



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

**MICROESTRUCTURACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CDTE
PARA SU APLICACIÓN EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
JESÚS ANTONIO RANGEL CÁRDENAS

DIRECTOR DE TESIS: DR. HUGO MARTÍN SOBRAL
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:
DRA. CITLALI SÁNCHEZ AKÉ
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS Y DESARROLLO TECNOLÓGICO

DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, AGOSTO 2017



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.

Agradecimientos

Agradezco a las personas que de alguna forma contribuyeron con la planeación y realización de esta tesis, así como aquellos que me brindaron su apoyo a durante la realización de este proyecto.

Los primeros a quienes tengo que agradecer son a mis asesores de tesis quienes han sido una excelente e invaluable influencia en mi preparación como científico, al Dr. Hugo Martín Sobral por su paciencia, apoyo y sus conocimientos en la planeación, elaboración y discusión de esta tesis. Al comité tutor, la Dra. Citlali Sánchez Aké por la ayuda en el tema de películas delgadas en las primeras fases de este proyecto y por el préstamo de equipo durante casi todo el proyecto. A la Dra. Monserrat Bizarro Sordo por las discusiones sobre mi proyecto y las buenas ideas que surgieron a partir de ellas.

Se agradece al Instituto de Investigaciones en Materiales y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la Universidad Nacional Autónoma de México por el uso de sus laboratorios e instalaciones. A Alejandro Esparza García por su apoyo y enseñanza en las medidas de perfilometría, a Francisco Ascencio Aguirre por los análisis de espectroscopia Raman y a Adriana Tejeda Cruz por las medidas de difracción de rayos X.

Gracias a mi familia por haberme dado ánimos y esos tan necesarios empujones que he necesitado a través de mi vida.

Finalmente agradezco a mis colegas, quienes me han impulsado a seguir adelante y me han brindado su amistad en cada momento.

Contenido

Agradecimientos	i
Resumen	v
1. Antecedentes	1
1.1. Celdas solares: conceptos básicos	4
1.1.1. Curva corriente vs voltaje de una celda solar	6
1.2. Materiales de película delgada para celdas solares	7
1.2.1. Definición de película delgada.....	7
1.2.2. Materiales absorbentes de luz en película delgada	8
1.3. Tecnologías de celdas solares de película delgada.....	13
1.3.1. Celdas solares de película delgada de silicio cristalino	13
1.3.2. Celdas solares de película delgada de silicio amorfo y microcristalino	14
1.4. Celdas solares de película delgada de telurio de cadmio.....	16
1.4.1. Propiedades ópticas del telurio de cadmio.....	19
1.5. Celdas solares estructuradas.	23
2. Síntesis de películas delgadas por ablación láser	28

3. Técnicas de caracterización	32
3.1. Perfilometría	32
3.2. Microscopía óptica.....	33
3.4. Difracción de rayos X	34
3.5. Espectroscopia Raman.....	37
3.5. Espectroscopia UV-Vis	39
3.5.1. Espectroscopía UV-Vis por transmitancia.....	41
3.5.2. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia	42
4. Desarrollo experimental	44
4.1. Preparación de sustratos	44
4.1.1. El láser pulsado	46
4.1.2. El arreglo de microlentes	47
4.1.3. Mesas trasladadoras	48
4.2. Síntesis de películas delgadas de CdTe.....	49
4.2.1. Sistema de ablación láser.....	50
4.2.2. El sistema de vacío	51
4.3. Caracterización de las películas delgadas de CdTe.....	54
4.3.1. Obtención de dimensiones de las películas delgadas.....	54

4.3.2. Medidas de difracción de rayos X.....	54
4.3.3. Medidas de espectroscopia Raman	55
4.3.4. Medidas de Reflectancia.....	56
5. Resultados y discusión	59
5.1. Microscopia óptica.....	60
5.2 Difracción de rayos X	61
5.3 Espectroscopia Raman.....	64
5.4. Propiedades ópticas.....	68
6. Conclusiones	79
Apéndice A - Bandas de Energía.....	82
A.1 Introducción	82
A.2 Aislantes, semiconductores y conductores	85
Bibliografía.....	90

Resumen

En el presente trabajo se propone un cambio en la morfología de películas delgadas de CdTe a fin de obtener un incremento en su absorción óptica, permitiendo su potencial aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

Para ello, se hace una modificación al sustrato, en donde será depositada la película delgada. El sustrato de silicio es microestructurado de forma ordenada y periódica utilizando un láser pulsado. La síntesis de películas delgadas de CdTe es realizada por medio de ablación láser utilizando un láser Nd: YAG de longitud de onda de 1064 nm. La película es crecida dentro de una cámara de vacío sobre sustratos planos y microestructurados, calentados a 200° C.

Las películas obtenidas son estudiadas morfológicamente mediante perfilometría y microscopía óptica. Se utiliza difracción de rayos X para corroborar la presencia de CdTe, indicando que tiene una estructura cristalina y de tipo zinc blenda. Como técnica complementaria se utiliza la espectroscopía Raman para corroborar la presencia de fonones ópticos transversales y longitudinales característicos del CdTe para las distintas zonas en las geometrías propuestas.

Se calcula la transmitancia y el coeficiente de absorción óptica a partir de las mediciones de reflectancia y por medio de las ecuaciones de Fresnel, para ambas morfologías. Los resultados muestran que las películas delgadas depositadas en sustratos

microestructurados presentan un incremento en su absorción óptica mayor al 10 % en promedio con respecto a las películas planas convencionales.

Asimismo, es calculada la brecha de energía prohibida para cada caso, obteniéndose para ambos casos un valor de 1.44 eV.

Abstract

In this work, a modification in CdTe morphology is proposed to increase the optical absorption and thus to be applied in photovoltaic devices.

For this purpose, a substrate modification was made, where the thin film was deposited. The silicon substrate was microstructured in an orderly and periodic way using a pulsed laser. The synthesis of CdTe thin films was achieved by laser ablation using a Nd:YAG laser emitting at 1064 nm. Thin films were grown by pulsed laser ablation on silicon samples kept at 200 °C inside a vacuum chamber.

The obtained films were morphologically studied by profilometry and optical microscopy. The presence of CdTe was verified with X-ray diffraction spectroscopy indicating a nanocrystalline zinc blended structure. Additionally, a Raman spectrometer was used to investigate the deposited thin films, focusing the microscope on different spatial regions and to corroborate the transverse and longitudinal optical phonons presence of CdTe.

The thin films optical absorption and transmittance were calculated by using the Fresnel laws and the experimental reflectance spectrum. Larger values for the absorption coefficient was obtained for films deposited over microstructured substrates, in the whole visible range with values, exceeding by 10% those obtained in planar films.

Additionally, it was determined that the band gap energy for planar and microstructured films is about 1.44 eV for both cases.

Capítulo 1

Antecedentes

En la actualidad el uso de materiales semiconductores se ha incrementado al ser utilizados en todos los dispositivos electrónicos. Es difícil pensar en una tecnología actual sin tener en cuenta el gran aporte que han tenido el estudio de semiconductores siendo su uso y aplicaciones tan extenso. Una de las aplicaciones más estudiadas hasta la fecha es el de la aplicación de los semiconductores en el efecto fotovoltaico y en la elaboración de celdas solares, siendo el silicio el material más estudiado y utilizado en éste ámbito. Una de las principales tecnologías en la fabricación de celdas solares es el desarrollo de sus componentes en forma de películas delgadas, entre ellos tres materiales son los que destacan: silicio (Si), telurio de cadmio (CdTe) y cobre, indio, galio, selenio (CuInGaSe₂ o CIGS por su acrónimo).

El éxito de la fotovoltaica como una tecnología de energía renovable se basa posiblemente en dos números: la eficiencia de conversión de energía solar en electricidad y el costo por watt de potencia producida. Las celdas solares de silicio, que rigen la mayor parte del mercado, alcanzan una eficiencia de conversión de energía de 25.6% [1]; este valor se reduce en productos comerciales, y no puede exceder 19%. De hecho, un límite fundamental introducido por Shockley y Queisser de la eficiencia de cualquier celda solar

basada en una única unión p-n (unión entre volúmenes cargados positiva y negativamente) es de aproximadamente 33% o menos dependiendo de la brecha de energía prohibida del material y de las condiciones de iluminación [2]. Además, las celdas solares de silicio son caras debido a las materias primas utilizadas (obleas de silicio monocristalino) y los procesos de síntesis requeridos. Estas celdas también son rígidas y relativamente pesadas. Como resultado, actualmente se buscan nuevos materiales y arquitecturas de dispositivos.

El CdTe rápidamente se ha posicionado como una alternativa viable para el desarrollo de celdas solares pues es capaz de absorber con tan solo 1 μm de espesor el 92% de la luz del sol teniendo ventaja sobre el silicio cristalino pues para que este alcanzara el mismo porcentaje de luz solar absorbida necesitaría de un espesor de 200 μm aproximadamente [3]. Por su alta absorción óptica se vuelve factible el trabajo con películas delgadas.

Otra de las ventajas es que las películas delgadas de CdTe pueden sintetizarse por muchos tipos de métodos distintos tanto físicos como químicos. Por mencionar algunos se encuentran depósito por baño químico [4], pirólisis por spray [5], evaporación térmica [6], electrodeposición [7], *sputtering* [8], ablación por láser pulsado [9–11]. Donde la técnica de láser pulsado tiene cierta ventaja en cuanto a que se conserva la estequiometría del blanco utilizado si se encuentran las condiciones óptimas de temperatura y presión.

Uno de los problemas en celdas solares fabricadas con películas delgadas es la generación de energía en los ángulos de incidencia de luz distintos a 90° . Para mejorar esto se han planteado distintas geometrías para la película delgada, diferente de la plana, con la idea de poder aprovechar más la luz a ángulos distintos del normal. Otra mejora que se busca al cambiar la forma de la película plana es la disipación de calor, por ejemplo, aumentando el área de la superficie también se aumenta la disipación de calor a través del aire o la conducción a través de un material de relleno en la nueva estructura.

En el pasado se han hecho mejoras en la eficiencia de películas delgadas nanoestructurando el material, pero los métodos empleados para la nanoestructuración son complicados y costosos. Se reportan incrementos en la eficiencia de 5 a 6% [12].

Otro de los métodos empleados para incrementar la eficiencia de películas delgadas es reduciendo las pérdidas por reflexión [13].

En este trabajo se propone una geometría de huecos ordenados para la fabricación de películas delgadas de CdTe sobre sustratos de silicio microestructurados.

Esta nueva geometría puede aumentar la absorción óptica de la película delgada al aumentar el camino óptico del haz transmitido y el área efectiva en comparación con éstos mismos parámetros en la película plana, como se esquematiza en la Figura 1.1 donde se muestra un perfil de películas delgadas. I_0 , I_R e I_T son los rayos de luz incidente, reflejado y transmitido a un ángulo θ . Podemos observar que para el caso de la película microestructurada al descomponerse un rayo de luz incidente en su parte reflejada y transmitida el haz transmitido tendría un mayor camino óptico dentro de la película que en el caso plano. Esto supondría una mayor absorción óptica para el caso microestructurado en comparación del plano.

El comportamiento de los semiconductores está fuertemente ligado a su estructura de bandas y principalmente a su brecha de energía prohibida. Para producir películas delgadas de CdTe utilizables en la elaboración de celdas solares es importante el conocimiento de conceptos previos por lo que en este primer capítulo se presenta celdas solares, la celda solar de CdTe, así como el estado del arte de algunas tecnologías fotovoltaicas además de las técnicas utilizadas para su creación y caracterización.

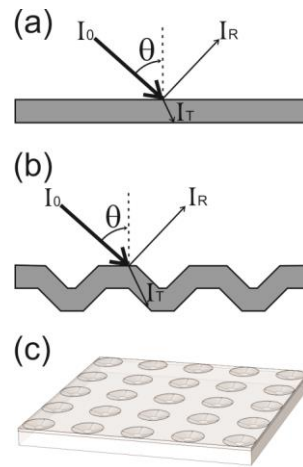


Figura 1.1. (a) Película plana, (b) y (c) película microestructurada.

1.1. Celdas solares: conceptos básicos

Las celdas solares basan su funcionamiento en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz (fotones) que inciden sobre un dispositivo semiconductor¹ de dos capas produce una diferencia de potencial entre ellas, generando portadores libres (electrones y huecos) los cuales son recolectados en la unión (Figura 1.2).

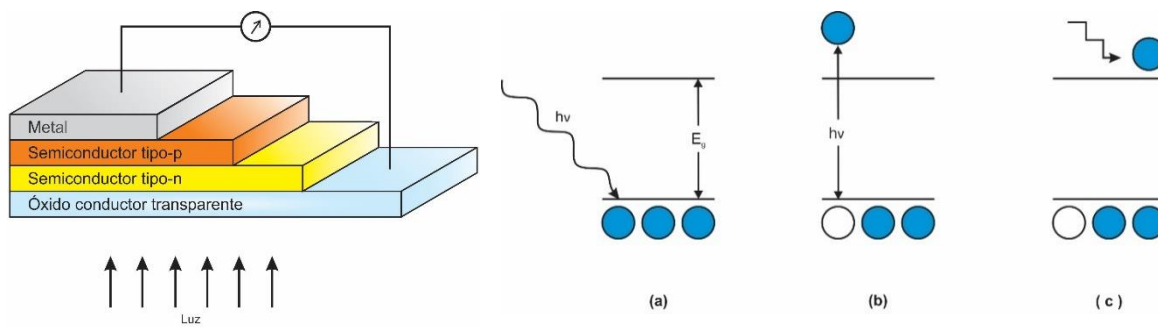
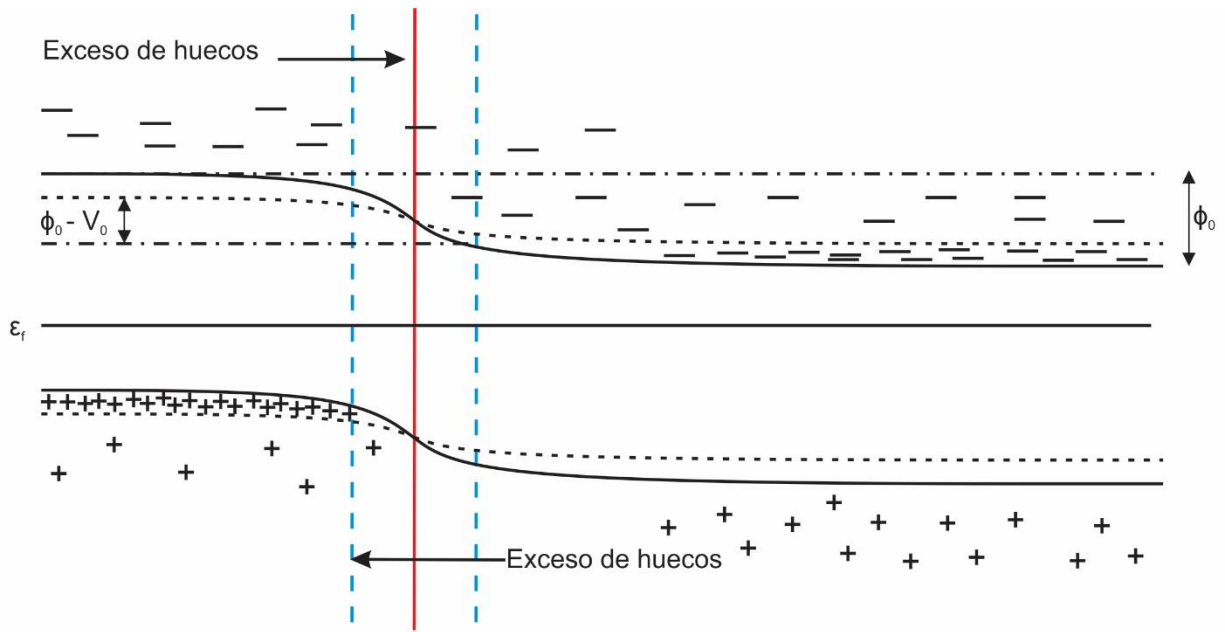


Figura 1.2. Esquema de la estructura típica de una celda solar a la izquierda y a la derecha esquema de fotogeneración de pares electrón-hueco, (a) Absorción de un fotón, (b) generación de un par electrón hueco, (c) relajación del electrón excitado.

¹ Se da un mayor detalle sobre semiconductores y brechas de energía prohibida en el apéndice A.

Al incidir luz en una unión p-n, se crean pares electrón-hueco en exceso, en ambas regiones. El exceso de electrones en la región p puede difundirse a la unión y descender por la barrera del potencial hasta el lado n, en tanto que el exceso de huecos creado por la excitación óptica en la región n, puede difundirse hasta la unión y entrar a la región p; el efecto de esto es colocar una carga positiva neta en el lado p y una carga negativa neta en el lado n. La presencia de estas densidades de cargas es tal que reducen la diferencia del potencial de barrera ϕ_0 a un valor dado $(\phi_0 - V_0)$ como se muestra en la Figura 1.3.

El potencial interno es ahora diferente y un voltaje igual a esta diferencia (con magnitud V_0) aparecerá con una diferencia de potencial medible en las terminales del dispositivo. Este es el fenómeno del efecto fotovoltaico p-n y el voltaje de salida se denomina fotovoltaaje.



Tipo-p, densidad de receptores N_a Unión Tipo-n, densidad de donadores N_d

———— Bordes de banda en oscuridad

- - - - - Bordes de banda con luz

Figura 1.3. Diagrama de energía potencial de una celda fotovoltaica, en el que se muestra configuración de bandas de energía cerca de la unión p-n.

Si se cierra el circuito externo que conecta las regiones p y n, fluirá una corriente eléctrica, en tanto exista una corriente de difusión de electrones en exceso creados ópticamente, desde la región n, y una corriente de huecos en exceso creados ópticamente desde la región p, para mantener la altura de la barrera interna a un valor diferente a ϕ_0 . Entonces la corriente fluirá mientras estén iluminadas las regiones del semiconductor [14].

Para que una celda solar sea considerada como tal, ésta debe generar corriente mediante la incidencia de luz solar. Esto es, los fotones con longitud de onda correspondiente al espectro solar deben tener suficiente energía para excitar un electrón y proporcionarle la energía necesaria para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción convirtiéndolo en un electrón de conducción.

1.1.1. Curva corriente vs voltaje de una celda solar

Para la caracterización de celdas solares, la curva I vs V se debe medir a 25 °C bajo condiciones estándares de iluminación 1000 W/m². De la forma de la curva I-V, es posible obtener parámetros de la celda solar: cuando la corriente es igual a cero, el voltaje es igual al voltaje en circuito abierto $V = V_{oc}$; y cuando el voltaje es igual a cero la corriente es igual a la corriente en corto circuito $I = I_{sc}$ (Figura 1.4).

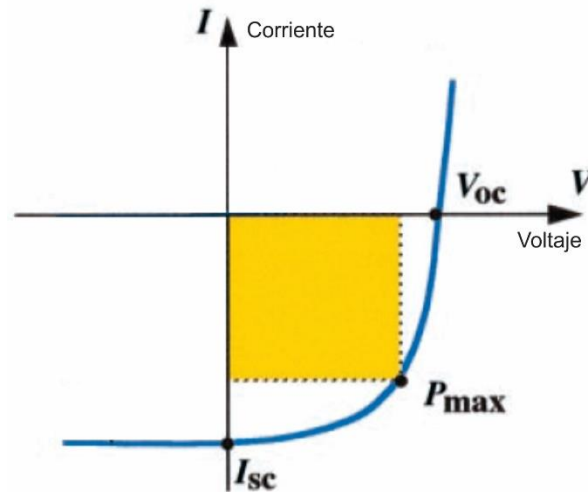


Figura 1.4. Curva I-V de una celda solar bajo iluminación [15].

La eficiencia de conversión de la celda η [16], puede calcularse mediante:

$$\eta = \frac{P_m}{P_i A} \times 100 \quad (1.1)$$

Donde P_m es el punto de máxima potencia generada en la celda, P_i es la irradiancia incidente en W/m^2 y A es el área de la celda.

1.2. Materiales de película delgada para celdas solares

1.2.1. Definición de película delgada

Para tener un criterio para diferenciar el término "película delgada" de "película gruesa" la definición dada por Chopra *et al.* [17] proporciona un buen punto de partida. Se define una película delgada como un material creado desde el principio por la nucleación aleatoria y

los procesos de crecimiento de condensación individual, reacción de especies atómicas, iónicas o moleculares sobre un sustrato.

Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de tal material son fuertemente dependientes de un gran número de parámetros de depósito y también pueden ser dependientes del espesor. Las películas delgadas pueden abarcar un intervalo de espesores considerable, que varía de unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros y, por lo tanto, se definen mejor en términos de los procesos de producción que de espesor. Uno puede obtener un material delgado (no una película delgada) por una serie de otros métodos (normalmente llamados técnicas de película gruesa) tales como adelgazamiento de material en bulto, o depositando grupos de especies microscópicas en procesos tales como serigrafía, electroforesis, pulverización en suspensión, pistola de plasma, etc.

La definición dada todavía deja espacio para un amplio campo de tecnologías para depositar la película delgada (plasma, pulverización catódica, evaporación, depósito de la fase líquida, ablación por láser etc.) y para adaptar sus propiedades eléctricas y morfológicas (formas cristalinas, amorfas e intermedias). Estas técnicas y su relación con la morfología final y el rendimiento fotovoltaico se discutirán en los capítulos separados que tratan con las diferentes tecnologías de películas delgadas para su implementación en celdas solares.

1.2.2. Materiales absorbentes de luz en película delgada

Convencionalmente, los materiales fotovoltaicos utilizan semiconductores inorgánicos. Los semiconductores de interés permiten la formación de uniones de separación de carga-transportadores. La unión puede ser una homo-unión (como en el Si) o hetero-unión con otros materiales para recoger el exceso de portadores cuando se expone a la luz. En principio, un gran número de materiales semiconductores son elegibles, pero sólo unos pocos de ellos

son de interés suficiente. Idealmente, el material absorbente de una celda solar terrestre eficiente debe ser un semiconductor con un intervalo de brecha de energía prohibida de 1-1.6 eV con una alta absorción óptica solar ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$) en la región de longitud de onda de 350-1000 nm.

Si se cumplen estas restricciones y el material básico está ampliamente disponible, el material permite en principio la fabricación de un dispositivo de celda solar de película delgada. Desde el punto de vista del procesamiento, la fabricación y la reproducibilidad, los semiconductores elementales proporcionan un enfoque sencillo y directo para fabricar este tipo de celdas solares.

El primer material a mano es el material que domina actualmente el mercado fotovoltaico: el silicio. El silicio cristalino es un material semiconductor con una brecha de energía prohibida de 1.1 eV. Debido al carácter indirecto de la brecha del silicio para los fotones con energía inferior a 3.4 eV, no es claramente un material ideal para las celdas solares de película delgada. Sin embargo, se está realizando un considerable esfuerzo en el desarrollo de celdas solares de película delgada a base de Si cristalino. La película delgada de Si cristalino puede crecer bien mediante técnicas de depósito a baja temperatura que producen Si microcristalino o mediante técnicas de alta temperatura. En este último caso, las propiedades de la película de Si cristalino son similares a las propiedades del Si en bulto. Debido a su coeficiente de absorción relativamente bajo, las capas de Si cristalino deben tener al menos 30 μm de espesor para absorber suficiente luz a menos que se utilicen técnicas para mejorar la absorción efectiva [18].

El silicio también se puede depositar en su forma amorfa. Las propiedades del Si amorfo se mejoran drásticamente al alearlo con hidrógeno. La aleación con el hidrógeno tiene lugar de forma natural durante el depósito de la película que se deposita por medio de un plasma y el material formado se denomina a-Si:H (silicio amorfo hidrogenado). En comparación con el Si cristalino, a-Si:H tiene un número de propiedades que lo hacen atractivo como una capa de absorción para celdas solares de película delgada. La brecha de energía prohibida del a-Si: H, es hasta cierto punto adaptable por el método y las condiciones de deposición.

Además, el material es relativamente fácil de dopar, lo que permite la fabricación de dispositivos de homo-función y, por último, pero no menos importante, tiene un alto coeficiente de absorción óptica sobre el intervalo de longitudes de onda de interés. Bajo condiciones de depósito adecuadas se pueden obtener materiales nanocristalinos y microcristalinos.

Aunque el tamaño del cristal y la fracción de volumen son muy pequeños, estos cristales catalizan la cristalización del resto de la matriz amorfa durante el recocido. Los materiales microcristalinos depositados por este método tienen menos densidad de defectos y son más estables frente a la degradación de la luz en comparación con a-Si. Los materiales más eficientes desarrollados recientemente consisten en esta mezcla heterogénea del material microcristalino, amorfo y de un intervalo intermedio.

El a-Si:H (silicio amorfo hidrogenado) ha surgido como un material atractivo que, durante algún tiempo, estaba desafiando la supremacía de las celdas de Si cristalino en los años ochenta. Debido a los problemas de estabilidad y las menores eficiencias en comparación con el Si cristalino, la cuota de mercado de las celdas solares de película delgada a-Si:H permaneció limitada. Sin embargo, la actual escasez de Si cristalino y los desarrollos alrededor de estructuras con multiuniones y extensiones de Si micro-nanocristalinas proporcionan una nueva oportunidad para que esta tecnología llegue al mercado. Recientemente también el carbono entró en la imagen como un material candidato para celdas solares de película delgada, con los primeros resultados que se informó de carbono diamante-dopado con boro [19] y películas de fulerenos [20].

Los materiales compuestos de los grupos III-VA de la tabla periódica como GaAs, InP, sus aleaciones y compuestos derivados, que con mayor frecuencia tienen una brecha de energía prohibida del tipo directo, son ideales para aplicaciones fotovoltaicas, pero son demasiado caros para aplicaciones comerciales a gran escala, debido al alto coste de los precursores necesarios para el depósito y sus propios sistemas. Estos sistemas se basan en el depósito químico de vapor.

Más atractivos desde el punto de vista de la facilidad de procesado y coste de material y depósito son los materiales compuestos II-VI como CdTe o variaciones en este como CuInSe₂. El interés en estos materiales para la fabricación de celdas solares de película delgada se basa esencialmente en dos elementos. Debido a la estructura química de estos materiales, las superficies internas (bordes de grano, interfaces) y externas están intrínsecamente bien pasivadas¹ y se caracterizan por una baja velocidad de recombinación para exceso de portadores. La baja actividad de recombinación en los límites de grano permite altas eficacias de celdas solares incluso cuando el material es policristalino con tamaños de grano del orden de sólo unos pocos μm .

Esto se contrasta con el Si cristalino donde los límites de grano se caracterizan normalmente por una alta velocidad de recombinación. Además, la policristalinidad permite un gran número de sustratos (vidrio, lámina de acero, silicio, etc.) y es compatible con técnicas de depósito a temperatura bajas, ya que no hay necesidad de crecimiento epitaxial² ni altas temperaturas para obtener grandes tamaños de grano.

Una segunda propiedad importante es la posibilidad de adaptar la brecha de energía prohibida. En el caso de CuInSe₂ el reemplazo de Se por S da como resultado un material con una brecha de energía más alta. Esta propiedad permite construir gradientes de brechas de energía ayudando a la recolección de exceso de portadores y, en última instancia, incluso podría ser utilizado para desarrollar celdas solares multiunión. Con el creciente número de componentes en ternarios y cuaternarios, el número de posibles combinaciones de materiales aumenta.

Una interesante alternativa a los absorbedores de semiconductores inorgánicos son semiconductores orgánicos (como los fulerenos, diversos polímeros y oligómeros), que combinan propiedades optoelectrónicas interesantes con las excelentes propiedades

¹ La **pasivación** es la formación de una película relativamente inerte sobre la superficie de un material, que lo enmascara en contra de la acción de agentes externos

² La epitaxia se refiere al depósito de una sobrecapa cristalina en un sustrato cristalino, donde hay registro entre la sobrecapa y el sustrato.

mecánicas y de procesamiento de materiales poliméricos. En semiconductores orgánicos, la absorción de fotones conduce a la creación de pares de electrones-huecos unidos (excitones) con una energía de enlace de 0.5 eV en lugar de cargas libres. Los excitones llevan energía, pero sin carga neta, y tienen que difundirse a sitios de disociación donde sus cargas pueden ser separadas y transportadas a los contactos.

En la mayoría de los semiconductores orgánicos, sólo una pequeña porción (30%) de la luz incidente se absorbe porque la mayoría de los polímeros semiconductores tienen brechas de energía prohibidas superiores a 2 eV. La movilidad del portador de carga y la movilidad de excitones típicamente baja requieren que el espesor de la capa absorbente activa sea inferior a 100 nm. Este espesor es suficiente para absorber la mayor parte de los fotones solares incidentes si se utiliza trampas de luz. Más importante aún, los semiconductores orgánicos pueden procesarse a partir de soluciones a temperatura ambiente o cercanas a ella sobre sustratos flexibles usando métodos de depósito sencillos, baratos y de baja energía, tales como hilado o impresión, produciendo así dispositivos más baratos.

A pesar de que la eficiencia de estos dispositivos es baja en la actualidad [21], se puede encontrar utilidad inmediata para las aplicaciones de pequeña potencia basadas en celdas solares desechables. Entre las cuestiones principales que deben abordarse antes de que sean aceptadas de forma razonable en el mercado, se encuentran la mejora de la estabilidad de los polímeros y la adaptación de la brecha de energía de los materiales orgánicos con el espectro solar para una mayor eficiencia de conversión.

1.3. Tecnologías de celdas solares de película delgada

Basándose en los materiales absorbentes de semiconductores disponibles discutidos anteriormente, uno puede ir sistemáticamente sobre las diferentes tecnologías de celdas solares de película delgada relacionadas.

1.3.1. Celdas solares de película delgada de silicio cristalino

Hay una gran variedad de aproximaciones de película delgada de Si cristalino. El que está más cerca de la clásica estructura de celdas solares cristalinas de Si es el "*epitaxial solar cell approach*". La idea básica detrás de este enfoque de película delgada es la realización de una película delgada de Si cristalino de alta calidad electrónica sobre un sustrato de Si de bajo costo mediante crecimiento epitaxial como se muestra en la Figura 1.5a. La estructura representada se asemeja mucho a la estructura clásica de una celda solar autosoportada de Si cristalino sobre Si en bulto, como resultado, el proceso básico para producir la celda solar es muy similar a las utilizadas actualmente en la industria fotovoltaica.

El enfoque de celdas epitaxiales se basa en el uso de un sustrato de Si. Debido a las altas temperaturas ($> 600 \text{ }^\circ\text{C}$) utilizadas para el depósito de la película, los sustratos cerámicos de bajo costo y el grafito son los sustratos más convenientes

En los sustratos cerámicos resistentes a altas temperaturas, se recurre a menudo a la recristalización en fase líquida para aumentar el tamaño final del grano, mientras que la recristalización láser y el recocido térmico rápido se están desarrollando para soportes que sólo pueden soportar temperaturas $> 650 \text{ }^\circ\text{C}$ por un tiempo limitado.

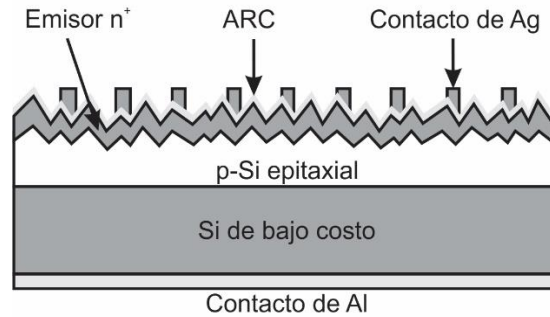


Figura 1.5. Esquema de una celda epitaxial sobre un sustrato de Si de bajo costo altamente dopado (ARC significa recubrimiento antirreflectante).

1.3.2. Celdas solares de película delgada de silicio amorfo y microcristalino

Debido a que el a-Si:H puede ser dopado eficazmente como tipo p y n, la estructura de la celda se basa en una homounión. Como resultado de la corta vida del portador y la baja movilidad de éste, la recolección del exceso de portadores por pura difusión no es muy efectiva. Por lo tanto, las celdas solares de a-Si:H también incluyen una zona de acumulación para mejorar la colección de portadores. Como resultado, la estructura del dispositivo de celdas solares es una estructura p-i-n en la que una capa intrínseca de a-Si:H está intercalada entre una capa delgada de tipo n⁺ y p⁺. Debido al bajo dopaje en la parte intrínseca, el campo eléctrico se extenderá por toda esta. Las propiedades del material y de la unión se ven seriamente afectadas por la creación inducida de defectos metaestables, conocidos como efecto Staebler-Wronski.

La densidad de defectos del a-Si:H aumenta con la exposición a la luz y, como consecuencia, una reducción del campo eléctrico en la parte intrínseca de la celda reduce el espesor (efectivo) de la capa de a-Si:H de modo que los portadores fotogenerados solo necesitan moverse una corta distancia antes de que lleguen al electrodo. Sin embargo, el adelgazamiento también da como resultado una menor absorción de luz por lo que se requieren técnicas de confinamiento óptico que emplean contactos delanteros y traseros

para reflejar difusamente la luz y aumentar el espesor de capa efectiva para absorber los fotones. Durante un período de tiempo, un extenso trabajo de investigación y desarrollo sobre técnicas de depósito y estructura de dispositivos ha resultado en el desarrollo de dispositivos de unión simple y multiunión con alta eficiencia y moderadamente buena estabilidad. En la Figura 1.6 se muestra una estructura típica de celdas solares multiunión basada en a-Si: H.

Como el costo de los precursores de Ge es alto y la calidad electrónica de las capas de a-SiGe:H es menor que para las capas de a-Si:H, se hace mucho esfuerzo en reemplazar la parte de SiGe:H por otras soluciones como el Si microcristalino. Esto conduce al concepto de celda micromorfa que combina una celda superior a-Si: H con una celda inferior de Si microcristalina.

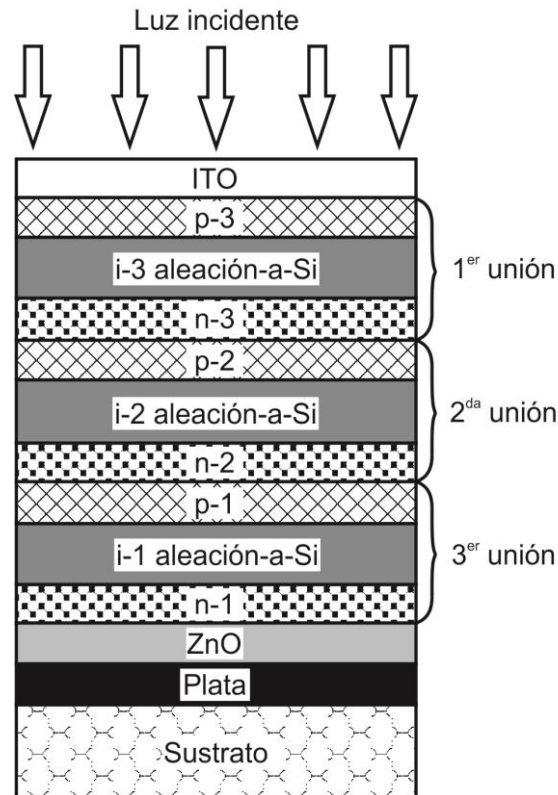


Figura 1.6 a) Corte transversal de la celda solar de multiunión típica basada en a-Si:H. Para mejorar el rendimiento, las subceldas de a-Si:H inferiores son a veces reemplazadas por aleaciones SiGe:H [17].

1.4. Celdas solares de película delgada de telurio de cadmio

El desarrollo de celdas solares de película delgada a base de telurio de cadmio (CdTe) ha venido de una manera larga y exitosa de la introducción de una celda CdS / CdTe del 6% de eficiencia en 1972 por Bonnet y Rabenhorst a la actual eficiencia de 22.1% obtenida por First Solar (principal compañía en elaboración de celdas solares de CdTe) en 2016 [21]. Durante estas 4 décadas, nuestra comprensión de la física de celdas solares y sus principios de operación ha ido creciendo, junto con el dominio de las tecnologías de depósito y fabricación. En la actualidad, dos grandes fabricantes están produciendo comercialmente módulos fotovoltaicos basados en CdTe: Antec Solar en Alemania [22] y First Solar en Estados Unidos [23].

El progreso de celdas de CdTe se ha revisado con regularidad [24,25], y una visión general del progreso comercial y retos que enfrenta la fotovoltaica se ha dado recientemente [26] donde se reportan mejoras relativas en la eficiencia de módulos CdTe de alrededor del 5% por año.

En esta sección, revisaremos la película fotovoltaica de CdTe de película delgada con un cierto énfasis en la física y la operación de la celda.

El mundo comercial de la fotovoltaica está ahora dominado en gran parte por los dispositivos de silicio cristalino-en bulto. En la actualidad no existe una alternativa real para los paneles de silicio monocristalino y policristalino para aplicaciones terrestres, cuando se trata de alto rendimiento. Sin embargo, si la electricidad fotovoltaica se convierte en una fuente de energía significativa, la producción de módulos fotovoltaicos tiene que aumentar sustancialmente en volumen y disminuir en coste. Las celdas solares de película delgada tienen ventajas sobre sus contrapartes cristalinas con respecto a la utilización de los materiales, la producción en masa y la fabricación de módulos integrados ha sido la fuerza impulsora para su desarrollo desde principios de los sesenta.

De los muchos materiales y celdas estudiados, han surgido tres familias de materiales y alcanzado un estado maduro de tal forma que su producción comercial ha comenzado: (i) celdas basadas en un absorbedor de CdTe; (ii) celdas basadas en absorbentes de la familia Cu(In,Ga)Se₂ y (iii) celdas con silicio amorfo (a-Si) y silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) o aleaciones Si:Ge y Si:C. Otros materiales y tecnologías de celdas solares evolucionan rápidamente y constituyen una tercera generación fotovoltaica: el silicio de película delgada y varios tipos de celdas solares nanoestructuradas, entre las que se encuentran las celdas solares fotoeléctroquímicas y las celdas solares orgánicas.

El telurio de cadmio es un material que es particularmente adecuado para la fotovoltaica de película delgada [27]. Tiene una brecha de energía prohibida de banda directa $E_g = 1.45$ eV, que está dentro del rango óptimo de 1.2 eV a 1.6 eV para la conversión de energía fotovoltaica máxima [28,29]. La brecha de energía prohibida del silicio cristalino y CuInSe₂ está en el lado bajo (alrededor de 1 eV); Cu(In,Ga)Se₂, CdTe, CuInS₂ y GaAs tienen una brecha de energía prohibida óptima; CuGaSe₂ y silicio amorfo tienen un E_g demasiado alto (por encima de 1.68 eV). Debido al alto coeficiente de absorción óptica (mayor que a-Si, mucho mayor que el silicio cristalino), unos pocos micrómetros de CdTe son suficientes para absorber toda la luz solar incidente. Como consecuencia, una longitud de difusión del portador minoritario del orden de un micrómetro es suficiente para permitir que todos los portadores generados sean recogidos en los contactos. Esto relaja mucho los requisitos de calidad de los materiales, de modo que las capas policristalinas con granos del orden de un μm son funcionales. Además, la naturaleza ha facilitado el uso en la fotovoltaica del CdTe y otros materiales II-VI y relacionados, por ejemplo, Cu(In,Ga)Se₂, ya que los límites de grano en las capas policristalinas no son muy activos eléctricamente, incluso sin pasos de pasivación tecnológica.

El telurio de cadmio es el único compuesto Cd-Te estable en su diagrama de fase [30] (Figura 1.9). Esta propiedad ventajosa permite el depósito de películas CdTe casi estequiométricas de calidad de dispositivo con una multitud de tecnologías de deposición. Las altas energías del Cd-Te y del enlace Cd-S, la solubilidad extremadamente baja de los

compuestos CdTe y CdS en agua y la baja presión de vapor de estos compuestos son ventajas desde el punto de vista medioambiental.

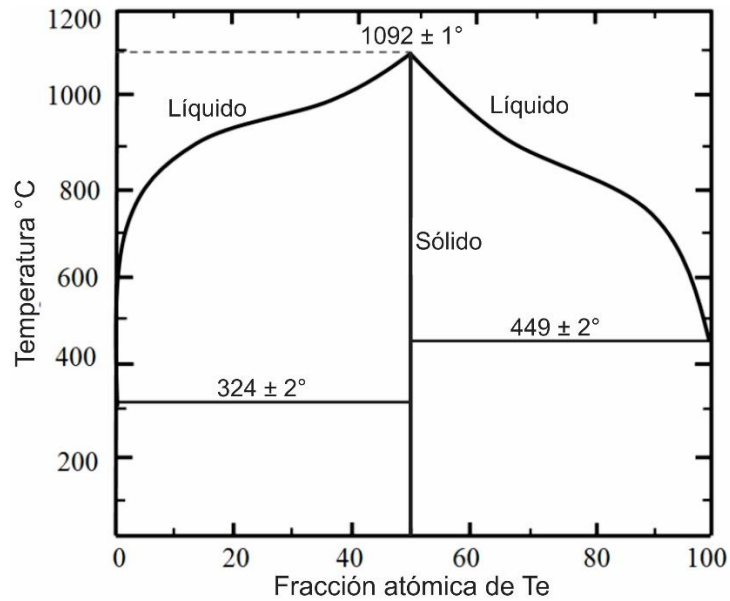


Figura 1.9. Diagrama de fases del sistema de Cd-Te mostrando temperatura vs composición (figura modificada de [30]).

Las propiedades de otros materiales son menos ventajosas. Al ser un compuesto binario, la aparición de defectos nativos hace difícil un control preciso de la densidad de dopaje. Esto es con mayor motivo el caso para compuestos ternarios y cuaternarios tales como $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ y para materiales amorfos. Las interacciones entre estos defectos nativos y elementos extraños pueden desencadenar reacciones de autocompensación, lo que dificulta el dopaje de impurezas del CdTe. Estos efectos son más pronunciados en CdTe que en por ejemplo $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$. La dificultad para obtener un fuerte dopaje p en películas delgadas de CdTe es una clara desventaja de este material. El problema tiene que ser resuelto por tratamientos de activación especiales y por sistemas de contactos inteligentes: estos dos temas son principales en la investigación de celdas solares de CdTe.

1.4.1. Propiedades ópticas del telurio de cadmio

Existe variación en el valor reportado en la literatura de la brecha de energía prohibida del CdTe a temperatura ambiente, por ejemplo: $E_g = 1.44$ eV [29]; $E_g = 1.464$ eV [31]; $E_g = 1.50$ eV [32]; $E_g = 1.51$ eV [33] y $E_g = 1.56$ eV [31]. Un análisis cuidadoso de los datos de absorción por Mathew y Enríquez [34] muestran que la absorción óptica se debe a una transición directa del bandgap con $E_{d,g} = 1.487$ eV y una transición indirecta entre la banda y un nivel localizado superficial con $E_{i,g} = 1.408$ eV; la energía del fonón $E_p = 21$ meV está implicada en esta transición indirecta. Sólo la transición directa genera un par de electrón-huecos libres y, por lo tanto, es relevante para la operación fotovoltaica. El bandgap directo varía casi linealmente con la temperatura, y extrapola a $E_{d,g}(0\text{ K}) = 1.61$ eV a cero Kelvin, por lo que $\partial E_g / \partial T \cong -0.41$ meV/K [34].

En la Figura 1.9, se muestran algunas curvas del coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ del CdTe. Las curvas de los libros de datos estándar de Adachi [32] y Palik [33] casi coinciden. El pico visto en la curva de Adachi alrededor de $\lambda = 820$ nm se debe a la generación de un excitón; es una cuestión de discusión si esta absorción contribuye a la acción fotovoltaica a temperatura ambiente.

Wood et al. [35] han dado una expansión en series del índice de refracción complejo $N = n + ik$ en función de la longitud de onda λ . La curva de la Figura 1.10 se ha calculado a partir de las series dadas para $k(\lambda)$ y de $\alpha(\lambda) = 4\pi k(\lambda)/\lambda$.

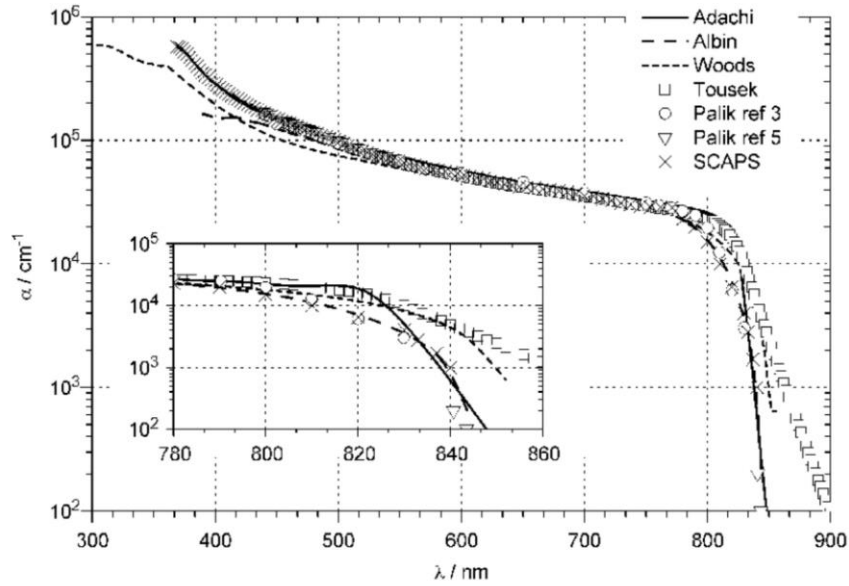


Figura 1.10. El coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ de CdTe: algunos datos de la literatura. En la imagen insertada, se hace un acercamiento a la zona de 780 a 860 nm.

En una celda solar ideal de espesor d , todos los fotones absorbidos contribuyen a la corriente de luz. Para cada longitud de onda, ésta es una fracción $1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d)$ de los fotones incidentes. Sólo los fotones con energía $h\nu > E_g$ o $\lambda < \lambda_g \cong 1240 \text{ nm eV} / E_g$ pueden contribuir a la corriente. Por lo tanto, una celda sólo puede convertir una fracción f de los fotones útiles en corriente eléctrica:

$$f(d) = \frac{\int_0^\infty [1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d)] N_{ph}(\lambda) d\lambda}{\int_0^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) d\lambda} \tag{1.2}$$

Donde $N_{ph}(\lambda)$ es el flujo de fotones entrantes con longitud de onda alrededor de λ (por ejemplo, expresado en número de fotones $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ nm}^{-1}$). En la Figura 1.11, esta fracción $f(d)$ se ha calculado para la iluminación con el espectro solar AM1.5G¹ [36], y para algunos

¹ El coeficiente *air mass* (AM) define la longitud de la trayectoria óptica directa a través de la atmósfera de la Tierra, expresada como una relación relativa a la longitud de la trayectoria verticalmente hacia arriba, es decir, en el cenit. El coeficiente AM se puede utilizar para ayudar a caracterizar el espectro solar después de que la

materiales fotovoltaicos. Está claro que el CdTe es muy adecuado para ser un absorbedor de celdas solares de película delgada pues con un espesor de sólo 1 μm es suficiente para convertir el 92% de la luz solar útil. Una celda solar de silicio cristalino necesitaría un espesor de 200 μm el mismo valor.

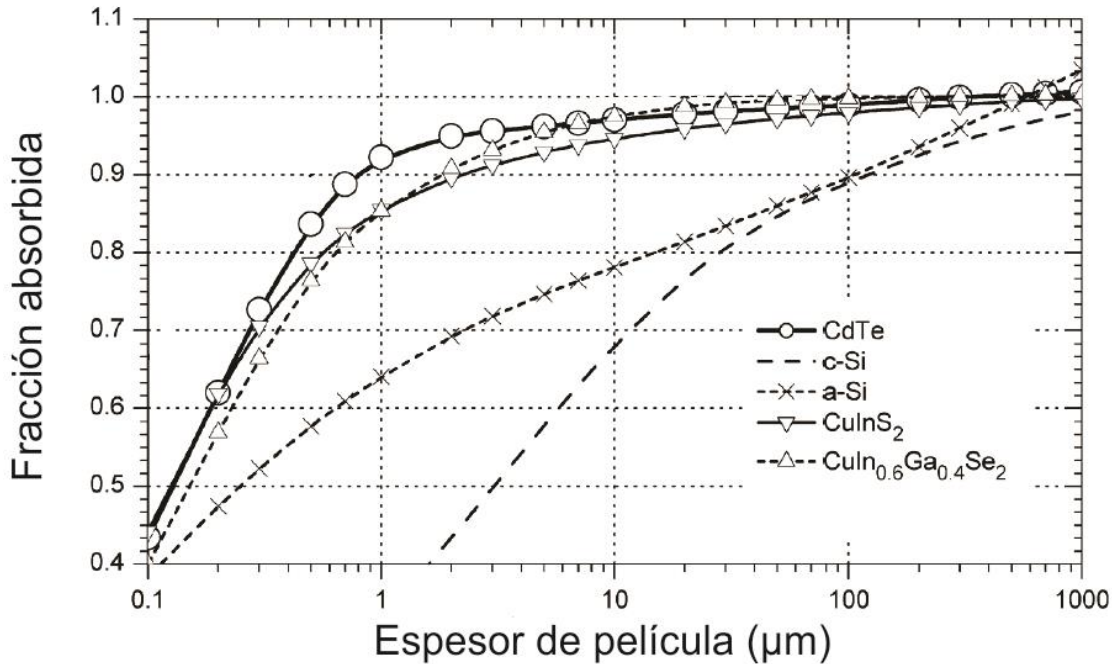


Figura 1.11. Fracción absorbida $f(d)$ de los fotones útiles que se convierten en corriente eléctrica.

Por otra parte, si se piensa utilizar p-CdTe como una capa en la celda solar, la capa tipo n ideal es de n-CdS debido a sus propiedades químicas similares. El CdS tiene una brecha de energía de 2.4–2.6 eV [3,37] lo que significa que absorbe en regiones de longitud de onda menores a 516 nm aproximadamente. Las películas de CdS son depositadas en una capa muy delgada (alrededor de 80 nm de espesor), sobre la capa de CdTe (cuyo coeficiente de absorción óptica es alto a partir de 350 nm aproximadamente y hasta los 800 nm [38]), para minimizar la absorción y dejar pasar los fotones al CdTe, esta capa se conoce

radiación solar ha viajado a través de la atmósfera, se utiliza comúnmente para caracterizar el rendimiento de las celdas solares en condiciones estandarizadas.

comúnmente como “capa ventana”. La capa de CdS es típicamente depositada por baño químico, *sputtering* o ablación láser [3].

Para finalizar, se necesita un óxido metálico transparente que absorba la radiación electromagnética en una ventana de energía mayor a la necesaria para desprender electrones de la capa p. Esto debido a que, si es menor, la energía transmitida no logrará el efecto fotovoltaico p-n. La función de esta capa superior en las celdas solares es que funcione como contacto eléctrico para cerrar el circuito. Una capa que cumple con esta característica son las películas delgadas de ZnO con una brecha de energía alrededor de 3.35 eV [39]. Sin embargo los valores característicos de la resistividad para este tipo de películas son del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ [40] por lo que comercialmente se opta por dopar al ZnO con aluminio y de esta forma aumentar los valores de su conductividad.

En la Figura 1.12 se pueden observar los coeficientes de absorción óptica α para algunos materiales utilizados en celdas solares de CdTe.

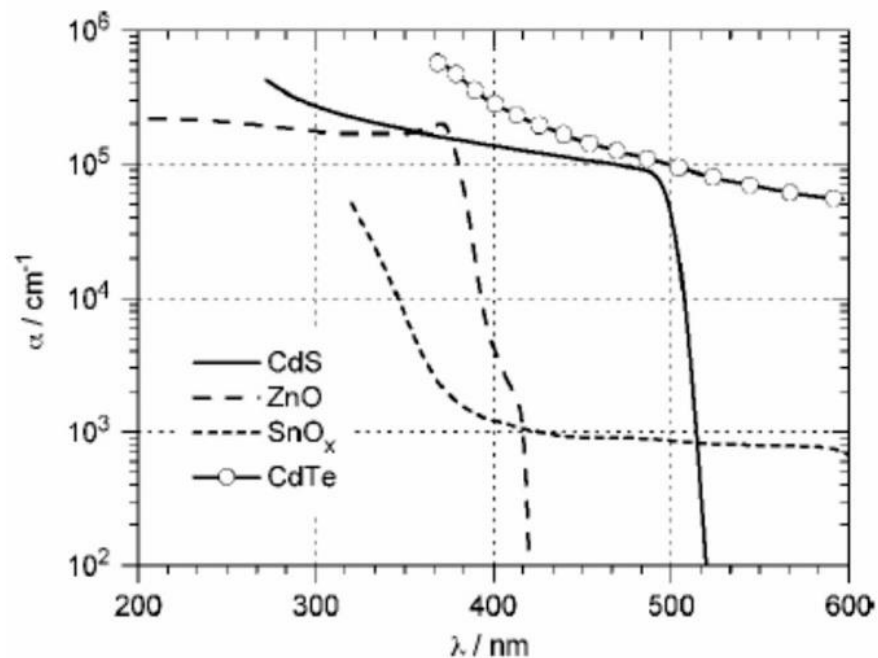


Figura 1.12. Coeficiente de absorción óptica de capa ventana y óxido conductor transparentes [41].

1.5. Celdas solares estructuradas

Como sabemos, la eficiencia de una celda solar depende de la probabilidad de que los fotones incidentes sean absorbidos, y la posterior recolección de los portadores generados, así las superficies de las celdas con frecuencia requieren una alta absorbanza y baja reflectividad.

Existen varios métodos para mejorar la absorción de luz, incluyendo recubrimientos antirreflejante [42], empleando materiales nanoestructurados [43], resonancia de plasmón superficial [44,45], entre otros. Todas estas técnicas de mejora se basan en la captura de la luz incidente.

Un ejemplo en este tema es el que reportan Zhun *et al.* [46], donde fabrican una celda solar basada en nanoconos de a-Si:H (Figura 1.13a) con un eficiente ancho de banda antirreflejante. La absorción óptica de los nanoconos fabricados por litografía de nanoesferas se mantiene arriba del 93% entre 400 y 650 nm, siendo mucho mejor que para el caso de arreglos de nanoalambres (75%) o películas delgadas (64%), como se muestra en la Figura 1.13b. Esto es posiblemente debido a que los nanoconos pueden dispersar la luz a lo largo del plano de incidencia, y por lo tanto mejorar la trayectoria de la luz que viaja para la absorción.

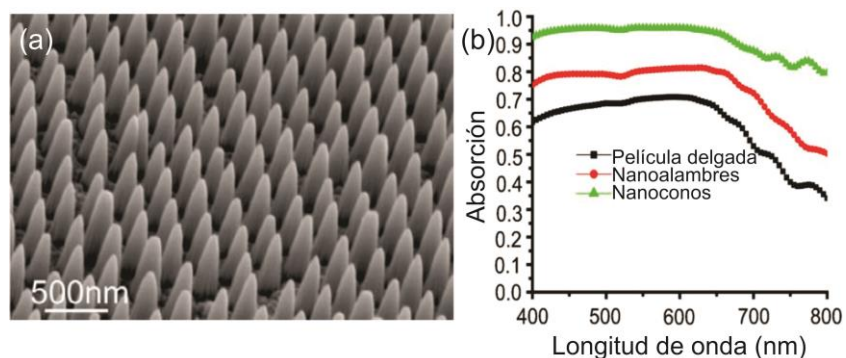


Figura 1.13. (a) Imagen MEB de nanoconos de a-Si:H preparados por litografía de nanoesferas. (b) Valores medidos de espectro de absorción en muestras de a-Si:H para los casos en que estas se presentan en forma de películas delgadas (negro), arreglos de nanoalambres (rojo) y arreglos de nanoconos (verde) a incidencia normal.

Otro ejemplo es el trabajo teórico de K. S. Nalwa y S. Chaudhary [47], donde utilizando el método de elementos finitos, logran modelar el comportamiento óptico de una celda orgánica con texturizados a microescala y comparan con la geometría plana convencional. Se observa un máximo de un 40% de aumento en la absorción fotónica en la capa activa (de 150 nm) con un paso de 2 μm y altura de 1500 nm (Figura 1.14). concluyendo que es posible lograr una óptima absorción fotónica en capas activas más delgadas con esta microescala, lo que conducirá a un mejor transporte de carga y a mayores eficiencias en celdas orgánicas.

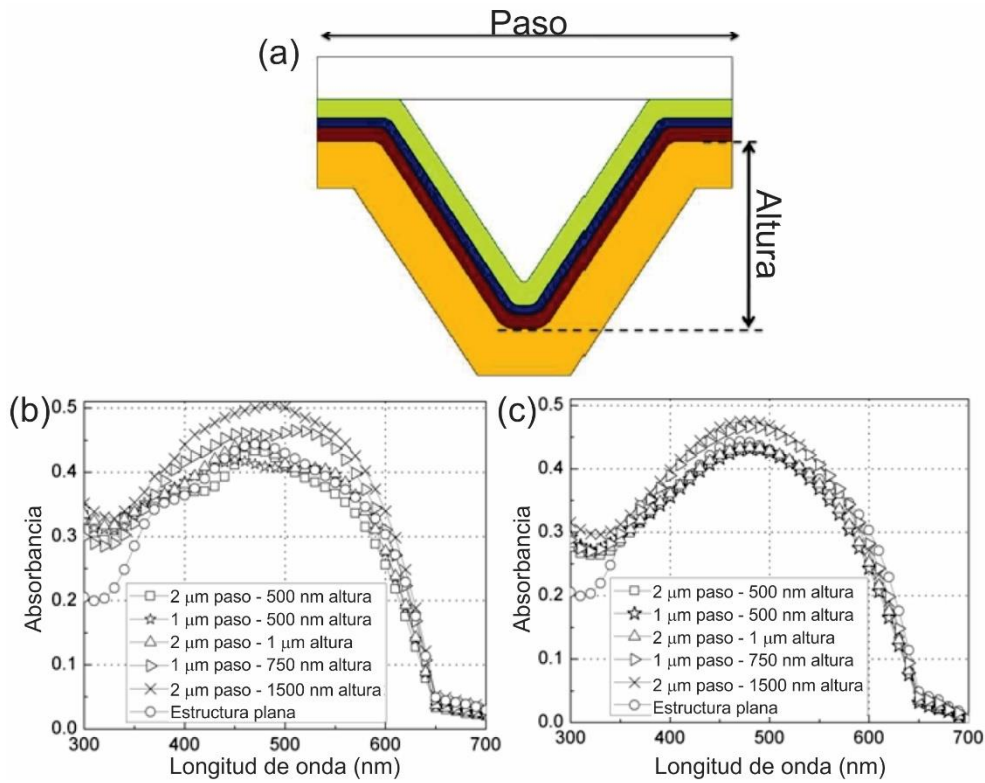


Figura 1.14. (a) Estructura de la celda orgánica modelada. En el fondo una capa de Ti sobre la que se encuentra la capa activa (P3HT:PCBM, azul y rojo), después una capa de PEDOT:PSS para finalizar en la capa ITO. La absorbancia mostrada es para una capa activa de 75 μm de espesor para varias estructuras donde la altura y el paso se varía, también se muestra el caso plano. La capa PEDOT:PSS y la ITO tienen un espesor de 50 y 100 nm respectivamente. Se muestran los casos para luz incidente polarizada TE (b) y TM (c).

En otro caso, Ferry *et al.* [48] reportan el impacto de la nanoestructuración controlada sobre un contacto posterior de Ag en una celda solar tipo n-i-p de a-Si: H (Figura 1.15 a y b). Este fue investigado experimentalmente y a través de simulación electromagnética. En comparación con una celda de referencia similar con un contacto posterior plano, se demuestra un aumento de eficiencia de 4.5% a 6.2%, con un aumento del 26% en la densidad de corriente en cortocircuito. Las medidas de respuesta espectral muestran la mayor parte de la mejora entre 600 y 800 nm, sin reducción de la fotocorriente en las longitudes de onda inferiores a 600 nm (Figura 1.14 c y d). La optimización del patrón mediante simulación electromagnética predice mejoras de absorción superiores al 50% en 660 nm.

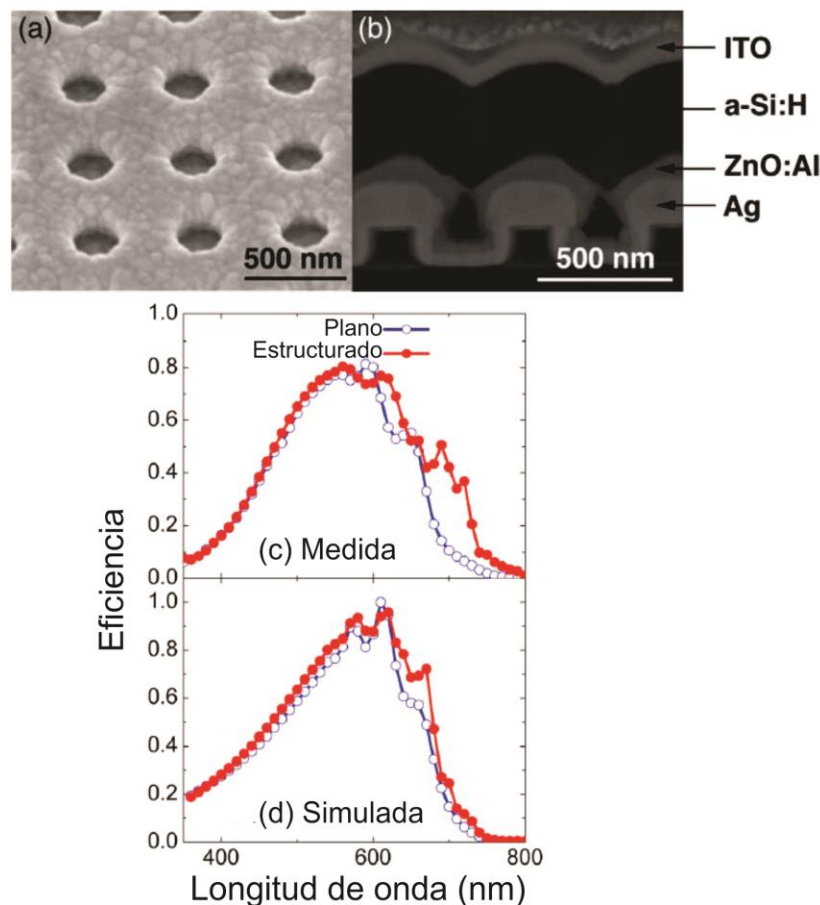


Figura 1.15. (a) Imagen MEB del patrón de nanohoyos después de un recubrimiento con plata. Los hoyos tienen 225 nm de radio, 240 nm de profundidad y separación de 513 nm. (b) Sección transversal de la celda fabricada. (c) Medidas de eficiencia para celdas planas y nanoestructurada bajo un voltaje de -1 V. (d) Curvas simuladas.

Un ejemplo de captura de luz es reportado por E. Garnett y P. Yang [12]. Utilizando la transmisión óptica y las mediciones de fotocorriente en películas de silicio delgadas, demuestran que las matrices ordenadas de nanoalambres de silicio aumentan la longitud de la trayectoria de la radiación solar incidente hasta un factor de 73. Este extraordinario factor de mejora del camino óptico de la luz es superior a otros métodos de captura de luz. Al cambiar el espesor de la película de silicio y la longitud de los nanocables, muestran que existe una competencia entre la absorción mejorada y el aumento de la recombinación superficial. Para arreglos de nanocables fabricados a partir de películas de silicio de $8\ \mu\text{m}$ de espesor, la absorción mejorada puede dominar la recombinación superficial, incluso sin ninguna pasivación superficial. Estos dispositivos de nanocables dan eficiencias por encima del 5%, con fotocorrientes de cortocircuito superiores a las muestras planas (Figura 1.16).

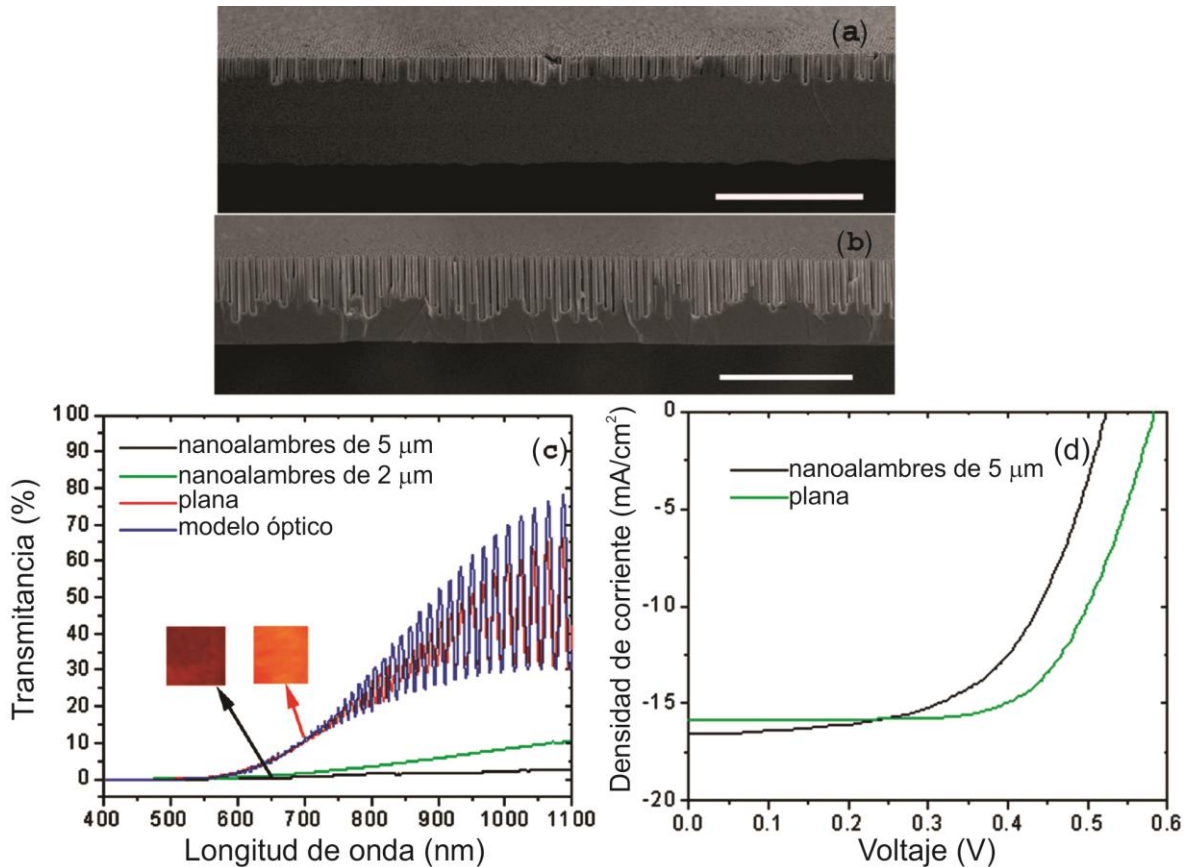


Figura 1.16. Imágenes MEB de sección transversal de (a) arreglos de nanoalambres de $2\ \mu\text{m}$ y (b) $5\ \mu\text{m}$, ambos hechos en silicio de $8\ \mu\text{m}$ de espesor (las escalas mostradas son de $10\ \mu\text{m}$). (c) Transmitancia para distintas morfologías, donde la que transmite menos luz es la de nanoalambres de $5\ \mu\text{m}$. (d) densidad de corriente donde se compara la geometría plana con la de nanoalambres de $5\ \mu\text{m}$.

En adición, Fan *et al.* [49] presentan una nueva geometría de arreglos de nanoalambres de Ge con diámetro dual, donde la punta es la que cuenta con menor diámetro (60 nm) para una mínima reflectancia y la base tiene un diámetro mayor (130 nm) para una máxima absorbancia efectiva (Figura 1.17a). La síntesis se lleva a cabo utilizando óxido de aluminio poroso que posteriormente se llena con Ge. Como se muestra en la Figura 1.17b estos arreglos ordenados con diámetro dual con un espesor de tan solo 2 μm presentan una gran absorbancia óptica de 99% en un amplio rango de longitudes de onda que van de los 300 a los 900 nm.

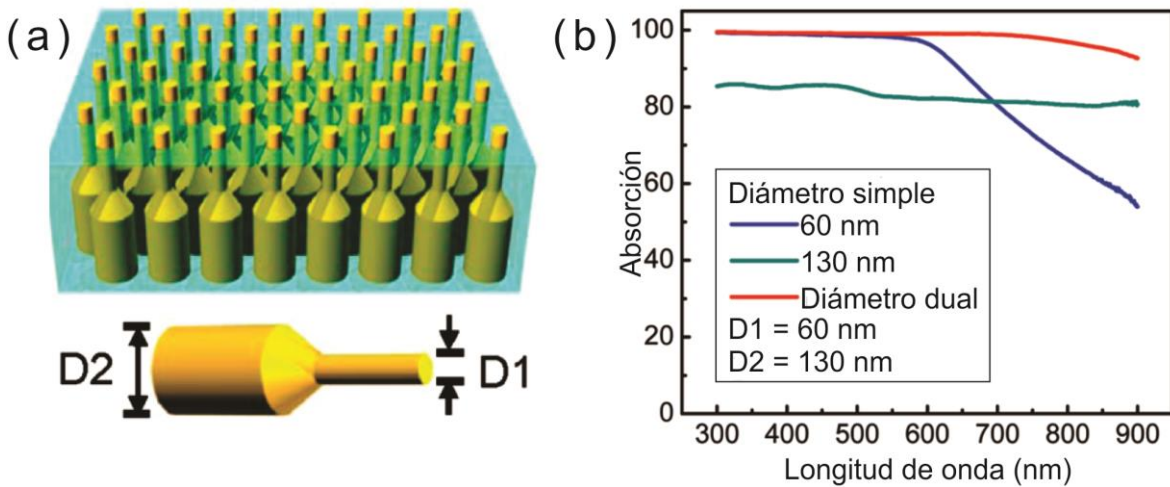


Figura 1.17. (a) Esquema de arreglo de nanoalambres con diámetro dual incrustados en alúmina anódica porosa. (b) Espectro de absorción experimental para nanoalambres con diámetro dual con D1 = 60 nm y D2 = 130 nm, y arreglo de nanoalambres con un solo diámetro de 60 y 130 nm.

Es bien conocido que las reflexiones de Fresnel en una interface de dos medios (para incidencia normal) es igual a $[(n_1 - n_2)/(n_1 + n_2)]^2$, donde n_1 y n_2 son los índices de refracción de los dos medios. El mecanismo de los arreglos nanoestructurados con radio variable, que puede suprimir las pérdidas por reflexión y aumentar la transmisión de la luz incidente, se puede entender fácilmente en términos de un cambio del gradiente del índice de refracción de la parte superior de la estructura a la parte en bulto [50].

Capítulo 2

Síntesis de películas delgadas por ablación láser

En este capítulo se describe de manera general el proceso de ablación láser. En particular se presentan los aspectos más importantes para la formación de películas delgadas en vacío.

La técnica de ablación láser o depósito de películas delgadas con láser pulsado (PLD por sus siglas en inglés *Pulsed Laser Deposition*), es un proceso para obtener películas delgadas de una gran variedad de materiales. Consiste en extraer material de la superficie de un sólido mediante la incidencia de un haz láser de alta potencia. Debido a que los fotones que inciden en el material sólido (blanco) son altamente energéticos causan la eyección del mismo mediante la formación de un plasma de ablación.

Un plasma es un gas altamente ionizado. Éste se compone de iones, así como de átomos neutros, moléculas y una nube de electrones libres.

Un pulso láser puede generar un plasma al interactuar con la materia si tiene la potencia suficiente. Este proceso es denominado rompimiento del material. Para producir plasmas se utilizan láseres pulsados de alta potencia que operan de la región infrarroja a la ultravioleta. Los pulsos que se utilizan para generarlos, típicamente tienen una duración del orden de nanosegundos.

De manera general, el proceso de ablación láser para el depósito de películas delgadas puede dividirse en cuatro etapas:

- i. La luz incidente es absorbida en el blanco sólido.
- ii. Se genera una plasma del material ablacionado durante la irradiación del láser.
- iii. El plasma se expande en el vacío
- iv. Se colectan los átomos ablacionados sobre un sustrato y posterior se da el crecimiento de la película.

Cada una de estas etapas influye en las características de la película depositada; por lo que, aunque su arreglo experimental no parece muy complejo existe un gran número de variables que se deben tomar en cuenta a lo largo de todo el proceso, tales como: tipo de material, longitud de onda, duración del pulso láser, fluencia¹, tipo de medio en el cual se expande el plasma, etc.

A continuación, enumeramos algunas que se consideran altamente indispensables para la obtención de una película de alta calidad.

- i. Longitud de onda del láser: se ha observado que películas de mejor calidad se producen con longitudes de onda cortas.

¹ La fluencia es la densidad de energía del láser y sus unidades son de Energía/Área

- ii. Temperatura del sustrato. Actualmente el depósito de CdTe se realiza comúnmente calentando el sustrato donde se depositará. Varios autores han reportado una influencia positiva al elevar la temperatura del sustrato, las temperaturas reportadas van de 100 a 400°C [9,10,51].
- iii. Fluencia: un número amplio de resultados han sido reportados en la literatura; esto puede deberse al uso de diferentes tipos de láser (longitud de onda) y los distintos métodos y formas de medir y reportar el área transversal del láser. La modificación de ese parámetro afecta la densidad de átomos neutros y/o iones en el plasma. Por ejemplo, si el valor de la fluencia es muy reducido, la velocidad de las especies es pequeña pero se tendrá un plasma constituido mayoritariamente por átomos neutros. Por lo que se debe tener especial cuidado al medir y reportar este valor.

Como ya se ha comentado anteriormente, existen muchas técnicas para la formación de películas delgadas como baño químico [4], pirolisis por spray [5], evaporación térmica [6], electrodeposición [7], sputtering [8] por mencionar algunas. El depósito de películas delgadas presenta algunas ventajas con respecto a las otras técnicas empleadas por lo que un amplio número de materiales son depositados utilizando esta técnica, incluyendo compuestos de alto punto de fusión, semiconductores, dieléctricos y superconductores de alta temperatura crítica.

Las principales ventajas de este método son:

- i) La posibilidad de evaporar compuestos de elevada complejidad conservando la estequiometría del blanco utilizado.
- ii) Capacidad de controlar el espesor de la capa con buena precisión, lo que ha permitido trabajar en sistemas de baja dimensionalidad donde se requieren espesores de unas cuantas monocapas.

- iii) La limpieza del proceso debida, por un lado, a que la fuente de energía se encuentra fuera de la cámara de evaporación y, por otro, al bajo nivel de incorporación de impurezas debido a la corta duración del proceso, típicamente del orden de unos cuantos microsegundos.

Las desventajas más relevantes son la salpicadura (*splashing*), que consiste en el depósito de gotas sobre la película y la dificultad de obtener capas homogéneas en áreas grandes.

El sistema para el depósito de películas delgadas PLD consiste en un láser pulsado como fuente de excitación, un blanco de donde se obtendrá el material a depositar, un sustrato donde finalmente se depositará la película delgada y una cámara de vacío donde se realiza la evaporación. Se utilizan distintos tipos de láseres en operación pulsada y con longitudes de onda desde el infrarrojo hasta el ultravioleta cercano. Longitudes de onda más cortas favorecen la evaporación y reducen el salpicado. Por estas razones, los láseres más utilizados actualmente son los de excímero y los de Nd:YAG, con densidades de energía por pulso entre 10^6 y 10^{10} W/cm² y pulsos de nanosegundos de duración. La cámara de evaporación se trabaja con presiones desde vacío mecánico de 10^{-3} torr hasta ultra alto vacío 10^{-9} torr. En algunos casos, el proceso se efectúa en atmósferas enriquecidas. El blanco y el sustrato situados en el interior de la cámara están separados por varios centímetros. El blanco comúnmente se coloca en rotación para eliminar la formación de un cráter. El sustrato frecuentemente se calienta para mejorar ciertos parámetros como la adherencia y el crecimiento epitaxial [11].

Capítulo 3

Técnicas de caracterización

En este capítulo se hace un desarrollo de las técnicas empleadas para la caracterización de las distintas películas de CdTe sintetizadas.

3.1. Perfilometría

La perfilometría mecánica o de contacto es una técnica de análisis superficial 2D, basada en el movimiento electromecánico de una punta de prueba. La técnica consiste en la medida del desplazamiento vertical que se produce en la punta mientras se realiza un barrido lineal manteniendo constante la fuerza que éste realiza sobre la superficie de una determinada muestra y traduciendo este movimiento vertical a una señal eléctrica que corresponde al perfil de cada muestra.

La realización de barridos sucesivos y paralelos permite componer los resultados para obtener un mapa bidimensional con resolución nanométrica en el eje vertical y obtener un promedio del espesor de una muestra. Existen numerosas puntas diferentes para las distintas aplicaciones, con radios que van desde 50nm a 25 μ m, y especializadas para la caracterización de zanjas profundas y estrechas.

Para su uso en películas delgadas se suele tapar una parte del sustrato donde se deposita la película con el fin de formar un escalón y que este perfil pueda ser medido fácilmente con el movimiento de la punta.

3.2. Microscopía óptica

El microscopio de luz es un sistema óptico de lentes convergentes que cumplen la función de aumentar la imagen de un objeto.

La imagen en un microscopio se forma por la transmisión de los rayos provenientes de una fuente luminosa a través del objeto. Los rayos luminosos atraviesan el diafragma, que a manera de iris, delimita el diámetro del haz de luz que penetra por el condensador. Este último, está formado por un sistema de lentes convergentes que concentra y proyecta el haz lumínico sobre el objeto a examinar. El objetivo recoge la luz que atravesó el objeto examinado y proyecta una imagen real, invertida y aumentada que se forma dentro del tubo y que es recogida por el ocular que es la segunda lente, la cual forma una imagen virtual, invertida y aumentada del objeto examinado.

3.4. Difracción de rayos X

La Difracción de Rayos X (DRX) es una técnica no destructiva, empleada comúnmente en el análisis de la estructura cristalina de materiales sólidos. Proporciona información sobre el orden y espaciado de los átomos en los materiales cristalinos, permite identificar las fases cristalinas de las muestras y determinar el tamaño y la orientación de los cristales que la componen.

El fenómeno de difracción es un fenómeno típicamente ondulatorio, que se basa en la desviación de las ondas al encontrar un obstáculo o al atravesar una rendija. La difracción es observable cuando una onda atraviesa una rejilla cuyo tamaño es del orden de su longitud de onda. De esta forma, en el caso de DRX, depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del haz incidente. Cuando un haz de rayos X incide sobre un átomo en un material, los electrones alrededor del átomo comienzan a oscilar con la misma frecuencia que el haz incidente. En casi todas las direcciones se tendrá interferencia destructiva, es decir, que las ondas combinadas están fuera de fase y no hay energía resultante al dejar la muestra sólida. Por otra parte, los átomos en un cristal están colocados de tal manera que siguen un patrón regular y, en muy pocas direcciones, se tendrá interferencia constructiva. Las ondas estarán en fase y habrá haces de rayos X bien definidos, dejando la muestra en varias direcciones. Por lo tanto, un haz difractado puede ser descrito como un haz compuesto de un gran número de rayos que se refuerzan mutuamente.

Para que se dé el fenómeno de DRX, se debe cumplir que, como se mencionó anteriormente, el espaciamiento entre los planos cristalinos sea aproximadamente del mismo orden que la longitud de onda de radiación y que los centros estén distribuidos en el espacio de una forma muy regular.

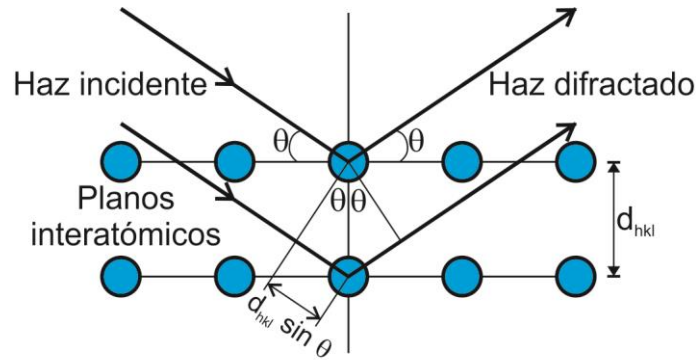


Figura 3.1. Ley de Bragg, interacción entre rayos X y estructura cristalina.

Para que tenga lugar la interferencia constructiva de un haz de rayos X que forma un ángulo θ con la superficie de un cristal, se debe cumplir la ley de Bragg:

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

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción, λ es la longitud de onda del haz incidente y d_{hkl} es la distancia interplanar del cristal (Figura 3.1). La ley de Bragg (Ec. 3.1) nos dice que las familias de planos en un cristal se comportan como espejos para los rayos X en algunos ángulos de incidencia determinados. Estos ángulos dependen de la distancia que separa dichos planos y de la longitud de onda de los rayos X utilizados [14].

Conociendo los parámetros experimentales θ y λ , se puede identificar la orientación de los planos que intervienen en la difracción en base a la distancia entre ellos.

El instrumento utilizado para realizar este estudio recibe el nombre de Difractómetro de Rayos X, se fundamenta en la ley de Bragg y consiste, principalmente de una fuente de radiación monocromática, un portamuestras móvil con ángulo variable y un contador de radiación X asociado al portamuestras (Figura 3.2).

La fuente de radiación es el anticátodo, AC, de un tubo de rayos X, entre los más usuales se encuentran Cobre, Cromo y Hierro. Cada uno emite sus radiaciones con longitudes de onda características, en función del nivel orbital del electrón que provoca la radiación. Sobre la muestra (en el portamuestras) incide la radiación λ , con un ángulo de incidencia α . Si en

esta orientación algún plano cristalino (h, k, l), de distancia interplanar d_{hkl} , cumple con la Ley de Bragg (Ec. 3.1), se produce una difracción para $\theta = \alpha$. El detector de radiación X contabiliza la intensidad del haz difractado (en cuentas por segundo), cuando forma un ángulo 2θ con respecto a la muestra y cumple con las condiciones de reflexión.

La información que se obtiene a partir de la difracción de un material sólido se presenta en una gráfica conocida como difractograma, el cual contiene los patrones de difracción de rayos X característicos de la muestra analizada. Un patrón de difracción de rayos X se obtiene al hacer un barrido del ángulo 2θ y medir la intensidad de la radiación especular mediante un contador electrónico. En un difractograma, la intensidad de la radiación dispersada en función del ángulo 2θ es cero para todos los ángulos excepto para aquellos en los que se cumpla la Ley de Bragg, dando como resultado picos de difracción en ubicaciones específicas. La intensidad de dichos picos se encuentra en función del tipo de material analizado y de su cristalinidad: cuando el máximo de intensidad es un único pico angosto, indica la presencia de un alto grado de cristalinidad; con más de un pico de difracción, el material es policristalino, por otra parte, un pico muy ancho, del orden de varios θ , indica que el material es amorfo.

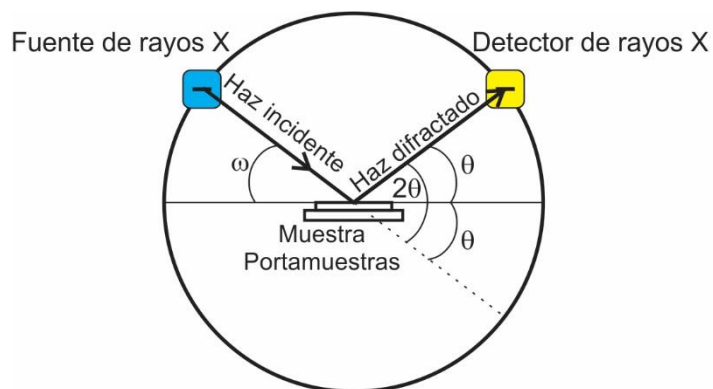


Figura 3.2. Principio de funcionamiento de un difractómetro de rayos X.

Con la posición de las señales en el eje de barrido (2θ), es posible conocer la distancia interplanar y las posiciones de interferencia que, en el estudio de las estructuras de los materiales, se conocen como índices de Miller [14].

3.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman surgió como resultado del descubrimiento que hicieron Chandrasehra Venkata Raman y Krishna quienes por primera vez dieron a conocer la existencia de un nuevo tipo de radiación secundaria relacionado con el fenómeno de dispersión inelástica de la luz. Consideraban que tratándose de la luz se deberían esperar dos tipos de dispersiones, una relacionada con las propiedades ópticas de los átomos o moléculas y la otra con los efectos de las fluctuaciones de sus estados normales [52].

Cuando los fotones de cierta longitud de onda interaccionan con un material, la mayoría de estos serán dispersados elásticamente después de la interacción, sólo cambiando su dirección, a este tipo de dispersión se le denomina de tipo Rayleigh. Sin embargo, existe una pequeña probabilidad de uno en un millón que el fotón incidente sea dispersado de forma inelástica, cambiando su frecuencia y por consiguiente su energía después de la interacción con el material, siendo ésta la dispersión Raman.

Se definirá entonces la frecuencia Raman como una diferencia de frecuencias $\Delta\nu$ entre la frecuencia inicial ν_i y final ν_f de los fotones, esta diferencia $\Delta\nu = \nu_f - \nu_i$ puede ser positiva o negativa [53]. Cuando la diferencia de frecuencias es negativa se ha transferido energía de la luz incidente al sistema y si la diferencia es positiva el sistema es quien ha cedido energía al fotón. Así cada pico en un espectro Raman corresponde a una dispersión inelástica de la luz, varios estados excitados de la muestra.

Si ahora analizamos esto desde el punto de vista energético, el fotón de energía $h\nu_i$ introduce una perturbación al sistema incrementando su energía total a $E + h\nu_i$, donde h es la constante de Plank y E la energía del estado base del sistema. Ahora el sistema se encuentra en un estado no estacionario, correspondiente a una oscilación forzada de los electrones y con una frecuencia ν_i . Para regresar al estado estacionario, el fotón es emitido por el sistema ahora perturbado. Si el sistema vuelve a su estado inicial con energía E la dispersión ha sido de tipo Rayleigh como se mencionó anteriormente, siendo esto una dispersión elástica.

Si el fotón emitido pierde parte de su energía en el proceso de interacción con el sistema se le denomina dispersión Raman Stokes. Si el fotón incidente llega a un sistema en un estado vibracional excitado, después de interactuar y de regresar el sistema al estado base, el fotón emitido deja al sistema con una energía mayor a $h\nu_i$, este proceso es denominado dispersión Raman Anti Stokes (Figura 3.3).

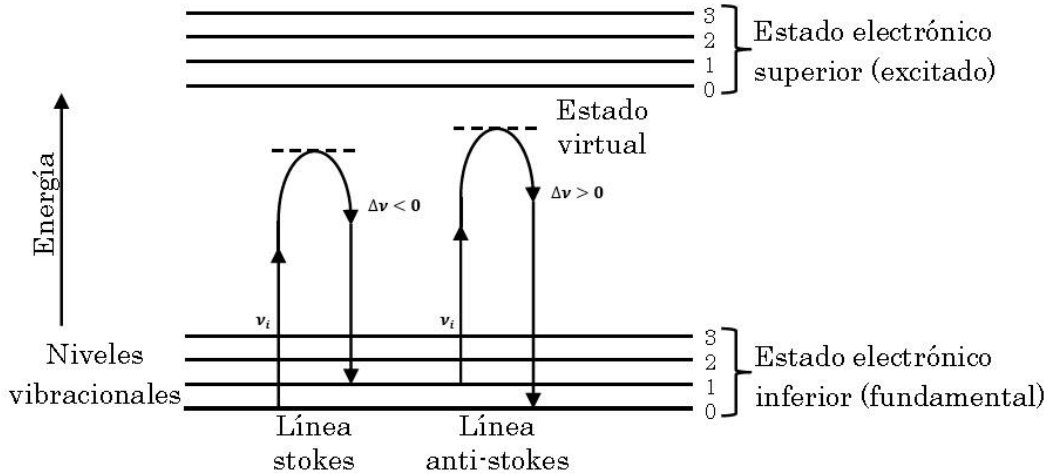


Figura 3.3. Diagrama de transiciones entre estados energéticos para dispersión Raman.

En un espectro Raman se grafica la intensidad de la luz dispersada como función de la diferencia entre la frecuencia del fotón incidente y la frecuencia del fotón dispersado, a esta diferencia se le llama corrimiento Raman.

Es importante mencionar que la diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la luz incidente es independiente de la longitud de onda de la luz incidente. No se debe confundir esto con el hecho que la intensidad de la dispersión Raman depende de la longitud de onda de la luz incidente y, de hecho, es inversamente proporcional a λ^4 [53]. Así, si se excita una molécula con luz verde (514.5 nm) o luz azul (488 nm), se obtendrá una línea Raman exactamente a la misma diferencia de números de onda ($\Delta\nu$). Es decir, si se toma como origen para medir las frecuencias a la frecuencia de la luz incidente, las líneas Stokes y anti-Stokes tienen los mismos valores de frecuencias.

Para nuestro caso la espectroscopia Raman es de gran utilidad en el estudio de películas delgadas pues la muestra no necesita de preparación previa y se pueden distinguir fácilmente los corrimientos Raman del sustrato (Silicio) de los de la película delgada (CdTe) por estar bien definidos en la literatura. A parte de ser una técnica no destructiva con la espectroscopia micro-Raman se puede localizar bien el haz incidente para analizar partes bien definidas de la muestra. De esto se hablará más adelante en la sección experimental.

3.5. Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia UV-Vis está basada en la relación para la energía de Bohr-Einstein, definida de la siguiente manera:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.2)$$

Que relaciona los estados discretos de la energía E_i con la frecuencia del fotón ν con que se irradian los átomos o moléculas de una muestra [54], siendo ΔE la diferencia de estados energéticos, h la constante de Planck, c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda.

La energía potencial total de las moléculas es generalmente conformada por la suma de su energía electrónica, vibracional y rotacional como:

$$E_{total} = E_{electrónica} + E_{vibracional} + E_{rotacional} \quad (3.3)$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados están en el orden:

$$E_{electrónica} > E_{vibracional} > E_{rotacional} \quad (3.4)$$

En algunas moléculas y átomos, los fotones en el UV-Vis tienen suficiente energía para provocar transiciones entre los distintos niveles de energía electrónicos.

Estas transiciones deben resultar en bandas de absorción muy bien definidas en longitudes de onda altamente características, correspondiente a la energía requerida para proporcionar la transición electrónica. Esto es cierto para los átomos, como se muestra en la Figura 3.4.

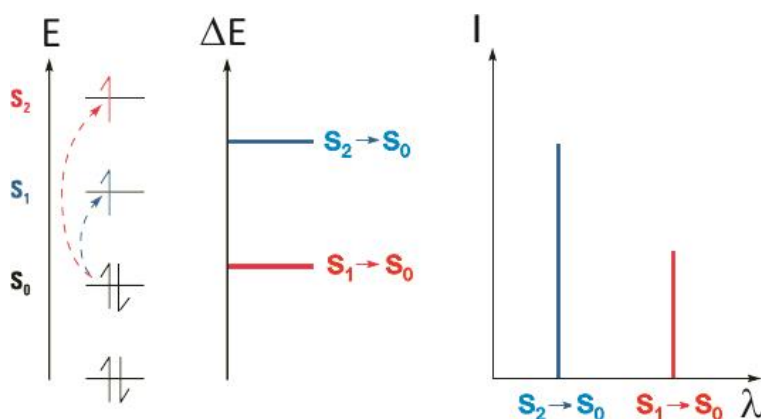


Figura 3.4. Transiciones electrónicas y espectro de átomos (λ vs I), siendo S_0 su estado base, S_1 el primer estado excitado y S_2 el segundo estado excitado.

Sin embargo, en el caso de moléculas, los niveles de energía vibracional y rotacional se superponen a los niveles de energía electrónica. Debido a que pueden ocurrir muchas transiciones con diferentes energías, las bandas se amplían (ver Figura 3.5). La ampliación es aún mayor en soluciones debido a interacciones disolvente-soluto.

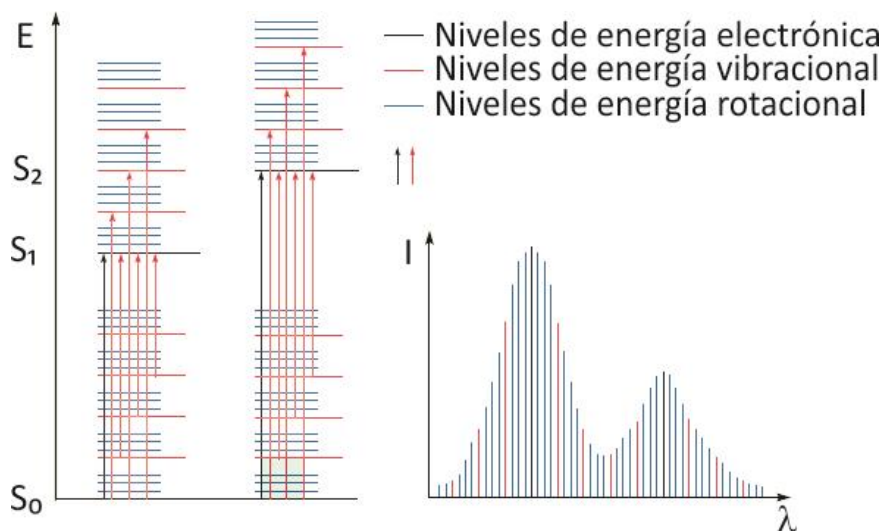


Figura 3.5. Transiciones electrónicas y espectro de moléculas en UV-Vis (λ vs I).

Cuando se desea medir una muestra por UV-Vis y dependiendo de la muestra se puede hacer de dos formas, por transmitancia donde se mide la intensidad I del haz de luz que pasa a través de la muestra o por reflectancia donde se mide la intensidad I que se refleja en la muestra.

3.5.1. Espectroscopía UV-Vis por transmitancia

La luz absorbida obedece la ley de Lambert-Beer, de tal manera que mediante un haz de luz de referencia con intensidad I_0 , se obtiene que la fracción de la intensidad de luz absorbida por la muestra es:

$$A = \text{Log}_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (3.5)$$

Esta técnica se basa en la absorción de la luz, de tal manera que cuando la luz interactúa con la materia, se pueden dar diferentes procesos como la dispersión, la fluorescencia /

fosforescencia (absorción y reemisión), y reacciones fotoquímicas, pero en general, cuando se mide UV-Vis solamente se usa la absorción que se produzca [55].

3.5.2. Espectroscopía UV-Vis por reflectancia

Las medidas por reflectancia R se vuelven más complejas pues en todas las muestras que presenten algo de rugosidad las reflexiones consisten de dos componentes: reflexión especular y reflexión difusa.

La reflexión especular es la producida por superficies lisas donde al incidir un rayo de luz sobre esta, cada rayo incidente se refleja con el mismo ángulo de incidencia. La reflexión difusa ocurre cuando la superficie de incidencia refleja la luz en muchas direcciones diferentes dando a la superficie una apariencia opaca. Distinguir superficies entre una y otra forma de reflectancia es un caso particular, en general casi todas las muestras reflejan la luz de ambas formas a la vez por lo que la reflectancia total de una superficie la podemos expresar como una suma de ambas reflexiones.

$$R_{Total} = R_{especular} + R_{difusa} \quad (3.6)$$

Una esquema de esto lo podemos ver en la Figura 3.6.

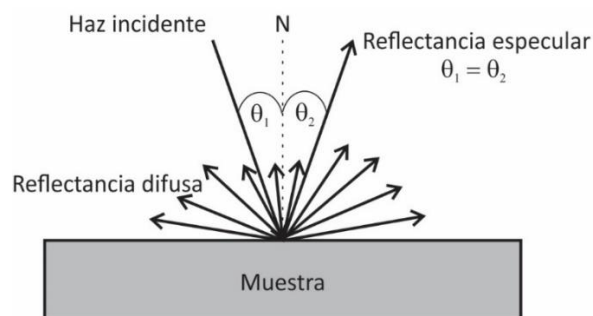


Figura 3.6. Las dos componentes de la reflectancia: especular y difusa. N representa normal a la superficie.

Aunque el concepto físico de reflectancia difusa no presenta gran dificultad, el medir la reflectancia difusa (en todas direcciones) en la práctica no es nada trivial.

Los espectrofotómetros modernos cuentan con la opción de utilizar un accesorio llamado esfera integradora para poder medir la componente difusa de la reflectancia.

La esfera integradora es una superficie rugosa recubierta de un material blanco de gran pureza (PTFE o Ba_2SO_4) que refleja y esparce la luz de la fuente muy eficientemente, en el caso de la esfera integradora utilizada en este trabajo el material blanco es de PTFE (Politetrafluoroetileno). Cada vez que la luz llega a un punto de la esfera integradora, ésta es esparcida en todas direcciones.

El papel de la esfera integradora en el espectrofotómetro es doble: por un lado permite iluminar la superficie de la muestra de manera difusa y por otro sirve como una especie de normalización al coleccionar toda la luz emitida por la fuente y obligarla a que finalmente penetre en la muestra (al menos en el caso ideal)

Para realizar la medida de la reflectancia en primer lugar, se registra una reflectancia de referencia con un disco PTFE (del mismo material que la esfera) que cubre el puerto de reflectancia. La muestra se monta entonces sobre el orificio y la reflexión de la superficie de la muestra se recoge mediante la esfera. Por lo tanto, la reflectancia se mide con respecto al disco de PTFE. Este es el método de "sustitución".

Capítulo 4

Desarrollo experimental

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de CdTe por medio de ablación láser y se dan las condiciones óptimas para dicha síntesis. Se propone un novedoso método para realizar la microestructuración de la película delgada de CdTe a partir de la microestructuración del sustrato donde se deposita la película delgada.

Se menciona como fueron realizadas las mediciones para la identificación de corrimientos Raman característicos del CdTe y su caracterización óptica.

4.1. Preparación de sustratos

Para el depósito de películas delgadas de CdTe se utilizaron dos tipos de sustrato de silicio. El primero fue un sustrato plano de 1 cm x 1cm de superficie obtenida de una oblea de

silicio comercial. El segundo, con las mismas dimensiones, fue previamente microestructurado por ablación láser.

Un esquema del dispositivo utilizado en este trabajo, para la microestructuración de sustratos se muestra en la Figura 4.1. Este sistema fue montado con los aparatos y elementos ópticos disponibles en el laboratorio. No obstante, es posible sustituir estos elementos por otros con las mismas funciones, pero distintas características si fuera requerido. De esta forma se puede asegurar la reproducibilidad del experimento.

Los principales elementos del dispositivo son los siguientes:

1. Láser pulsado con longitud de onda de 1064 nm y pulsos de 5 ns de duración.
2. Arreglos de microlentes para concentrar la radiación del pulso láser en varios puntos ordenados del sustrato.
3. Medidor de energía o de potencia para llevar un control de la energía proporcionada por el láser.
4. Dos mesas trasladadoras, electrónicas o manuales para tener un fino control de posicionar la muestra en el foco de las lentes y para poder realizar patrones ordenados y en una superficie mayor a la cubierta por el área del láser.
5. En todo momento deben ser usados lentes que protejan de la radiación electromagnética al usuario.

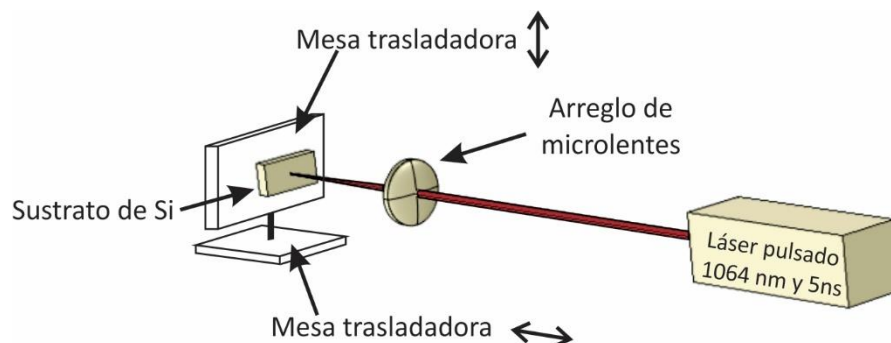


Figura 4.1. Dispositivo experimental utilizado para la microestructuración de sustratos.

La microestructura fue hecha incidiendo un láser pulsado (Nd-YAG 1064 nm, 200 mJ, 10Hz, 5 ns) en un arreglo de microlentes (10 x 10 microlentes, distancia focal de 12 cm) y enfocando en el sustrato (Figura 2) con la finalidad de formar un patrón regular de hoyos en el silicio, el número de pulsos se fijó a 2000. La microestructuración se realizó a temperatura ambiente. Es importante mencionar que también se hicieron pruebas variando el número de pulsos y con un arreglo distinto de microlentes (70 x 70, distancia focal de 3.5 cm), se tomaron las condiciones mencionadas por ser con las que el sustrato mostró mayor absorción óptica. Éstas pruebas preliminares se realizaron haciendo incidir luz proveniente de una lámpara de Deuterio-Halógeno (Ocean optics DH-200) con longitudes de onda que van de los 200 a los 1000 nm, variando el ángulo de incidencia de 0 a 5 ° y midiendo la intensidad de la luz reflejada con un espectrómetro (Ocean optics USB4000-XR1-ES).

A continuación, se da información detallada de cada uno de los componentes.

4.1.1. El láser pulsado

Se utilizó un láser pulsado Nd: YAG¹ (Continuum, modelo Surelite III). Este se operó en su longitud de onda fundamental de 1064 nm, aunque tiene la posibilidad de funcionar en los armónicos de 532, 355 y 266 nm.

La energía del láser se fijó a 200 mJ por pulso, con duración de 5 ns, aunque se hicieron pruebas con energías que van de 50 a 400 mJ. La distribución del haz, denominado perfil del haz, tiene una forma gaussiana. Para la longitud de onda de 1064 nm la energía máxima que puede suministrar este láser es de 1 J.

¹ Acrónimo del dopaje con Neodimio de una variedad de Garante compuesto por óxidos de Itrio y Aluminio

La frecuencia del pulso puede ser variada entre 1 y 10 Hz. Para la microestructuración de los sustratos en este trabajo se usó una frecuencia de 10 Hz.

El láser consta de una fuente de potencia y de una cabeza óptica. El haz sale de ésta última con un ancho 9.5 mm y tiene una divergencia de 0.5 mrad. La cabeza tiene un resonador de tipo Gaussiano y es bombeada por una lámpara de descarga de gas Xenón con una presión interna entre 1 y 3 atm. El sistema de descarga de la lámpara tiene una duración de 1ms.

Para producir pulsos cortos se utiliza el método de Q-Switch o conmutación de la ganancia, el cual opera por medio de interacciones con la luz dentro de la cavidad del láser. Este sistema permite la acumulación de estados excitados en la cavidad resonante antes de disparar, permitiendo obtener potencias de salida mayores en pulsos muy cortos. Este switch o interruptor puede ser un elemento opto-electrónico llamado celda de Pockels, el cual es un obturador de alta velocidad. Éste permanece cerrado mientras la lámpara excita el medio activo, y cuando se alcanza la mayor inversión de población, se abre, entregando un pulso de nanosegundos de duración y muy alta potencia.

4.1.2. El arreglo de microlentes

Las microlentes utilizadas es un arreglo cuadrado de pequeñas lentes plano-convexas (marca Edmund Optics) como se muestra en la Figura 4.2.

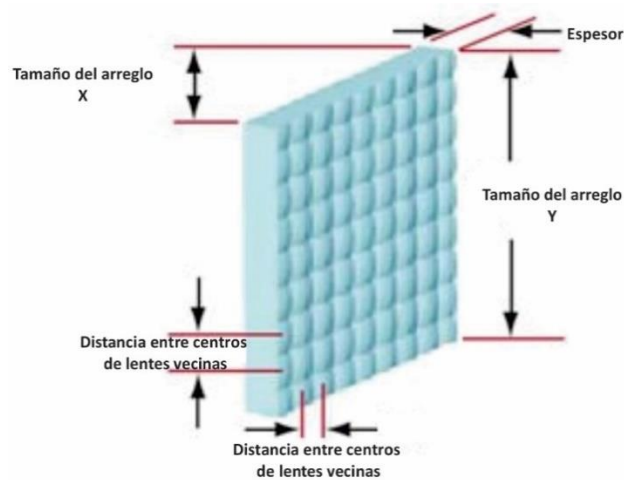


Figura 4.2. Arreglo cuadrado de microlentes.

El tamaño del arreglo X, Y es de 10 x 10 mm, espesor de 1.2 mm y pueden ser utilizadas en un rango de longitudes de onda de 200 a 2200 nm, siendo éstas características iguales para los dos tipos utilizados. Se utilizaron microlentes de distancia focal de 32.8 mm y de 120 mm.

El arreglo de microlentes de distancia focal de 32.8 mm tiene una distancia entre centros de lentes vecinas de $300 \mu\text{m}$ por lo que el arreglo consiste de 33 x 33 microlentes. Para la de distancia focal de 120 mm la distancia entre centros de lentes vecinas es de $1015 \mu\text{m}$ por lo que el arreglo consiste de 10 x 10 microlentes.

4.1.3. Mesas trasladadoras

Las mesas trasladadoras manejadas mediante controladores de movimiento (ThorLabs, T-Cube USB Controller) permiten la movilidad horizontal y vertical de la muestra con una precisión de 100 nm.

Pueden ser controladas de modo manual o mediante una computadora. Esta movilidad facilita el enfoque del haz en la superficie de la muestra. También es importante para

trasladarnos de forma controlada a otra sección del sustrato y poder obtener una mayor área microestructurada sin perder el arreglo periódico.

4.2. Síntesis de películas delgadas de CdTe.

Se depositaron películas delgadas de telurio de cadmio (CdTe) mediante la técnica de depósito por láser pulsado (un esquema del diagrama experimental se muestra en la Figura 4.3). Se ablacionó un blanco de CdTe (Kurt J. Lesker 99.99% de pureza) con un láser pulsado Nd-YAG (1064 nm, 50mJ, 10Hz, 5 ns) dentro de una cámara de vacío a una presión de $\sim 10^{-5}$ Torr. El haz del láser se enfocó en la superficie del blanco de CdTe en un ángulo de incidencia de 45° con una fluencia de 8 J/cm^2 . El blanco se mantuvo en constante movimiento, rotando a 10 rpm durante todo el proceso, esto con la finalidad de conseguir una distribución homogénea de las partículas depositadas en el sustrato. El tiempo de ablación fue de 30 min, el sustrato se mantuvo a 200°C durante todo el proceso a 10 cm del blanco.

Para fijar éstas condiciones se realizaron experimentos previos variando la energía del láser, temperatura del sustrato, tiempo de ablación y distancia del sustrato al blanco. La fluencia se obtuvo midiendo el área del cráter formado en el blanco a nivel superficial, medido con un perfilómetro (Sloan / Veeco, Dektak IIA).

A continuación, se describe detalladamente el sistema de ablación láser.

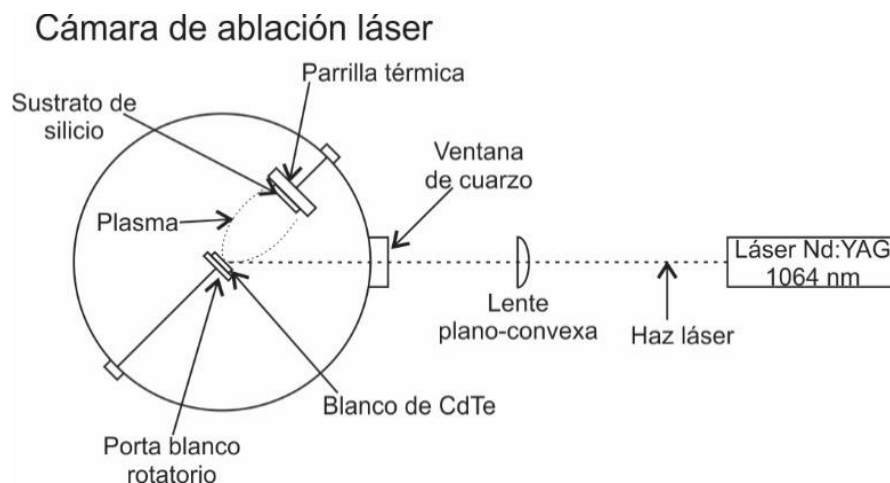


Figura 4.3. Diagrama de arreglo experimental para la ablación láser.

4.2.1. Sistema de ablación láser

El arreglo experimental para el depósito de películas delgadas por ablación láser es relativamente sencillo. Costa de tres partes esenciales, una cámara de ablación (donde se colocará el blanco y el sustrato) un sistema de vacío y un láser pulsado.

El láser pulsado utilizado fue un láser pulsado Nd: YAG (Continuum, modelo Surelite III), el mismo descrito en la sección anterior, sólo que para la ablación del material se utilizó una energía de 50 mJ (correspondientes a 8 J/cm^2 de fluencia) durante un periodo de 30 min lo que corresponde a 18,000 pulsos.

La cámara de ablación láser es de diseño propio, está hecha de acero inoxidable pues un alto vacío es requerido para hacer el depósito; cuenta con 8 salidas alrededor que pueden ser utilizadas para colocar ventanas de cuarzo, atravesadores eléctricos, mecánicos o de gases o simplemente tapas ciegas.

La ventana por donde incide el láser es de cuarzo para permitir la entrada del láser de alta potencia que irradiará el blanco.

El porta-sustrato fue elaborado para este trabajo y está construido a partir de una caja de acero de aproximadamente 10 x 10 x 4 cm. En su interior tiene un alambre enroscado de Níquel-Cromo de aproximadamente 3 metros de largo, éste está conectado a un atravesador eléctrico de potencia (Kurt J. Lesker Company), los 8 pines del atravesador eléctrico son de cobre y pueden soportar un voltaje de 5000 V y una corriente de 150 A. La parrilla se conecta a través del atravesador eléctrico a un Variac (fuera de la cámara de ablación). En superficie de la parrilla se encuentra de forma fina un termopar sobre un sustrato de silicio para poder medir la temperatura que éste alcanza, también conectado al atravesador eléctrico. Se han medido temperaturas de hasta 450° C con este sistema. El sustrato se encuentra fijo a 10 cm del blanco, sin embargo, este se puede mover fácilmente.

El porta-blancos está conectado a un motor especial para vacío (Rotary Motion 115 AC, MDC Vacuum Products, LLC) con el fin de rotar la muestra para irradiar una superficie mayor y evitar el deterioro de la misma. Este motor gira a de forma constante a 10 rpm.

4.2.2. El sistema de vacío

El sistema de vacío consta de una bomba mecánica con la cual en una primera etapa se extraen la mayor cantidad de partículas dentro de la cámara de ablación, con ésta se puede ir desde presión atmosférica hasta 1×10^{-3} Torr aproximadamente. Para llegar a un vacío más alto también se conecta una bomba turbomolecular al sistema con la que se puede llegar a presiones de 1×10^{-6} Torr en nuestro sistema, en la Figura 4.4 podemos ver el esquema experimental de nuestro sistema de vacío.

La bomba mecánica de vacío se trata de un motor eléctrico que remueve el gas aspirándolo y eyectándolo hacia el exterior, siempre debe estar lubricada con aceite por lo que se debe tener cuidado de ventear la salida entre la bomba mecánica y la cámara de vacío para no provocar un derrame de este aceite.

La bomba turbomolecular funciona en base al principio que es posible transferirle momento a las moléculas de gas en una dirección determinada mediante choques sucesivos contra una superficie móvil sólida. En una bomba turbomolecular, un rotor de turbina que gira a gran velocidad 'golpea' moléculas de gas y las impulsa desde la entrada de la bomba hacia su descarga de manera de crear o mantener condiciones de vacío.

Dentro de la cámara de ablación se encuentran dos tipos de medidores para medir la presión en distintos rangos, uno tipo Pirani y otro cátodo frío.

El medidor de Pirani, nos da una medida de la presión a través de la variación de la conductividad térmica del gas. Este dispositivo consta de un filamento metálico suspendido en un tubo en el sistema de vacío y conectado a una fuente de voltaje o corriente constante. El alambre puede ser de tungsteno u otro material cuya resistencia varíe mucho con la temperatura. Al aumentar el vacío, se reduce la pérdida de calor por conducción a través del gas y aumenta la temperatura y la resistencia del conductor, este cambio de resistencia eléctrica puede ser medido traducido a cambio de presión. Este tipo de detectores son útiles para presiones en el rango de 1×10^{-3} hasta 1000 Torr.

En el medidor de cátodo frío se aplica un voltaje en el cátodo que genera una descarga (con presión en la cámara $< 7.5 \times 10^{-3}$ Torr), los electrones producidos se dirigen al ánodo siguiendo trayectorias curvas, debido al campo electromagnético aplicado paralelo al ánodo. Los electrones ionizan moléculas de gas en su trayectoria, manteniéndose la descarga hasta presiones muy bajas (7.5×10^{-10} Torr); la medida de la señal de los iones producidos se traduce a la presión en la cámara. Este tipo de detectores son útiles para presiones en el rango de 7.5×10^{-3} a 7.5×10^{-10} Torr.

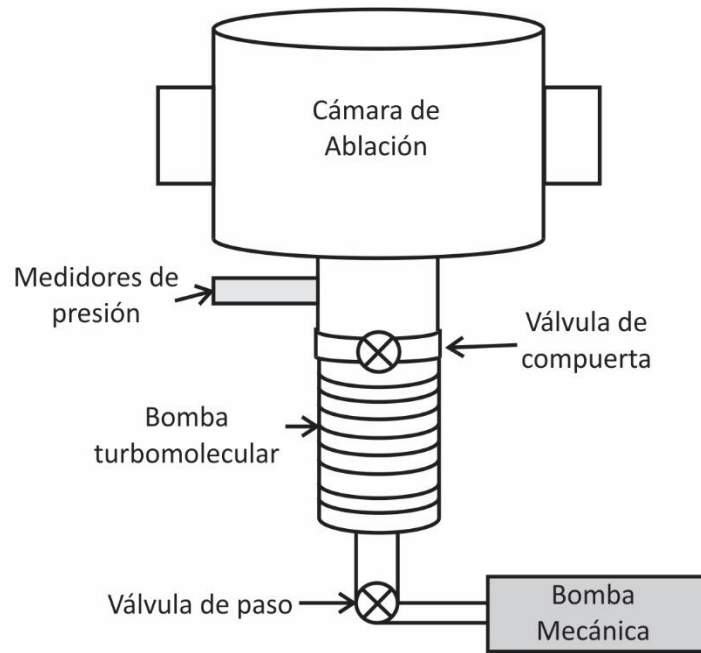


Figura 4.4. Esquema experimental de sistema de vacío.

4.3. Caracterización de las películas delgadas de CdTe

En ésta sección se mencionan los instrumentos utilizados para la caracterización estructural y óptica de las películas delgadas, así como los parámetros utilizados y forma de implementación.

4.3.1. Obtención de dimensiones de las películas delgadas.

Las películas obtenidas fueron medidas con un perfilómetro (Sloan / Veeco, Dektak IIA) y observadas por microscopia óptica. Para realizar la medida del espesor en la síntesis de las películas se dejó una parte del sustrato cubierta a manera de formar un escalón con la película sintetizada y ahí poder realizar la medida.

Este procedimiento se realizó para ambos casos de sustrato, plano y microestructurado. Los diámetros resultantes de la microestructuración fueron medidos con un microscopio óptico.

4.3.2. Medidas de difracción de rayos X

Se determinó la composición del material y su estructura cristalina mediante la difracción de rayos X, para ello se empleó un difractómetro Rigaku Ultima-IV con geometría Bragg-Brentano. Se utilizó Cu K α ¹ como radiación de excitación cuya longitud de onda asociada es de $\lambda=1.54 \text{ \AA}$.

El difractograma fue colectado en modo de operación 2θ con θ fijo. Donde se mantiene el tubo de rayos-X fijo en un ángulo θ y el brazo del detector se mueve un ángulo 2θ . Esta

¹ Cu K α es una energía de rayos X frecuentemente utilizada en los instrumentos de difracción de rayos X. La energía es de 8.04 keV que corresponde a una longitud de onda de 1.5406 \AA .

es la condición de la óptica Bragg-Brentano cuando se realiza haz rasante. En nuestro caso se mantuvo $\theta = 1.5^\circ$ variando 2θ de 20 a 70° recorriendo $1^\circ/\text{min}$. Las dimensiones de las muestras fueron de $1 \times 1 \text{ cm}$.

4.3.3. Medidas de espectroscopia Raman

Se hizo un estudio de espectroscopia micro-Raman (ThermoScientific DXR2 Raman Microscope, $3 \mu\text{m}$ de resolución espacial) para verificar la presencia de picos característicos de CdTe en la película depositada sobre los dos tipos de sustratos.

Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente enfocando en distintas zonas de las películas. Se utilizaron longitudes de onda de excitación de 532 y 780 nm . Los resultados experimentales fueron ajustados a una función Lorentziana de la cual se obtuvo las posiciones de las bandas.

En el caso de las películas ablacionadas sobre los sustratos microestructurados se obtuvo señal Raman de la superficie del sustrato y del fondo de los hoyos formados en este para verificar la presencia de CdTe en toda el área del sustrato.

A continuación, se dan detalles de instrumento utilizado.

El microscopio confocal micro-Raman utilizado cuenta con 3 distintos láseres como fuente de excitación, con longitudes de onda de 532 , 633 y 780 nm .

El centro del microscopio Raman DXR es un espectrógrafo de triplete con un diseño inmóvil que permite obtener espectros de alta resolución en un rango de 3500 a 50 cm^{-1} , independientemente del láser utilizado.

4.3.4. Medidas de Reflectancia

Las propiedades ópticas de las películas de CdTe fueron analizadas por medidas de reflectancia especular y difusa obtenidas con un espectrofotómetro (Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrophotometer) a través de una esfera integradora (Diffuse Reflectance Accessory, Varian Cary 5000) en el rango de 400 a 800 nm de longitud de onda con un ángulo de incidencia de $3^{\circ} 20 \text{ min}$.

Se tuvo que hacer en modo de reflectancia pues los sustratos donde se depositaron las películas son de silicio y son opacos, por lo que una medición en modo de transmitancia no es posible.

Se calcularon los coeficientes de absorción óptico utilizando las ecuaciones de Fresnel y las brechas de energía mediante el método de Tauc. Se hizo una comparación entre las propiedades de las películas sintetizadas en sustratos planos y microestructurados.

El espectrofotómetro Cary 5000 tiene un rango de detección de 175 a 2800 nm (al incorporar esfera integradora), con lo cual se cubre todo el espectro visible y parte del infrarrojo cercano.

Como se mencionó anteriormente para poder realizar la medida de reflectancia total es necesario el accesorio de la esfera integradora. Con la esfera integradora (Diffuse Reflectance Accessory, Varian Cary 5000) fue posible llevar a cabo esta medición por el método de sustitución.

En la Figura 4.5 se muestra el diseño óptico de la esfera integradora utilizada, a continuación, se enumeran las distintas etapas por las que pasa el haz.

1. El haz de la muestra incide en el espejo M1 y después es reflejado al espejo M2.
2. El haz viaja a través de las lentes y es enfocado dentro del puerto de transmisión y sobre el puerto de reflectancia.
3. El haz reflejado se difunde por toda la esfera antes de ser medido por el detector.
4. El haz de referencia entra en la esfera directamente a través del puerto de referencia y se dispersa.
5. La tapa desmontable tiene dos posiciones, D y S que sirven para medir sólo la parte difusa o la difusa y especular.

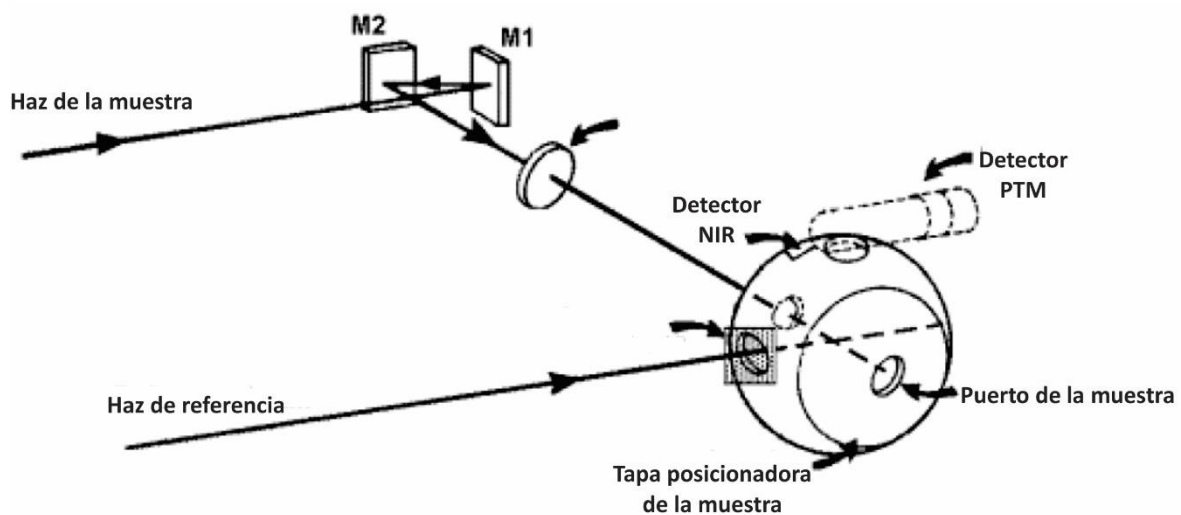


Figura 4.5. Diseño óptico de la esfera integradora Cary 5000.

Se puede medir la reflectancia total (difusa y especular) o sólo difusa mediante el montaje de la muestra en dos configuraciones diferentes determinadas por una tapa desmontable como se muestra en la Figura 4.6. El componente especular puede calcularse a partir de la diferencia de estos dos.

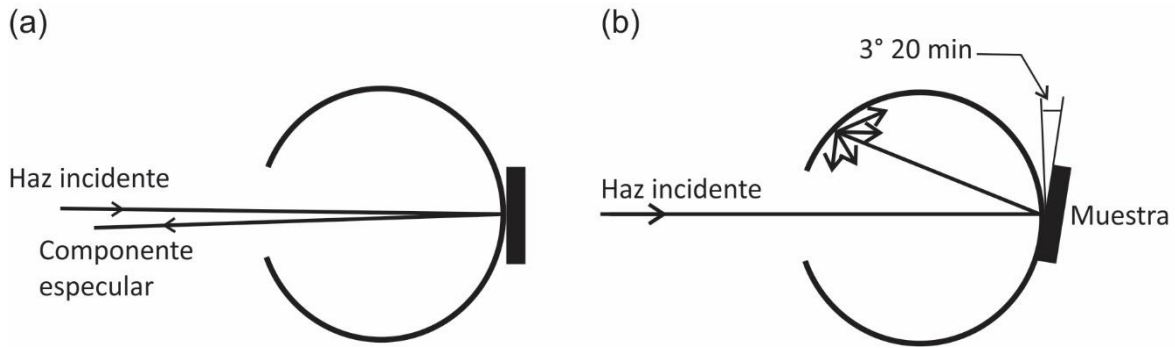


Figura 4.6. (a) Posición "D" sólo se mide la reflectancia difusa. (b) Posición "S" se mide la reflectancia total, incluyendo la componente difusa y especular.

En la posición "D", el ángulo del haz de la normal al plano de la muestra es de aproximadamente 0 grados. Cualquier componente especular de la reflexión se refleja de nuevo a través del orificio de transmisión y es desviado por una lente, evitando la reentrada en la esfera.

Con la tapa en la posición "S", el ángulo de incidencia es de $3^{\circ} 20 \text{ min}$. La componente especular de la reflexión golpeará la pared de la esfera y se difundirá dentro ella. Entonces se medirá la reflectancia total.

Las mediciones realizadas de reflectancia total para nuestras películas delgadas fueron hechas en la posición "S".

Capítulo 5

Resultados y análisis

En este capítulo se presentan las propiedades estructurales y ópticas las películas obtenidas de CdTe. Un análisis de los difractogramas de rayos X y espectros Raman nos permitió corroborar la presencia de CdTe, así como su estructura cristalina. A partir de las medidas de reflectancia se calculó la transmitancia del material utilizando el índice de refracción complejo para el CdTe y el Si que se encuentra en la literatura y se pudo calcular la absorción óptica de las películas depositadas mediante un análisis de rayos. También calculamos las brechas de energía prohibida de cada película delgada. Y se demuestra el incremento de la absorción óptica de películas delgadas de CdTe microestructurado en comparación con películas delgadas de CdTe planas.

5.1. Microscopia óptica

El proceso de microestructuración en los sustratos de silicio resultó en arreglos de hoyos en una red cuadrada con las siguientes medidas promedio: un diámetro de $185 \pm 23 \mu\text{m}^1$, distancias entre hoyos primeros vecinos de $583 \pm 3 \mu\text{m}$ y profundidad de $40 \pm 5.7 \mu\text{m}$ (Figura 5.1 y Figura 5.2).

Se midió el espesor de las películas de CdTe depositadas en los distintos sustratos. En todos los casos, se obtuvieron espesores alrededor de $245 \pm 6 \text{ nm}$ para los depósitos realizados sobre silicio en ambas geometrías.

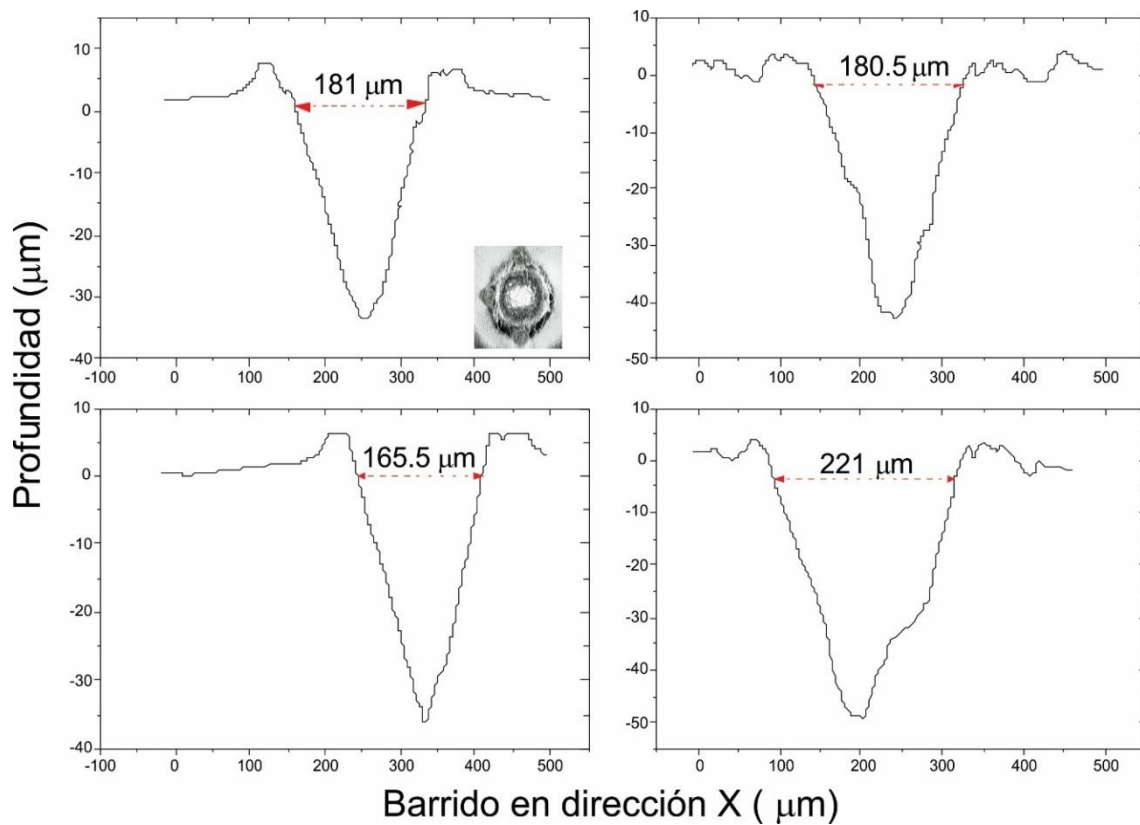


Figura 5.1. Perfilometría de sustrato microestructurado, se muestran algunos de los hoyos indicando un diámetro promedio de $185 \mu\text{m}$ y una profundidad de $40 \mu\text{m}$.

¹ Las desviaciones estándar fueron calculadas como $\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$

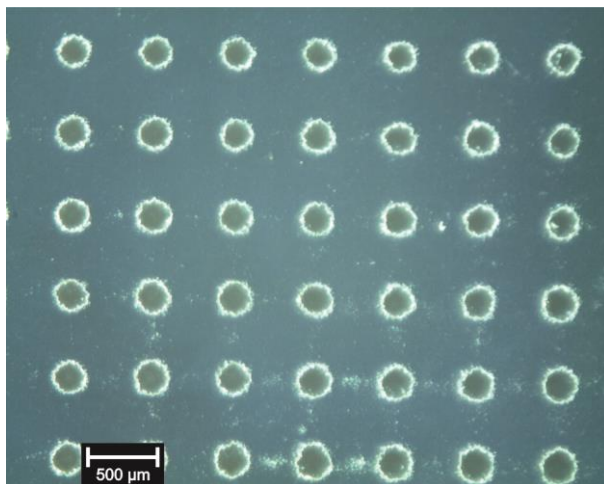


Figura 5.2. Microscopia óptica de sustratos microestructurados con microlente de distancia focal de 120 mm.

5.2 Difracción de rayos X

Se realizó difracción de rayos X para las películas depositadas sobre el sustrato de silicio (plano y microestructurado, ver Figura 5.3). Para ambos casos se mantuvo $\theta = 1.5^\circ$ variando 2θ de 20 a 70° recorriendo $1^\circ/\text{min}$. Los difractogramas registrados indicaron que las películas (depositadas sobre silicio plano y microestructurado) presentaron dos fases cúbicas, con parámetros de red a de 6.48 y 6.28 \AA (de la base de datos ICDD-PDF 03-065-0890 y 03-065-1046) en ambos casos siendo la primera la que muestra mayor intensidad y consistente con los valores reportados [56].

La segunda fase que difiere en tan solo 0.20 \AA respecto a la principal puede ser debida al proceso de síntesis de las películas. Esto debido a que en la ablación por láser el perfil de energía de dicho láser es Gaussiano, por lo que las partículas ablacionadas poseen distinta energía cinética afectando el proceso de recristalización durante el depósito.

La distancia interplanar d_{hkl} fue calculada a partir de la posición de los picos y de la ley de Bragg (Ec. 3.1). Conocemos que los sistemas cúbicos siguen la relación:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \quad (5.1)$$

de donde se pudieron obtener los índices de Miller (hkl) de los planos de la red cristalina.

Para la fase 1 ($a=6.48 \text{ \AA}$) se obtuvieron los planos (111), (220), (311) y (331) y para la fase 2 ($a=6.28 \text{ \AA}$) los planos (111), (220) y (400).

De las reglas de selección de difracción para sistemas cúbicos, siendo $h+k$, $h+l$ y $k+l$ un número par, podemos deducir que el tipo de estructura de las películas para ambas fases es zinc blenda.

En la estructura de Zinc blenda los dos tipos de átomos (en nuestro caso Cd y Te) forman dos redes cúbicas centradas en la cara que se penetran mutuamente (Figura 5.3c). La estructura de zinc blenda tiene una coordinación tetraédrica, esto significa que los vecinos más próximos de cada átomo consisten en cuatro átomos del tipo opuesto, situados como los cuatro vértices de un tetraedro regular. En conjunto, la disposición de los átomos en la estructura del zinc blenda es la misma que la estructura cúbica del diamante, pero con tipos alternos de átomos en los diferentes sitios de la red.

Es importante destacar que no se encontraron picos para otros compuestos metálicos como Cd, Te o sus óxidos.

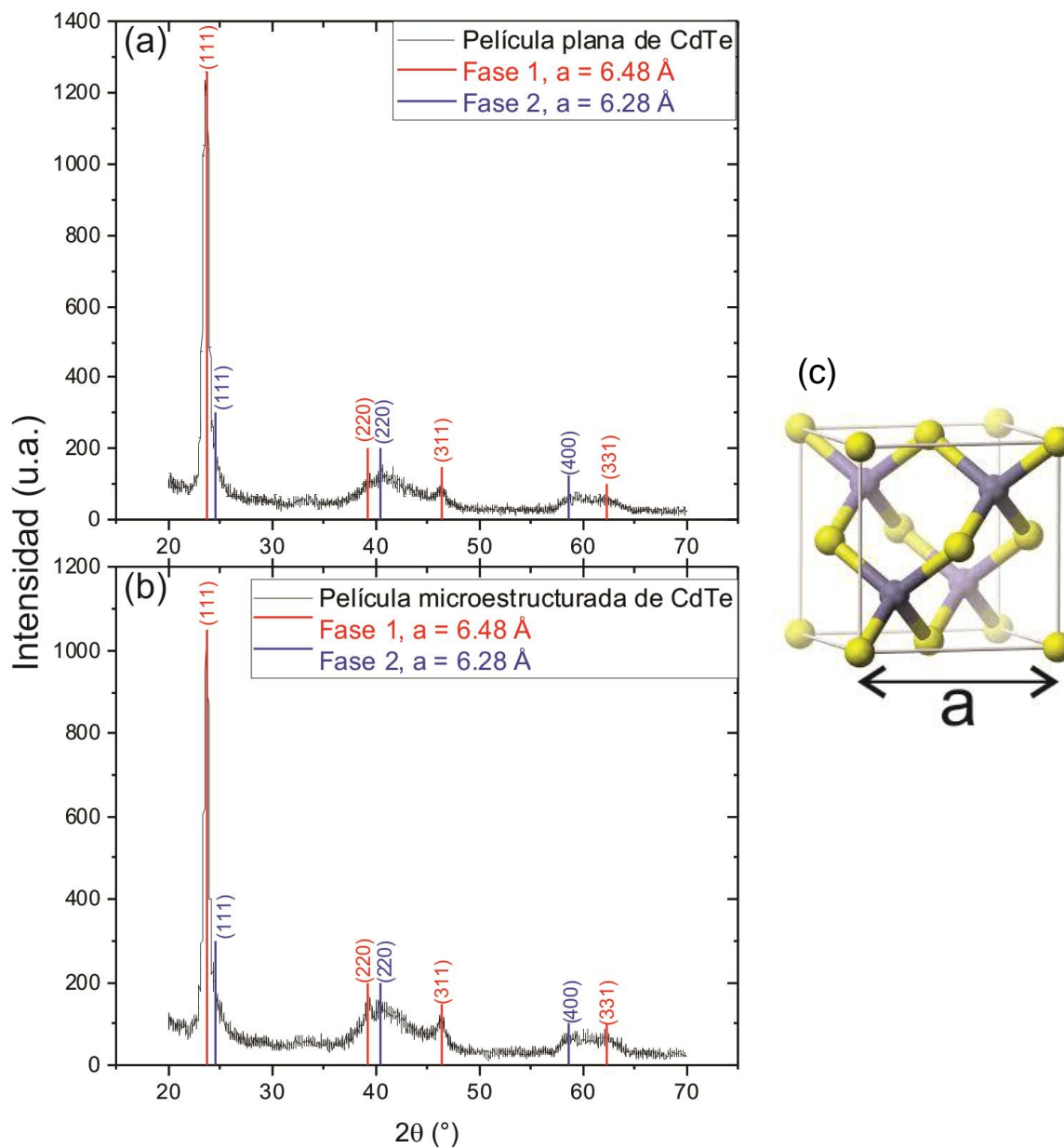


Figura 5.3. Difracción de rayos X para película plana (a) y microestructurada (b) de CdTe. (c) Estructura zinc blenda, donde en nuestro caso las distintas especies atómicas son Cd y Te sin importar el orden, se indica el parámetro de red a .

El tamaño del cristalito (D) fue calculado a partir de la ecuación de Scherrer

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.2)$$

Donde β es el ancho a la mitad de la altura del pico más intenso (FWHM por sus siglas en inglés). Los tamaños de cristalito calculadas fueron 11.4 ± 4 nm, para ambos tipos de películas, indicando así su naturaleza nanocrystalina. Así mismo, las películas depositadas de CdTe son de tipo policristalino debido a la presencia de múltiples picos en cada fase, con una estructura zinc blenda y una orientación preferencial en el plano (111).

5.3 Espectroscopia Raman

Registramos espectros micro-Raman para los dos tipos de películas (plana y microestructuradas) a temperatura ambiente. Los picos Raman fueron obtenidos ajustando una curva Lorentziana a los datos experimentales, dándonos información sobre la calidad de las películas de CdTe sintetizadas por comparación de sus posiciones y las registrados en la literatura.

Para las películas planas de CdTe el espectro Raman fue obtenido con una longitud de onda de excitación de 532 nm, en el rango de frecuencias de 100 a 200 cm^{-1} . El espectro Raman (Figura 5.4) muestra tres señales, la primera a 121 cm^{-1} correspondiente a un modo A1 del pico activo del telurio [57].

El segundo pico a 140 cm^{-1} puede ser asignado a una combinación del modo E del telurio y el modo del fonón óptico transversal (TO phonon) del CdTe localizados a 139 y 141 cm^{-1} respectivamente [58]. El tercero en 167 cm^{-1} es asociado al fonón óptico longitudinal (LO phonon) del CdTe [59].

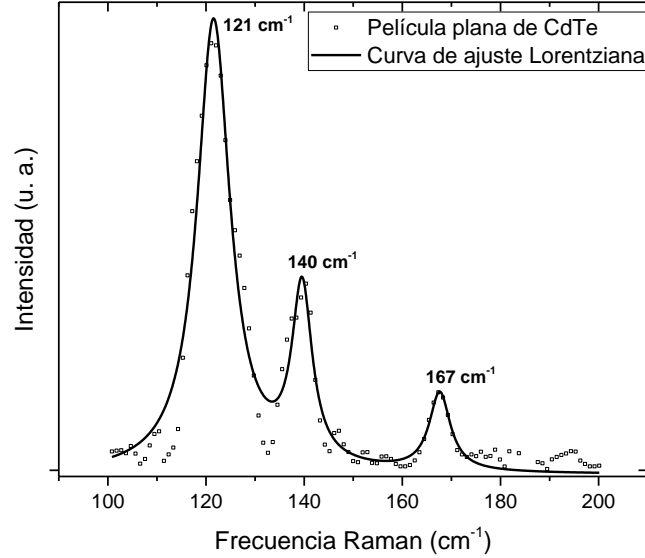


Figura 5.4. Espectro Raman para película plana de CdTe

Para el caso de películas microestructuradas se utilizó una longitud de onda de excitación de 780 nm. El espectro Raman se obtuvo en un rango de 100 a 1000 cm^{-1} (Figura 5.5). La radiación de excitación fue enfocada en dos distintas zonas, en la superficie de la película y dentro de los hoyos para corroborar que ésta fue depositada dentro y fuera del sustrato de silicio microestructurado. Es posible enfocar en los hoyos sin tocar la superficie debido a que el microscopio confocal micro-Raman empleado tiene una resolución espacial de 3 μm , siendo esto mucho más pequeño en comparación con los diámetros de los huecos hechos. De esta forma, resulta fácil apuntar la radiación de excitación en los centros de estos y asegurarnos que no se está tomando parte de la superficie.

El espectro Raman para la superficie de la película microestructurada muestran el modo del fonón LO correspondiente al CdTe en la frecuencia 167 cm^{-1} [59] y su primer armónico en 335 cm^{-1} , seguidos por el segundo, tercero y cuarto armónico en 501, 667 y 834 cm^{-1} respectivamente. Los resultados son consistentes con las referencias [60,61] y con la energía esperada siendo el primer armónico dos veces más energético que el estado

fundamental [62], el segundo tres veces más energético que el estado fundamental y así sucesivamente.

También podemos encontrar el pico característico del silicio procedente del sustrato alrededor de 520 cm^{-1} que también ajusta con lo que se menciona en la literatura [63] para el silicio cristalino.

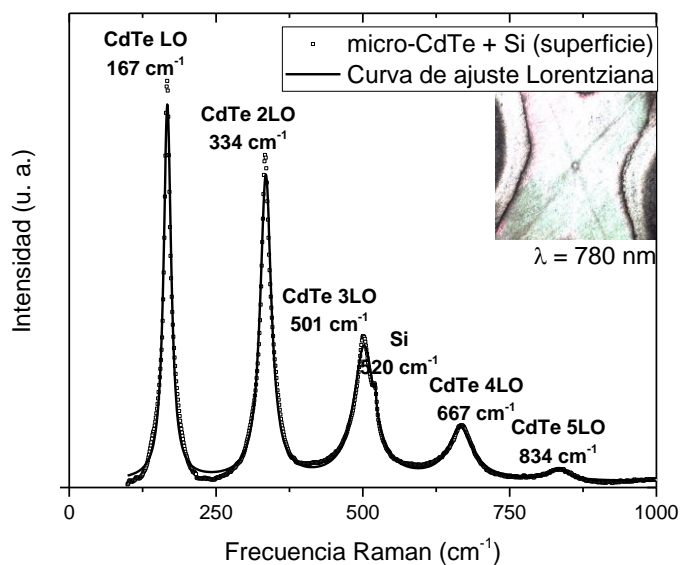


Figura 5.5. Espectro Raman para la superficie de una película microestructurada de CdTe sobre silicio, en la imagen insertada podemos observar la zona donde fue excitada la muestra.

Para en análisis en los hoyos de la película microestructurada el espectro resultó mostrar los mismos corrimientos Raman (Figura 5.6), sólo notamos que la intensidad del pico debido al silicio es más fuerte para éste caso que en la superficie, lo que podría indicar que, aunque si se logra llenar la microestructura, en los hoyos la película de CdTe es más delgada.

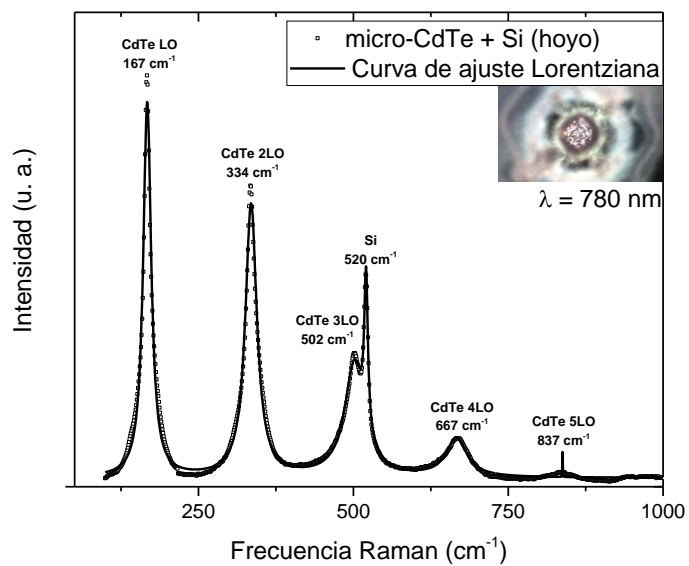


Figura 5.6. Espectro Raman para los hoyos de una película microestructurada de CdTe sobre silicio, en la imagen insertada podemos observar la zona donde fue excitada la muestra, en el centro del hoyo.

5.4. Propiedades ópticas

Se midió la reflectancia especular y difusa $R(\lambda)$, de las muestras en el rango visible del espectro electromagnético (Figura 5.7a). Como se esperaba, la reflectancia muestra una serie de valores máximos y mínimos debidos a la interferencia de los rayos de la reflexión en las dos interfaces de las películas delgadas. Para la película plana se observó un mínimo alrededor de 585 nm de longitud de onda. Éste es un valor teórico esperado al resolver las ecuaciones de Fresnel para un sistema que conste de una película delgada de CdTe de 250 nm de espesor sobre un sustrato de silicio [64], con los índices de refracción reportados en la literatura para dichos materiales [33,65] (Figura 5.7b). Por otra parte, en este punto se espera un valor mínimo de 0.24 para la reflectancia que es un poco más alto que el medido. Esta pequeña variación con el valor predicho puede ser atribuida a la falta de homogeneidad de la película. Los resultados muestran que la reflectancia en las películas planas es 1.5 veces mayor que los valores obtenidos para las películas microestructuradas.

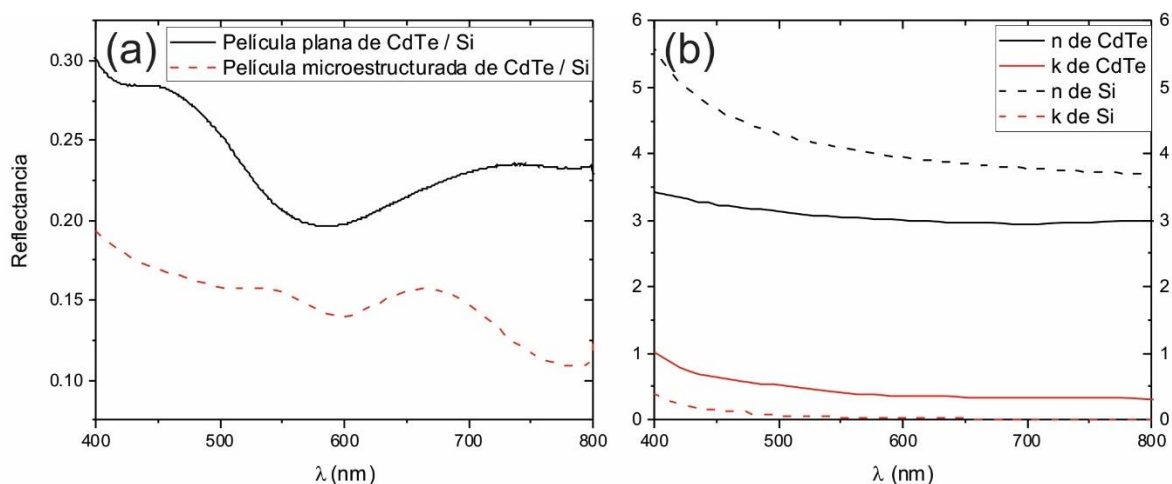


Figura 5.7. (a) Reflectancia medida del sistema película delgada de CdTe sobre Silicio para el caso plano y microestructurado. (b) Índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k) para el CdTe y el Si obtenidos de la literatura [33,65].

A partir de la ley de Beer $I = I_0 e^{-\alpha d}$ se puede obtener el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$:

$$\alpha(\lambda) = \frac{A(\lambda)}{d}, \quad (5.3)$$

donde d es el espesor de la película, $A(\lambda)$ la absorbancia óptica de la muestra, I_0 e I son las intensidades saliente y entrante respectivamente.

La absorbancia óptica puede ser escrita en términos de la reflectancia medida $R(\lambda)$ y la transmitancia $T(\lambda)$ a través de la muestra como:

$$A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda). \quad (5.4)$$

Sin embargo, no es tan fácil de calcular pues $T(\lambda)$ es la transmitancia a través de la película delgada de CdTe. Al ser nuestro sistema una película de CdTe sobre silicio la transmitancia $T(\lambda)$ no puede ser medida experimentalmente pues nuestro sustrato es opaco.

No obstante, la transmitancia puede ser calculada por diversos métodos dependiendo de las dimensiones de las películas involucradas y su absorción óptica.

Uno de los métodos más utilizados es el de aproximación de medio efectivo [66] (EMA por sus siglas en inglés), donde se busca encontrar un índice de refracción efectivo para describir un material con una geometría compleja como múltiples capas [67,68] o inclusiones de algún tipo (esféricas, elipsoides, cilíndricas) [66,69,70]. Sin embargo, para su buen funcionamiento, la geometría del sistema debe de ser del orden de la longitud de onda que interactúa con él, por lo que en nuestro caso no es adecuado.

En nuestro caso, al ser la geometría del sistema mucho mayor que la longitud de onda de interés se puede hacer un tratado de rayos para solucionar el problema, por lo que se decidió utilizar las ecuaciones de Fresnel para ello. A partir de las ecuaciones de Fresnel

para una película delgada sobre un sustrato [71]. En nuestro caso, la luz viaja desde el aire con un índice de refracción n_0 y a través de la película de CdTe con un espesor d y es transmitida al sustrato de silicio. La película y el sustrato tienen índices de refracción complejos que podemos denotar como $n_1 - i k_1$ y $n_2 - i k_2$ correspondientemente.

En la Figura 5.8 se muestra un diagrama del camino óptico que sigue la luz donde se asume un sustrato de espesor infinito; donde r_{jk} y t_{jk} son las amplitudes de los coeficientes de reflexión y transmisión respectivamente. De las ecuaciones de Fresnel para los campos transversales eléctrico (s) y paralelo (p) al plano de incidencia es posible obtener [71]

$$r_{jk,p} = \frac{(n_k - ik_k) \cos \theta_j - (n_j - ik_j) \cos \theta_k}{(n_k - ik_k) \cos \theta_j + (n_j - ik_j) \cos \theta_k}, \quad r_{jk,s} = \frac{(n_j - ik_j) \cos \theta_j - (n_k - ik_k) \cos \theta_k}{(n_j - ik_j) \cos \theta_j + (n_k - ik_k) \cos \theta_k}, \quad (5.5)$$

$$t_{jk,p} = \frac{2(n_j - ik_j) \cos \theta_j}{(n_k - ik_k) \cos \theta_j + (n_j - ik_j) \cos \theta_k}, \quad t_{jk,s} = \frac{2(n_j - ik_j) \cos \theta_j}{(n_j - ik_j) \cos \theta_j + (n_k - ik_k) \cos \theta_k}. \quad (5.6)$$

Los valores para el índice de refracción complejo n, k del sustrato y la película de CdTe fueron obtenidos de datos experimentales reportados en [33,65] y mostrados en la figura 5.7b.

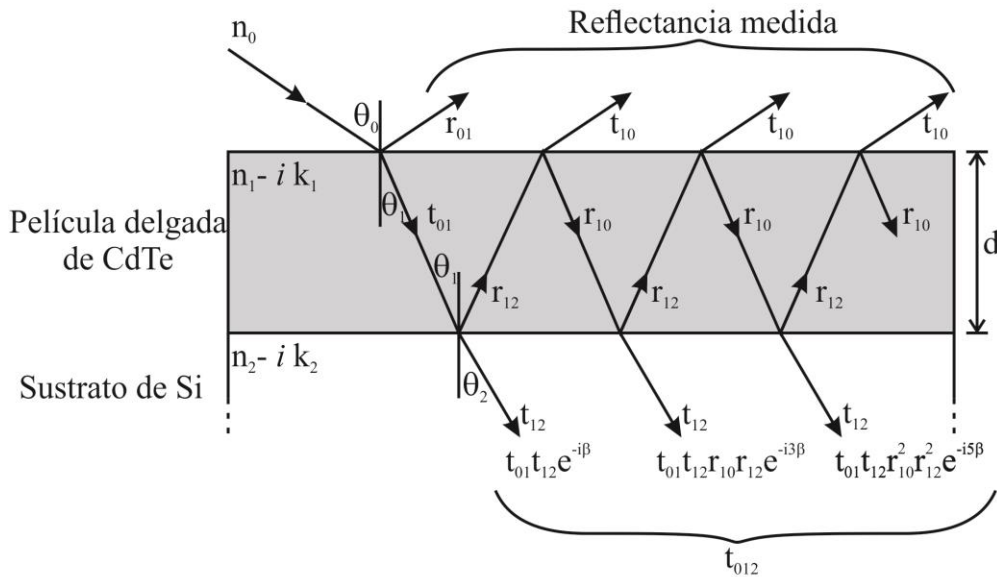


Figura 5.8. Interferencia óptica por una película delgada sobre un sustrato (ambiente/película delgada/ sustrato).

La amplitud del coeficiente de transmisión es obtenida de la suma de todas las ondas transmitidas como:

$$t_{012} = t_{01}t_{12}e^{-i\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}r_{12}e^{-i3\beta} + t_{01}t_{12}r_{10}^2r_{12}^2e^{-i5\beta} + \dots \quad (5.7)$$

La variación en la fase entre la superficie y la interface β puede ser escrita como:

$$\beta = \frac{2\pi d}{\lambda}(n_1 - ik_1)\cos\theta_1 = \frac{2\pi d}{\lambda}[(n_1 - ik_1)^2 - (n_0 - ik_0)^2 \sin^2\theta_0]^{1/2}. \quad (5.8)$$

Debido a que la serie infinita $y = a + ax + ax^2 + ax^3 + \dots$ converge en $y = a/(1-x)$ y de la Ec. (5.5), $r_{10} = -r_{01}$, es posible reescribir la Ec. (5.7) como:

$$t_{012} = \frac{t_{01}t_{12}e^{-i\beta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{-i2\beta}}. \quad (5.9)$$

Por lo que las amplitudes de los coeficientes de polarización para ondas p- y s-polarizadas pueden ser expresadas por:

$$t_{012,p} = \frac{t_{01,p}t_{12,p}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,p}r_{12,p}e^{-i2\beta}} \quad t_{012,s} = \frac{t_{01,s}t_{12,s}e^{-i\beta}}{1 + r_{01,s}r_{12,s}e^{-i2\beta}}; \quad (5.10)$$

Y la transmitancia para ondas p- y s-polarizadas está dada por:

$$T_p = \frac{n_2 \cos\theta_2}{n_0 \cos\theta_0} |t_{012,p}|^2 \quad T_s = \frac{n_2 \cos\theta_2}{n_0 \cos\theta_0} |t_{012,s}|^2. \quad (5.11)$$

Los ángulos de incidencia y transmisión en cada interface pueden ser calculados fácilmente mediante la ley de Snell, y la transmitancia total T resulta en

$$T = \frac{T_p + T_s}{2} \quad (5.12)$$

Para el caso microestructurado, todas las dimensiones involucradas son mucho más grandes que la longitud de onda incidente por lo que es posible utilizar el mismo análisis de rayos. Siendo la parte superior de la película microestructurada igual a la plana, T puede ser obtenida como lo mencionado anteriormente; la diferencia está en las zonas donde se produjeron los cráteres. Consideramos un incremento del área debida a los hoyos como $\frac{A_{cono}}{A_{plana} + A_{cono}}$. Por simplicidad, asumimos que el cráter tiene una forma de cono (fue verificada con las medidas de perfilometría, Figura 5.1) y representada en la Figura 5.9. Por lo tanto, el análisis presentado anteriormente puede ser utilizado agregando un término que tome en cuenta éstas nuevas áreas, considerando los cambios en los ángulos de incidencia como se muestra en la Figura 5.9a.

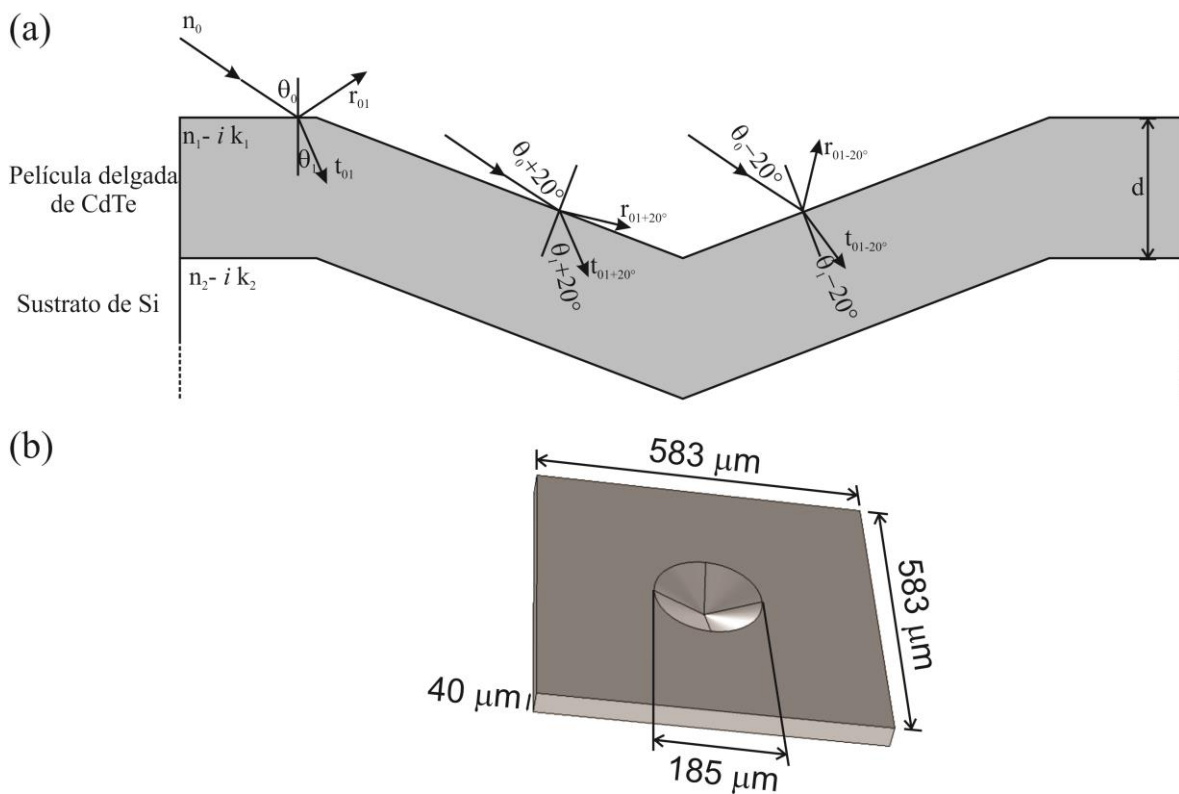


Figura 5.9. (a) Representación de película delgada de CdTe depositada sobre sustrato de silicio microestructurado. (b) Celda unitaria de la geometría microestructurada.

Tomando esto en cuenta, la amplitud del coeficiente de transmisión para la componente p puede ser escrita como:

$$t_{jk,p} = \frac{A_{plana}}{A_{plana} + A_{cono}} \frac{2(n_j - ik_j) \cos \theta_j}{(n_k - ik_k) \cos \theta_j + (n_j - ik_j) \cos \theta_k} + \frac{A_{cono}}{A_{plana} + A_{cono}} \frac{2(n_j - ik_j) \cos \theta_j}{(n_k - ik_k) \cos \theta_j + (n_j - ik_j) \cos \theta_k}. \quad (5.13)$$

Donde A_{plana} y A_{cono} puede ser calculada a partir de la celda unitaria para nuestra geometría mostrada en la Figura 5.9b. Con $A_{plana} = L^2 - \pi r^2$, donde L es el largo o ancho de la celda unitaria y r es el radio del cono y $A_{cono} = \pi r g$, donde g es la generatriz del cono. Podemos obtener $\frac{A_{cono}}{A_{plana} + A_{cono}} = 0.085$, dando éste término un peso del 8.5% a todos los rayos que incidan en estos conos. Por simplicidad, las sombras y los rayos que inciden más de una vez en la muestra debido a reflexiones fueron descartados del cálculo.

Ahora puede ser obtenida T de la Ec. (5.12) y reemplazada en las Ecs. (5.4 y 5.3) para así calcular el coeficiente de absorción óptica α en función de la longitud de onda. En ambos casos (plano y microestructurado), la transmitancia fue calculada variando el ángulo de incidencia desde incidencia normal hasta 70° y promediando los valores obtenidos.

Para el caso plano y microestructurado la transmitancia decrece casi llegando a cero a longitudes de onda menores de 400 nm (Figura 5.10), esto es debido a que en esta zona el coeficiente de extinción del CdTe crece repentinamente [33,64]. Los datos calculados para películas crecidas sobre sustratos planos coinciden favorablemente con los datos experimentales para películas delgadas de CdTe con similitudes como espesor y estructura cristalina [72–74]. Por consiguiente, estos resultados confirman la precisión de los índices de refracción utilizados en la simulación y la eficacia del método empleado.

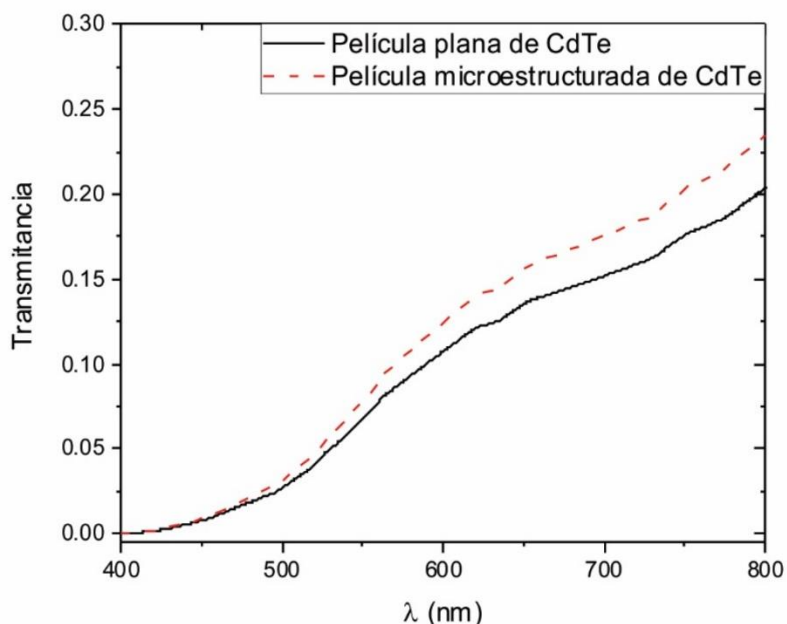


Figura 5.10. Transmitancia calculada para películas delgadas de CdTe para el caso plano y microestructurado.

Ya que la reflectancia de las películas depositadas en sustratos microestructurados es menor que la obtenida en la configuración plana (Figura 5.7), entonces son predecibles valores más altos para la transmitancia como se muestra en la Figura 5.10. Además, se obtuvieron valores mayores para el coeficiente de absorción para las películas depositadas sobre sustratos microestructurados, en todo el rango visible con valores que exceden el diez por ciento (Figura 5.11). También, podemos observar que $\alpha(\lambda)$ se encuentra en el orden adecuado para el CdTe de 10^4 cm^{-1} . Esta mejora se podría atribuir a una reflectancia reducida debido a una mayor área de absorción del sustrato modificado, que la luz viaja un trayecto más largo a través de la película y a la captura de luz difractada de orden superior debido a la reflexión interna total. Aunque ésta última no fue tomada en cuenta en el cálculo, afecta las medidas de reflectancia.

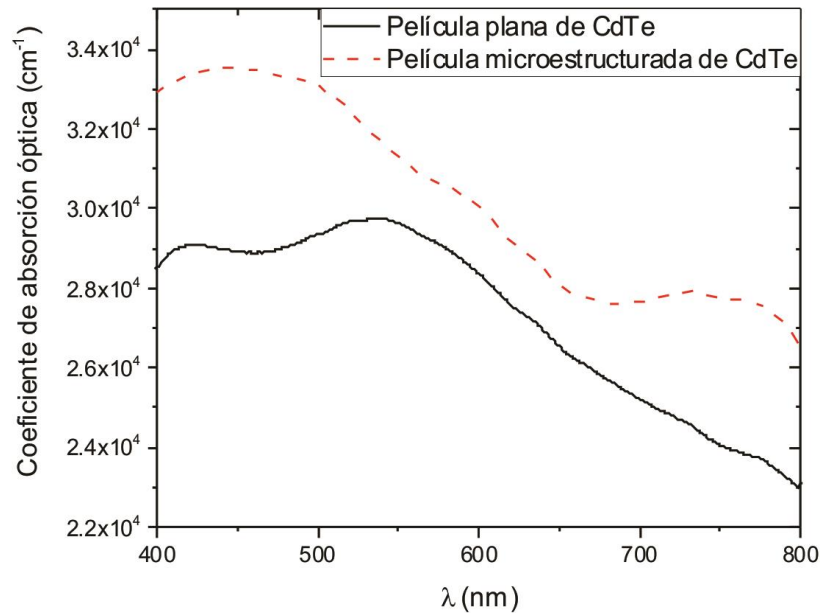


Figura 5.11. Cálculo del coeficiente de absorción óptica de películas de CdTe.

Para saber si estas películas son utilizables en los procesos fotovoltaicos debemos conocer sus brechas de energía prohibida.

Se empleó el método de Tauc para calcular la brecha de energía prohibida de las películas usando para ello los cálculos de $\alpha(\lambda)$.

El coeficiente de absorción óptica está relacionado con la brecha prohibida de energía de la forma $\alpha h\nu = \xi(h\nu - E_g)^n$, donde ξ es una constante, E_g es la brecha de energía prohibida y n toma diferentes valores dependiendo del tipo de transición del material, $\frac{1}{2}$ para una transición directa y 2 para una transición indirecta. Nosotros usamos $n = \frac{1}{2}$ pues en trabajos previos ha sido reportado que el CdTe presenta una transición directa [3,26].

En la Figura 5.12 se muestra la gráfica de Tauc ($h\nu$ vs $(\alpha h\nu)^2$) obtenida de nuestros datos experimentales y su ajuste línea para las películas planas. La extrapolación de la zona lineal en el límite de absorción óptica a $\alpha = 0$ nos da la banda prohibida de energía [75]

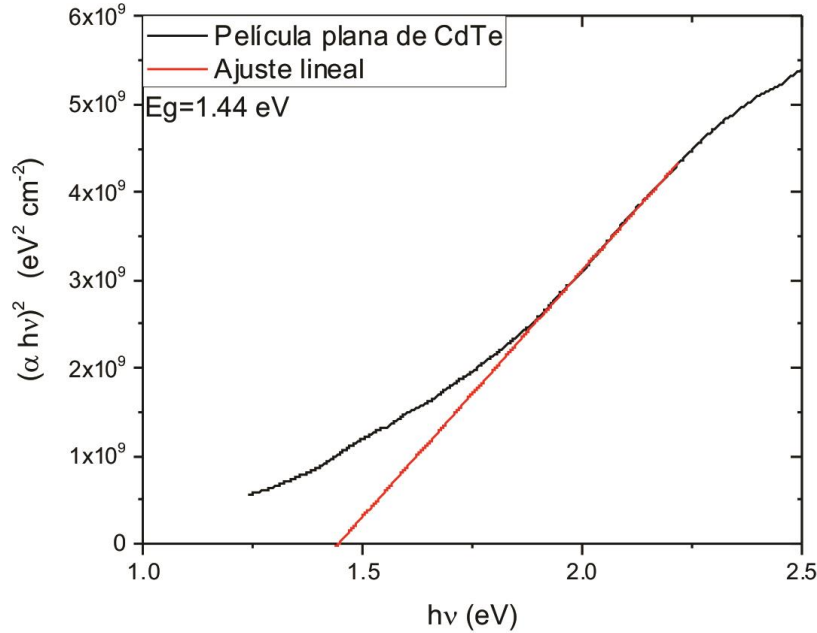


Figura 5.12. Gráficas de Tauc para películas planas.

Se obtuvo una $E_g = 1.44 \pm 0.02$ eV para el caso de películas delgadas planas que corresponde con los datos reportados en la literatura [3,76,77].

Para el caso microestructurado también se obtuvo $E_g = 1.44 \pm 0.02$ eV (Figura 5.13). El que ambos tipos de película presenten la misma brecha de energía prohibida es un buen resultado pues la difracción de rayos X nos mostró que ambas poseen la misma estructura cristalina y se ha reportado que de ser alterada la E_g de un material, esto se debe a la presencia de vacancias o impurezas en su estructura cristalina [74,78–80]. Por lo que, al alterar sólo su geometría, a nivel micrométrico ésta propiedad no debe cambiar. Por otra parte, al obtener el mismo resultado en la brecha de energía también se corrobora que los

cálculos de transmitancia y absorbancia para el caso microestructurado son correctos, pues dicha E_g es dependiente principalmente del coeficiente de absorción óptica.

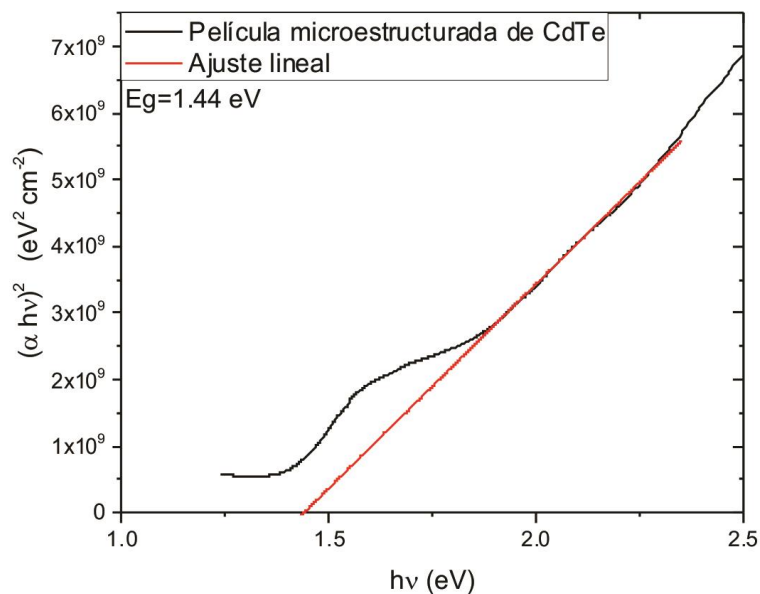


Figura 5.13. Gráficas de Tauc para películas microestructuradas.

Una mejor comparación entre ambos tipos de películas delgadas puede ser realizada haciendo un cociente entre los coeficientes de absorción óptica de cada morfología, $\frac{\alpha_{micro-CdTe}}{\alpha_{CdTe}}$ vs λ . En la Figura 5.14 podemos ver la curva para ese cociente.

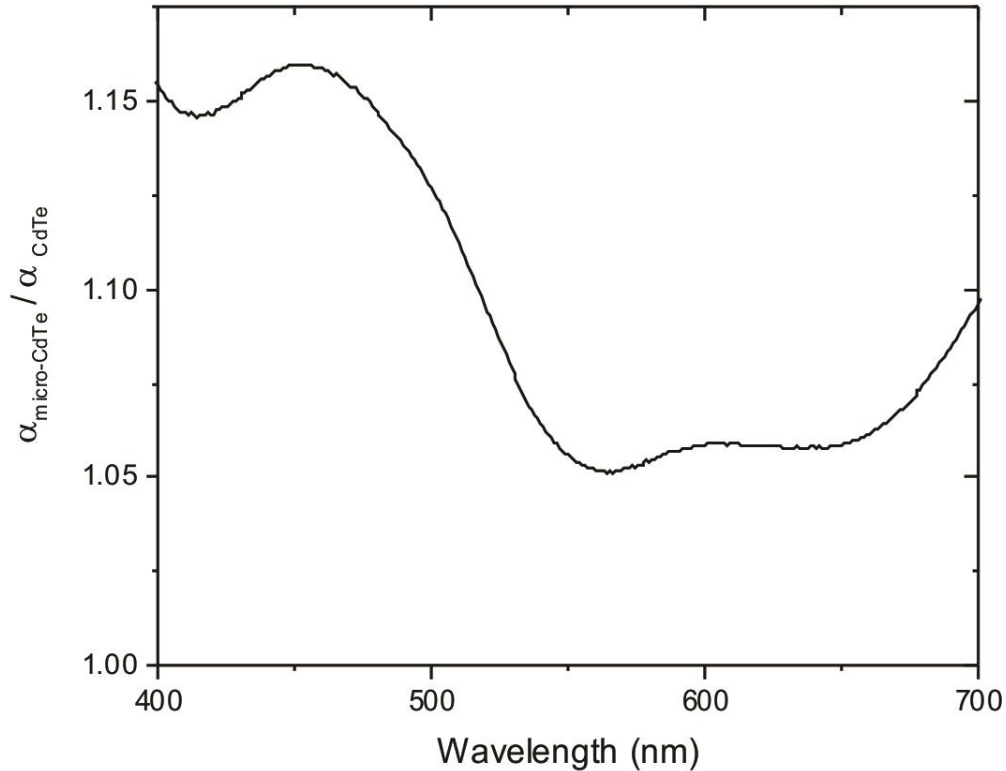


Figura 5.14. Cociente de coeficientes de absorción entre películas microestructuradas y planas en función de la longitud de onda.

En el rango visible, las películas microestructuradas absorben en promedio un 10% más que las de geometría plana, con un máximo para ~ 456 nm en longitud de onda, donde se obtiene un valor de 16% más grande que para el caso plano.

Como consecuencia, la microestructuración de los sustratos incrementa la eficiencia relativa de las películas delgadas de CdTe.

El material obtenido al ser más absorbente que el de geometría plana comúnmente utilizado podría ser una alternativa para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos y celdas solares. Al depender el incremento en la absorción óptica sólo de la nueva morfología, este material podría ser sintetizado por otra técnica que se adapte más a la industria y también sobre otro tipo de sustrato. En consecuencia, podría ser fabricada una celda solar con nuevas características morfológicas para aumentar su eficiencia.

Capítulo 6

Conclusiones

Se pudieron encontrar las condiciones idóneas para el depósito de películas delgadas de CdTe (libre de óxido o compuestos metálico) sobre sustratos de silicio por la técnica de ablación láser con longitud de onda de 1064 nm y 5ns de tiempo por pulso. Las condiciones óptimas son de energía del láser de 50 mJ (fluencia de 8 J/cm²), presión de depósito de 10⁻⁵ Torr y distancia sustrato-blanco de 10 cm, calentando el sustrato a 200° C y manteniendo el depósito durante 30 min (18,000 pulsos).

La microestructuración de sustratos puede ser elaborada eficazmente mediante el sistema propuesto por ablación láser utilizando microlentes para obtener arreglos periódicos. Se obtienen diámetros de 185 μm, distancias entre hoyos primeros vecinos de 583 μm y profundidad de 40 μm.

La difracción de rayos X nos fue de utilidad para verificar que las películas delgadas se trataban de CdTe, además logramos identificar que poseen estructura cristalina zinc blenda con dos fases distintas y de forma policristalina, donde la dirección preferencial fue la (111).

La espectroscopia Raman nos sirvió para asegurarnos de que el depósito de la película delgada sobre sustratos microestructurados es eficiente, en el sentido de que se deposita dentro y fuera de los hoyos. Obtuvimos los picos característicos del CdTe para la superficie de la película microestructurada y los mismos dentro de los hoyos del sustrato.

Se midió eficientemente la reflectancia total de las distintas películas de CdTe gracias al accesorio de esfera integradora. Se pudo resolver el problema de calcular la transmitancia del material aun teniendo la dificultad de no poder medirla por contar con sustratos opacos. Para ello se solucionaron las ecuaciones de Fresnel proponiendo, para el caso microestructurado, una solución que depende del incremento del área superficial de la película, debido a su nueva morfología.

Gracias a los cálculos de la transmitancia, pudimos caracterizar adecuadamente las propiedades ópticas de nuestras películas obteniendo la absorbancia y el coeficiente de absorción óptica para cada tipo de morfología de película delgada. Notamos que el coeficiente de absorción óptica es el adecuado para poder fabricar una celda solar de CdTe, del orden de 10^4 cm^{-1} . Y más allá de esto, se obtiene un incremento en el coeficiente de absorción para películas de CdTe microestructuradas.

Se pudieron calcular las brechas de energía prohibida de cada tipo de película delgada mediante la formulación de Tauc. Se obtuvo el mismo valor de 1.44 eV para ambos casos. Este resultado nos asegura que los cálculos de la transmitancia y absorbancia para el caso microestructurado son correctos, pues al tener ambas películas las mismas características cristalinas no debiera de existir un cambio en su brecha de energía

Se calculó el cociente de los distintos coeficientes de absorción óptica, con lo que pudimos calcular la mejora de la película microestructurada de CdTe con respecto a la plana. Obtuvimos que hay una mejora del 10% para la zona del visible.

Apéndice A - Bandas de Energía

A.1 Introducción

El modelo de electrones libres aplicado a los metales nos permite tener una idea razonable sobre la capacidad calorífica, la conductividad térmica, la conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la electrodinámica de los metales. Pero el modelo no sirve para resolver algunos otros problemas como la distinción entre metales, semiconductores y aislantes, la relación existente entre los electrones de conducción del metal y los electrones de valencia de los átomos libres y otras propiedades de transporte; por lo que se requiere de una nueva teoría menos simplificada que pueda ayudar a resolver estas interrogantes.

La diferencia entre un buen conductor y un buen aislante es notable. La resistividad eléctrica de un metal puro puede ser tan baja como 10^{-10} ohm·cm a la temperatura de 1K, mientras que la resistividad de un buen aislante puede ser tan alta como 10^{22} ohm·cm. Este intervalo de 10^{32} es muy posiblemente el más amplio entre todas las propiedades físicas comunes de los sólidos.

Para comprender la diferencia entre aislantes y conductores, se debe ampliar el modelo de electrones libres para tomar en cuenta la red periódica del sólido. La propiedad más importante es la aparición de bandas de energía prohibidas.

Iniciaremos considerando el caso de un solo átomo de hidrogeno aislado.

El Hamiltoniano está dado por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} \tag{A.1.1}$$

La solución de $H\psi = \epsilon\psi$ da un conjunto de niveles de energía como se muestran en la Figura A-1. Cada nivel es doblemente degenerado debido al espín de los electrones. El estado base de este átomo está dado por la función de onda

$$\psi_{100}(r, \theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}a_0^{3/2}} e^{-r/a_0} \tag{A.1.2}$$

donde 100 corresponde a los números cuánticos nlm respectivamente y $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$ es el radio de Bohr.

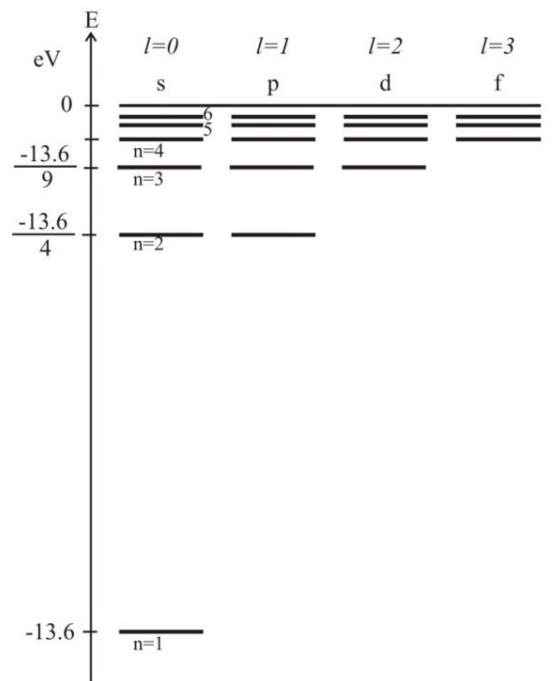


Figura A-1. Representación esquemática de los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Las distintas columnas en éste diagrama corresponden a diferentes valores de l. Las letras s, p, d, etc. pertenecen a l = 0, 1, 2, etc.

Si ahora tratamos el caso de dos átomos de hidrógeno inicialmente muy separados uno del otro, estos tendrían niveles de energía y funciones de onda idénticos. A medida que estos átomos se acercan entre sí, sus funciones de onda se ven afectadas por la interacción; al estar muy próximos uno del otro se observa un apreciable traslape de sus respectivas funciones de onda.

La función de onda total del sistema podría ser de la forma $\psi_A + \psi_B$ ó bien $\psi_A - \psi_B$, como se muestra en la Figura A-2; esto es, la función de onda resultante puede aproximarse como la suma o la diferencia de las dos funciones de onda individuales. Cada combinación comparte un electrón con los dos protones, pero un electrón en el estado $\psi_A + \psi_B$ tendrá una energía algo inferior que en el estado $\psi_A - \psi_B$. La función de onda $\psi_A + \psi_B$ tiene un valor finito entre los núcleos, mientras que $\psi_A - \psi_B$ es cero en la región entre los núcleos.

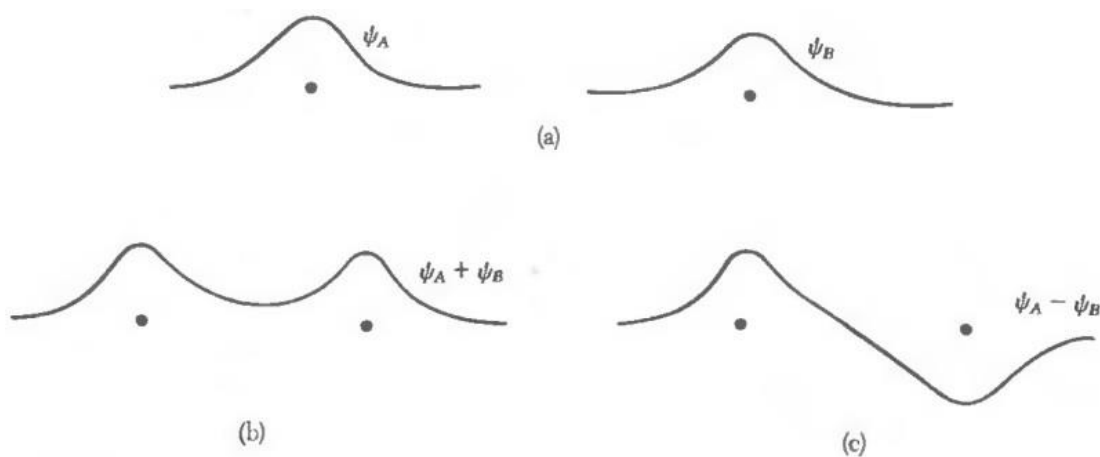


Figura A-2. (a) La función de onda 1s de dos átomos de hidrógeno aislados. (b) Estado simétrico $\psi_A + \psi_B$. (c) Estado antisimétrico $\psi_A - \psi_B$.

Con el incremento del número de átomos se aumenta el número de niveles; esto es, para N átomos inicialmente muy alejados entre sí, los niveles de energía corresponden a los N átomos aislados, excepto que cada nivel es doblemente degenerado, por lo que hay 2N estados degenerados.

Cuando estos átomos se aproximan entre sí, cada nivel se desdobra en N subniveles muy cercanos, cada uno de estos subniveles es doblemente degenerado. Estos subniveles están tan próximos entre sí que para todo propósito práctico constituyen una banda continua de niveles de energía (Figura A-3).

En el estado base ($T=0$) todos los electrones se encuentran en la banda de menor energía ($1s$). La energía del nivel más alto ocupado corresponde a la energía de Fermi. En el estado base, se llama banda de valencia a la banda más energética totalmente ocupada por electrones.

Llamamos banda de conducción al intervalo de energías electrónicas que, estando por encima de la banda de valencia, permite a los electrones sufrir aceleraciones por la presencia de un campo eléctrico externo y, por tanto, permite la presencia de corrientes eléctricas. Las regiones entre una banda y la siguiente, son zonas de energía no permitidas en las que no pueden permanecer los electrones, por lo que se les llama bandas prohibidas.

A.2 Aislantes, semiconductores y conductores

Un conductor es aquel material en el que los electrones no son suficientes para llenar la banda más energética. Los niveles energéticos vacíos permiten que un buen número de electrones se comporten como electrones libres que sirven como portadores de carga.

Estos materiales presentan buena conductividad tanto térmica como eléctrica. Los valores de conductividad eléctrica de estos materiales varían en un intervalo de 10^3 a $10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a temperatura ambiente, mientras que su conductividad térmica puede tener valores entre 0.1 y $4 \text{ Wcm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ a temperatura ambiente.

Existen conductores con bandas de valencia y de conducción parcialmente llenas. La primera banda llena se traslapa con la primera banda vacía permitiendo que los electrones puedan emigrar a estados de esta última. La que inicialmente era una banda completamente vacía está ahora parcialmente ocupada.

En un aislante el número de electrones llena un número entero de bandas de energía. Por arriba de estas bandas energéticas se tiene una serie de bandas de energía vacías. La banda prohibida que separa la banda de valencia de la banda de conducción es tan grande que es casi imposible excitar térmicamente un número significativo de electrones de la parte superior de la banda de valencia a la parte baja de la banda de conducción.

No exhiben conductividad eléctrica ya que todas las bandas están o completamente llenas o completamente vacías. Debido al principio de exclusión de Pauli, nunca se puede dar una excitación electrónica dentro de una banda llena dado que todos los estados ya están ocupados.

La diferencia entre un semiconductor y un aislante radica en el tamaño de sus bandas prohibidas (considerándose la brecha de 2 eV la transición de un semiconductor a un aislante). En un semiconductor la banda prohibida es tal que existe una posibilidad considerable de que los electrones sean térmicamente excitados de la parte alta de la banda de valencia, a través de la banda prohibida, a estados en la parte baja de la banda de conducción.

Los huecos que se originan en la banda de valencia también participan en la conducción eléctrica al ser ocupados por otros electrones de la misma banda que a su vez originan otro hueco. De esta manera la conducción se realiza tanto por electrones en la banda de conducción como por huecos en la banda de valencia (ver Figura A-3). Esta conductividad es una propiedad inherente de estos materiales y no el resultado de la existencia de impurezas. Por lo tanto, se le llama semiconductividad intrínseca.

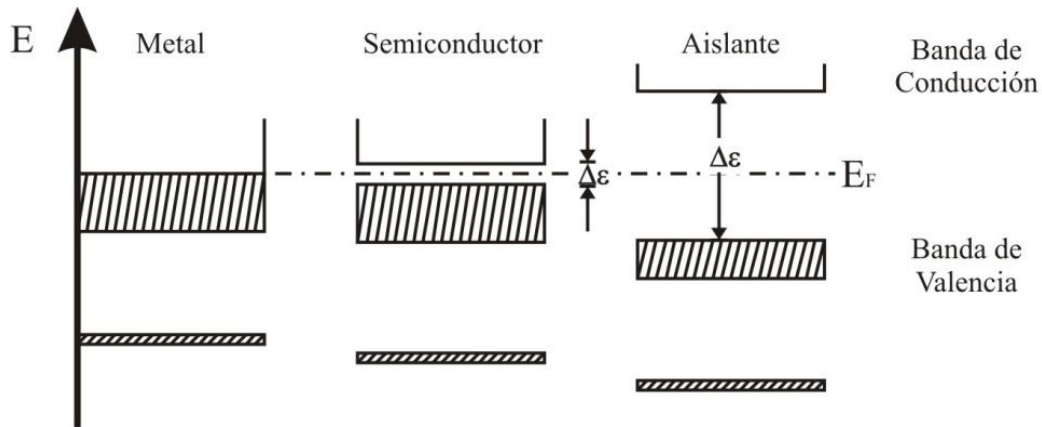


Figura A-3. Esquema de la ocupación electrónica de las bandas de energía permitidas, correspondientes a un material aislante, un material semiconductor y un material conductor.

También existen los semiconductores extrínsecos, éstos se forman introduciendo impurezas sustitucionales en cristales puros de semiconductores intrínsecos, por ejemplo, silicio y germanio. Estas impurezas ocuparán sitios de la red que normalmente estarían ocupados por los átomos propios del semiconductor. Es claro que en un semiconductor de este tipo también existen los portadores de carga producto de excitaciones térmicas, pero lo que los caracteriza es que la mayoría de sus portadores de carga se originan gracias a los átomos de impureza introducidos en el cristal puro.

La introducción de impurezas trae como consecuencia, entre otras cosas, la aparición de niveles dentro de la banda prohibida muy cercanos a las bandas. A la componente de la conductividad eléctrica que surge de los átomos de impurezas se le denomina conductividad extrínseca y en general el aumento de la misma será directamente proporcional a la concentración de impurezas y también a la temperatura.

Dentro de los semiconductores extrínsecos existen dos tipos, n y p, un semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o electrones).

Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante ya que da algunos de sus electrones.

El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material. Para ayudar a entender como se produce el dopaje tipo n considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo VA de la tabla periódica (ej. fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado (Figura A-4).

Este electrón extra da como resultado la formación de "electrones libres", el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos, en ese caso los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. A causa de que los átomos con cinco electrones de valencia tienen un electrón extra que "dar", son llamados átomos donadores. Nótese que cada electrón libre en el semiconductor nunca está lejos de un ion dopante positivo inmóvil, y el material dopado tipo n generalmente tiene una carga eléctrica neta final de cero.

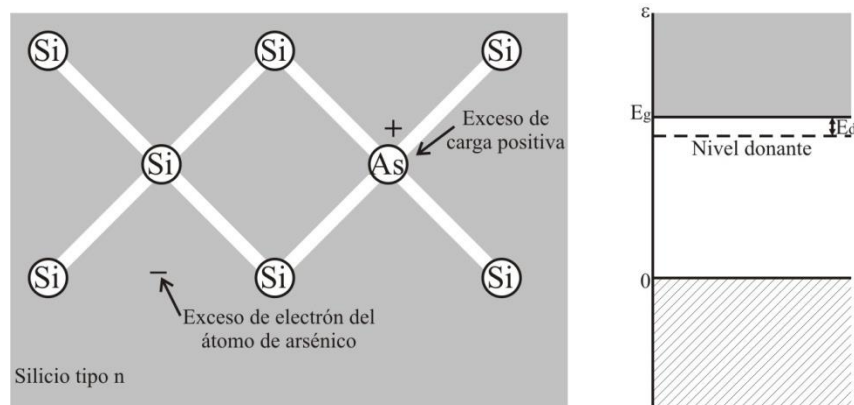


Figura A-4. Representación de un semiconductor tipo n dopado con átomos de arsénico y esquema de ocupación electrónica correspondiente a un material semiconductor tipo n.

Un semiconductor tipo p se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos).

Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como material aceptor y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

El propósito del dopaje tipo p es el de crear abundancia de huecos. En el caso del silicio, un átomo trivalente (típicamente del grupo IIIA de la tabla periódica) de los átomos vecinos se le une completando así sus cuatro enlaces. Así los dopantes crean los "huecos". Cada hueco está asociado con un ion cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hueco se ha desplazado por la red, un protón del átomo situado en la posición del hueco se ve "expuesto" y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hueco se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los huecos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los huecos son los portadores mayoritarios, mientras que los electrones son los portadores minoritarios en los materiales tipo p.

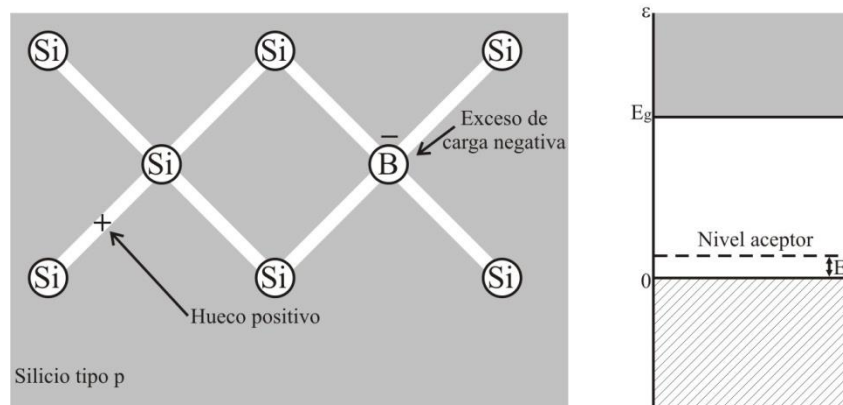


Figura A-5. Representación de un semiconductor tipo p dopado con átomos de boro y esquema de ocupación electrónica correspondiente a un material semiconductor tipo p.

Bibliografía

1. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 44)," Prog. Photovoltaics Res. Appl. **22**, 701–710 (2014).
2. W. Shockley and H. J. Queisser, "Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells," J. Appl. Phys. **32**, 510 (1961).
3. Jef Poortmans and Vladimir Arkhipov, J. Poortmans, and V. Arkhipov, *Thin Film Solar Cells Fabrication , Characterization and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, 2006), Vol. 1.
4. S. Deivanayagi, P. Jayamurugan, R. Mariappan, and V. Ponnuswamy, "Optical and structural characterization of CdTe thin films by chemical bath deposition technique," Chalcogenide Lett. **7**, 159–163 (2010).
5. S. D. Gunjal, Y. B. Kholam, S. R. Jadkar, T. Shripathi, V. G. Sathe, P. N. Shelke, M. G. Takwale, and K. C. Mohite, "Spray pyrolysis deposition of p-CdTe films: Structural, optical and electrical properties," Sol. Energy **106**, 56–62 (2014).
6. S. Chander and M. S. Dhaka, "Optimization of physical properties of vacuum evaporated CdTe thin films with the application of thermal treatment for solar cells," Mater. Sci. Semicond. Process. **40**, 708–712 (2015).
7. K. Rajeshwar and R. N. Bhattacharya, "Electrodeposition of Cdte Thin Films," J. Electrochem. Soc. Soc. **131**, 2032–2037 (1984).
8. M. K. Khalaf, B. A. M. Alhilli, A. I. Khudiar, and A. A. Alzahra, "Influence of nanocrystalline size on optical band gap in CdSe thin films prepared by DC sputtering," Photonics Nanostructures - Fundam. Appl. **18**, 59–66 (2016).
9. E. A. Martín-Tovar, R. Castro-Rodríguez, and A. Iribarren, "Isoelectronic CdTe-doped ZnO thin films grown by PLD," Mater. Lett. **139**, 352–354 (2015).
10. A. Bylica, P. Sagan, I. Virt, G. Wisz, M. Bester, I. Stefaniuk, and M. Kuzma, "Layers of CdTe and CdS obtained by PLD on ITO substrates," Thin Solid Films **511–512**, 439–442 (2006).

11. P. Hu, B. Li, L. Feng, H. Jiang, H. Yang, and X. Xiao, "Effects of the substrate temperature on the properties of CdTe thin films deposited by pulsed laser deposition," *Surf. Coat. Technol.* **213**, 84–89 (2012).
12. E. Garnett and P. Yang, "Light trapping in silicon nanowire solar cells.," *Nano Lett.* **10**, 1082–1087 (2010).
13. Y. Lee, D. S. Ruby, D. W. Peters, B. B. Mckenzie, and J. W. P. Hsu, "ZnO Nanostructures as Efficient Antireflection Layers in Solar Cells," *Nano Lett.* **8**, 1501–1505 (2008).
14. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Eighth Edi (John Wile & Sons Inc., 2005).
15. A. Shah, P. Torres, R. Tscharnner, N. Wyrsh, and H. Keppner, "Photovoltaic Technology: The Case for Thin-Film Solar Cells," *Science* (80-.). **285**, 692–698 (1999).
16. S. S. Hegedus and W. N. Shafarman, "Thin-film solar cells: device measurements and analysis," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 155–176 (2004).
17. K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, "Thin-Film Solar Cells: An Overview," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **92**, 69–92 (2004).
18. K. Alsema, E. A., Frankl, P., Kato, "Energy payback of photovoltaic energy systems: status and prospects," in *2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria* (1998), pp. 6–10.
19. Z. Q. Ma and B. X. Liu, "Boron-doped diamond-like amorphous carbon as photovoltaic films in solar cell," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **69**, 339–344 (2001).
20. E. a. Katz, D. Faiman, and V. Lyubin, "Persistent internal photopolarization in C/sub 60/ thin films: proposal for a novel fullerene-based solar cell," in *Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.* (2002), pp. 1298–1301.
21. M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, "Solar cell efficiency tables (version 48)," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **24**, 905–913 (2016).
22. D. Bonnet, "Manufacturing of CSS CdTe solar cells," *Thin Solid Films* **361**, 547–552 (2000).
23. P. V. Meyers, "First solar polycrystalline CdTe thin film PV," *Conf. Rec. 2006 IEEE 4th World Conf. Photovolt. Energy Conversion, WCPEC-4* **2**, 2024–2027 (2007).
24. D. Bonnet, *CdTe Thin-Film PV Modules* (Elsevier Ltd, 2012).
25. D. Bonnet, *CdTe Thin-Film PV Modules*, Second Edi (Elsevier Ltd, 2013).
26. M. A. Green, "Commercial progress and challenges for photovoltaics," *Nat. Energy* **1**, 1–4 (2016).
27. D. Bonnet and P. Meyers, "Cadmium-Telluride-Material for Thin Film Solar Cells," *J. Mater. Res.* **13**, 2740–2753 (1998).
28. S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics* (Academic Press, 1977).
29. K. L. Chopra and S. R. Das, "Why Thin Film Solar Cells," in *Thin Film Solar Cells* (Springer US, 1983), pp. 1–18.

30. K. Zanio, *Semiconductors and Semimetals. Volume 13: Cadmium Telluride* (Academic Press, 1978).
31. S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley-Interscience, 2007).
32. S. Adachi, "Cadmium Telluride (CdTe)," in *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors* (Springer US, 1999), pp. 530–545.
33. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol. 1 (Academic Press, 1985).
34. X. Mathew and J. Pantoja Enriquez, "Temperature dependence of the optical transitions in CdTe thin film – Investigation with photoresponse spectra," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **63**, 347–354 (2000).
35. D. A. Wood, K. D. Rogers, D. W. Lane, and J. A. Coath, "Optical and structural characterization of CdS x Te 1- x thin films for solar cell applications," *J. Phys. Condens. Matter* **12**, 4433–4450 (2000).
36. NREL, "Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5," <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>.
37. M. a. Green, "Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status," *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **18**, 15–19 (2007).
38. R. O. Bell, "Review of optical applications of CdTe," *Rev. Phys. Appliquée* **12**, 391–399 (1977).
39. X. Q. Gu, L. P. Zhu, L. Cao, Z. Z. Ye, H. P. He, and P. K. Chu, "Optical and electrical properties of ZnO:Al thin films synthesized by low-pressure pulsed laser deposition," *Mater. Sci. Semicond. Process.* **14**, 48–51 (2011).
40. S. Agrawal, R. Rane, and S. Mukherjee, "ZnO Thin Film Deposition for TCO Application in Solar Cell," *Conf. Pap. Energy* **2013**, 1–7 (2013).
41. M. Gloeckler, A. L. Fahrenbruch, and J. R. Sites, "Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline," in *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* (2003), pp. 491–494.
42. B. S. Richards, "Comparison of TiO₂ and other dielectric coatings for buried-contact solar cells: A review," *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **12**, 253–281 (2004).
43. G. Edman Jonsson, H. Fredriksson, R. Sellappan, and D. Chakarov, "Nanostructures for enhanced light absorption in solar energy devices," *Int. J. Photoenergy* **2011**, 1–11 (2011).
44. D. Shir, J. Yoon, D. Chanda, J. H. Ryu, and J. A. Rogers, "Performance of ultrathin silicon solar microcells with nanostructures of relief formed by soft imprint lithography for broad band absorption enhancement," *Nano Lett.* **10**, 3041–3046 (2010).
45. D. H. Lee, J. Y. Kwon, S. Maldonado, A. Tuteja, and A. Boukai, "Extreme light absorption by multiple plasmonic layers on upgraded metallurgical grade silicon solar cells," *Nano Lett.* **14**, 1961–1967 (2014).

46. J. Zhu, Z. Yu, S. Fan, and Y. Cui, "Nanostructured photon management for high performance solar cells," *Mater. Sci. Eng. R Reports* **70**, 330–340 (2010).
47. K. S. Nalwa and S. Chaudhary, "Design of light-trapping microscale-textured surfaces for efficient organic solar cells," *Opt. Express* **18**, 5168–5178 (2010).
48. V. E. Ferry, M. A. Verschuuren, H. B. T. Li, R. E. I. Schropp, H. A. Atwater, and A. Polman, "Improved red-response in thin film a-Si:H solar cells with soft-imprinted plasmonic back reflectors," *Appl. Phys. Lett.* **95**, 2007–2010 (2009).
49. Z. Fan, R. Kapadia, P. W. Leu, X. Zhang, Y.-L. Chueh, K. Takei, K. Yu, A. Jamshidi, A. a Rathore, D. J. Ruebusch, M. Wu, and A. Javey, "Ordered arrays of dual-diameter nanopillars for maximized optical absorption.," *Nano Lett.* **10**, 3823–7 (2010).
50. Y. Li, J. Zhang, and B. Yang, "Antireflective surfaces based on biomimetic nanopillared arrays," *Nano Today* **5**, 117–127 (2010).
51. R. A. Ismail, K. I. Hassan, O. A. Abdulrazaq, and W. H. Abode, "Optoelectronic properties of CdTe/Si heterojunction prepared by pulsed Nd:YAG-laser deposition technique," *Mater. Sci. Semicond. Process.* **10**, 19–23 (2007).
52. C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature* **121**, 501–502 (1928).
53. J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy Second Edition* (2003).
54. O. T., "Fundamentals of modern UV-visible spectroscopy," Hewlett-Packard Co. 38–61 (1996).
55. W. Vetter, G. Englert, N. Rigassi, and U. Schwieter, "Spectroscopic methods," *Anal. chemistry* 1–124 (1971).
56. N. K. Abrikosov, *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds* (Springer US, 2013).
57. O. R. Ochoa, E. J. Witkowski III, C. Colajacomo, J. H. Simmons, and B. G. Potter Jr, "Raman characterization of CdTe nanocrystallites embedded in a glass matrix," *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 613–616 (1997).
58. P. M. Amirtharaj and F. H. Pollak, "Raman scattering study of the properties and removal of excess Te on CdTe surfaces," *Appl. Phys. Lett.* **45**, 789–791 (1984).
59. V. V. Artamonov, M. Y. Valakh, V. V. Strel'chuk, A. Baidullaeva, and P. E. Mozol', "Raman scattering by tellurium films on CdTe single crystals," *J. Appl. Spectrosc.* **48**, 653–655 (1988).
60. B. Schreder, B. Schreder, T. Schmidt, T. Schmidt, V. Ptatschek, V. Ptatschek, L. Spanhel, L. Spanhel, A. Materny, A. Materny, W. Kiefer, and W. Kiefer, "Raman characterization of CdTe/CdS core-shell clusters in colloids and films," *J. Crys Growth* **214**, 782–786 (2000).
61. V. Dzhagan, I. Lokteva, C. Himcinschi, X. Jin, J. Kolny-Olesiak, and D. R. Zahn, "Phonon Raman spectra of colloidal CdTe nanocrystals: effect of size, non-stoichiometry and

- ligand exchange," *Nanoscale Res. Lett.* **6**, 79 (2011).
62. D. Tuschel, "Practical Group Theory and Raman Spectroscopy , Part II : Application of Polarization," *Spectroscopy* **29**, 15–22 (2014).
 63. J. H. Parker Jr., D. W. Feldman, and M. Ashkin, "Raman scattering by silicon and germanium," *Phys. Rev.* **155**, 712 (1967).
 64. I. Filmetrics, "Calculate Spectral Reflectance of Thin-Film Stacks," <http://www.filmetrics.com/reflectance-calculator>.
 65. "Optical Data from Sopra SA," <http://sspectra.com/sopra.html>.
 66. A. Sihvola, *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*, Reprinted (The Institution of Engineering and Technology, 2008).
 67. S. Bosch, J. Ferré-Borrull, N. Leinfellner, and A. Canillas, "Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations," *Surf. Sci.* **453**, 9–17 (2000).
 68. E. Simsek, "Effective Refractive Index Approximation and Surface Plasmon Resonance Modes of Metal Nanoparticle Chains and Arrays," *PIERS Online* **5**, 629–632 (2009).
 69. A. Sihvola, H. Wall, and J. Park, "Composites with Radially of Anisotropic Cylinders with K-Band Rain Radar," 394–396 (2016).
 70. J. Yao, X. Yang, X. Yin, G. Bartal, and X. Zhang, "Three-dimensional nanometer-scale optical cavities of indefinite medium.," *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **108**, 11327–11331 (2011).
 71. H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* (John Wiley & Sons Ltd, 2007).
 72. E. Campos-González, F. de Moure-Flores, L. E. Ramírez-Velázquez, K. Casallas-Moreno, A. Guillén-Cervantes, J. Santoyo-Salazar, G. Contreras-Puente, and O. Zelaya-Angel, "Structural and optical properties of CdTe-nanocrystals thin films grown by chemical synthesis," *Mater. Sci. Semicond. Process.* **35**, 144–148 (2015).
 73. S. Lalitha, S. Z. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, and J. Janabergenov, "Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films," *Phys. B Condens. Matter* **387**, 227–238 (2007).
 74. U. P. Khairnar, D. S. Bhavsar, R. U. Vaidya, and G. P. Bhavsar, "Optical properties of thermally evaporated cadmium telluride thin films," *Mater. Chem. Phys.* **80**, 421–427 (2003).
 75. J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, "Optical properties and electronic structure of amorphous germanium," *Phys. stat. sol.* **15**, 627–637 (1966).
 76. F. De Moure-Flores, J. G. Quiñones-Galván, A. Guillén-Cervantes, J. S. Arias-Cerón, G. Contreras-Puente, A. Hernández-Hernández, J. Santoyo-Salazar, M. De La, M. A. Santana-Aranda, M. Zapata-Torres, J. G. Mendoza-Álvarez, and M. Meléndez-Lira, "Physical properties of CdTe:Cu films grown at low temperature by pulsed laser deposition," *J. Appl. Phys.* **112**, 1–6 (2012).

77. J. Britt and C. Ferekides, "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency," *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2851–2852 (1993).
78. L. G. Daza, R. Castro-Rodríguez, E. A. Martín-Tovar, and A. Iribarren, "CdTe films grown using a rotating sublimate vapor effusion source in glancing angle deposition mode," *Mater. Sci. Semicond. Process.* **59**, 23–28 (2017).
79. G. G. Rusu, "On the electrical and optical properties of nanocrystalline CdTe thin films," **3**, 861–866 (2001).
80. A. A. Al-Ghamdi, S. A. Khan, A. Nagat, and M. S. Abd El-Sadek, "Synthesis and optical characterization of nanocrystalline CdTe thin films," *Opt. Laser Technol.* **42**, 1181–1186 (2010).