizados. Las películas depositadas usando una baja concentración generalmente son delgadas y no son uniformes; por otra parte, si la concentración del baño químico se aumenta, existe buena calidad y uniformidad de las películas pero son gruesas [3].

pH

Es el factor más importante en el depósito de baño químico, al evitar efectos de deterioro de películas [3].

Tiempo de depósito

El CBD es dependiente del tiempo, ya que éste afecta el espesor de la película [3].

Temperatura de depósito

El crecimiento depende de la temperatura, si la temperatura aumenta, la tasa de depósito también obteniendo una película de granos muy finos [3].

El método de baño químico para la preparación de películas delgadas es una técnica atractiva debido a su simplicidad, conveniencia, bajo costo y baja temperatura[4].

3.1.2. Pulverización Catódica (*Sputtering*)

La pulverización catódica (*Sputtering*, en inglés) es una técnica de depósito controlada usada ampliamente para la fabricación de películas delgadas. Ésta técnica es usada para la fabricación de películas en grandes áreas con una uniformidad satisfactoria [10].

La técnica puede depositar no sólo elementos metálicos puros desde un **blanco** o *target* sino que ofrece la posibilidad de depositar aleaciones metálicas y complejas [9]. Si se añade un gas reactivo al proceso de pulverización, es posible formar compuestos entre los átomos pulverizados y las moléculas del gas reactivo: óxidos, nitruros, boruros, carburos, etcétera [10].

La pulverización es llevada a cabo generalmente en un ambiente de argón en una cámara cerrada a la cual se hace vacío. Una vez que la presión deseada es alcanzada, el gas (argón) es introducido. El argón es ionizado por radiofrecuencia y erosiona el blanco del material a depositar. El proceso en forma esquemática puede apreciarse en la fig. 3.2 [9].

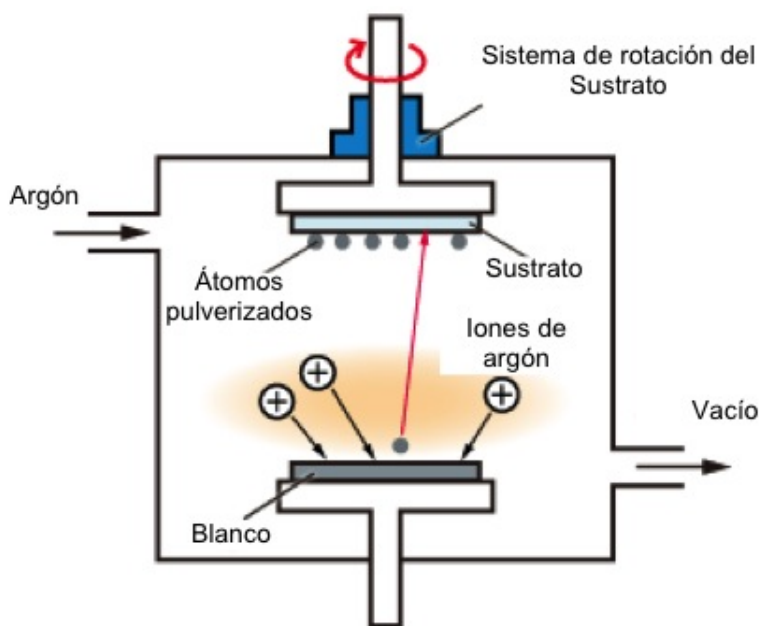


Figura 3.2: Esquema de la técnica de Pulverización.

La técnica de pulverización ofrece ventajas sobre las demás técnicas de depósito [9]

- **Buena adhesión:** La energía cinética de los átomos o moléculas erosionada son de órdenes de magnitud más grandes que las de otros procesos de depósito.
- **Alta estequiometría:** Se mantiene la misma composición que en el blanco.
- **Buen recubrimiento:** Es posible la producción de películas sobre sustratos de diferentes geometrías debido a la alta energía cinética y a los diferentes ángulos de incidencia con que llegan las mismas al sustrato.
- **Flexibilidad:** Depósito tanto en áreas pequeñas y grandes.

3.1.3. Sublimación en Espacio Cercano (*Close-Spaced Sublimation*)

La sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés *Close-spaced Sublimation*) [6, 7, 11] también es conocida como *transporte de vapor en espacio cercano* (CSV, por sus siglas en inglés *Closed Space Vapour Transport*) es una técnica no costosa y de fácil crecimiento del material usada ampliamente para el depósito de películas delgadas policristalinas [6]. Es una de las técnicas más populares con las que se obtienen altas eficiencias [5, 11].

El CSS es menos complejo que otras técnicas de depósito. La tasa de crecimiento depende de cuatro parámetros independientes: temperaturas de la fuente y el sustrato, separación entre la fuente y el sustrato, la presión y los gases insertados en la cámara [11].

Como está implícito en el nombre, la separación fuente-sustrato es una de las muchas ventajas del sistema de CSS contra las demás técnicas de depósito; ésta pequeña distancia y la diferencia de temperatura permiten que el depósito se lleve a cabo en condiciones de equilibrio y una evaporación congruente del compuesto [5, 11]. Por esta razón, se puede depositar un material de alta calidad con una tasa de crecimiento alta ($\geq 1\mu\text{m}/\text{min.}$) con unas temperaturas de fuente y de sustrato de entre 400 y 600° [5].

El dibujo esquemático del sistema de CSS se muestra en la fig. 3.3 [11].

El grafito inferior (fuente) contiene el material que es depositado. En ésta técnica el material a depositar es transportado de la fuente hacia el sustrato en forma de vapor debido a la diferencia de temperatura que existe en ellas [6]. La separación entre el sustrato y la fuente es de pocos milímetros [11].

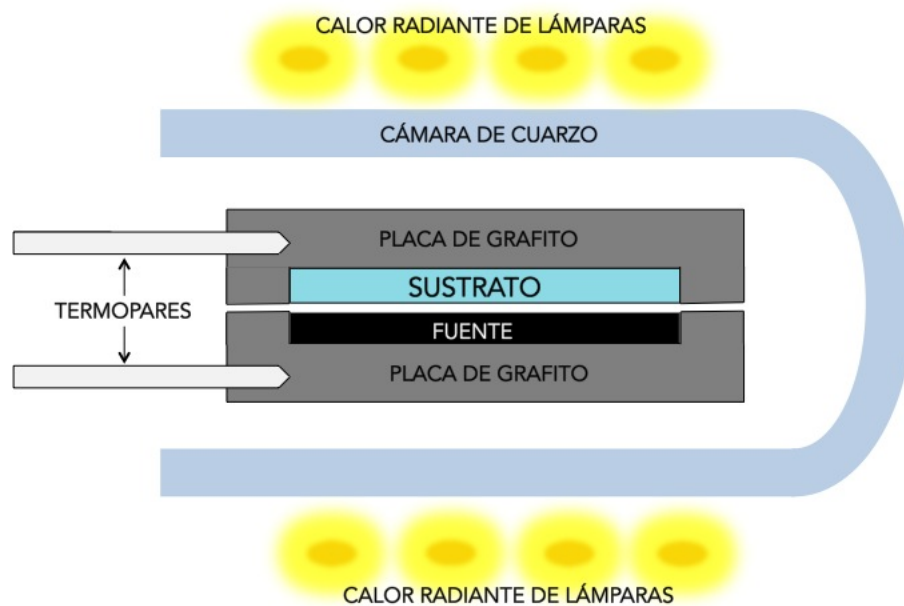


Figura 3.3: Esquema de la técnica de depósito CSS.

3.2. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización de semiconductores son usadas con la finalidad de adquirir conocimiento acerca de las propiedades físicas del mismo [8]. El conocimiento obtenido de este proceso de caracterización es esencial para determinar si el semiconductor es apropiado para algún dispositivo o componente en específico [7, 8].

La caracterización de semiconductores generalmente es iniciada inmediatamente después de su síntesis y se pueden distinguir tres tipos de técnicas de caracterización: Estructural, Óptica y Eléctrica [7, 8].

Las técnicas de caracterización más comunes son presentadas en los apartados siguientes.

3.2.1. XRD - Difracción de rayos X

Para un análisis estructural de una muestra utilizando difracción de rayos X, se utiliza la geometría de Bragg-Brentano [12]. La difracción de rayos X emplea ondas electromagnéticas con una longitud de onda del orden de un Angstrom ($\text{\AA}$). La difracción de rayos X, generalmente se lleva a cabo en un difractómetro. La fuente de rayos X es llamada *tubo de rayos X* y consiste en una fuente de cobre en donde un haz acelerado de electrones incide dentro de un tubo de vacío[8].

Éste haz de electrones de rayos X incide en la superficie de la muestra con un ángulo θ . Los rayos X son difractados para un ángulo θ_{hkl} , cuando el plano paralelo al sustrato (hkl) satisface la ecuación de Bragg [8, 12]:

$$2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (3.1)$$

Dónde d_{hkl} es la distancia interplanar (hkl), θ es el ángulo incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, y n es un entero que representa el pico de difracción [8, 12].

El detector es posicionado a un ángulo de 2θ con referencia al haz de electrones incidente; así el haz difractado es detectado con ángulos que satisfacen la ley de Bragg [8].

Ya que los rayos X incidentes y difractados hacen el mismo ángulo para la superficie de la muestra, se puede obtener información estructural acerca de los planos paralelos (hkl) a la superficie. Las muestras de película delgada

consisten en muchos granos, con una distribución de los mismos que generalmente tienen una orientación preferencial (orientación de granos idéntica en la superficie) [12].

El proceso sistemático se muestra en la figura 3.4 [8]:

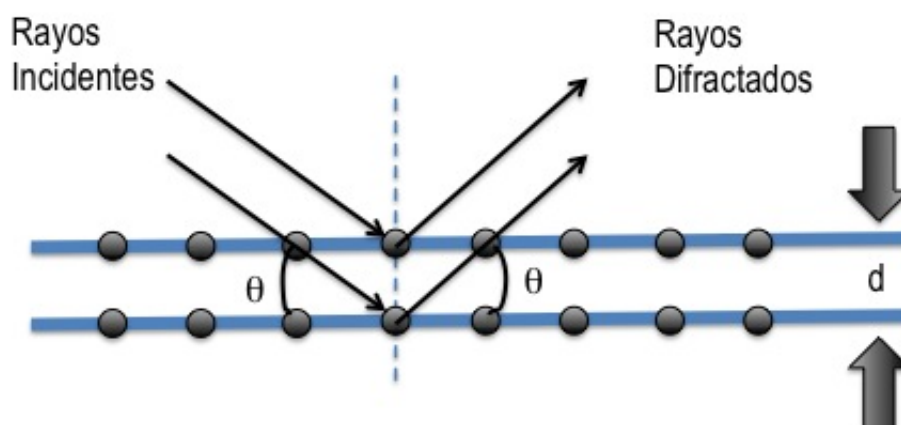


Figura 3.4: Esquema de difracción de rayos X.

3.2.2. Espectrofotómetro de UV-Vis

Los espectrofotómetros son instrumentos ópticos utilizados para medir la intensidad de luz transmitida o reflejada por objetos en función de la longitud de onda [13].

En su principio de funcionamiento la luz entra en el monocromador que dispersa la luz y selecciona la longitud de onda. El haz de luz de la longitud de onda seleccionada es pasada alternadamente a través de la muestra y a través de la referencia, simultáneamente. Ambos haces de luz de ambas muestras convergen en un detector [13].

El espectrofotómetro es utilizado ampliamente para la determinación y cálculo de la brecha de energía E_g a través de la transmitancia y reflectancia [13].

3.2.3. SEM - Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, pos sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es probablemente el instrumento más ampliamente utilizado en la caracterización de materiales [8].

La calidad de los SEMs usados en la investigación son capaces de producir imágenes con una resolución de alrededor de 50 Å [8].

Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito aunque pueden emplearse también oro o aluminio)[8].

El SEM no sólo puede proveer imágenes de la superficie, sino también se puede obtener información acerca del espesor de varias películas en la estructura (sección transversal) [8].

3.2.4. AFM - Microscopía de Fuerza Atómica

El AFM es una técnica que permite hacer una valoración topográfica de la muestra. Los datos son recolectados de manera digital para su análisis posterior [8].

Esta técnica ofrece información tridimensional sobre la superficie de la muestra, y proporciona información detallada acerca de la rugosidad de la superficie, distancia entre valle y cresta, además del tamaño de grano [12].

La técnica de AFM es un método utilizado que es de gran ayuda para el estudio de la morfología de las superficies.

El AFM es capaz de reconstruir la morfología de una superficie de los materiales con una precisión de escala atómica [12].

3.2.5. SIMS -

Espectrometría de Masas de Iones Secundarios

La técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) es usada para identificar y cuantificar varios tipos de átomos en la superficie o dentro de una muestra sólida [8, 12]. En el SIMS, el material es bombardeado por electrones con alta energía (1 - 30 keV) resultante de la pulverización de átomos del material. Un pequeño porcentaje de éstos átomos abandonan el material como iones cargados positiva o negativamente, y son conocidos como iones secundarios. Estos iones, posteriormente son recogidos y analizados por un espectrómetro de masas. Los elementos, son identificados a través de sus masas atómicas, mientras que su concentración es determinada al contar el número de iones secundarios correspondientes [7, 12].

El principio de la técnica de SIMS puede verse mejor representado en la fig. 3.5 [7].

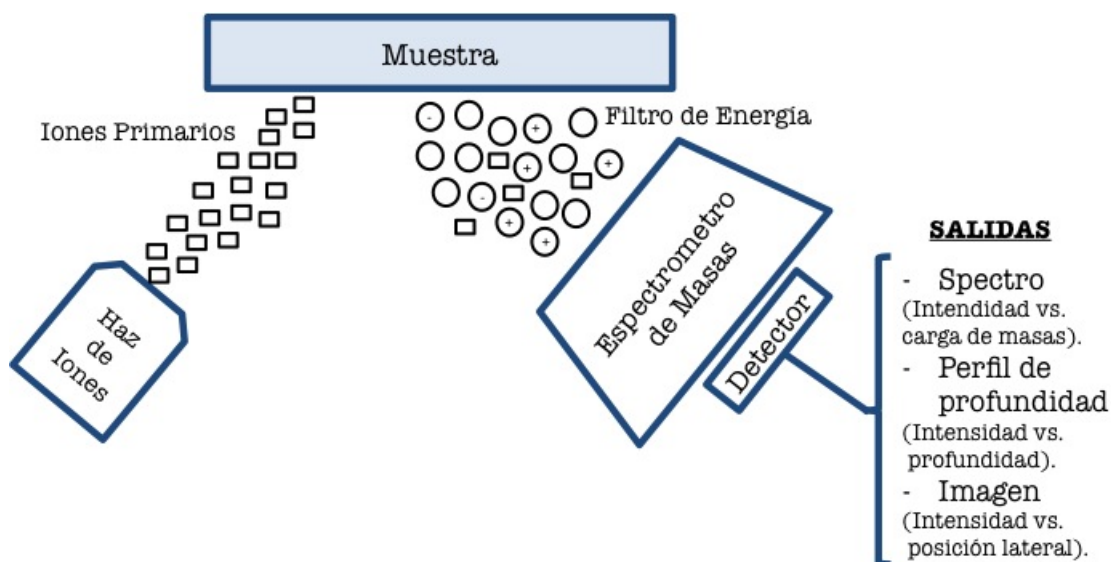


Figura 3.5: Principio de la técnica SIMS.

La sensibilidad de la medición con SIMS depende de la pulverización de iones secundarios, que a su vez depende del material bajo estudio, la orientación cristalográfica, de la energía y del ángulo incidente de haz de iones primarios [8].

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

La elección apropiada del haz de iones es importante para mejorar la sensibilidad del SIMS. Los iones de Oxígeno (O_2^-) son generalmente usados para pulverizar elementos electropositivos o aquellos con bajos potenciales de ionización como el sodio (Na), Boro (B) y Aluminio (Al). Por otra parte, los átomos de Cesio (Cs^+) son mejores para pulverizar iones de elementos electronegativos como el Carbono (C), Oxígeno (O) y el Arsénico (As) [8].

El límite de detección del SIMS se reduce drásticamente con una selección inadecuada del haz de iones [8, 12].

Existen dos tipos de análisis SIMS:

SIMS estático: Trabaja con fuentes de iones de baja energía (0.5 - 3 keV), que resulta en tasas de pulverización catódica bajas. Éste modo de operación es adecuado para análisis de superficie; ya que tomará mucho tiempo antes de que ésta sufra alguna modificación por el bombardeo de iones.

SIMS dinámico: Utiliza iones con una energía alta (mayor a 3 keV) que resulta en tasas de pulverización elevadas. Éste modo de operación es apropiado para análisis de profundidad de la muestra [8].

Capítulo 4

Experimentación

4.1. Introducción

En este capítulo se presenta el procedimiento realizado para el depósito de películas delgadas de CdTe, CdS, ZnO y contactos Au/Cu mediante las diferentes técnicas. Al final estos pasos, constituyen la construcción del dispositivo CdS/CdTe.

Las películas delgadas se depositan subsecuentemente sobre un vidrio comercial marca Pilkington[®] de aproximadamente 3mm de espesor en un área de 9 cm². El sustrato cuenta con un TCO (SnO₂:F) de 500 nanómetros que actúa como contacto transparente frontal (TEC15).

La película HRT de ZnO intrínseco es depositada mediante la técnica de Pulverización Catódica (R.F. Sputtering) sobre el TEC15. El espesor del HRT es de 70 nanómetros.

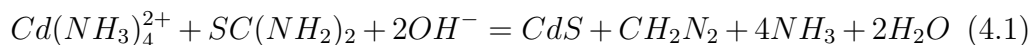
4.2. Depósito de CdS

Para el depósito de la película delgada de CdS se utilizaron tres técnicas diferentes: Baño Químico, Sublimación en espacio cercano y Pulverización catódica.

Las películas depositadas de CdS tienen un espesor de 80 nanómetros con cada técnica utilizada.

4.2.1. CdS por Baño Químico

En el depósito de baño químico (CBD), las películas de CdS son preparadas al explotar la descomposición de la tiourea en una solución alcalina de sales de cadmio, siguiendo la siguiente reacción [2]:



De acuerdo con la reacción anterior, el baño químico consiste en una solución acuosa que contiene una solución de Acetato de cadmio ($Cd(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) como fuente de iones de Cadmio, Tiourea (H_2NCSNH_2) como fuente de iones de azufre, Hidróxido de amonio (NH_4OH) como un agente acomplejante y Acetato de amonio ($CH_3CO_2NH_4$) como un búfer estabilizador de la reacción[1][2]. Las concentraciones utilizadas para el depósito, se muestran en la tabla 4.1.

Para el depósito de CdS por la técnica de CBD se utilizó una solución de 450 mililitros de agua desionizada dónde los sustratos son insertados en el recipiente y calentados a 90°C durante 30 minutos.

Compuesto	Fórmula	Concentración	Función
<i>Agua desionizada</i>	H_2O		
<i>Acetato de cadmio</i>	$Cd(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$	0.026 M	Fuente de Cadmio
<i>Acetato de amonio</i>	$CH_3CO_2NH_4$	0.86 M	Búfer
<i>Hidróxido de amonio</i>	NH_4OH	0.682 M	Agente acomplejante
<i>Tiourea</i>	H_2NCSNH_2	0.054 M	Fuente de Azufre

Cuadro 4.1: Reactivos para DBQ.

Los Reactivos: $Cd(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$, $CH_3CO_2NH_4$ y NH_4OH son agregados una vez concluido el tiempo de calentamiento. La Tiourea (H_2NCSNH_2) es añadida en cantidades iguales en ciertos intervalos de tiempo, para así evitar la precipitación de la misma [1].

Durante el CBD, la temperatura del agua se mantiene a 90 grados centígrados y una agitación magnética constante en todo el proceso, para así asegurar una distriución homogénea de los reactivos.

El CBD es concluido alrededor de 50 minutos después de iniciado con el proceso; notando el cambio del sustrato a un color amarillo.

4.2.2. CdS por Sublimación en espacio cercano (CSS)

En la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS), el depósito es basado en la disociación reversible del CdS a altas temperaturas en un ambiente con gas inertes. El CdS se disocia en sus elementos, que se recombinan en la superficie del sustrato.

El sistema utilizado para el depósito de CdS está compuesto por una cámara de vacío de cuarzo, dentro de la cuál se encuentra un soporte (de cuarzo) que sostiene a dos placas de grafito. El grafito inferior contiene una fuente de CdS del proveedor Alfa-Aesar con 99.99 % de pureza.

La separación entre las dos placas de grafito es de aproximadamente 3 milímetros, además cuentan con termopares para el monitoreo y el control de la temperatura. Los bloques de grafito son calentados por tres lámparas inferiores y tres superiores de una potencia de 1000 W cada una. Un esquema de la técnica se puede ver en el capítulo 3 (Fig. 3.3).

Los parámetros utilizados para el depósito de CdS por la técnica de CSS, son los siguientes:

- ***Presión de vacío:*** 7.1×10^{-1} mbar.
- ***Temperatura de Sustrato:*** 550 °C.
- ***Temperatura de Fuente:*** 650 °C.
- ***Argón:*** 055 sccm.
- ***Oxígeno:*** 055 sccm.
- ***Presión de depósito:*** 9.9×10^{-1} mbar.
- ***Tiempo de depósito:*** $1 \frac{1}{2}$ minutos.

4.2.3. CdS por Pulverización Catódica

Mediante la técnica de pulverización, se depositaron 80 nanómetros de sulfuro de cadmio a partir de un blanco elaborado con polvo Alfa-Aesar de 99.99 % de pureza.

El blanco es elaborado en un recipiente de acero inoxidable y comprimido a una presión de 350 kg/cm².

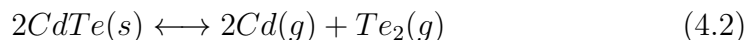
Las condiciones a las cuales fue depositada la capa de CdS sobre el TEC15/ZnO se muestran a continuación:

- ***Temperatura de Sustrato:*** 200 °C.
- ***Tiempo de calentamiento:*** 20 minutos.
- ***Potencia de depósito:*** 30 W.
- ***Gas inyectado:*** Argón.
- ***Presión de depósito:*** 5x10⁻⁵ Torr.
- ***Tiempo de depósito:*** 15 minutos.

4.3. Depósito de CdTe

El depósito de CdTe se realiza sobre el sustrato de vidrio con (hasta ahora) la estructura TEC15/ZnO/CdS. En los tres casos, el CdTe es depositado por la técnica de sublimación en espacio cercano.

El depósito de CdTe por ésta técnica está basado en la reacción reversible de disociación del CdTe a altas temperaturas[2, 3].



La fuente de CdTe se mantiene a una temperatura superior que la del sustrato en la cámara de cuarzo descrita en la sección anterior (Fig. 3.3). El CdTe contenido en el sustrato inferior se disocia en vapor de Cd y Te, recombinándose en el sustrato. La pequeña distancia entre la fuente-sustrato y la diferencia de temperatura garantizan que el crecimiento se realice en un equilibrio térmico [1, 2, 3].

La fuente utilizada de CdTe para el depósito por medio de la técnica de CSS es de la marca Aldrich con una pureza del 99.99 %.

Los parámetros utilizados para el depósito de CdTe, son los siguientes:

- **Presión de vacío:** 7.1×10^{-1} mbar.
- **Temperatura de Sustrato:** 550 °C.
- **Temperatura de Fuente:** 600 °C.
- **Argón:** 055 sccm.
- **Oxígeno:** 055 sccm.
- **Presión de depósito:** 1.1 mbar.
- **Tiempo de depósito:** 3 minutos.

4.4. Tratamiento con CdCl₂

El tratamiento a la estructura TEC15/ZnO/CdS/CdTe es de vital importancia para mejorar el funcionamiento del dispositivo. Con el CdCl₂ se promueve la recristalización y por tanto, disminución de las fronteras de grano del mismo[1, 2, 3, 4, 5].

Las películas de CdTe son tratadas en una cámara de cuarzo semejante a la cámara de sublimación utilizada para el depósito del CdS y de CdTe.

Los parámetros utilizados para el tratamiento al CdTe, son los siguientes:

- **Presión de vacío:** 5.5×10^{-1} mbar, 2×10^{-2} TORR.
- **Temperatura de Sustrato:** 410 °C.
- **Temperatura de Fuente:** 390 °C.
- **Argón:** 302 sccm.
- **Oxígeno:** 300 sccm.
- **Presión de tratamiento:** 1.7 mbar, 1.8 TORR.
- **Tiempo de tratamiento** 10 minutos.

4.5. Evaporación de Contactos Au/Cu

Para el depósito de los contactos de Oro/Cobre, se utilizó un equipo de evaporación térmica de alto vacío.

En la cámara de alto vacío mostrada en la figura ??, se depositaron subsecuentemente 2 nm de Cu con una tasa de depósito de 0.2 Å/s y 25 nm de Au cuya tasa de depósito fué de 0.5 Å/s. La presión de alto vacío a la cual los contactos fueron depositados es de 5×10^{-5} TORR.

En cada dispositivo, fueron depositados 9 contactos de Au/Cu, como se muestra en la imagen (Fig. 4.1).



Figura 4.1: Contactos posteriores de Au/Cu.

La evaporación de contactos es el paso final en la elaboración del dispositivo, con lo cual queda listo para ser caracterizado electrónicamente.

Capítulo 5

Análisis del Dispositivo CdTe/CdS

En este capítulo se abordará si los objetivos de la investigación fueron cumplidos. Se hará un análisis exhaustivo de acuerdo a las técnicas de depósito realizadas y de la celda solar como tal.

El primer objetivo de ésta investigación fue lograr un depósito óptimo de una capa HRT que será analizado en un apartado de éste capítulo.

El segundo objetivo fue realizar un depósito de CdS mediante tres diferentes técnicas. Los depósitos fueron analizados individualmente con el fin de observar las variaciones obtenidas en éste material.

Como tercer objetivo se tiene la construcción del dispositivo CdS/CdTe caracterizado eléctricamente y como último, el estudio de la interfase del mismo caracterizada por la técnica de SIMS.

5.1. Caracterizaciones Estructurales

5.1.1. ZnO

Como se menciona en el capítulo 2, la incorporación de una capa resistiva HRT, mejora las características de las celdas solares.

Debido a que el espesor del CdS debe ser muy delgado, el depósito de la película se vuelve inhomogéneo; tanto así que, si la película de CdS tiene huecos, el CdTe puede hacer contacto el TCO y por tanto afectar el desempeño de la celda solar [1].

Difracción de Rayos X - XRD

El análisis de XRD se realizó con el equipo RIGAKU DMAX-2200. La película de ZnO fue analizada bajo las siguientes condiciones: 0.5 grados de incidencia y un rango 2θ de 20 a 70 grados dónde se encuentran los picos principales del material. El equipo utiliza una radiación $\text{Cu K}\alpha=1.5406$.

A continuación, se presenta el difractograma de rayos-X de la película delgada de ZnO (ver fig. 5.1) depositado por la técnica de pulverización sobre el TCO (TEC15) con un espesor aproximado de 70 nanómetros.

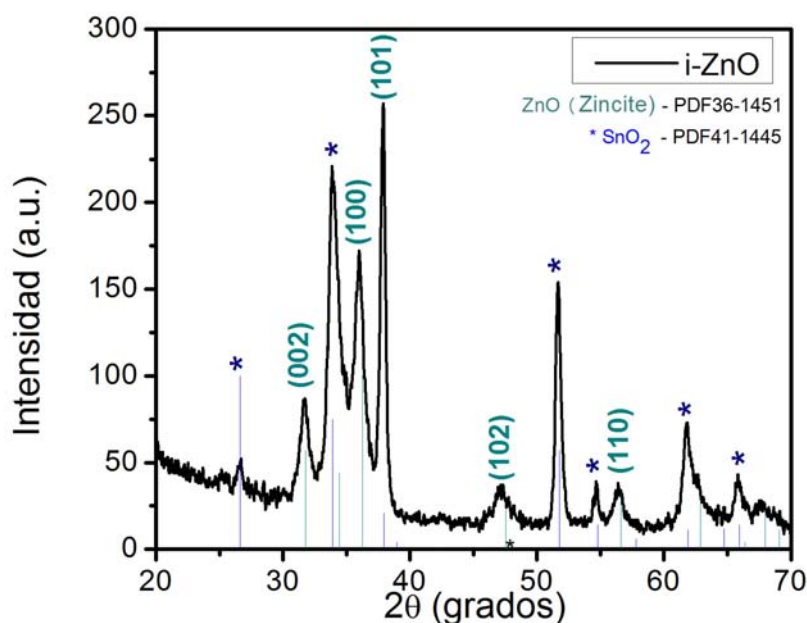


Figura 5.1: Difractograma de la película de ZnO sobre TCO.

En la imagen se aprecian los picos de difracción de rayos-X para el SnO_2 (PDF41-1445) marcados con (*) y el ZnO (PDF36-1451).

El difractograma muestra que el pico principal corresponde a ZnO en el plano preferencial (101). En él, se pueden observar la presencia de otros picos característicos del material: (002), (100), (102) y (110) de acuerdo a la tarjeta PDF36-1451 tomada como referencia de los datos de JCPDS (Comit Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos).

El difractograma muestra como fase única la estructura Hexagonal (Zincite) del ZnO.

UV-Vis

Con el equipo SHIMADZU UV-3101PC se obtuvieron mediciones tanto de Transmitancia (T) y Reflectancia (R). En ambas se corrió una línea base: en la medición de la transmitancia se utilizó el TEC15 y para la reflectancia fué necesario el uso de espejos.

Utilizando los valores obtenidos de T y R, se evaluó la brecha de energía utilizando la ecuación de múltiples reflexiones, con el cual es calculado el coeficiente de absorción [2]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln\left[\frac{(1 - R^2) + \sqrt{4R^2T^2}}{2T}\right] \quad (5.1)$$

dónde: d es el espesor de la película, R la reflectancia, T el valor de la transmitancia y α el coeficiente de absorción.

Después de obtener el coeficiente de absorción se utilizó la fórmula 5.2 para el cálculo de la brecha de energía [3]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.2)$$

dónde: A es la constante de los materiales, h es la constante de planck, ν la frecuencia, E_g la brecha de energía y n la probabilidad de transición.

Se evaluó la brecha de energía del ZnO mediante la extrapolación de la parte lineal de la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ Vs Energía del fotón $h\nu$ para una brecha directa. La figura 5.2 muestra la E_g obtenida utilizando los lineamientos anteriores.

La brecha de energía E_g calculada es muy cercana al valor reportado en las diversas literaturas (ver Capítulo 2), El valor obtenido de ésta fué de E_g : 3.26 eV. Al utilizar ésta técnica, se puede corroborar que efectivamente, existe el material resistivo depositado sobre el TEC15, y que además tiene una transmitancia del 95 % en las regiones de interés, debido a que se requiere que la mayor cantidad de luz llegue a las capas posteriores. La línea base con la cual se midió T y R fue TEC15, por lo que no se tendría efecto del TCO en el cálculo de E_g del ZnO.

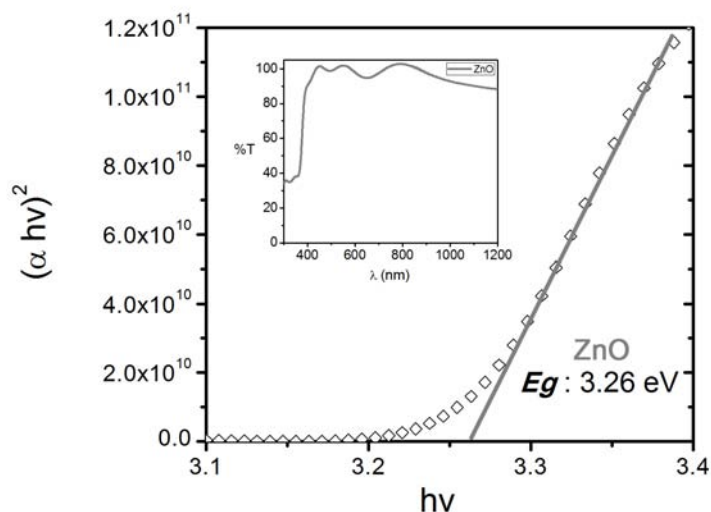


Figura 5.2: Brecha de energía obtenida del ZnO.

5.1.2. CdS

En la actualidad, el CdS es considerado el material ventana más conveniente para la fabricación de celdas solares (ver capítulo 2). El CdS es un semiconductor compuesto de los grupos II y VI, con una brecha de energía directa de 2.42 eV.

Las propiedades ópticas y estructurales de las películas de CdS influyen en el funcionamiento de la heterounión. En aplicaciones fotovoltaicas, el espesor es un parámetro muy importante ya que afecta las características ópticas y eléctricas. Al ser más delgado el CdS se disminuye la absorción de la luz.

En el presente trabajo se discute acerca de la influencia de la técnica de depósito del CdS en la celda solar. Se analizan las propiedades estructurales y ópticas de las películas de CdS preparadas por CBD, CSS y Pulverización.

Difracción de Rayos X - XRD

El CdS existe en dos estructuras cristalinas: Hexagonal(Wurzita) y Cúbica (Zincblenda), y es posible que el CdS crezca con ambas.

La formación de la fase cúbica o hexagonal depende de muchos factores que incluyen la técnica de depósito. Para el caso de la técnica de baño químico (CBD), la estructura cristalina depende de la composición, pH y la temperatura. Para la técnica de CBD, se han reportado películas con fase cúbica, hexagonal y con ambas.

En la figura 5.3 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la película de CdS depositada por baño químico sobre TEC15/ZnO.

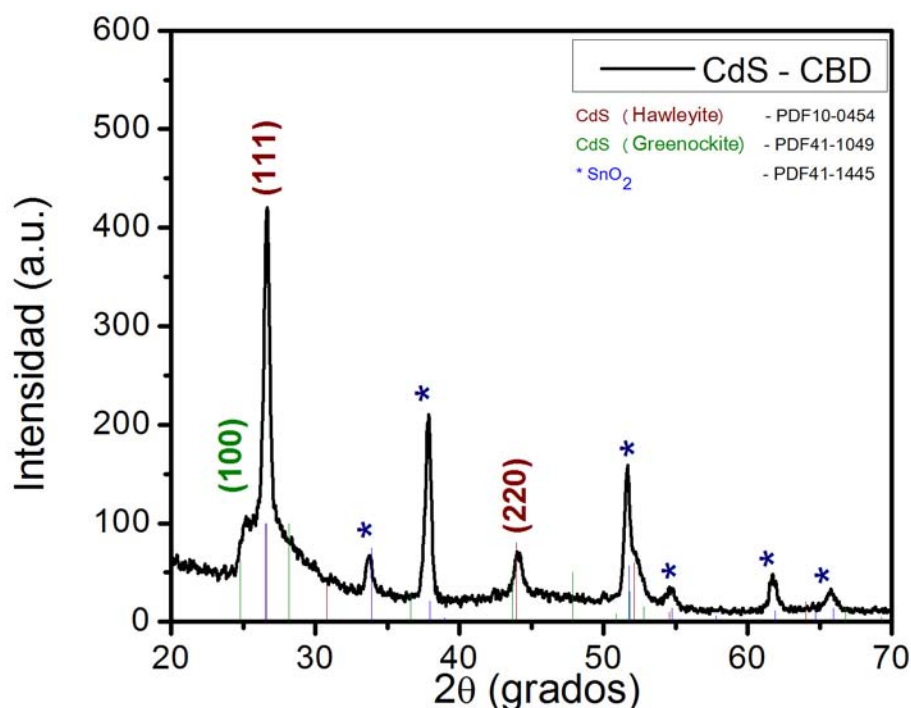


Figura 5.3: Difractograma XRD del CdS preparado por Baño Químico.

Para ésta película se ha observado que existe un pico muy intenso que aparece a los 26.5 grados. Éste pico corresponde al plano cúbico (Hawleyite) del CdS (111). Existe también el pico (220) de la fase cúbica y aparece de igual manera el pico en el plano (100) correspondiente al CdS (Greenockite)

en su fase Hexagonal. La orientación preferencial en el plano (111) indica que la fase observada es predominantemente cúbica; pero también que en la película existe otra fase del CdS, la hexagonal.

La imagen del difractograma 5.3 del CdS-CBD muestra indicado el TCO SnO₂ con (*), mencionado en el apartado del ZnO; Se encuentran marcados también los picos de las tarjetas PDF41-1049 (Hexagonal) y PDF10-0454 (Cúbica) de la referencia de los datos de JCPDS (Comit Conjunto de Estándares de Difracción de Polvos) del CdS.

El difractograma de la película de CdS preparada por sublimación en espacio cercano (CSS) se presenta en la figura 5.4.

En ésta película se ha observado que existe el mismo pico intenso que presenta la película de CBD aproximadamente a los 26.5 grados. Éste pico corresponde al plano (111) en su fase cúbica (Hawleyite).

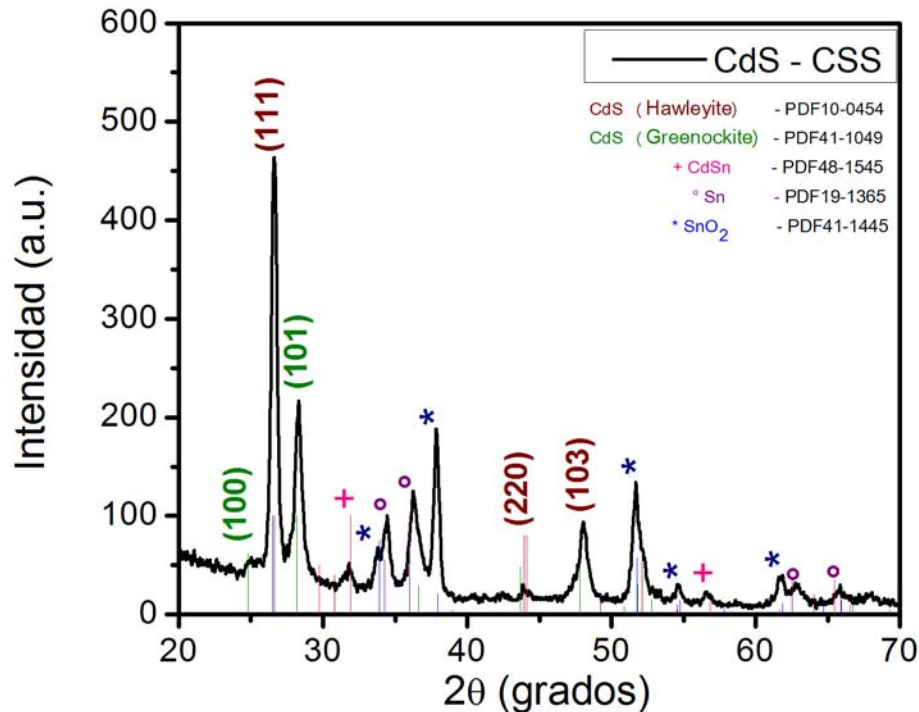


Figura 5.4: Difractograma XRD del CdS preparado por Sublimación.

La película de CdS tiene una orientación preferencial en el plano (111) correspondiente a la fase cúbica; además de otros correspondientes a esta

fase como lo son el (220) y el (103). La película además presenta los picos (100), (101), (110) y (103) que correspondientes a CdS (Greenockite) en su fase hexagonal.

En la película se observan picos que corresponden a la difracción de rayos-X del Estaño (Sn) marcados con (o) y cuya tarjeta de JCPDS es PDF19-1365. El Cadmio-Estaño (CdSn) también aparece y es marcado con (+) ; los picos corresponden a la tarjeta PDF48-1545. El TCO (TEC15) aparece con el símbolo (*). La formación de estos compuestos binarios entre de Cd y Sn, puede deberse debido a que la temperatura a la que se deposita es alta en comparación con la de baño químico.

El difractograma de la película de CdS preparada por pulverización catódica es presentado en la fig. 5.5.

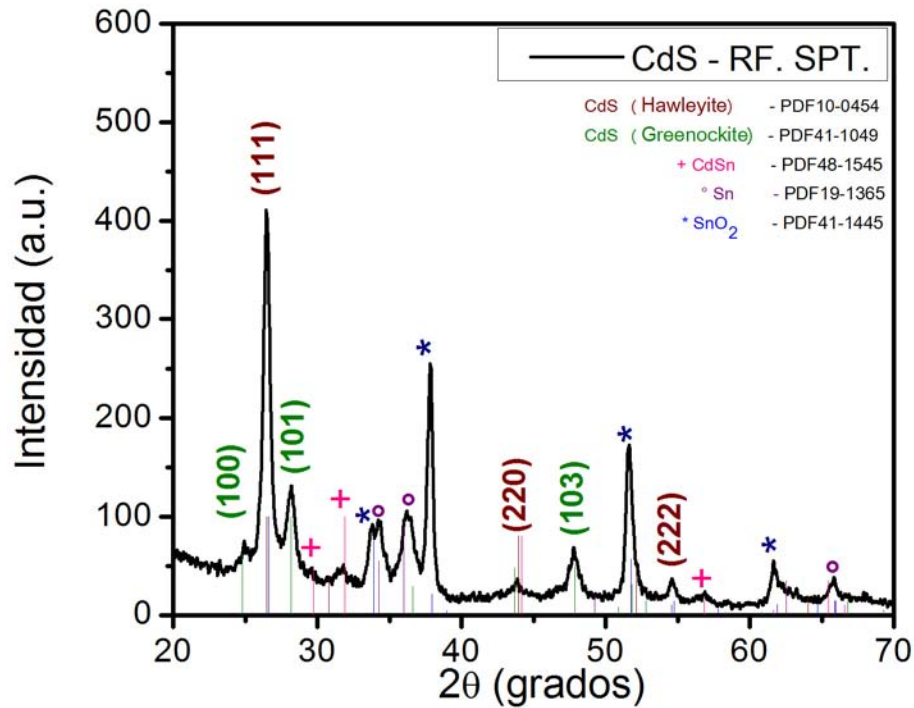


Figura 5.5: Difractograma XRD del CdS preparado por Pulverización.

Se observa que presenta la misma orientación preferencial (111) correspondiente a la fase cúbica del CdS (Hawleyite), además que aparecen los planos (220) y (222). La fase hexagonal del CdS (Greenockite) se encuentra

también presente con los picos (100), (101) y (103); por lo que la película al igual que las demás presentan dos fases de CdS: cúbica y hexagonal.

Se identifican además picos correspondientes al Sn, marcados con (o) referido a la tarjeta PDF19-1365; y CdSn identificado con el símbolo (+) y con referencia a la tarjeta PDF48-1545. El TCO aparece con el símbolo (*).

Como se mencionó anteriormente, la presencia de éstos picos, puede deberse a que las temperaturas a las que se lleva el depósito son altas.

El CdS en su fase hexagonal se identificó con la tarjeta PDF41-1049 y la fase cúbica con la tarjeta PDF10-0454.

Los análisis de XRD de las películas preparadas por los métodos de CBD, CSS y pulverización se presentan de manera comparativa en la imagen 5.6. Las películas preparadas por éstos métodos presentan dos fases: Cúbica y Hexagonal, pero las 3 tienen una orientación preferencial en el plano (111) del CdS cúbico.

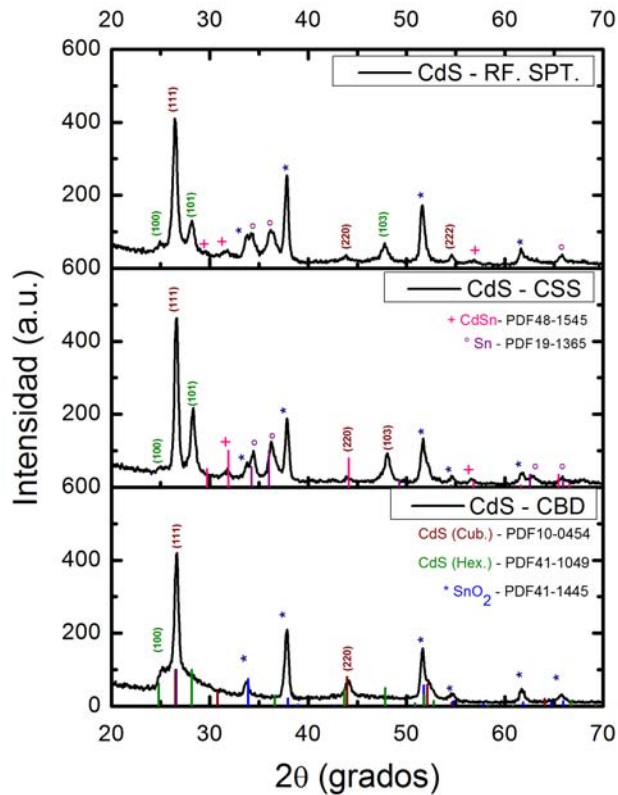


Figura 5.6: Difractograma XRD del CdS preparado por CBD, CSS y RF.S.

UV-Vis

El espectro de transmitancia y reflectancia óptica fué medido con ayuda del espectrofotómetro SHIMADZU UV-3101PC.

En la figura 5.7 se muestra el espectro de transmisión de las películas de CdS preparadas por diferentes técnicas. La transmitancia (T) para los tres casos, es comparable debido a que el espesor es comparable (80nm). La caída de la transmisión se da para los tres casos aproximadamente en $\lambda=500$, correspondiente al material depositado: CdS. Como se observa en la gráfica, existen tres caídas: la primera se debe a que el material del CdS empieza a absorber la luz; la segunda caída se debe a que el CdS fué depositado sobre el HRT (ZnO) y la tercera al TCO (SnO₂:F).

Se aprecia que la T de la película preparada por pulverización (RFS.) transmite un poco más que las preparadas por CBD (BQ) y CSS, probablemente debido a pequeñas variaciones de espesor.

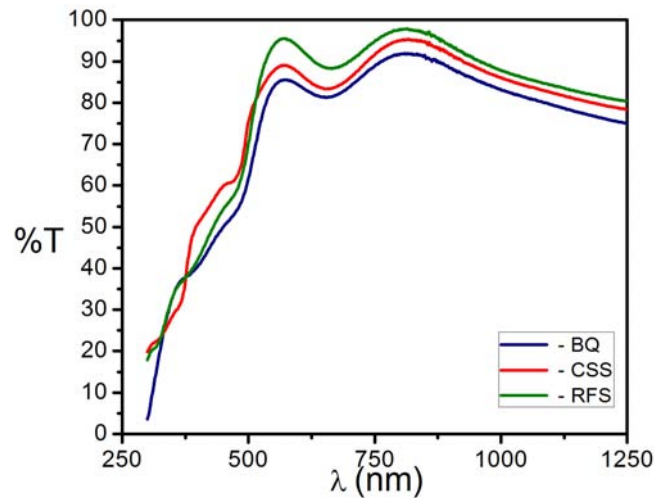


Figura 5.7: Espectro de transmisión del CdS por diferentes técnicas.

La brecha de energía E_g se calculó usando los lineamientos presentados en la sección de ZnO de este capítulo. Se realizó una curva $(\alpha h\nu)^2$ vs Energía del fotón $h\nu$ para una brecha directa. Las figuras 5.8a, 5.8b y 5.8c presentan ésta dependencia para los métodos de CBD, CSS y pulverización.

Tanto la E_g preparada por pulverización y CSS coinciden en el valor de 2.43 eV y la de preparación por CBD de 2.41 eV, las cuales están dentro de los valores reportados para el CdS.

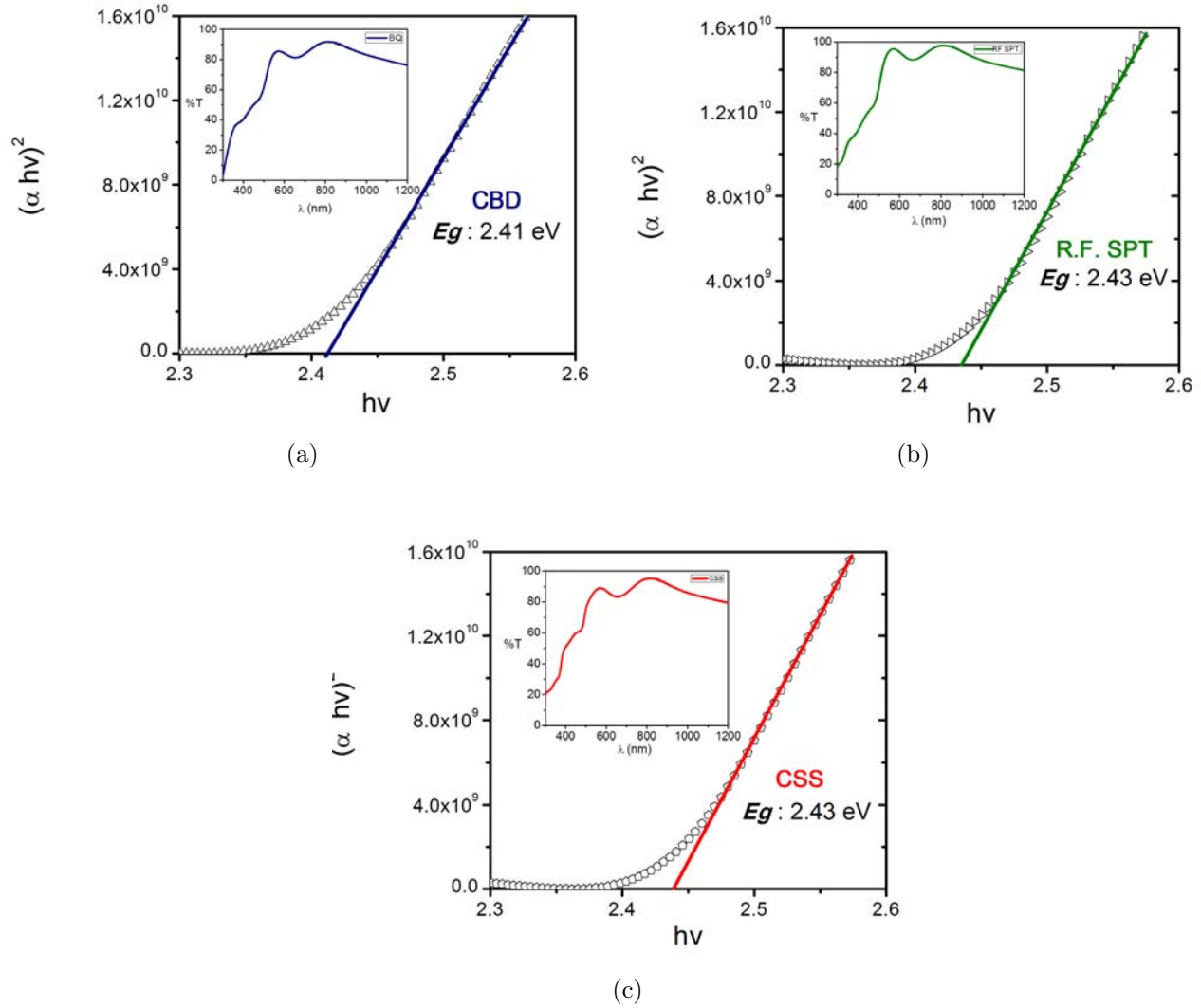


Figura 5.8: Cálculo de E_g para el CdS por el método de a) Baño Químico, b) Pulverización Catódica y c) Sublimación en espacio cercano.

Microscopio Electrónico de Barrido - SEM

Para las mediciones de la morfología de las películas con el equipo de SEM se realizan cortes a la película de 1 cm^2 . El equipo utilizado fue un FE SEM HITACHI S-5500. Una vez realizado los cortes se colocan sobre porta objetos de aluminio y las secciones transversales de la película se recubren con pintura de carbon conductor para evitar la carga de electrones sobre el sustrato.

Finalizada la preparacion se introducen al equipo de SEM creando vacío. Otro dato que se puede adquirir con el equipo es el tamaño de grano el cual se calcula con un promedio de mediciones de granos con la escala de la imagen. Las películas de CdS preparadas por tres diferentes técnicas fueron estudiadas con dicha técnica.

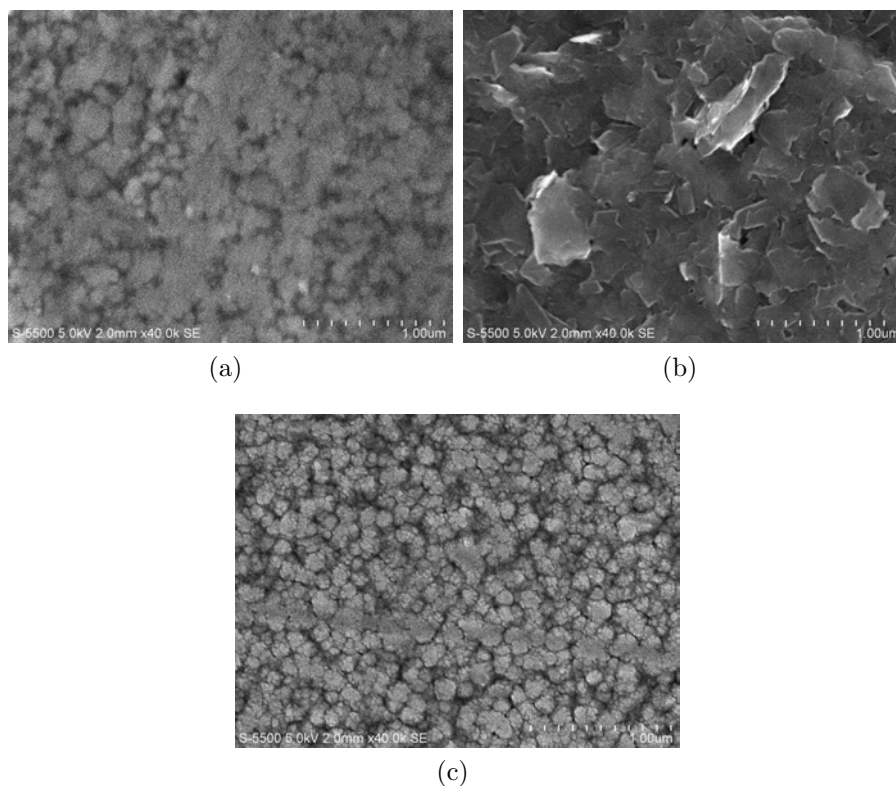


Figura 5.9: SEM de CdS por las técnicas a) CBD, b) CSS y c) Pulverización.

En las imágenes 5.9a, 5.9b y 5.9c se observan imágenes de muestras de CdS preparadas por las técnicas de CBD, CSS y pulverización, respectivamente.

En la figura 5.9a depositada por CBD, se muestra una acumulación de granos en ciertas áreas de la película. El tamaño de grano depositado varía entre 100 y 150 nm.

El SEM de la película de CdS depositada por CSS se muestra en la fig.5.9b. Se observan acumulaciones de granos y un tamaño de grano promedio de 300 nm.

La película de pulverización catódica se muestra en la imagen 5.9c. En las regiones en donde no existe acumulaciones de granos el promedio de su tamaño es de 100 nm y la rugosidad es de 110 nm.

En resumen, los tamaños de grano se observan en la tabla 5.1.

Técnica	Tamaño de Grano (nm)
<i>CBD</i>	150
<i>CSS</i>	300
<i>R.F. Spt.</i>	100

Cuadro 5.1: Resumen del SEM para CdS.

La película depositada por CBD tiene un tamaño menor mientras que el de la técnica de CSS es mayor.

En las tres técnicas, se presenta un crecimiento aleatorio de los granos. La superficie tiene ciertas irregularidades. Como se muestra en las imágenes SEM, existen fronteras de granos en la película y acumulaciones, mismas que representan su irregularidad.

5.1.3. CdTe

Microscopía de Fuerza Atómica - AFM

A la película de CdTe depositada por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) se le realizó la prueba de Microscopía Atómica con el equipo marca y modelo Veeco Dimension Icon with Scanasyst en el modo de fuerza constante; de este microscopio se obtuvieron los siguientes resultados para su análisis y su conclusión. La película de CdTe fue depositada bajo las mismas condiciones para el CdS depositado por tres diferentes técnicas (CBD, CSS y pulverización).

Se obtuvo una imagen de la película de CdTe con dimensiones de $400 \mu\text{m}^2$ ($20 \mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$).

En el gráfico de la técnica por AFM en tres dimensiones, se puede obtener la rugosidad. La rugosidad presentada por el CdTe es de 130 nm y es presentado en la imagen 5.10.

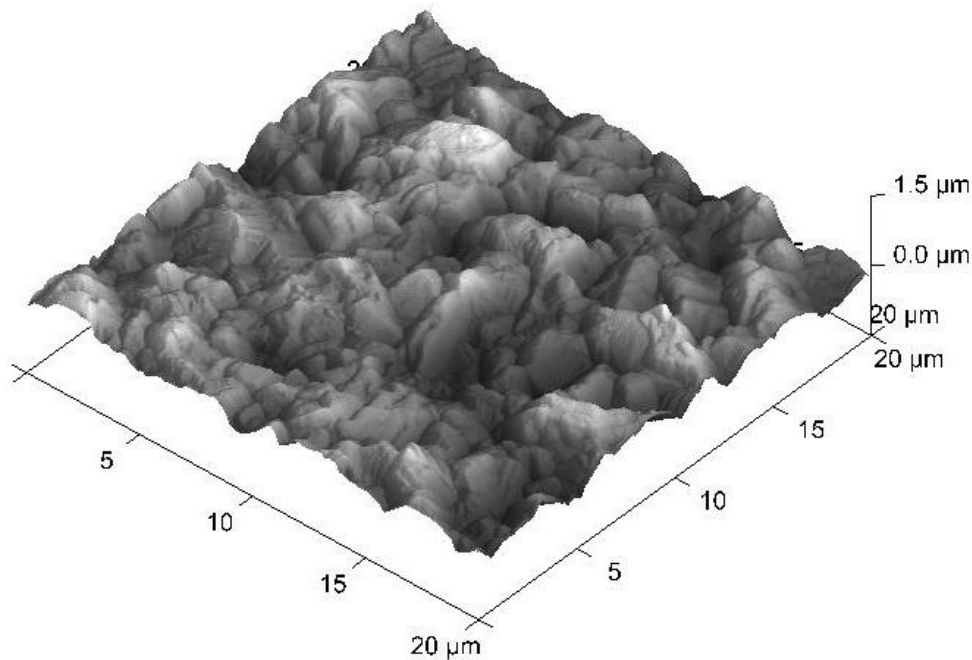
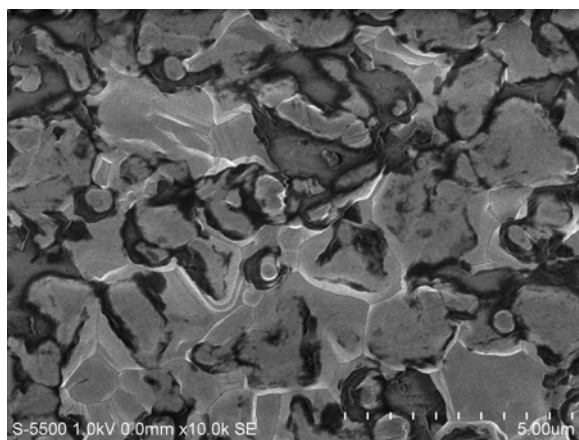


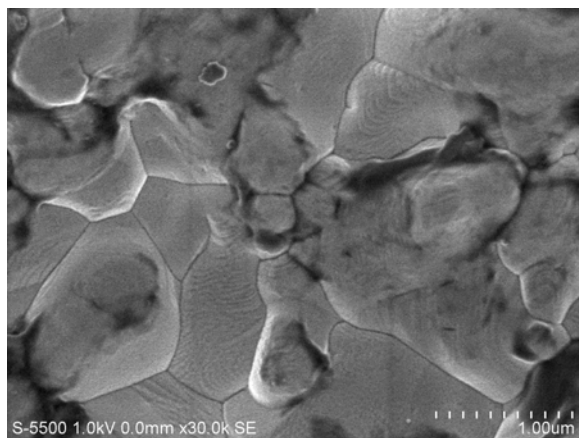
Figura 5.10: AFM 3D de CdTe de dimensión $400 \mu\text{m}^2$.

Microscopio Electrónico de Barrido - SEM

Con las imágenes Fig. 5.11a y Fig. 5.11b obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM) se aprecian los granos del CdTe. Para la técnica de CSS y bajo estas condiciones, el tamaño de grano se encuentra entre los 2 y 3 μm . En las figuras, se observa claramente como en la formación de granos, se presentan cúmulos de éstos además de huecos entre las fronteas de grano.



(a)



(b)

Figura 5.11: SEM de la película de CdTe.

5.2. Caracterizaciones Eléctricas

Un paso importante, después de la construcción del dispositivo es comprender sus características fotovoltaicas.

En esta sección se analizan las celdas solares para determinar sus parámetros fotovoltaicos (ver capítulo 1) como lo son: Densidad de Corriente en corto circuito (J_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Eficiencia (η), Factor de llenado (FF), Resistencia en serie (R_s) y Resistencia en Paralelo (R_{sh}).

Para la determinación de la curva J-V se utilizó un simulador solar calibrado que utiliza una lámpara de Xenón. Para la eficiencia cuántica se utilizó otro sistema calibrado que cuenta con una lámpara de Tungsteno.

Después de la evaporación de contactos Au/Cu sobre la heterounión CdS/CdTe, surgió la pregunta: ¿Cuál será el tiempo adecuado para la difusión del cobre en el CdTe? para responder la interrogante se tomó un dispositivo cuyo CdS fue elaborado por baño químico. Se mantuvo una temperatura fija: 150 grados centígrados y se realizó la difusión de contactos a diferentes tiempos: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 minutos.

En la figura 5.12 se presentan los datos más significativos. La eficiencia (η) otorgada por los dispositivos fue el parámetro que se tomó en cuenta para concluir acerca del experimento.

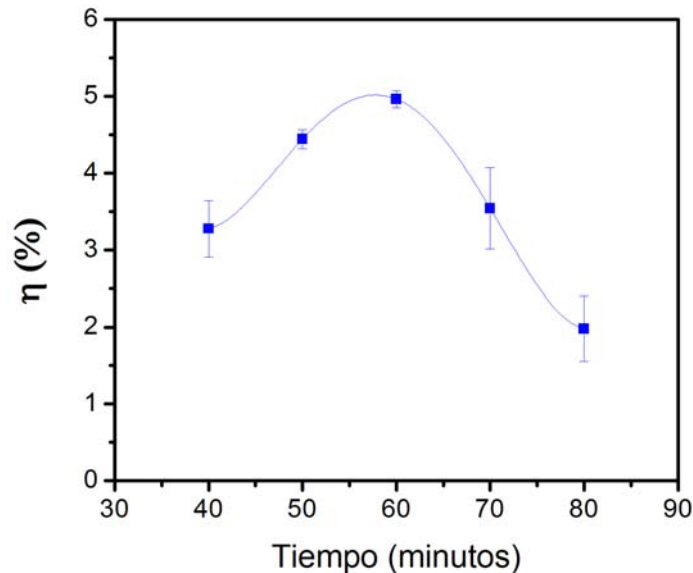


Figura 5.12: Tiempo de difusión de contactos vs Eficiencia (η).

Las eficiencias encontradas en un tiempo menor a 30 minutos, eran pobres en comparación a las mostradas en la gráfica anterior. Se observó que la gráfica de tiempo vs η , tiene un comportamiento o una trayectoria en forma de campana. La eficiencia más alta encontrada en este grupo de celdas, se obtuvo en el tiempo de 60 minutos. El promedio de eficiencia para este tiempo fue de 4.96 % de grupo de 4 celdas. La mejor eficiencia dentro de este grupo fue de 5.127 % y la más baja de 4.631 %.

Para el tiempo de 40 minutos se tiene como mejor eficiencia 3.99 % y la más baja de 2.538 %. En 50 minutos de difusión la eficiencia alta y baja de este grupo se ubicaron en 4.641 % y 4.088 %, respectivamente. Cuando se difundió a 70 minutos, se observó un decaimiento de la eficiencia respecto a la difusión de 60 minutos; la más alta que se obtuvo de este grupo fue de 4.78 % y la más baja de 2.14 %, debido a esto se muestra un error muy grande en la figura 5.12. En 80 minutos, la eficiencia es aún más pobre; siendo la más alta de 3.24 % y la más baja de 1.42 %.

La tabla 5.2 corresponde a los valores de la figura 5.12 y con ello, se observa la dependencia del parámetro η respecto a la tiempo de difusión a la temperatura fija. Cabe señalar también que la difusión de los contactos fue llevada a cabo en un ambiente de N_2 .

Tiempo (minutos)	Eficiencia Promedio - η (%)
40	3.275
50	4.444
60	4.962
70	3.549
80	1.979

Cuadro 5.2: Variación de la eficiencia (η) vs temperatura de difusión.

No se realizaron estudios para las técnicas de sublimación y pulverización debido a que, como se menciona en el capítulo 2, las mejores eficiencias reportadas han sido obtenidas por el método de baño químico. Se tomó como base el experimento realizado a la celda de CBD para reproducir el parámetro de difusión de 60 minutos a una temperatura de 150°C en las técnicas restantes.

5.2.1. Caracterización J-V

Efecto de la capa HRT (i-ZnO)

Una apropiada comparación que se realizó al inicio del trabajo fue entre celdas cuyo CdS fue preparado por baño químico (CBD), y su diferencia radicó en que la primera no cuenta con capa HRT de ZnO. Con ello, se busca la forma en que la capa HRT de ZnO afecta y/o beneficie la celda solar al realizarles una caracterización J-V.

Como se mencionó anteriormente, la curva J-V es medida en un simulador solar calibrado. En la gráfica 5.13 se muestra la curva J-V de una celda preparada bajo las mismas condiciones, con la diferencia de que no cuenta con película HRT. Esta celda fue etiquetada con el nombre de MGBQ2, y de ahora en adelante se referirá a ella como tal.

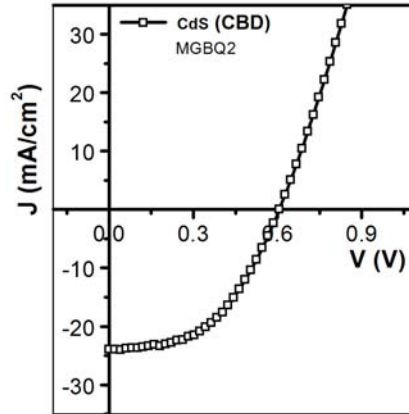


Figura 5.13: Curva J-V sin capa HRT.

En la tabla 5.3 se muestran los parámetros obtenidos con el simulador solar para ambas preparadas por baño químico con la diferencia de la incorporación de HRT a una de ellas. La celda nombrada MGBQ10 sí cuenta con dicha capa.

Técnica	HRT	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
CBD	×	6.767	23.924	0.606	5.98	49.01	23.07	721.57
CBD	✓	11.27	24.288	0.804	6.07	60.59	27.37	1,684.17

Cuadro 5.3: Comparación de parámetros J-V al incorporar ZnO.

De acuerdo a la tabla 5.3 el incorporar el HRT a la celda solar fue beneficioso, ya que hubo un aumento en la eficiencia (η), Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), Voltaje en circuito abierto (V_{oc}), Factor de llenado (FF) y Resistencia en paralelo (R_{sh}) que se busca, sean mayores. Al agregar una capa resistiva se espera que la resistencia en serie (R_s) aumente, aunque es deseable que ésta sea lo más pequeña posible.

La gráfica 5.14 ilustra de una mejor manera la comparación de ambas curvas J-V. En ésta gráfica se aprecia tanto el aumento del V_{oc} de la celda MGBQ10 a la cual se le incorporó el HRT y el pequeño aumento de R_s , además de la mejoría del Factor de llenado (FF).

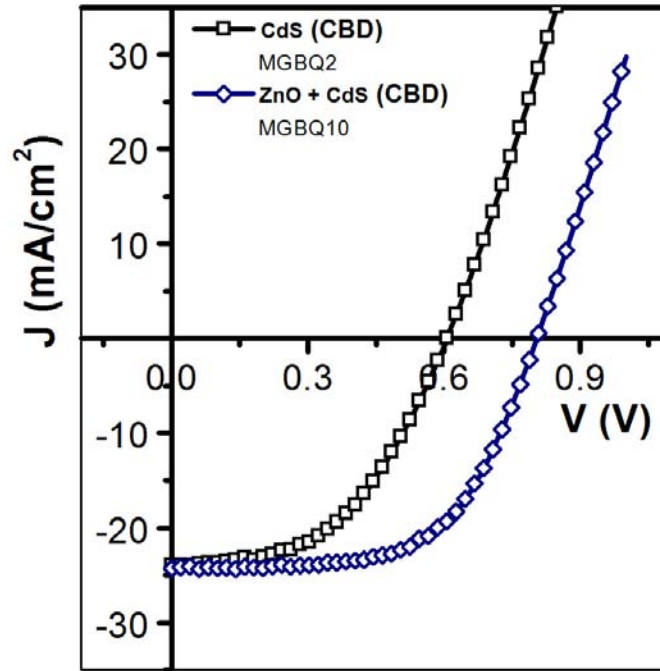


Figura 5.14: Curva J-V incorporando la capa HRT.

En la literatura (Capítulo 2) y en el experimento realizado en este apartado, se llega a la conclusión de que dicha capa mejora los parámetros fotovoltaicos; En consecuencia, sobre el TEC15/HRT fueron depositados 80 nanómetros de CdS mediante las tres diferentes técnicas mencionadas anteriormente. En la gráfica 5.15 se presenta la curva J-V para los dispositivos qué, cuya única diferencia es la preparación del CdS por 3 distintos métodos.

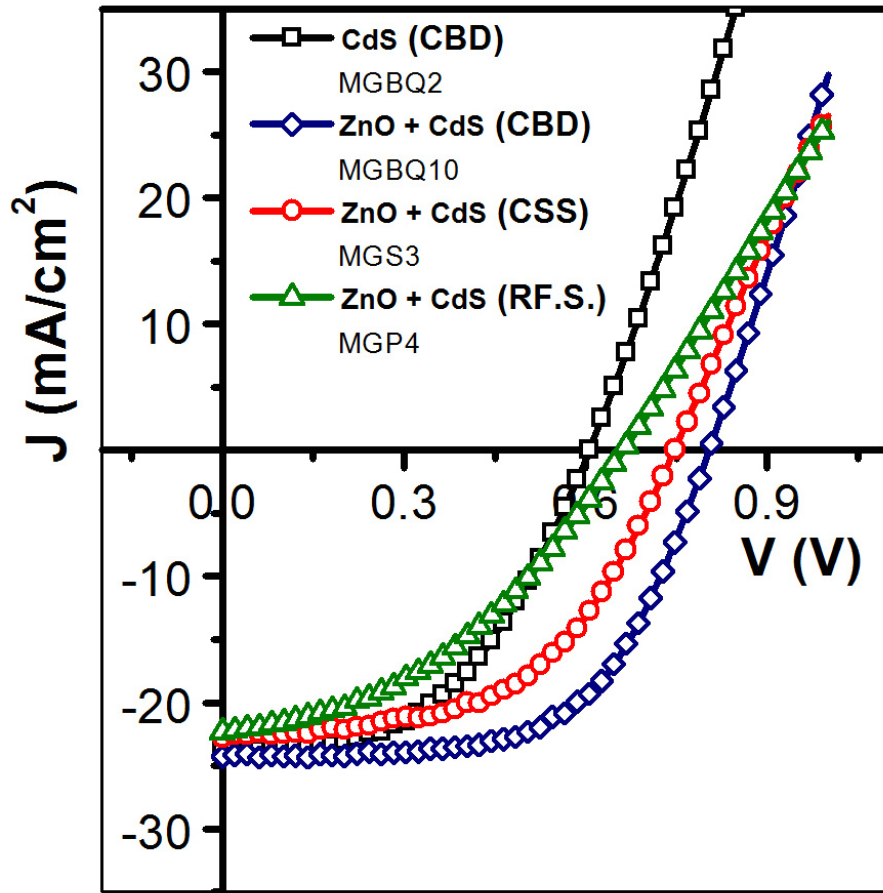


Figura 5.15: Curva J-V de dispositivos depositados por CBD, CSS y RF.S.

La gráfica 5.15 muestra las mejores eficiencias obtenidas por cada técnica. La celda solar cuyo CdS fué depositado por baño químico fue nombrada MGBQ10 y presentó la mejor eficiencia y en sí, los mejores parámetros.

En la tabla 5.4 se muestra la variación de los parámetros de acuerdo a la técnica de depósito de cada celda. El CdS de la muestra MGS3 fue depositado por la técnica de sublimación, mientras que el del dispositivo MGP4 por la técnica de pulverización.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DISPOSITIVO CDTE/CDS

Técnica de CdS	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
<i>CBD</i>	11.27	24.288	0.804	6.07	60.59	27.37	1,684.17
<i>CSS</i>	8.655	22.815	0.7467	5.704	53.33	36.02	1,212.69
<i>R.F. Spt.</i>	5.71	22.348	0.662	5.587	40.56	50.91	535.11

Cuadro 5.4: Parámetros J-V de muestras depositadas por CBD, CSS y RF.S.

De ésta gráfica es posible determinar la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) cuándo $V=0$. El voltaje en circuito abierto (V_{oc}) cuando $J=0$.

El Factor de llenado (FF) idealmente debe ser $FF=100\%$ o $FF=1$ y para este caso la forma de la curva J-V sería un cuadrado; El caso de la muestra MGBQ10 presenta el mejor FF sobre las otras dos técnicas, con un valor de 60% , y comparado visualmente con el 53% de la MGS3 y el 40% de la MGP4 se observa que se está acercando con ella cada vez más al ideal.

La resistencia en serie (R_s) se determinó con el inverso de la pendiente J-V de la curva de iluminación en polarización directa en dónde la resistencia en paralelo no es significativa, es decir, en el rango ($V_{OC} < V < 1$). La resistencia en paralelo R_{sh} , se obtuvo de la misma curva I-V bajo iluminación al obtener el valor inverso de la pendiente en polarización inversa ($0 < V < 0.2$).

La estimación de R_s y R_{sh} para las tres técnicas puede apreciarse de manera resumida en la tabla 5.4. Idealmente se prefiere que la R_s sea 0 y que R_{sh} tienda a infinito (muy grande). Las celdas presentadas en la tabla 5.4 siguen teniendo una alta resistencia en serie y una pobre resistecia en paralelo, factores que tendrían que mejorarse.

Los incrementos de R_s no influyen en el valor de V_{oc} pero sí afecta a la corriente en corto circuito (I_{sc}). Sí R_{sh} disminuye, afecta el valor de V_{oc} . Ambas resistencias disminuyen el factor de llenado (FF) y dado que la eficiencia (η) depende de éste, también la afecta.

5.2.2. Eficiencia Cuántica

La medición de la eficiencia cuántica (QE) es una de las herramientas más significantes para caracterizaciones de celdas solares. La QE es afectada por diversos factores como la calidad de la unión de las películas delgadas, las pérdidas por reflexión y la absorción del TCO y de la capa búfer o HRT.

Como se mencionó en capítulos anteriores, el CdTe es un semiconductor usado como capa absorbidora debido a su brecha de energía directa de 1.45eV por lo que su borde de absorción se encuentra en $\lambda = 855$ nm.

El CdS que se usa como capa ventana tiene una brecha de energía de 2.42eV por lo que su borde de absorción se encuentra en $\lambda = 512$ nm.

Las mediciones de eficiencia cuántica fueron realizadas en el laboratorio por medio de una lámpara de tungsteno. El sistema fué calibrado tomando una celda solar de silicio de el NREL como referencia.

La eficiencia cuántica de las celdas presentadas anteriormente puede apreciarse para fines comparativos en la gráfica 5.16.

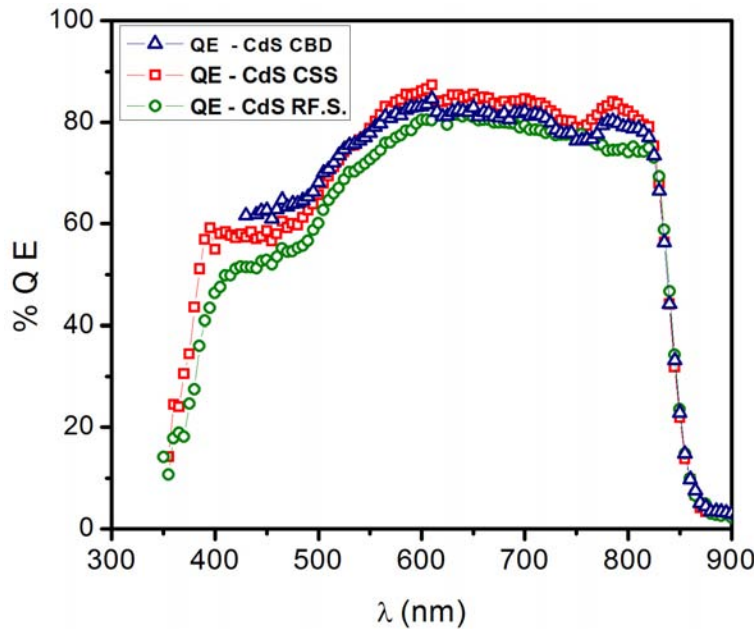


Figura 5.16: QE de dispositivos con CdS depositado por CBD, CSS y RF.S.

El rango de longitud de onda (λ) analizado fue de 350 a 900 nm.

Al analizar la gráfica 5.16 se observa que el borde de absorción del CdTe empieza alrededor de los 850 nanómetros.

La celda solar cuyo CdS fué preparado por CSS tiene un pico máximo de eficiencia cuántica alrededor del 85 %, seguido de la preparaba por CBD con un pico de 82.5 % y finalmente la de pulverización catódica alrededor de 80 %; ésto se comprueba con la reflectancia(R) presentada en el gráfico 5.17.

La región comprendida entre $\lambda = 750$ y $\lambda = 850$, comprende las pérdidas debido a la deficiencia en la unión entre el CdTe y los contactos Cu/Au o que los pares electrón-hueco fueron generados afuera de la región del campo eléctrico y no existe una corriente de recombinación.

La región comprendida entre $\lambda = 600$ y $\lambda = 800$ es afectada debido a la absorción en la parte posterior del CdTe, calidad de la heterounión (interfaz), la resistencia en serie (R_s) que afecta a los tres dispositivos y reflexión (R) de la superficie del dispositivo.

La eficiencia cuántica comprendida en la región de $\lambda = 500$ y $\lambda = 600$ es afectada debido a la calidad de la heterounión CdTe/CdS ($\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$). Los dispositivos con mejor calidad tienen su punto máximo en dicha región. En general, se esperaría una caída abrupta de absorción cuando $\lambda = 512$ nm, pero en los casos dónde la película de CdS es delgada, la caída es lenta; lo que puede modificar la formación de la interfaz por la difusión de Te y S. La formación del compuesto ternario $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ en esta zona se asume que ayuda a reducir la densidad de carga debido al desajuste reticular entre el CdS y CdTe.

De acorde a la gráfica 5.16, el dispositivo preparado por pulverización, es el que presenta mayores pérdidas en la interfase.

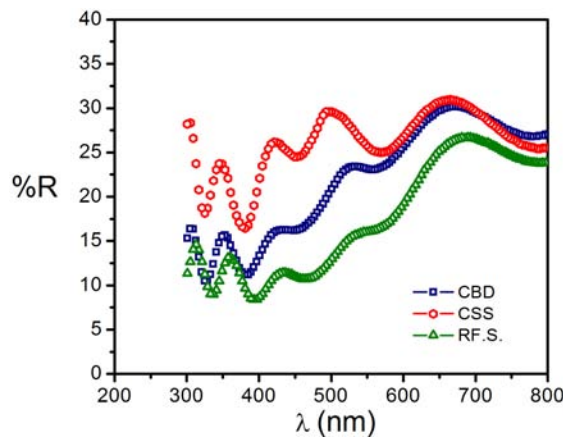


Figura 5.17: Reflectancia de dispositivos con CdS preparado por 3 técnicas.

5.2.3. Caracterización C-V

La capacitancia es la habilidad del cuerpo de almacenar una carga eléctrica. La capacitancia de la región de empobrecimiento por unidad de área puede ser definida como:

$$C \equiv \frac{dQ_c}{dV} \quad (5.3)$$

dónde dQ_c es el incremento en la carga por unidad de área en un cambio de voltaje aplicado dV .

En ésta sección, se presenta un estudio de los estados de atrapamiento profundo de la unión. Las mediciones C-V para determinar el perfil de impurificación aparente fué llevado en los dispositivos CdTe/CdS, preparados por tres diferentes técnicas y fueron utilizadas las ecuaciones vistas en el capítulo 1. La frecuencia utilizada fué de $f=100$ kHz.

$$N = \frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 A^2} \frac{\partial C^2}{\partial V_f} \quad (5.4)$$

dónde C es la capacitancia medida, V_f es el voltaje aplicado en polarización inversa y A es el área de la celda.

La capacitancia para valores grandes en polarización inversa da información acerca de la concentración de portadores en el bulto de CdTe y para valores menos negativos, de la interfase.

El perfil de la variación de la concentración de portadores del dispositivo CBD es presentado en la figura 5.18. La figura muestra una disminución en la concentración de portadores en la región de la interfase y aumenta hacia la parte posterior del CdTe (contactos). Se puede apreciar una tendencia en la estabilización de portadores hacia el interior del CdTe, llegando a un valor promedio de $8.12 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. La concentración de portadores cerca de los contactos es de $6.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

La variación de la concentración de portadores del dispositivo CSS-CdS es presentado en la figura 5.19. La concentración de portadores en la interfase y hacia el interior del CdTe es de $1.69 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. La concentración de portadores cerca de los contactos es de $3.82 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$.

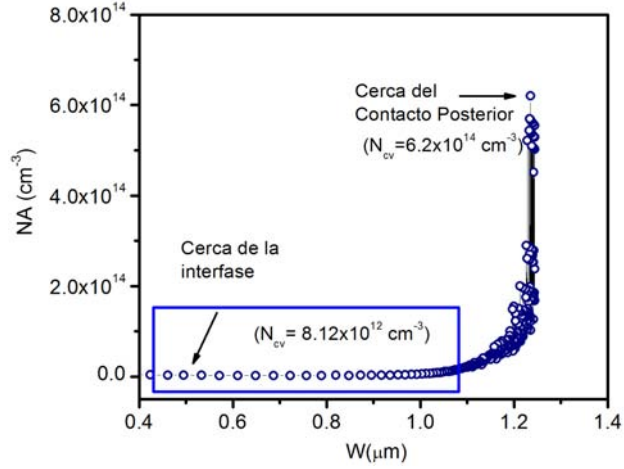


Figura 5.18: NA vs W de la celda preparada por CBD.

En el dispositivo cuyo CdS fue preparado por pulveriación catódica, fue obtenido un comportamiento similar. Cerca de la interfase y en el interior del CdTe, la concentración de portadores es de $1.71 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$; mientras que la concentración de portadores cerca de los contactos es de $3.55 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Ésto se puede apreciar en la figura 5.20.

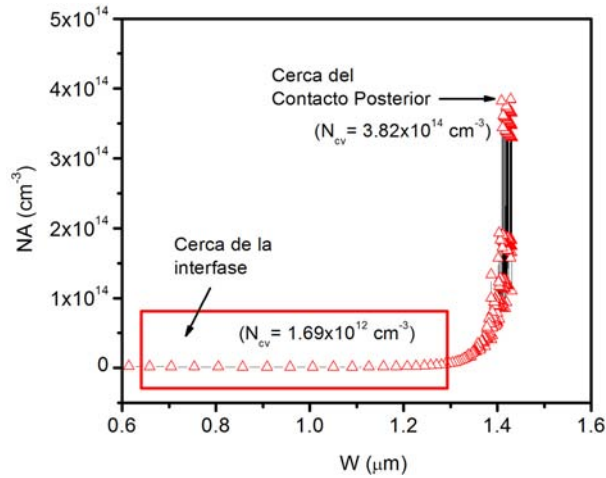


Figura 5.19: N_A vs W de la celda preparada por CSS.

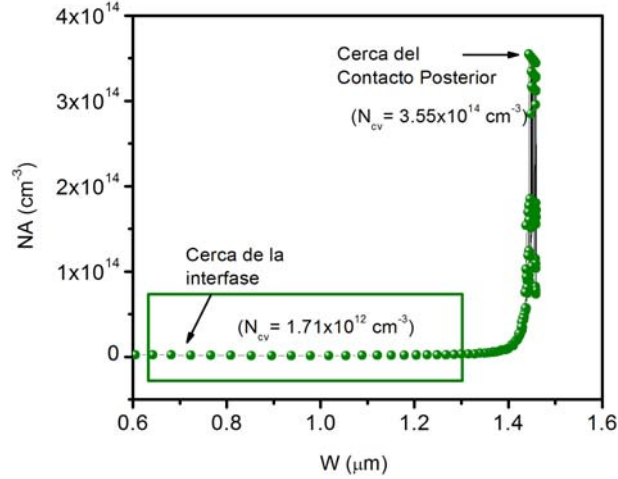


Figura 5.20: N_A vs W de la celda preparada por Pulverización.

En la figura 5.21a se presenta la variación de la capacitancia (C) con el voltaje aplicado en un rango de -2.5 V a 0.5 V para la celda preparada por CBD. En la fig. 5.21b la variación de $1/C^2$ con el voltaje (la cuál es proporcional a la variación de la concentración de portadores). En la figura 5.21c se observa la gráfica de Concentración de portadores (N_A) y voltaje(V) con el ancho de la zona de empobrecimiento (W).

También se presentan las variaciones de C con el voltaje aplicado para las celdas preparadas por sublimación (fig. 5.22a) y pulverización (fig. 5.23a). En las figuras 5.22b (CSS) y 5.23b (Pulverización) la variación de $1/C^2$ con V . En la figura 5.22c se observa la gráfica de N_A y V contra W para la celda por CSS y en la fig. 5.23c para la de pulverización.

En resumen, la concentración de portadores en la interfase y en el contacto trasero se presentan en el cuadro 5.5, de dónde se observa que la de CBD además de tener mayor eficiencia, cuenta con mayor concentración de portadores tanto en la interfase como en el área de contactos.

Dispositivo	N_A Interfase - cm^{-3}	N_A Contacto - cm^{-3}
<i>CBD</i>	8.12×10^{12}	6.2×10^{14}
<i>CSS</i>	1.69×10^{12}	3.82×10^{14}
<i>R.F. SPT.</i>	1.71×10^{12}	3.55×10^{14}

Cuadro 5.5: Comparación de N_A para dispositivos de tres técnicas.

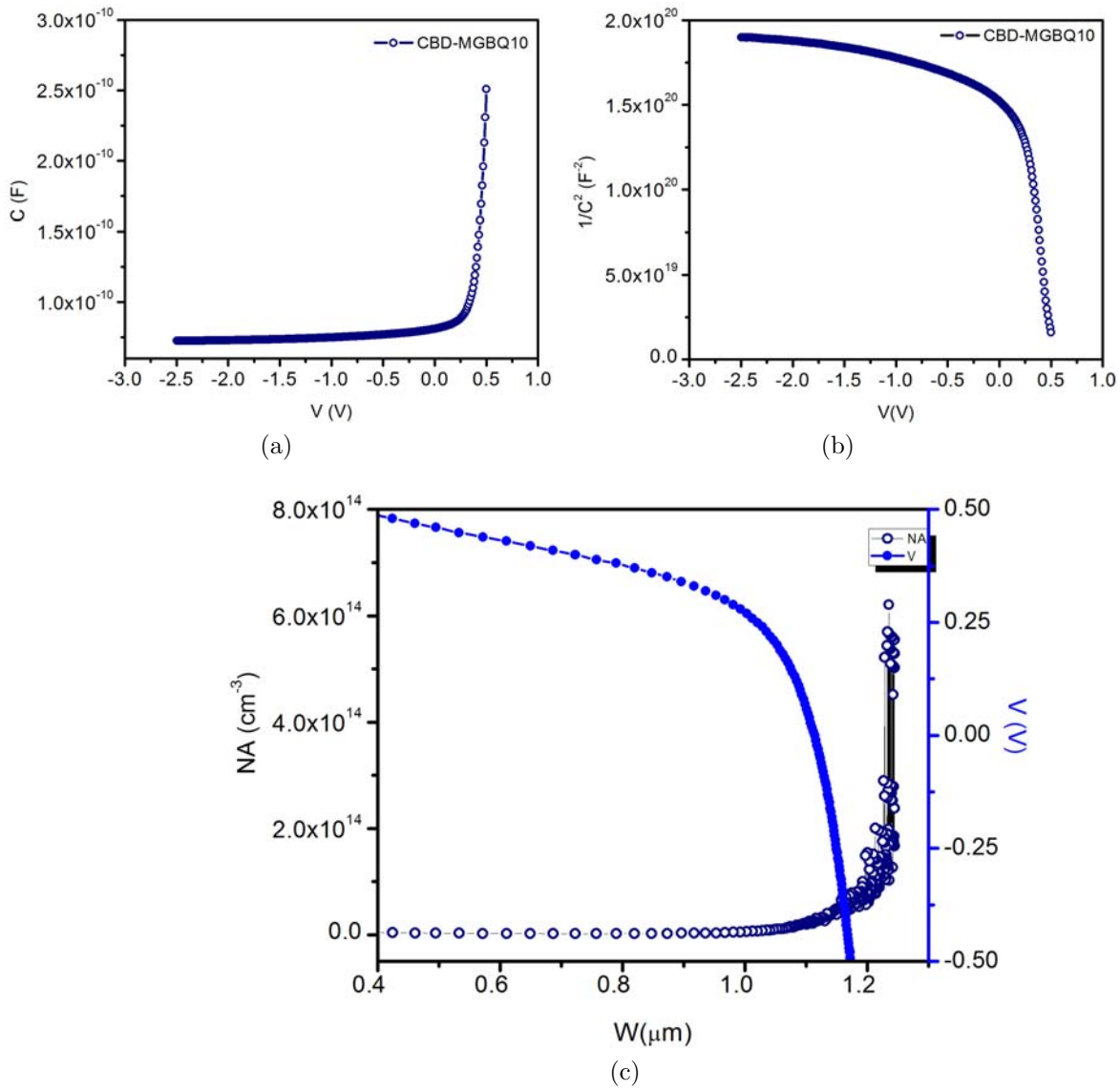


Figura 5.21: Gráficas de C-V para el dispositivo con CBD-CSS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) (N_A y V) vs W .

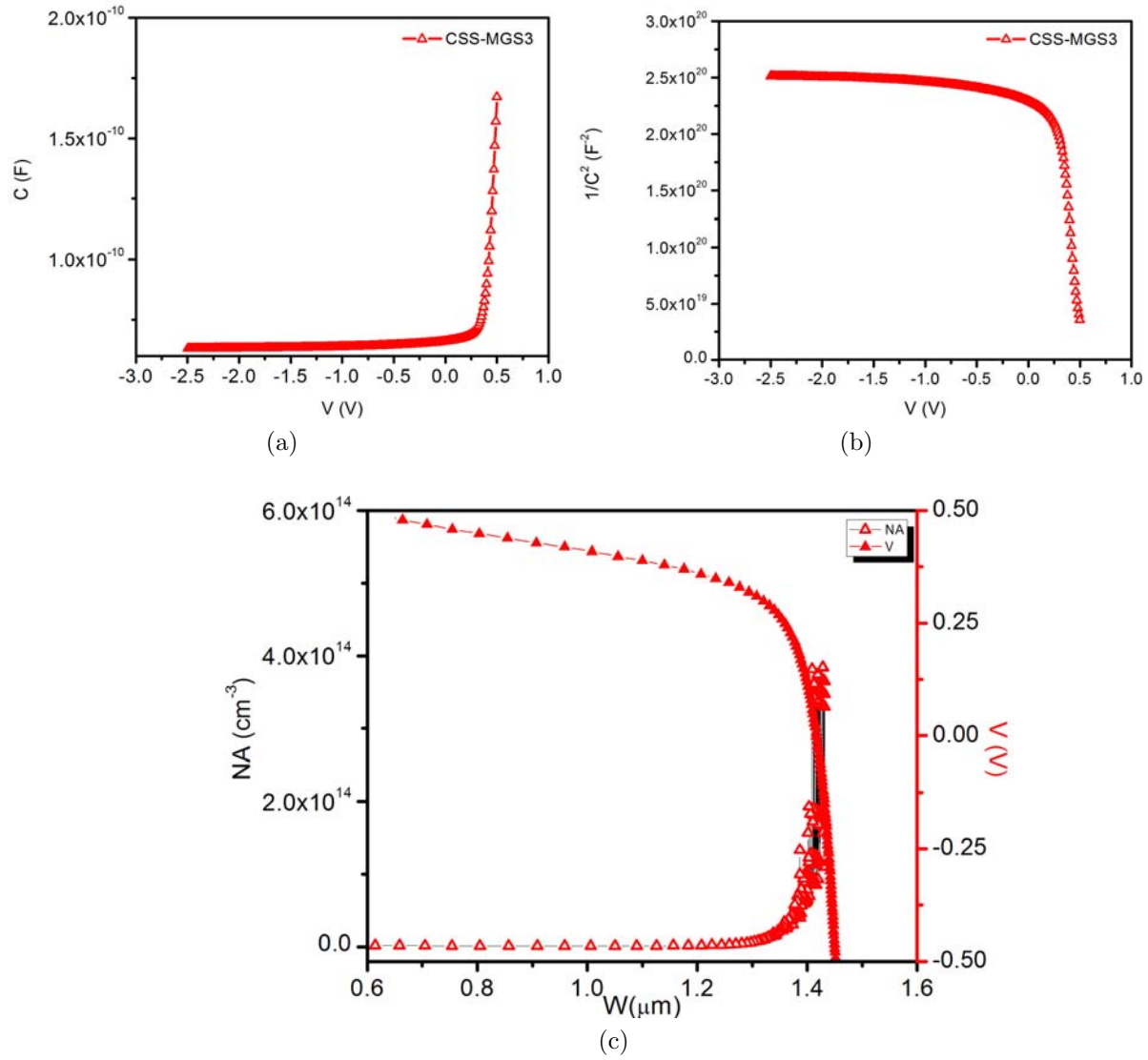


Figura 5.22: Gráficas de CV para el dispositivo con CdS-CSS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) (N_A y V) vs W .

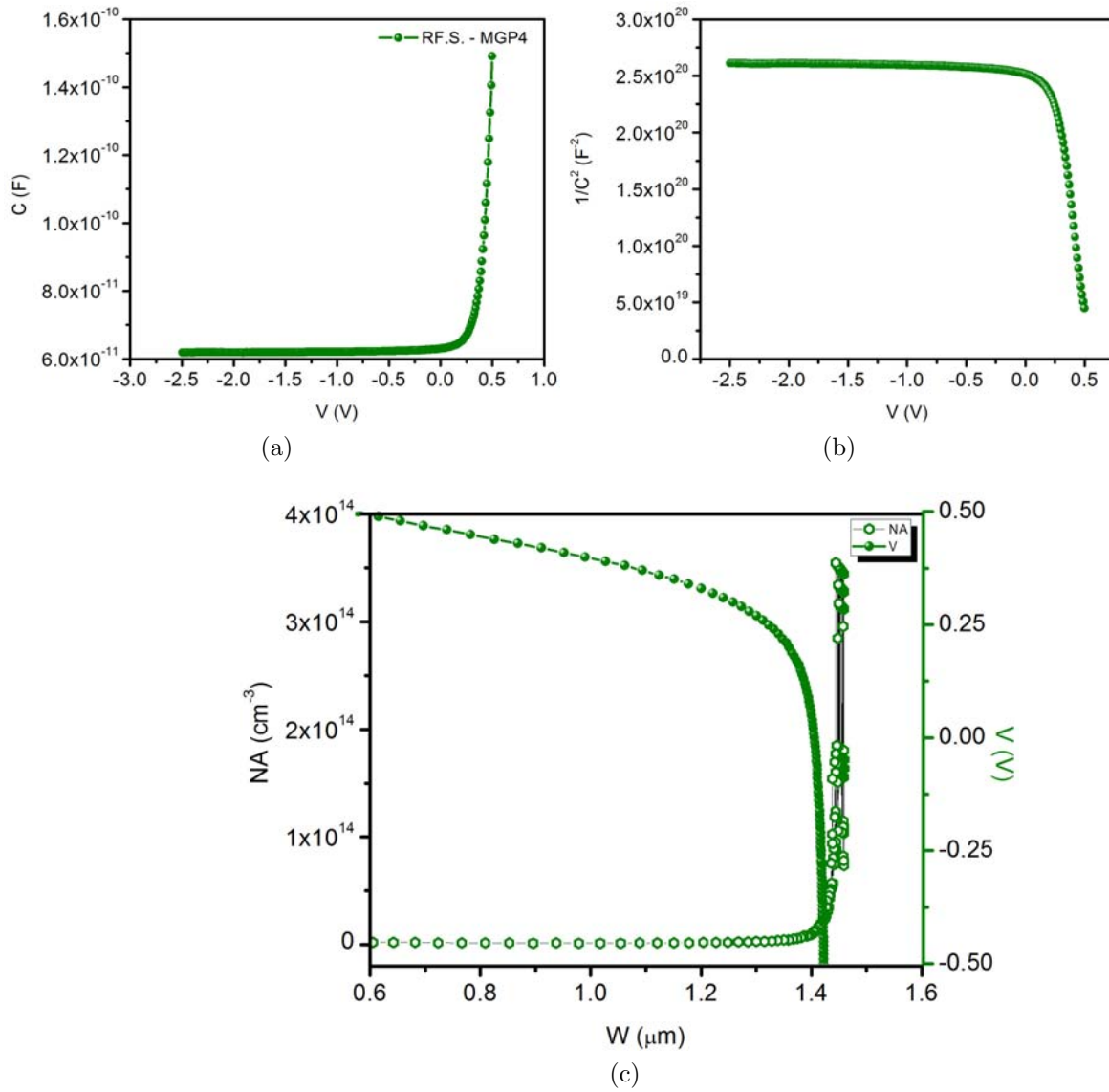


Figura 5.23: Gráficas de C-V para el dispositivo con RFS-CdS. a) C vs V b) $1/C^2$ vs V y c) $(N_A$ y $V)$ vs W .

5.3. Interfase CdS/CdTe

El entendimiento de las propiedades de la interfase CdS/CdTe es crítica para mejorar y comprender la estructura del dispositivo. La interdifusión entre dos materiales diferentes afecta significativamente las propiedades de la interfase. Las propiedades físicas del compuesto o la aleación pueden ser diferentes a las propiedades de las capas a partir de las cuales es formado.

Para un mejor entendimiento de las propiedades de la interfase CdS/CdTe es esencial determinar el perfil de composición de acuerdo a la interdifusión entre las capas de CdS y el CdTe. La técnica de SIMS ofrece una precisión y una alta sensibilidad para este tipo de mediciones.

El análisis de profundidad fue caracterizado por SIMS y es usado en este trabajo para determinar la interdifusión entre los elementos que lo conforman y cambios que existan en las partes frontal y posterior de la celda solar.

5.3.1. Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios - SIMS

Tres muestras independientes de TEC15/ZnO/CdS/CdTe tratadas con CdCl₂ de dimensiones de 8mm×7mm fueron enviadas para su análisis SIMS a la empresa estadounidense **Advanced Materials Analysis, Inc.**

La medición se realizó en el equipo **Cameca Magnetic sector 4f SIMS** usando Cs⁺ como haz primario. El Cd, Te, Cu, Sn y Zn fueron bombardeados por un haz primario de Cs⁻ a 5.5keV para detectar los iones positivos secundarios.

Para elementos como O, S, Cl fueron medidos por un haz primario de Cs⁺ a 14.5keV para detectar los iones negativos secundarios, debido a que como se mencionó en el capítulo 3, éste es más adecuado para bombardear elementos electronegativos o con altos potenciales de ionización.

La sensibilidad para Sn y Zn usada fué de 1×10^{16} átomos/cm³ y para O, S y Cl se utilizó una sensibilidad de entre 1×10^{16} y 5×10^{16} átomos/cm³. La sensibilidad utilizada para el Cd y Te no pudo ser proporcionada.

Para cada muestra se analizaron los elementos: Cd, Te, Cu, Sn, Zn, O, S y Cl. Los resultados del análisis se muestran en las gráficas posteriores. La gráfica 5.24 muestra el análisis de profundidad de la celda solar en el caso en el que el CdS es preparado por CBD. Las gráficas 5.25 y 5.26 muestran los resultados de las celdas solares cuyo CdS fue preparado por sublimación y pulverización catódica, respectivamente.

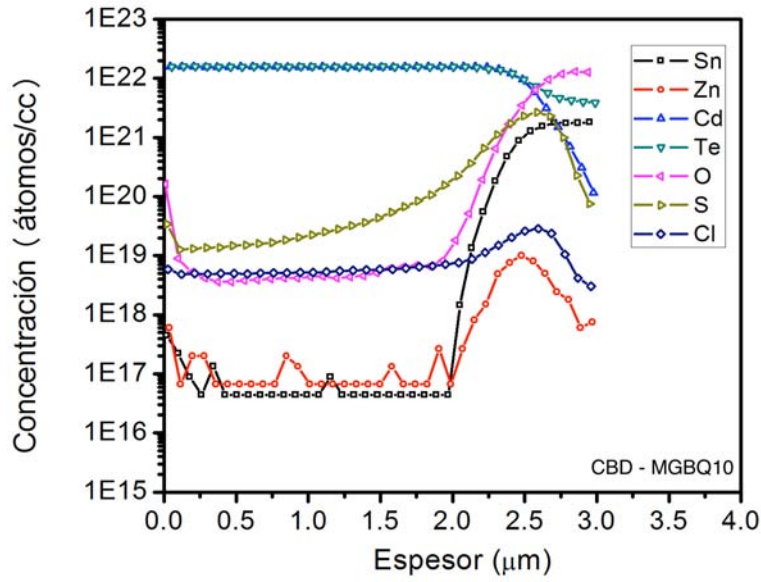


Figura 5.24: SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/CBD-CdS/CdTe.

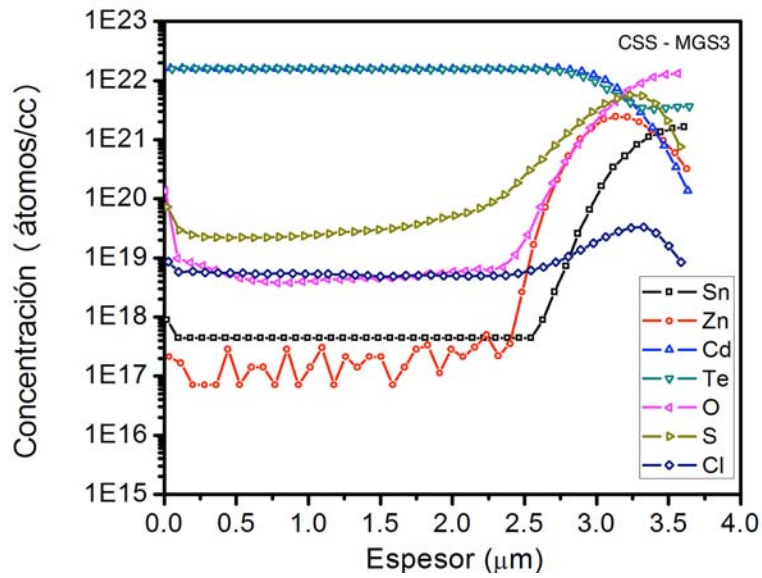


Figura 5.25: SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/CSS-CdS/CdTe.

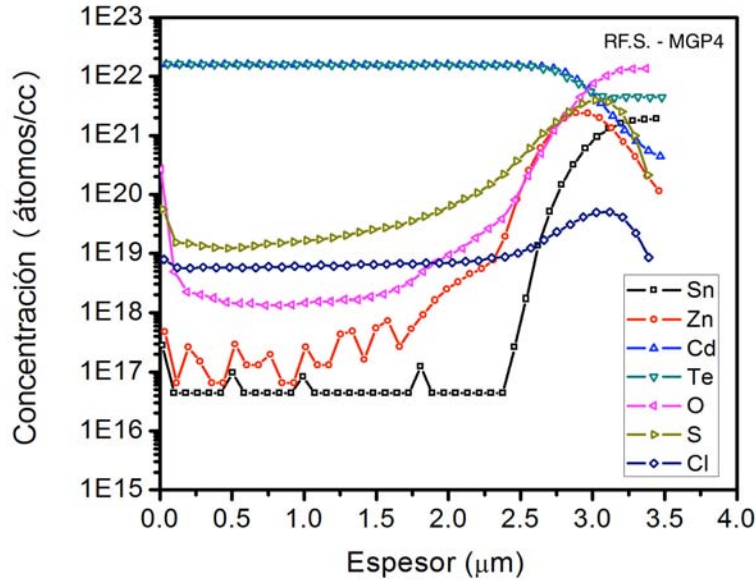


Figura 5.26: SIMS de la celda solar TEC15/ZnO/RF.S.-CdS/CdTe.

El técnica de SIMS es un análisis destructivo de la muestra, e inicia en el CdTe (Espesor = 0 μm) y termina cuando se alcanza el vidrio.

En un principio se observó que el dispositivo preparado por sublimación y por pulverización cuentan casi con el mismo espesor(3.5 μm). El dispositivo preparado por baño químico (3 μm), debido a que el espesor no es homogéneo para las películas preparadas.

En las gráficas 5.24, 5.26 y 5.25, se observa para los tres dispositivos que tanto la concentración de Cd y Te son muy similares, con lo cual es posible estimarse el espesor del CdTe (aproximadamente 2.5 μm para el caso de CBD y 3 μm para CSS y pulverización) y comprobar la estequiometría y composición del mismo.

La comparación de la difusión elemental de las celdas solares con CdS preparado por CBD, CSS y pulverización se observa mejor si se dividen cada elemento; Aunque se analizaron todos los elementos presentes en la película, se estudiarán algunos que son de interés de manera independiente.

En la gráfica 5.27 se muestra la difusión de azufre (S) en las 3 técnicas utilizadas para la elaboración de los dispositivos.

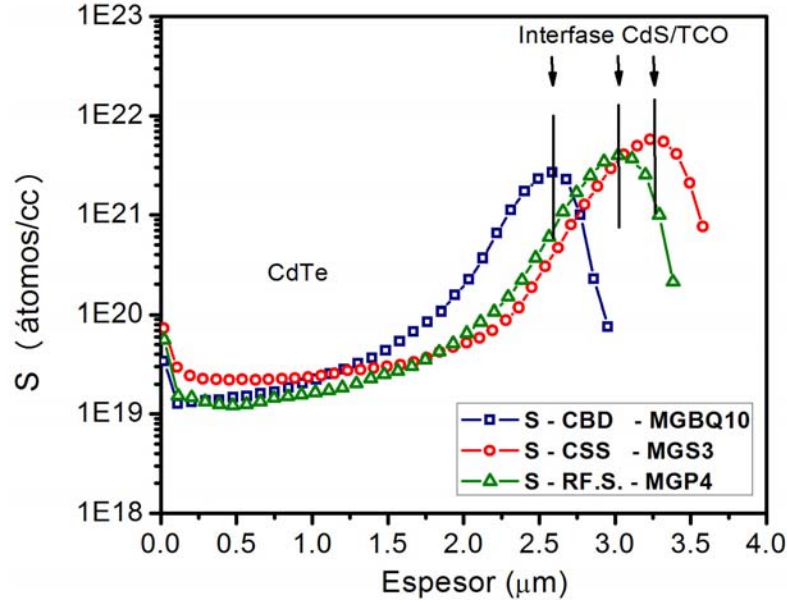


Figura 5.27: Análisis de profundidad SIMS para el Azufre(S).

La posición de la heterointerfase es estimada en el pico máximo de la concentración del azufre(S) [4]. Para la celda de baño químico, la interfase es encontrada en $2.5 \mu\text{m}$ ($S = 2.68 \times 10^{21}$ átomos/cc), para la de pulverización aproximadamente en $3 \mu\text{m}$ ($S = 3.98 \times 10^{21}$ átomos/cc) y la de sublimación en $3.25 \mu\text{m}$ ($S = 5.74 \times 10^{21}$ átomos/cc).

La gráfica nos muestra una mayor concentración de S en la interfase para la celda preparada por CSS y una mayor difusión hacia la parte del CdTe. El S, para el caso del dispositivo MGS3 (CSS-CdS) difundió cerca de $0.72 \mu\text{m}$ ($S = 3.5 \times 10^{20}$ átomos/cc) para llegar al 50 % de su concentración. En el dispositivo MGP4 (RF.S.-CdS) el S tomó $0.719 \mu\text{m}$ para llegar al 50 % de su concentración ($S = 1.5 \times 10^{20}$ átomos/cc); mientras que para el dispositivo MGBQ10(CBD-CdS) tomó $0.65 \mu\text{m}$ para llegar al $S = 1 \times 10^{20}$ átomos/cc que es el 50 % de su concentración.

En las muestras MGBQ10 y MGP4 la concentración en la parte posterior es alrededor de 1×10^{19} ; En la muestra MGS3 la concentración es de 2.2×10^{19} . La alta concentración de S cuando al inicio, puede deberse a que el haz primario (que en un inicio golpea a la muestra) penetra hasta el vidrio, detectando S en la superficie.

Los cambios en la concentración del S pueden deberse al tratamiento post-depósito con CdCl_2 ya que existe una mayor difusión de S hacia CdTe que de Te hacia el CdS (Véase gráficas 5.24, 5.26 y 5.25). Además que en el caso de MGS3 y MGP4 se utilizó polvo de CdS del 99.99 %, mientras que a la muestra MGBQ10 pudiera afectarle óxidos y algunos otros elementos presentes en el baño químico.

Otra parámetro a notar en las gráficas de SIMS es la distribución de cloro (Cl). En la gráfica 5.28 se muestra su difusión en las 3 técnicas utilizadas para la elaboración de los dispositivos.

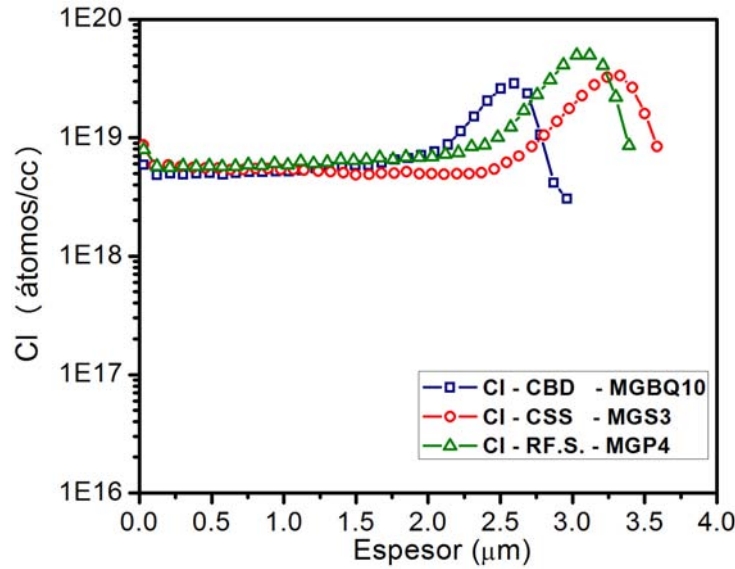


Figura 5.28: Análisis de profundidad SIMS de Cloro (Cl).

Como se mencionó anteriormente, la parte frontal del dispositivo es por donde se ilumina, es decir, el TEC15. A pesar que el tratamiento del CdCl_2 se le hace a la parte posterior: el CdTe y se aprecia que en las celdas con éste tratamiento existe una acumulación en la zona de la interfase.

Estudios hechos a dispositivos sin tratamiento de CdCl_2 han demostrado que existe también una concentración de Cl en la parte frontal de la celda, aunque en menor cantidad y que éste se incrementa al hacer un tratamiento [4].

La figura 5.29 muestra dos dispositivos cuyo CdS fue preparado por CBD; en ella se aprecia la concentración de Cl en la interfase y el TCO.

En el gráfico se muestra cómo existe concentración de Cl aunque la muestra MGBQ25 no haya sido tratada. Se observa además de que al tratar la celda aumentamos en un orden de magnitud la concentración de Cl: de 1×10^{18} a 1×10^{19} en el área del CdTe tratada.

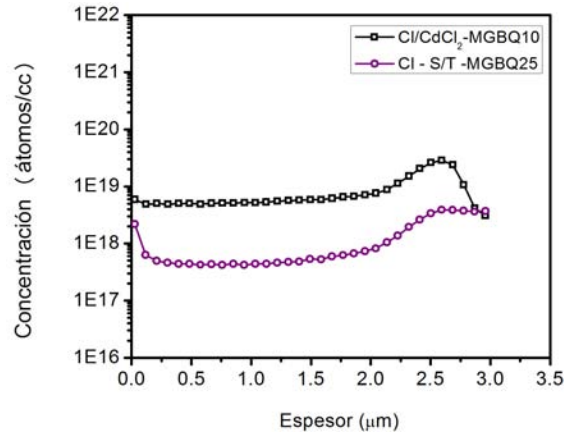


Figura 5.29: Comparación de dispositivos con y sin tratamiento de CdCl₂.

La presencia de Cl en los dispositivos que no son tratadas es resultado de residuos de cloro debido a que el tetracloruro de estaño (SnCl₄) es un reactivo utilizado para el depósito de la película de TCO [4]. La gráfica 5.30 comprueba dicha teoría, donde se observa que la concentración del elemento es alta. De momento, se sigue estudiando éste aspecto y debido a que el TEC15 utilizado es comercial, se espera poder depositar el propio en un futuro.

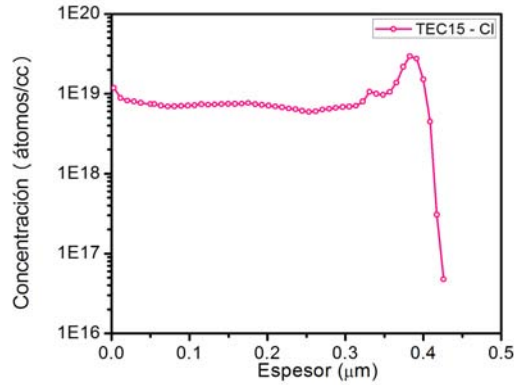


Figura 5.30: SIMS de profundidad del TEC15.

La concentración de oxígeno (O) se muestra en el análisis SIMS de la gráfica 5.31.

Para este caso, la concentración es mayor en la parte frontal de las celdas (TEC15), y en general a la altura de la interfase. La concentración alta de O se debe a la presencia de las películas de SnO_2 y ZnO . Tanto en la película de CdS y CSS existe una mayor difusión de O hacia el CdTe y en menor concentración en la celda preparada por pulverización, esto se puede deber a que el depósito de CdS por esta técnica se lleva a cabo a alto vacío (1×10^{-6}). La presencia de oxígeno en la parte del CdTe también se debe a que el depósito de éste se lleva a cabo en un ambiente de O_2 y Ar.

Existe también una concentración de O en la parte posterior de las celdas, y esto puede ser resultado de la oxidación durante el tratamiento post-depósito a altas temperaturas.

La difusión de estaño (Sn) para los dispositivos de CdS preparado por tres técnicas, se muestra en el análisis SIMS de la gráfica 5.32.

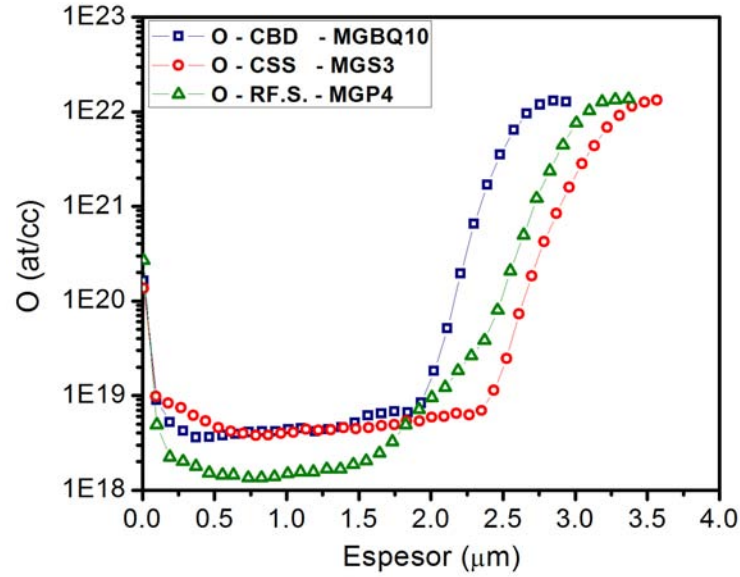


Figura 5.31: Análisis de profundidad SIMS para el Oxígeno (O).

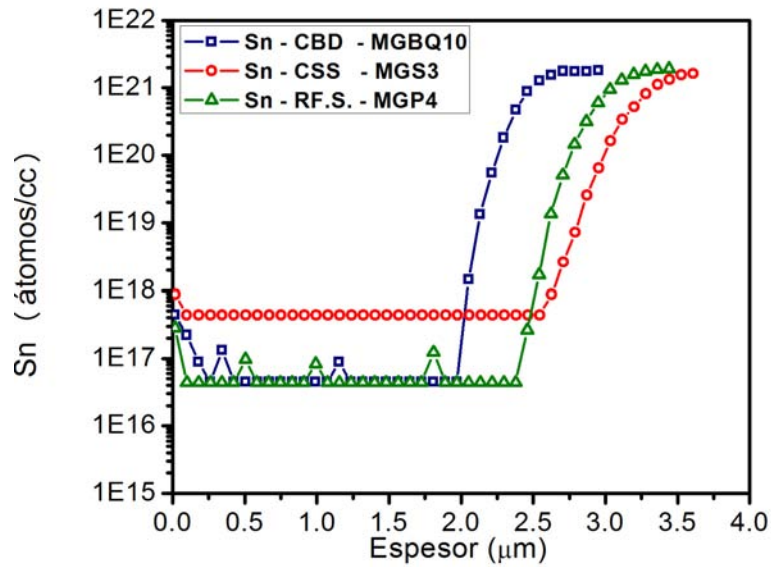


Figura 5.32: Análisis de profundidad SIMS para Estaño (Sn).

Se muestra mayor concentración de Sn en el área de la interfase en los dispositivos de CBD y pulverización, aunque existe una mayor difusión hacia el CdTe por parte del dispositivo de CSS; esto probablemente se deba a las temperaturas utilizadas para el depósito de la película además de que también pudiera relacionado con los resultados de XRD vistos anteriormente, el cuál presentaba picos correspondientes a la difracción del Sn.

Otro análisis de interés llevado a cabo, fue el de la difusión de cobre (Cu). El análisis fue llevado en dos muestras diferentes: a la primera se le evaporó Cu y la segunda se detuvo posterior al tratamiento con Cl.

La difusión de Cu para las muestras mencionadas es presentado en el análisis SIMS de la gráfica 5.33.

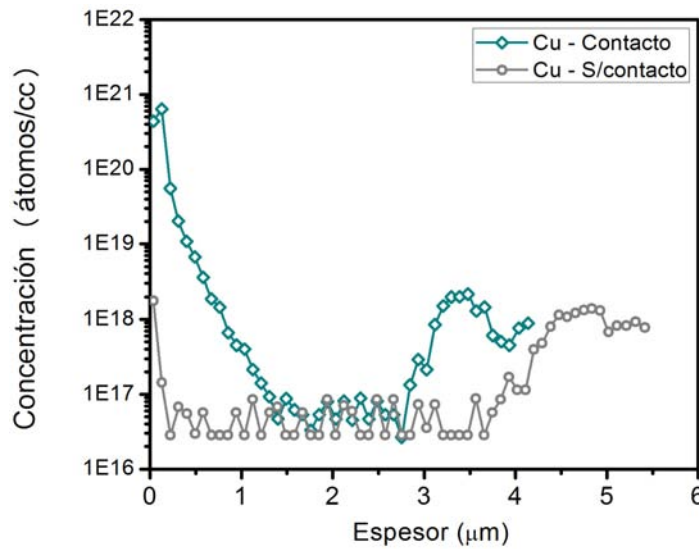


Figura 5.33: Análisis de profundidad SIMS de difusión para Cobre(Cu).

Los 2 nm de Cu evaporados se hacen presentes para dicho dispositivo en la concentración. Se observa que el Cu difunde en el CdTe hasta $1.5\mu\text{m}$. La alta concentración en la parte de la interfase puede deberse también al sustrato (al igual que el Cl presentado también en esta sección). En el dispositivo sin contacto se observa presencia de Cu aunque en una menor concentración.

Los análisis de SIMS, mostraron que:

- La interdifusión depende de la temperatura del sustrato, ya que se incrementa la difusión si la temperatura aumenta.
- La mayor concentración de S en la interfase depende del método de preparación; en CBD existen óxidos y diferentes elementos propios del baño químico.
- La acumulación de Cl en la interfase no se debe a que éste difunde desde el CdTe hasta dicha zona como en un inicio se pensó, sino que éste se encuentra presente en el TEC15 comercial.
- La acumulación de O en la interfase (como se esperaba) es debido a la presencia de los óxidos del TCO y HRT.
- El Sn presente en la interfase es producto del TCO. Para el dispositivo de CdS-CSS se observó con la técnica de XRD que se tenía como elemento una vez depositado el CdS.
- Con el tiempo de difusión y la temperatura, el Cu no llega al área de la interfase pero se observa una acumulación que probablemente se deba también al sustrato y/o TCO.

Conclusiones

Las propiedades del CdS están influenciadas por la técnica de depósito del material. En el caso del CBD son influenciadas por la composición y temperatura del baño químico. En el caso de la técnica de CSS y pulverización por la temperatura y la presión de depósito.

El tamaño de grano del CdS depende de la técnica de depósito. Para el CdTe (en el caso de la sublimación) depende de la temperatura utilizada en la elaboración de la película.

Los análisis de XRD de las películas de CdS mostraron la orientación preferente en el plano (111) de la fase cúbica aunque existe una mezcla de fases debido a la presencia de otros planos. Para las muestras de las técnicas de CdS por pulverización y CSS se encontraron picos de CdSn y Sn.

En cuanto a la morfología de las películas de CdS, los granos de mayor tamaño se encuentran en la película de CSS.

Los análisis de AFM mostraron una rugosidad de 130 nm para el CdTe y el tamaño de grano del mismo es de $3\mu\text{m}$ medido en el SEM.

Con el dispositivo elaborado a las mismas condiciones de depósito de las muestras analizadas anteriormente, puede concluirse que la capa HRT beneficia a la celda solar al evitar cortos circuitos, mejorar el V_{oc} , I_{sc} y el FF. El mejor tiempo de difusión de Cu para la temperatura de 150° es de 60 minutos.

La mejor eficiencia fue encontrada en la celda solar cuyo CdS se depositó por CBD. Con 11.3 % supera a las técnicas de CSS y pulverización con una eficiencia de 8.65 % y 5.71 %, respectivamente.

La eficiencia cuántica (QE) muestra defectos en la zona de la interfase para las tres técnicas, pero una mayor para la técnica de pulverización.

Los factores dominantes que afectan al dispositivo son las diferencias reticulares entre el CdS y el CdTe, las estructuras cristalinas diferentes y las condiciones de depósito.

Los análisis SIMS de la heteroestructura CdS/CdTe proporcionan información de la difusión de los elementos con la temperatura. Basados en éste análisis, se observa una mayor concentración de S en el área de la interfase de las películas de CSS y pulverización sobre la del CBD, y pudiera deberse a los diferentes elementos propios del baño químico.

El desempeño del dispositivo mejora con una buena difusión en la interfase y con el tratamiento con CdCl₂. La acumulación de Cl en la zona de la interfase, según la técnica SIMS se debe a que el TCO es elaborado con un reactivo que contiene este elemento; una vez hecho dicho el tratamiento, el Cl difunde y se acumula en la interfase teniendo un aumento en la concentración.

Existen otros elementos (esperados) en la interfase CdS/CdTe propios de las capas HRT y TCO, como lo son el O y Sn.

El Cu en el CdTe al tiempo de 60 minutos y una temperatura de 150 grados centígrados, difunde hasta 1.5 μ m de CdTe aunque el análisis SIMS muestra presencia en la parte de la interfase por lo que (se piensa) puede deberse al TCO y sustrato.

Trabajo Futuro

A pesar de las mejoras a los dispositivos presentados en éste trabajo tanto en los depósitos de CdS por tres diferentes técnicas, la formación de la interfase CdS/CdTe, la incorporación de la capa HRT de ZnO y la optimización en la difusión de contactos, es necesario admitir que aún se encuentra lejos de la meta. Para ésto deberán continuarse en un trabajo futuro para lograr principalmente mejores eficiencias.

- Incorporación de ZnO a diferentes espesores (más delgados) y con ello reducir la resistencia R_s .
- Optimización del depósito de CdS por las tres técnicas presentadas: Baño químico, Sublimación en espacio cercano y Pulverización.
- Optimización del depósito de CdTe al variar el flujo de gases Ar y O₂.
- Optimización del tratamiento con CdCl₂.
- Realizar ataque químico o descapamiento para remover residuos de CdCl₂ posterior al tratamiento.
- Incorporar alternativas al contacto Cu/Au.
- Difusión de contactos en ambiente de vacío, Aire y N₂.

Un estudio apropiado y entendimiento de los factores emncionados anteriormente, llevará al incremento de resistencia en serie, paralelo, factor de llenado, corriente en corto circuito y voltaje en circuito abierto, que finalmente con ello se obtendrá una mejor eficiencia de la celda solar preparada en el laboratorio.

Bibliografía

Introducción

- [1] *Physics of solar Cells - From basic principles to advanced concepts.* **Würfel, Peter** - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2da. Edición, 2009.
- [2] *Energías Renovables.* **González Velasco, Jaime** - Reverté S.A., Barcelona, 2009.
- [3] *Manufacturing of CSS CdTe solar cells.* **Dieter Bonnet** - Thin Solid Films 361-362 (2000) 547-552.
- [4] *Cadmium Telluride Solar Cells.* **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.
- [5] *Phys. Rev.* 72. **Frerichs R.** - , 594-601 (1947).
- [6] *Phys. Rev.* 96. **Jenny D., Bube R.** - 1190-1191 (1954).
- [7] **Krüger F, de Nobel D, J. Electron.** - 1, 190-202 (1955).
- [8] *Phys. Status Solidi (B)* . **Phillips J et al.,** - 194, 31-39 (1996).
- [9] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications.* **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.
- [10] **B. Moon, J. Lee, H. Jung** - Thin Solid Films 511-512 (2006) 299-303.

- [11] M. Hädrich, N. Lorenza, H. Metznera, U. Reislöhnera, S. Macka, M. Gossila, W. Witthuhn - Thin Solid Films 515 (2007) 5804-5807.
- [12] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevarib, M. Terheggenc, L.V. Roca - Thin Solid Films 431-432 (2003) 364-368.
- [13] A. Romeo, D.L. Bätznera, H. Zogga, C. Vignalib, A.N. Tiwari - Sol.Energy Mater. Sol.Cells 67 (2001) 311-321.
- [14] O. Vigil-Galán, A. Morales-Acevedo, F. Cruz-Gandarilla, M.G. Jiménez-Escamilla, J. Aguilar-Hernández, G. Contreras-Puente, J. Sastré-Hernández, E. Sánchez-Meza, M.L. Ramón-García - Thin Solid Films 515 (2007) 6085-6088.
- [15] *Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells* Junfeng Han, Cheng Liao, Tao Jiang, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, C. Spanheimer, G. Haindl, Kui Zhao, A. Klein, W. Jaegermann - Materials Research Bulletin 46 (2011) 194-198.
- [16] X. Mathew, J.P. Enriquez, A. Romeo, A.N. Tiwari - Sol. Energy 77 (2004) 831-838.
- [17] A. Luque, S. Hegedus - Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons Ltd., England, 2003, 617-662.
- [18] www.FirstSolar.com

Capítulo 1

- [1] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* Pantoja Enríquez, Joel - CIE-UNAM, 2003.
- [2] *The Physics of Solar Cells.* Nelson, Jenny - Imperial College Press, UK, 2003.

- [3] *Physics of Semiconductor Devices*. **Sze, S.M. & K. NG, Kwok** - WILEY, 3era. Edición, 2007.
- [4] *Introduction to the solid state physics*. **Kittel, Charles** - Jhon Wiley and Sons, 7ma. Edición, 1996.
- [5] *Física de los semiconductores*. **Shalimova, K.V.** - Editorial Mir, Moscú, 1975.
- [6] *Celdas Solares No-ideales - Una caracterización electrotécnica* . **Mauricio García Castañeda** - Universidad Nacional de Colombia.
- [7] *Energías Renovables*. **González Velasco, Jaime** - Reverté S.A., Barcelona, 2009.
- [8] *Physics of solar Cells - From basic principles to advanced concepts*. **Würfel, Peter** - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2da. Edición, 2009.
- [9] *Fundamentals of Solar Cells - Photovoltaic Solar Energy Conversion*. **Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube** - Academic Press Inc. 1983.
- [10] *Física del estado sólido y de semiconductores*. **Mckelvy, J.P.** - Limusa, 1980.

Capítulo 2

- [1] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications*. **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.
- [2] **X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehert, D.S. Albin, A. Dude, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon**, - Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, vol. II, 2001, p. 995.

- [3] **D. Bonnet, H. Rabenhorst** - Proceedings of the Ninth Photovoltaic Specialist Conference, 1972, pp. 129-131.
- [4] *Effect of ZnO on CdTe solar cells.* **Liu Tingliang, He Xulin, Zhang Jingquan, Feng Lianghuan, Wu Lili, Li Wei, Zeng Guanggen, and Li Bing** - Journal of Semiconductors. China. Vol. 33, No. 9- 2012.
- [5] *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.* **Xuanzhi Wu** - Solar Energy 77 803-814. 2004.
- [6] *CdTe/CdS Solar Cells on flexible molybdenum substrates.* **J. Pantoja Enríquez, X. Mathew, G.P. Hernández, U. Pal, C. Magaña, D.R. Acosta, R. Guardian, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar** - Solar Energy Materials Solar Cells 82 (2004) 307314.
- [7] *CdS thin film post-annealing and TeS interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell.* **Xavier Mathew, Jose S. Cruz , David R. Coronado, Aduljay R. Millán, Gildardo C. Segura, Erik R. Morales, Omar S. Martínez, Christian C. Garcia, Eduardo P. Landa.** - Solar Energy 86 (2012) 10231028.
- [8] *S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction.* **J. Pantoja Enríquez, E. Gómez Barojas, R. Silva González, U. Palc** - Solar Energy Materials Solar Cells 91 (2007) 13921397.
- [9] *Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique.* **Wagner Anacleto Pinheiro, Vivienne Denise Falcao, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Carlos Luiz Ferreira** - Materials Research Vol. 9 No. 1. (2006).
- [10] *A review of the optical band gap of thin film CdS_xTe_{1-x} .* **D.W. Lane** - Solar Energy Materials Solar Cells 90 (2006) 1169-1175.
- [11] *Cadmium Telluride Solar Cells.* **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.

- [12] *High efficiency CSS CdTe solar cells.* **Ferekides C S, Marinskiy D, Viswanathan V, et al.** - Thin Solid Films, 2000, 361/362:520.
- [13] *Thin film CdS/CdTe solar cells: research perspectives.* **Morales-Acevedo A.** - Solar Energy, 2006, 80(6): 675.
- [14] *Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells.* **Ferekides C S, Mamazza R, Balasubramanian U, et al.** - Thin Solid Films, 2005, 480: 224.
- [15] *A comprehensive review of ZnO materials and devices.* .ozgür Ü., Alivov Y I, Liu C, et al. - J Appl Phys, 2005, 9(4): 103.
- [16] *The luminescence of ZnO under high one- and two- quantum excitation.* **Klingshirn C.** - Phys Status Solidi B, 1975, 71: 547.
- [17] *Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells* **Junfeng Han, Cheng Liao, Tao Jiang, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, C. Spanheimer, G. Haindl, Kui Zhao, A. Klein, W. Jaegermann** - Materials Research Bulletin 46 (2011) 194-198.
- [18] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.
- [19] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties.* **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.
- [20] *Morphology, Structure and electronic properties of CdTe surfaces studied by scanning tunneling microscopy.* **Egan, Christopher, Kieran (2011)** - Durham theses, Durham University.
- [21] *12 % efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation.* **Judith Schaffner, Markus Motzko, Alexander Tueschen, Andreas Swirschuk, Hermann-Josef Schimper, Andreas Klein, Thomas Modes, Olaf Zywitzki, and Wolfram Jaegermann** - Journal of Applied Physics 110, 064508(2011).

- [22] *Influence of the Au interlayer on the contact resistance and morphology of CdTe films deposited on molybdenum substrate.* **Germán P. Hernández, A.S. Juarez, M.C. Resendiz, X. Mathew** - Solar Energy Materials Solar Cells 90 (2006) 2289-2296.
- [23] *Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering.* **H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski** - J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 6, Nov/Dec 1995.
- [23] *Anneal induced recrystallization of CdTe films electrodeposited on stainless steel foil: The effect of CdCl₂.* **J.P. Enríquez, X.Mathew** - J. Journal of Materials Science: Materials in Electronucs 16 (2005) 617-621.
- [24] *Manufacturing of CSS CdTe solar cells.* **Dieter Bonnet** - Thin Solid Films 361-362 (2000) 547-552.

Capítulo 3

- [1] *Handbook of the Thin-Film Deposition Porcesses. Principles, Methods, Equipment and Applications..* **Krishna Seshan** - 2nd. Edition, Noyes publications. 2002.
- [2] *Introduction to Materials Science and Engineering.* **Yip Wah-Chung** - CRC Press, 2007.
- [3] *Thin Film Deposition and Characterization Techniques.* **Chapter II, Part A** - Thin film deposition techniques.
- [4] **R. P. Sharma, S. V. Patil, S. V. Bhavsar, A. R. Patil, L Dori. Indian J.** - Pure Appl. Phys., 37 (1999) 876.
- [5] *Solar Panel Processing.* **Robert Castellano** - Old City Publishing. 2010.
- [6] *Solar Photovoltaics: Fundamentals Technologies And Applications.* **Chetan Singh Solanki** - PHI Learning. 2nd. Edition. 2011.

- [7] *Characterization of Semiconductor Materials - Principles and Methods Volume 1.* **Gary E. McGuire** - Noyes Publications. 1989.
- [8] *Fundamentals of Solid State Engineering.* **Manijeh Razeghi** - Springer. 2da. Edición. 2006.
- [9] *Optimización de los procesos involucrados en la obtención de celdas solares del tipo Vidrio/ n^+ -CdO/ p -CdTe/Metal para incrementar su eficiencia.* **Arturo Marínez Ayala** - CINVESTAV Querétaro. 2010.
- [10] *Reactive Sputter Deposition.* **Diederik Depla & Stijn Mahieu** - Springer. 2008.
- [11] *Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique.* **Wagner Anacleto Pinheiro, Vivienne Denise Falcao, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Carlos Luiz Ferreira** - Materials Research Vol. 9 No. 1. (2006).
- [12] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties.* **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.
- [13] *Quantum Optics; An Introduction.* **M. Fox.** - Oxford University, Press (2006).
- [14] www.intercovamex.com/ic_perfilometria.html

Capítulo 4

- [1] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.
- [2] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications.* **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.

- [3] *Cadmium Telluride Solar Cells*. **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.
- [4] *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. **Xuanzhi Wu** - Solar Energy 77 803-814. 2004.
- [5] *Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering*. **H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski** - J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 6, Nov/Dec 1995.

Capítulo 5

- [1] *Cadmium Telluride Solar Cells*. **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.
- [2] *Analysis of a Bismuth Sulfride/Silicon Junction for Building Thin Film Solar Cells*. **D. Becerra, M.T.S. Nair and P.K. Nair** - Journal of the Electrochemical Society, 158(7) H741-H749 (2011).
- [3] *Physical Properties of pulse electrodeposited Lead Sulfride thin films*. **N.R. Mathews, C. Angeles Chavez, M.A. Cortes-Jacome, J.A. Toledo Antonio** - Versión revisada.
- [4] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties*. **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.
- [5] *Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation*. **J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thissen, A. Klein, W. Jaegermann** - Thin Solid Films 431-432 (2003) 267-271.