



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

”CdS, CdSe y CdS/CdSe como capas ventana para la
celda solar basada en CdTe y el estudio de la difusión
de Selenio y Azufre. ”

T E S I S

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

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

Directores de Tesis:
Dr. XAVIER MATHEW (IER-UNAM)
Dr. MANUEL ÁNGEL QUEVEDO-LÓPEZ (UT-DALLAS)

MÉXICO, D.F.

CIUDAD DE MÉXICO
OCTUBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado para Examen de Grado de Doctor

Presidente: Dr.

Secretario: Dr.

1er. Vocal: Dr.

2do. Vocal: Dr.

3er. Vocal: Dr.

Lugar dónde se realizó la Tesis: Instituto de Energías Renovables - UNAM.
University of Texas at Dallas (UTD).

TUTOR DE TESIS:

Dr. Xavier Mathew

El emprender un trabajo difícil,
requiere esfuerzo y dedicación,
pero también la guía de las personas
más importantes de tu vida.

**Gracias a mis Padres, Hermanos y,
especialmente, *the love of my life*.**

Cada parte de mí, es una parte de ustedes.
¡ Los quiero !

En algún lugar, alguna cosa increíble aguarda a ser descubierta.
- **Carl Sagan.**

Publicaciones y Congresos

Publicaciones

2019

- Effect of Se diffusion and the role of a thin CdS buffer layer in the performance of a CdSe/CdTe solar cell - **Martín G. Reyes-Banda**, E. Regalado-Pérez, M.I. Pintor-Monroy, C.A. Hernández-Gutiérrez, M.A. Quevedo-López, X. Mathew.
Superlattices and Microstructures, 133 (2019) 106219
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106219>

2018

- Effect of Gamma Irradiation on Electrical Properties of CdTe/CdS Solar Cells. - Santosh Kumara, M. Vinay Kumar, Manjunatha Pattabi, K. Asokan, Xavier, Nini, **Martin**, B. N. Chandrashekar, Cheng Chun, S Krishnaveni.
Materials Today: Proceedings, Vol.5, I.10, Pt.3, P. 22570-22575.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.630>

2017

- CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl₂ as an environment friendly substitute to traditional CdCl₂. - G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, **M.G. Reyes-Banda**, N.R. Mathews, X. Mathew.
Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol.160, P. 454-462.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.014>

- Development and studies of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Te}$ thin films with varying band gaps to understand the Mg incorporation and the related material properties. - Roger C.Palomera, Omar S. Martínez, J.Pantoja-Enriquez, N.R.Mathews, **Martín G.Reyes-Banda**, B.Krishnan, X.Mathew. *Applied Thermal Engineering*, Vol.114, P. 1169-1175. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.163>

2015

- Influence of oxygen concentration in the CdCl_2 treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells. - E. Regalado-Pérez, **Martín G.Reyes-Banda**, X. Mathew. *Thin Solid Films*, Vol.582, P. 134-138. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.005>

Congresos

- **Póster, 2018** - Investigation on the Se alloying with the CdTe and the effect on the opto-electronic properties of CdTe/CdS Solar cells. - **Martín Gregorio Reyes Banda**, María Isabel Pintor Monroy, Eulises Regalado Perez, Manuel Quevedo, Xavier Mathew. XXVII International Materials Research Congress. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium. Cancún, México.
- **Póster, 2014** - Study of the elemental diffusion in CdTe/CdS heterostructure and the influence CdS film growth techniques on the device properties. - **Martín Gregorio Reyes Banda**, Arturo Martínez Ayala, Gildardo Casarrubias Segura, Xavier Mathew. XXIII International Materials Research Congress. Photovoltaics, Solar Energy Materials and Technologies Symposium. Cancún, México.
- **Presentación, 2014** - Mini-módulo fotovoltaico basado en película delgada de CdTe. - **Martín Gregorio Reyes Banda**, R. Sánchez-Zeferino, A. Martínez-Ayala, J. Sánchez-Cabrera, Gildardo C. Segura, X. Mathew. 7mo. Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular. Cuernavaca, Morelos.

- **Póster, 2013** - Mini-módulo fotovoltaico basado en película delgada de CdTe. - **Martín Gregorio Reyes Banda**, X. Mathew.
1er. Congreso Nacional de Estudiantes. Temixco, Morelos.
Primer Lugar categoría: Póster Maestría.

Agradecimientos

En la realización de éste trabajo, quiero agradecer a:

Dr. Xavier Mathew, Gracias por su apoyo incondicional, por guiarme en la realización de éste trabajo y por su crítica al mismo que me permitió mejorarlo y sobre todo, por aguantarme por más de 8 años.

Dr. Manuel Quevedo, Gracias por permitirme estar en su laboratorio en UT Dallas. Gracias por todo su apoyo, motivación y su interés en la realización de mi tesis.

A la Dra. Nini Rose Mathews, por su ayuda.

Al Dr. Sergio Gamboa, Dr. José Santos Cruz y Dr. Aarón Sánchez Juárez, por aceptar ser miembros en mi comité y por la revisión de la tesis.

Al Dr. Arturo Martínez Ayala, por su apoyo en la distancia, sus críticas constructivas y su amistad.

Al M.C. Gildardo Casarrubias Segura, por su apoyo técnico.

A la M.I. Maria Luisa Ramón García y a Eulises Regalado, por su apoyo en el análisis de las películas por XRD.

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

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

A mis amigos y compañeros de Laboratorio, el laboratorio no sería el mismo sin ustedes: Rubí Sotelo, Rocio Aviles, Edgar Rueda, Tenoch González, Carinne Mejía, Juan José Jerónimo, Clara, Yuri Ramos, Marisol Hernández, Carlos Meza, Jorge Alberto Borrego, Silver Turren, Gonzalo Ángeles y Eulises Regalado.

A la Universidad de Texas en Dallas, por proporcionar los equipos necesarios y facilitar sus instalaciones para llevar a cabo la investigación de Tesis.

Al Dr. Israel Mejía, por sus críticas constructivas en cada presentación.

Gracias a mis amigos y compañeros en UTD. Isabel Pintor, por brindarme de su tiempo y sobre todo, su amistad. Gracias a mis amigos y compañeros, Gaby Montaña, Carlos Ávila, Gautam G., Marissa Higgins, Íker Chávez, Lidia El Bouanani, Gibran Martínez, Carlos López, Gonzalo Velásquez, Javier C., Karime Ramos, Rodolfo Rodríguez, Leunam Fernández, César Pons, Byron Murillo; sin duda, UTD es más divertido con ustedes.

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

A mis Family Friends, 16 años y contando.

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

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

Resumen

En los últimos años la eficiencia de las celdas solares CdS/CdTe presentaron un incremento de 21 % desde su antiguo récord de 16.51 %, principalmente debido a la mejoría en las propiedades del CdTe en aleación con el Selenio (Se), modificando su brecha de energía. Debido a la alta calidad del CdSe, una brecha de energía de 1.7 eV y un alto coeficiente de absorción en el rango de longitud de onda visible, el CdSe puede no ser la primera opción para ser utilizado como capa ventana de las celdas solares; sin embargo, el CdSe es conocido por su alto coeficiente de difusión en la película de CdTe cuando éste es depositado a altas temperaturas. El Se en el CdTe resulta en una reducción de E_g del CdTe, incrementando la absorción de fotones con baja energía y por lo tanto, mejorando la fotocorriente generada en la celda solar.

En este trabajo se lleva a cabo una investigación detallada en las propiedades del compuesto $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$: Estudiamos la influencia de la composición en las propiedades estructurales, eléctricas y electrónicas. Dispositivos en la configuración $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CdTe}$ con CdSe depositado por la técnica PLD fueron fabricados y su respuesta opto-electrónica fue comparada con nuestra referencia CdS/CdTe. Los estudios de SIMS y EQE mostraron la difusión de los elementos y la respuesta del dispositivo, respectivamente. Se observó que el Se en el CdTe mejora principalmente la corriente de corto circuito, en comparación con la referencia.

La técnica de CSS fue usada también para el depósito de películas de CdSe y su caracterización es presentada. Cuando la película es incorporada en la estructura depositada sobre SnO_2 los dispositivos muestran eficiencias mayores al 11 %. Los parámetros de las celdas solares: V_{oc} , J_{sc} , FF y η fueron mejorados con el uso de la película CSS-CdSe. Dichos dispositivos fueron analizados por EQE y C-V. Un 8.3% y 11.5% de eficiencia fueron logrados con esta técnica y usando las estructuras: $\text{SnO}_2/\text{CdSe}/\text{CdTe}$ and $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{CdTe}$, respectivamente.

Abstract

In recent years the efficiency of CdS/CdTe solar cells observed a dramatic increase to above 21 % from the old record of 16.51 %, primarily due to the enhancement in CdTe material properties due to alloying with Se, and band gap engineering. Due to its high-electronic quality, fixed optical bandgap of 1.7 eV and higher absorption coefficient in the visible wavelength range, Cadmium Selenide (CdSe) thin films it is not the first choice to serve as a window layer in solar cell application; However, it is known that CdSe has a higher diffusion degree at high process temperatures and allows the CdSe thin film be consumed when depositing the CdTe films. Selenium alloying into the CdTe results in the reduction of the CdTe's bandgap, increasing the absorption of lower energy photons and enhancing the photocurrent generated in the solar cell.

In this work we undertook a detailed investigation on the material properties of the alloys $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$: influence of composition on structural, electric and electronic properties. Devices of the configuration $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x/\text{CdTe}$ with CdSe deposited by PLD technique were fabricated and the opto-electronic properties and EQE were compared with the reference CdS/CdTe device. The SIMS and EQE measurements shed light into the extent of elemental diffusion and the blue response of the device respectively. It was observed that Se alloying with CdTe favors short circuit current, and in addition V_{oc} , and FF are also improved in comparison with CdS/CdTe control device.

CSS technique was also used to deposit CdSe films. Characterization of the films are discussed. When applied in the solar cell device, structures incorporating SnO_2 and CdSe exceed a value in efficiency greater than 11 %. The solar cell parameters such as V_{oc} , J_{sc} , FF are enhanced when the CdSe-CSS film is used in the device. Devices were further analyzed with EQE and C-V measurements. 8.3 % and 11.5 % efficiency were obtained for CSS deposited films: $\text{SnO}_2/\text{CdSe}/\text{CdTe}$ and $\text{CdS}/\text{CdSe}/\text{CdTe}$, respectively.

Índice general

Publicaciones y Congresos	IV
Agradecimientos	VII
Resumen	IX
Abstract	X
Índice de Abreviaturas y Simbología	XVIII
Introducción	1
1. Física de las Celdas Solares	8
1.1. Constante Solar	8
1.2. Fotones y Luz	9
1.3. Radiación Solar	9
1.4. Semiconductores	12
1.5. Teoría de Bandas	13
1.6. Efecto Fotoeléctrico	14
1.7. Efecto Fotovoltaico	15
1.8. Estadística Fermi-Dirac	16
1.9. Semiconductores Intrínsecos	17
1.10. Semiconductores Extrínsecos	18
1.10.1. Conducción en Semiconductores	19
1.11. La Unión P-N	22
1.11.1. Potencial Construido	24
1.11.2. Capacitancia de la Unión	25
1.11.3. Corriente-Voltaje en la unión P-N	27
1.12. Conceptos de Celdas Solares	29

1.12.1. Parámetros de una Celda Solar	29
2. Las Celdas Solares de CdTe	37
2.1. Introducción	37
2.2. Antecedentes Históricos	37
2.3. Construcción de la Celda Solar	38
2.3.1. Sustrato	39
2.3.2. Contacto Frontal	40
2.3.3. HRT (<i>High Resistivity Transparent</i>)	41
2.3.4. La capa ventana de Sulfuro de Cadmio (CdS)	42
2.3.5. Película de Selenuro de Cadmio (CdSe)	44
2.3.6. Película de Teluro de Cadmio (CdTe)	44
2.3.7. Tratamiento en ambiente de Cloro con CdCl ₂	46
2.3.8. Contactos Posteriores	47
2.4. CdS _{1-x} Se _x	48
2.5. Formación de compuestos ternarios en la unión CdS/CdTe	48
2.6. CdTe _{1-x} Se _x	50
3. Técnicas Experimentales y de Caracterización	51
3.1. Técnicas Experimentales	51
3.1.1. Depósito de Baño Químico (<i>Chemical Bath Deposition - CBD</i>)	52
3.1.2. Pulverización Catódica (<i>Sputtering</i>)	55
3.1.3. Depósito por ablación con láser (<i>Pulsed Laser Deposition - PLD</i>)	57
3.1.4. Sublimación en Espacio Cercano (<i>Close-Spaced Sublimation - CSS</i>)	58
3.2. Técnicas de Caracterización	60
3.2.1. XRD - Difracción de rayos X	60
3.2.2. Espectrofotómetro de UV-Vis	61
3.2.3. SEM - Microscopio Electrónico de Barrido	62
3.2.4. EDS - Espectrómetro de Dispersión de Energía	62
3.2.5. Espectroscopía Raman	64
3.2.6. SIMS - <i>Espectrometría de Masas de Iones Secundarios</i>	65

4. Experimentación	68
4.1. Introducción	68
4.2. Preparación de los sustratos	68
4.3. CdS por CBD	70
4.4. CdSe por PLD	72
4.5. CdSe por CSS	73
4.6. CdTe por CSS	73
4.7. Tratamiento con CdCl ₂	74
4.8. Evaporación de Contactos Cu/Au	75
5. Análisis del desempeño de las celdas solares con películas tipo-n: CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x	76
5.1. Caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y composicionales	77
5.1.1. CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	77
5.1.2. CdTe	89
5.2. Caracterizaciones Eléctricas	92
5.2.1. Caracterización J-V	92
5.2.2. Eficiencia Cuántica	97
5.2.3. Caracterización C-V	102
5.2.4. Estudio de la Interfase CdS/CdTe y CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe .	105
5.3. Conclusiones del capítulo	110
6. Optimización de celdas solares con >11 % de eficiencia	112
6.1. <i>Ataque Químico</i> con Br-MeOH	113
6.1.1. Análisis de morfología y espesor	113
6.1.2. Efecto del ataque químico en las celdas solares	115
6.2. Capa HRT de SnO ₂	116
6.2.1. Caracterización SnO ₂	116
6.2.2. Efecto de la capa HRT en la Celda Solar	119
6.3. Celdas solares de CdSe y CdS _{1-x} Se _x por CSS	121
6.3.1. Depósito de CdSe por CSS	124
6.3.2. Caracterización de la película de CdSe por CSS	126
6.3.3. Celdas Solares de SnO ₂ /CdSe	129
6.3.4. Celdas Solares de SnO ₂ /CdS/CdSe	131
6.4. Conclusiones del capítulo	136
Bibliografía	155

Índice de figuras

1.	Consumo eléctrico por sector en México: 2013.	2
2.	Generación eléctrica por fuentes de energía en México: 2013.	3
3.	Gráfica de eficiencias récord de las celdas solares, NREL 2018.	6
1.1.	Espectro Electromagnético. <i>NASA (n.d.) "What Wavelength Goes With a Color?"</i>	10
1.2.	Ondas electromagnéticas del espectro visible, <i>University of Waikato, 2012.</i>	10
1.3.	Espectro solar aire-masa: AM 0.0 y AM 1.5	12
1.4.	Bandas de Valencia y Conducción de un Semiconductor	13
1.5.	Efecto fotoeléctrico en dónde los electrones escapan de la superficie de un material al ser excitados.	15
1.6.	La celda solar puede reemplazar una batería.	16
1.7.	E_F en un semiconductor intrínseco y extrínsecos n y p.	19
1.8.	(a) Diagrama aislado de bandas de semiconductores tipo p y n y (b) Unión p-n cuando dos semiconductores están en contacto.	23
1.9.	Estructura de la unión P-N	24
1.10.	Difusión y Arrastre en la unión P-N	24
1.11.	Diagrama y principio de operación de una celda solar.	29
1.12.	Curva I-V característica de un diodo ideal.	32
1.13.	Circuito equivalente ideal de la celda solar.	32
1.14.	Curva I-V características de una celda solar.	34
1.15.	Circuito equivalente real de la Celda.	35
1.16.	Efecto de la resistencia en serie (a) y resistencia en paralelo (b) en la curva I-V de la celda solar.	36
2.1.	Configuraciones de la celda solar.	38
3.1.	Clasificación de las técnicas de depósito de película delgada.	52

3.2.	Esquema del depósito de CBD	54
3.3.	Esquema de la técnica de Pulverización.	55
3.4.	Principio de la técnica de depósito PLD.	57
3.5.	Esquema de la técnica de depósito CSS.	59
3.6.	Esquema de difracción de rayos X.	61
3.7.	Principio de Transmitancia y Reflectancia.	63
3.8.	Espectro EDS. (Corbari, L; et al. (2008)).	63
3.9.	Diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón[82].	65
3.10.	Principio de la técnica SIMS.	66
4.1.	Patrón del sustrato de ITO	69
4.2.	Sustrato utilizado para la elaboración de celdas solares.	70
4.3.	Película de Sulfuro de Cadmio (CdS-CBD) en ITO.	71
4.4.	Número de ablaciones vs. Espesor de CdSe.	72
4.5.	Película de Selenuro de Cadmio (CdSe-PLD) en ITO/CdS.	73
4.6.	Película de Telururo de Cadmio (CdTe-CSS) en ITO/CdS/CdSe.	74
4.7.	Celda solar finalizada con contactos posteriores de Cu/Au.	75
5.1.	XRD de películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	78
5.2.	XRD de películas de CdSe y CdS _{1-x} Se _x	79
5.3.	Transmitancia de las películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	81
5.4.	Valores de E _g para las películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	82
5.5.	Espectro Raman de las películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	83
5.6.	Espectro Raman de la Fig. 5.5 en el rango 180-320 cm ⁻¹	84
5.7.	Imágenes SEM de las películas CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	85
5.8.	Análisis de convolución de picos para el Cadmio.	86
5.9.	Análisis de convolución de picos para el (a) Selenio y (b) Azufre	87
5.10.	XRD de películas de CdS _{1-x} Se _x /CdTe.	89
5.11.	Sección transversal de la película CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe por SEM.	91
5.12.	Concentración elemental muestra CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe.	91
5.13.	Curva J-V del dispositivo CdS/CdTe.	93
5.14.	Curva J-V de los dispositivos CdS _{1-x} Se _x	94
5.15.	Representación estadística de los parámetros.	95
5.16.	J ₀ , n y R _{sh} de los dispositivos CdS _{1-x} Se _x /CdTe	96
5.17.	Extrapolación de la pendiente de ln(J) Vs. V.	97
5.18.	Espectro de EQE para las celdas solares con CdSe incorporado.	98
5.19.	Cálculo de J _{sc} a partir de EQE.	99
5.20.	Cálculo de E _g en el CdTe a partir de EQE.	100

5.21. Eficiencia cuántica normalizada para 4 dispositivos representativos. CdTe/CdS(90), CdTe/CdSe(150), CdTe/CdSe(115)/CdS(90) y CdTe/CdSe(115)/CdS(45). Los valores en paréntesis es el espesor, en nm.	101
5.22. Capacitancia vs. Voltaje en las celdas solares	103
5.23. Perfil de concentración (W vs. N_a-N_d)	104
5.24. Estudio de concentración en profundidad de la muestra CdS/CdTe.106	
5.25. Estudio de concentración en profundidad de la muestra CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe.107	
5.26. Estudio de concentración en profundidad de del Oxígeno (O). 108	
5.27. Estudio de concentración en profundidad de del cobre (Cu). . 108	
5.28. Celda solar de CdSe(PLD)/CdTe	109
6.1. CdTe (a) sin ataque químico y con 1% Br-MeOH con (b)30, (c)45 y (d)60 segundos.	114
6.2. Efecto de Br-MeOH en los dispositivos CdS/CdTe.	115
6.3. XRD de la película de SnO ₂	117
6.4. Transmitancia de las película de SnO ₂	118
6.5. Esquema de depósito ITO/SnO ₂	119
6.6. Estructura de la celda solar ITO/SnO ₂ /CdS/CdTe/Cu/Au . . 120	
6.7. Efecto del SnO ₂ en las celdas solares CdS/CdTe.	121
6.8. Efecto de SnO ₂ y CdSe en las curvas JV.	123
6.9. Efecto de SnO ₂ y CdSe en la eficiencia cuántica.	124
6.10. Estructuras (a)ITO/CdSe (b)ITO/SnO ₂ /CdSe y (c) ITO/SnO ₂ /CdS/CdSe.125	
6.11. Calibración del tiempo-espesor de CdSe depositado por CSS. . 125	
6.12. Esquema de la técnica de depósito de CSS para CdSe.	126
6.13. XRD de la película de CdSe depositada por CSS.	127
6.14. XRD de la bi-capa CdS/CdSe	127
6.15. Cálculo de E_g para la película de CdSe-CSS.	128
6.16. Morfología y sección transversal de la película CdSe-CSS. . . . 128	
6.17. Comparación entre SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdSe en la curva JV. . 129	
6.18. Comparación: SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdSe en la eficiencia cuántica.130	
6.19. Estructuras SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdS/CdSe y sus curvas JV. . . 131	
6.20. Curva I-V en oscuridad para las celdas solares.	132
6.21. Estructuras SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdS/CdSe y su Eficiencia Cuántica.	133
6.22. Perfil de concentración obtenido de C-V.	134

Índice de tablas

2.1. Tabla de propiedades del CdS.	43
2.2. Tabla de propiedades del CdTe.	45
4.1. Reactivos para DBQ.	71
5.1. Cálculos de XRD para películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	80
5.2. Concentración atómica obtenida por EDS.	85
5.3. Concentración atómica obtenida por XPS.	88
5.4. Concentración x en las películas de CdS _{1-x} Se _x	88
5.5. Cálculos de XRD para películas de CdS, CdSe y CdS _{1-x} Se _x	90
5.6. Parámetros J-V del dispositivo CdS/CdTe.	92
5.7. Parámetros J-V de las celdas solares.	94
5.8. valores extraídos de las curvas C-V para las celdas solares.	104
5.9. Parámetros J-V del dispositivo CdSe(PLD)/CdTe.	109
6.1. Efecto del Br-MeOH en los parámetros JV.	116
6.2. Parámetros de depósito de SnO ₂	117
6.3. Propiedades eléctricas del SnO ₂	119
6.4. Efecto del SnO ₂ en los parámetros JV.	121
6.5. Efecto de SnO ₂ y CdSe en los parámetros JV.	122
6.6. Comparación: SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdSe en los parámetros JV.	130
6.7. Estructuras SnO ₂ /CdS y SnO ₂ /CdS/CdSe y sus parámetros JV.	132
6.8. Parámetros de diodo extraídos de J-V en oscuridad.	133
6.9. valores extraídos de las curvas C-V para las celdas solares.	135

Índice de Abreviaturas y Simbología

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

I_E : Corriente de arrastre de huecos.
 I_{SC} : Corriente de corto circuito.
 J : Densidad de Corriente.
 k : Constante de Boltzman.
 L : Longitud de difusión.
 L_n : Longitud de difusión de electrones.
 L_p : Longitud de difusión de huecos.
 m^* : masa efectiva.
 m_e^* : masa efectiva de electrones.
 m_h^* : masa efectiva de huecos.
 n : Concentración de electrones.
 n_i : Concentración intrínseca de portadores.
 N : Concentración de portadores.
 N_A : Concentración de aceptores.
 N_A^- : Concentración de aceptores ionizados.
 N_D : Concentración de donadores.
 N_D^+ : Concentración de donadores ionizados.
 p : Concentración de huecos.
 q : Carga del electrón (1.6×10^{-19} C).
 Q : Densidad de carga.
 R : Reflectancia.
 R_s : Resistencia en serie.
 R_{sh} : Resistencia en paralelo.

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

Cd: Cadmio.

CdCl₂: Cloruro de Cadmio.

CdS: Sulfuro de Cadmio.

CdSe: Selenuro de Cadmio.

CdTe: Telururo de Cadmio.

Cl: Cloro.

ITO: Óxido de Estaño-Indio.

O: Oxígeno.

S: Azufre.

Se: Selenio.

TCO: Óxido Conductor Transparente.

Te: Telurio.

Zn: Zinc.

ZnO: Óxido de Zinc.

XRD: Difracción de Rayos-X.

SEM: Microscopio Electrónico de Barrido.

EDS: Espectrometro de Dispersión de Energía.

UV-Vis: Espectroscopía Ultravioleta/Visible.

Introducción

En los últimos años se ha comprobado que la generación de energía a partir de los hidrocarburos no representa futuro debido al inminente agotamiento de éstos. La escasez de los combustibles fósiles se ha reflejado drásticamente en el aumento de sus precios, principalmente de aceite y gasolinas; Aunado a esto, son alarmantes los efectos secundarios que se tienen al quemar y desprender los gases generados a la atmósfera: calentamiento global, derretimiento de los polos, el incremento del nivel de agua en los océanos y el cambio climático cada vez más extremo, son sólo algunas de estas consecuencias.

Afortunadamente, existe una solución para atenuar el desabasto de los hidrocarburos y sus efectos: las fuentes renovables de energía. Las energías renovables son una alternativa limpia para el medio ambiente, se encuentran en la naturaleza como una fuente ilimitada que puede cubrir y abastecer totalmente las necesidades energéticas al combinar dos o más tecnologías de producción:

Energía hidráulica: producción por caída de agua.

Energía eólica: producción por la energía cinética del viento.

Energía solar: energía que proporciona el sol, en forma de radiación y luz.

Energía mareomotriz: generada por el movimiento de las olas y corrientes marinas.

Energía geotérmica: energía almacenada en forma de calor bajo la superficie terrestre.

Energía de la biomasa: aprovechamiento de la materia orgánica vegetal o animal.

Todos los distintos tipos de producción de energía renovable no emiten al medio ambiente gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono (CO_2) durante su uso y producción, a diferencia de los combustibles fósiles.

La única desventaja de las energías renovables es que puede ser intermitente ya que depende de condiciones climatológicas, y la disponibilidad de los recursos naturales como lo son el sol y el viento.

La Secretaría de Energía en México, reporta un crecimiento de la población en el período 2010-2013 a una tasa anual de 1.040 %, lo que se traduce en una mayor demanda de energéticos. Datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA, por sus siglas en inglés); reportan que el consumo de electricidad en México ascendió a 241,571 GWh (ver figura 1), 56.9 % del consumo final corresponde al sector industrial, seguido de los sectores residencial (21.7%), comercial y servicios (9.5 %), Otros sectores (7.2 %), agropecuario(4.3 %) y transporte (0.5 %).

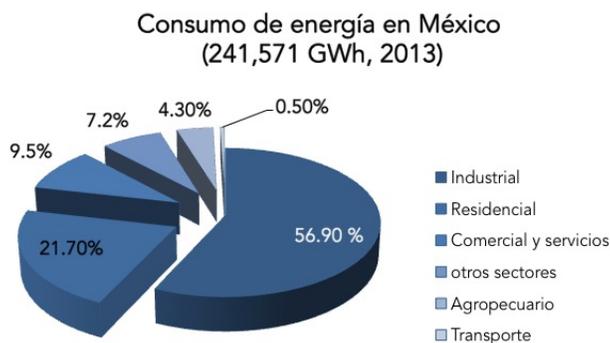


Figura 1: Consumo eléctrico por sector en México: 2013.

La IEA reporta también la generación de energía eléctrica por fuentes de energía; para el año 2013 México generó 297,079 GWh (ver figura 2) y de ellos, el 82.7 % proviene de combustibles fósiles, el 9.4 % de hidroeléctricas, 4 % de energía nuclear , 2 % geotermias, 1.4 % de energías solar y eólica y el 0.5 % de biocombustibles.

Para México, estas tecnologías pueden representar una alternativa económica y flexible para la provisión de energía a comunidades rurales y para la expansión de la capacidad eléctrica instalada, ya que el país cuenta con los recursos necesarios para desarrollar estos tipos de sistemas: ríos, océanos, sol,

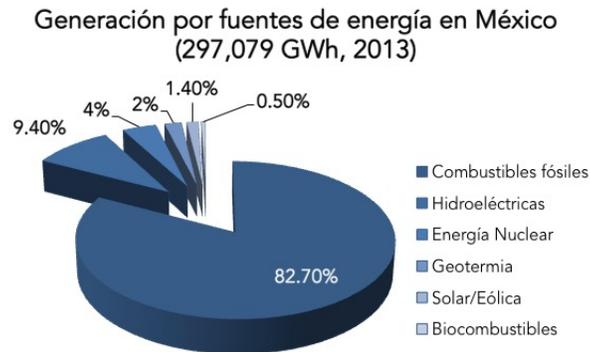


Figura 2: Generación eléctrica por fuentes de energía en México: 2013.

biomasas, y condiciones de viento favorables; además de disminuir las emisiones causadas por el carbón y los derivados del petróleo que contribuyen al efecto invernadero y calentamiento del planeta; sin embargo, su desarrollo está limitado debido a la flata de conocimiento y la poca difusión que se le da a las tecnologías limpias.

Energía Solar

La energía solar se encuentra disponible en todo el mundo. Por definición es la energía que proviene del sol en forma de luz, calor y rayos ultra-violeta generada a través de procesos naturales de fusión nuclear.

La energía solar se puede transformar de dos maneras:

1. Se llama *Energía solar térmica* si se utiliza parte del espectro electromagnético de la energía del sol para producir *calor*. Los sistemas utilizados para dicha transformación se llaman colectores solares (térmicos).
2. La energía producida a partir del espectro visible del sol (luz) se le llama *Energía solar fotovoltaica*.

La palabra *Fotovoltaico/a* es una combinación de la palabra griega *phós*, *photós* (luz, de la luz) y el nombre del físico italiano Alessandro Volta (1745-1825) quien descubrió la primera batería electro-química y la unidad de electricidad: **Volt**; así, la traducción de la palabra es: **batería/fuente de luz**.

La energía solar fotovoltaica permite la conversión de la luz del sol en energía eléctrica sin generar emisiones de gases de efecto invernadero, y debido a su gran potencial es un importante pilar para el futuro de las energías renovables. La conversión de la luz en energía eléctrica, se realiza por medio de una **Celda Solar**, definida como la unidad mínima de conversión. La celda solar tiene su principio físico en el *efecto fotoeléctrico* detallado en 1905 por Albert Einstein que consiste en que un material absorbe fotones de luz para posteriormente emitir electrones libres que al ser capturados generan una corriente eléctrica; y el *efecto fotovoltaico* en el cual la luz que incide sobre la unión de dos semiconductores produce una diferencia de potencial entre ambas capas; éste voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo y producir energía.

Las celdas solares se clasifican en generaciones de acuerdo a su relevancia a lo largo de los años en los que han sido ampliamente investigadas. Las celdas solares de *primera generación* emplean obleas de silicio para su fabricación. Actualmente dominan el mercado comercial, y su investigación casi alcanza el límite teórico del 31 %. Las celdas solares de *segunda generación* utilizan materiales desarrollados para disminuir los costos de producción y reducción de material para la conversión. Los materiales con más éxito son las películas delgadas de Teluro de Cadmio (CdTe), CIGS y silicio amorfo. Otras generaciones de celdas solares involucran multiuniones, nanotubos, materiales híbridos, celdas fotoelectroquímicas, tintas sensibilizadoras, polímeros, entre otros.

Las celdas solares de *tercera generación* pretenden combinar los mejores aspectos de la primera y segunda generación: alta eficiencia y bajo costo, respectivamente. Hoy en día, los puntos cuánticos y estructuras plasmónicas están siendo investigadas para lograr una óptima absorción de la luz.

Las celdas solares de película delgada tienen dos ventajas: la cantidad de material utilizada es mínima y los procesos de producción son fácilmente escalables; por esta razón los costos por Watt producidos por una celda solar de este tipo (CdTe) sería menor a 1 dólar (US). Ésta tecnología fotovoltaica ha probado desde hace años su potencial para fabricación a larga escala.

Las heterouniones basadas en Teluro de Cadmio (CdTe) han sido consideradas para celdas solares desde 1960. El CdTe es un compuesto que puede ser depositado fácilmente por diferentes procesos en los cuales para ellos, se obtienen eficiencias arriba del 10%: Sublimación en espacio cercano (CSS), Electrodeposición, Screen Printing, Depósito físico por Vapor (PVD), entre otras. Las celdas solares de películas policristalinas de CdTe es la tecnología

más exitosa y comercialmente prometedora que ha mostrado un desempeño estable a largo plazo; Ésto principalmente a ciertas peculiaridades de este material: su brecha de energía que está cerca del máximo del espectro solar, y su coeficiente de absorción en la parte visible del espectro solar: solo 1 micrómetro se requiere para capturar toda la luz visible.

Desde el principio, las celdas solares de alta eficiencia fueron basadas en sulfuro de cadmio (CdS) como semiconductor *tipo-n* para la formación de la unión *PN* con el *tipo-p* del CdTe. Muchos trabajos se han concentrado principalmente en el depósito de estas películas, en la formación de la unión, en las técnicas de depósito y en los tratamientos posteriores a éste.

Muchas son las mejoras que se han hecho a lo largo de éstos años de investigación: Un contacto frontal altamente conductivo y transparente. Una capa resistiva para evitar difusión de impurezas provenientes del sustrato y finalmente, un contacto posterior ohmico y de baja resistencia.

Gracias a esto, las celdas solares basadas en CdTe han alcanzado una eficiencia del 16.7% (Wu et. al, 2001), desde el estancamiento de los años 90 (15.8%, Ferekides). Recientemente un 22.1% de eficiencia fue alcanzado gracias a la incorporación de Selenio (Se), modificando la brecha de energía del CdTe.

Las eficiencias récord para celdas de primera, segunda y tercera generación son reportadas en el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL)(fig. 3). Estos datos incluyen las eficiencias de Silicio monocristalino (1 gen.), películas delgadas fabricadas en sustratos rígidos y flexibles: CdTe, CIGS, Silicio amorfo y celdas orgánicas entre otras (2 gen.) y las emergentes (3 gen.). Las más altas eficiencias corresponden a las celdas solares de multi-capa desarrolladas para operar en el espacio o bajo luz concentrada, mientras que las 1, 2 y 3 generaciones son principalmente desarrolladas para aplicaciones terrestres.

Con esta investigación presentaremos el efecto de la capa incorporada de CdSe dentro de la estructura previamente estudiada: CdS/CdTe. Se reportará los materiales utilizados, técnicas de depósito, condiciones de depósito, diferentes estudios realizados a las películas delgadas, caracterizaciones morfológicas, ópticas y eléctricas realizadas con el fin de acercar la conversión de estas celdas al valor teórico reportado por Shockley y Quessier en 1961: 33% de eficiencia.

En este estudio, el contenido de Se y la difusión hacia el CdTe durante el depósito de la misma juega un rol primordial en los parámetros utilizados de referencia para medir el funcionamiento de los dispositivos.

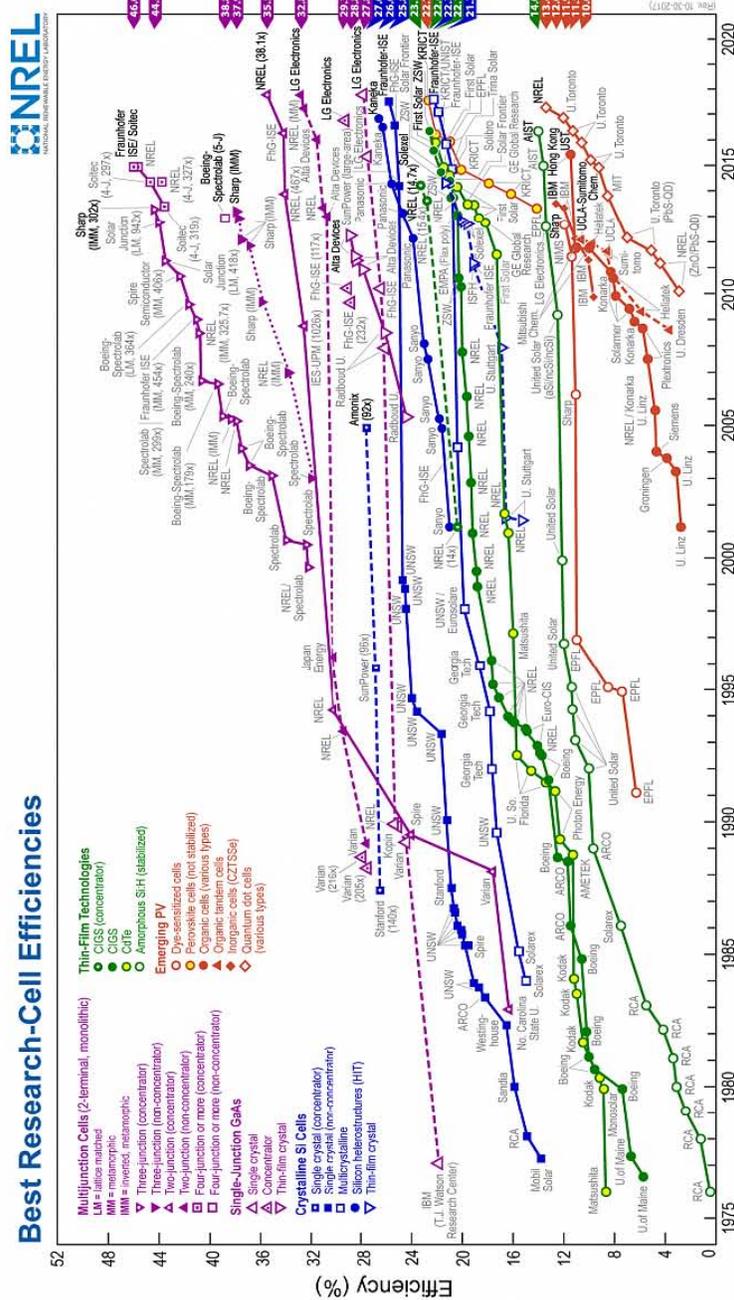


Figura 3: Gráfica de eficiencias récord de las celdas solares, NREL 2018.

En el **capítulo uno**, se aborda algunos conceptos de la *física de los semiconductores*; se concentrará en el entendimiento de los tipos de semiconductores, la *unión P-N*, el funcionamiento de las *celdas solares* y los parámetros considerados para la evaluación de las mismas. Además se explicará el fenómeno de la absorción de luz, llamado efecto fotovoltaico sin el cual las celdas no funcionan.

El **capítulo dos**, presenta las *tecnologías utilizadas para la producción de celdas solares de segunda generación* (película delgada). Se abordará la *historia, estructuras, métodos de operación y las características de las celdas solares* basadas en películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) como semiconductor tipo-p y de los sulfuro de cadmio (CdS) y selenuro de cadmio (CdSe) y su combinación CdS/CdSe como semiconductores tipo-n.

Con el **capítulo tres**, se pretende profundizar acerca de las *técnicas de depósito* utilizadas para el depósito de los semiconductores involucrados en la elaboración de las celdas solares y las técnicas que se utilizaron para el estudio de las características eléctricas, ópticas, estructurales, entre otras.

capítulo cuatro ligado al anterior, explica la experimentación necesaria para la fabricación de las celdas solares y los estudios realizados para el estudio de los materiales depositados: CdS, CdSe y CdTe; con esto, en el **capítulo cinco** se presentan los resultados de esta investigación, CdS depositado por CBD, diferentes espesores de CdSe depositados por PLD, celdas solares de CdSe depositadas por PLD y CSS y, finalmente el efecto del Se en la película de CdTe. En el **capítulo seis**, con el fin de incrementar la eficiencia de las celdas solares, se introduce la capa de SnO₂ y el ataque químico con bromuro-metanol.

Capítulo 1

Física de las Celdas Solares

El sol es la estrella central de nuestro planeta [1]. La base de toda la vida en la tierra es la radiación del sol. Las propiedades fundamentales de la radiación son una herramienta fundamental para el diseño y utilización de dispositivos energéticos. La radiación del sol es la principal fuente de energía que utilizan las celdas solares [2].

1.1. Constante Solar

El sol representa un reactor de fusión gigante en donde 4 átomos de hidrógeno se unen para formar helio (He) a temperaturas de hasta 15,000,000 grados centígrados. Esta energía es liberada al espacio en forma de radiación. El sol emite continuamente una potencia de $P_{sol}=3.845 \times 10^{26}$ W en todas las direcciones, de las cuales, la tierra, que se encuentra a una distancia de 150 millones de kilómetros, recibe sólo una pequeña parte; Asumiendo que la tierra es una esfera con radio r , se puede calcular la densidad de potencia o irradiancia fuera de la atmósfera, como se muestra en la Ec. (1.1) .

$$E_s = \frac{P_{sol}}{A_{Tierra}} = \frac{3,845 \times 10^{26}}{4\pi r^2} = \frac{3,845 \times 10^{26}}{4\pi(1,496 \times 10^{11} m)^2} = 1367 W/m^2 \quad (1.1)$$

Éste resultado es conocido como, *Constante Solar*.

1.2. Fotones y Luz

La radiación electromagnética puede ser vista como un conjunto de ondas electromagnéticas o como un paquete de energía sin masa llamados fotones [2]. La radiación puede ser clasificada por su longitud de onda (λ) o su frecuencia(ν), relacionadas en:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad (1.2)$$

dónde c es la velocidad de la luz que depende del índice de refracción del medio (n_r) y en dónde la radiación se relaciona con:

$$c_\gamma = \frac{c}{n_r} \quad (1.3)$$

La energía del fotón está dada por la expresión:

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (1.4)$$

como la frecuencia es: $\omega = 2\pi\nu$, h es la constante de Planck y $\hbar = h/2\pi$, la energía del fotón puede ser expresada también como:

$$\lambda = \frac{1240}{h\nu} \quad (1.5)$$

El espectro electromagnético se encuentra en la figura 1.1.

La región óptica, es la región de longitudes de onda que es de interés para la conversión de energía solar y luz; y abarca la región UV, el espectro visible que va desde $\lambda = 400 - 700nm$ (Fig.1.2) que provoca la respuesta visual de los humanos y el infrarrojo (IR), hasta una $\lambda = 1000nm$.

1.3. Radiación Solar

Todo cuerpo caliente, emite radiación hacia su entorno. Según la Ley de Planck, la temperatura de la superficie determina el espectro de radiación. La radiación solar fuera de la atmósfera terrestre se puede aproximar a la radiación de un cuerpo negro a una temperatura de 6000 K (que corresponde a la temperatura superficial del sol) [3]. La distribución espectral de la irradiación que llega a la superficie terrestre se ve modificada significativamente debido a la fuerte absorción de la atmósfera en ciertas longitudes de onda.

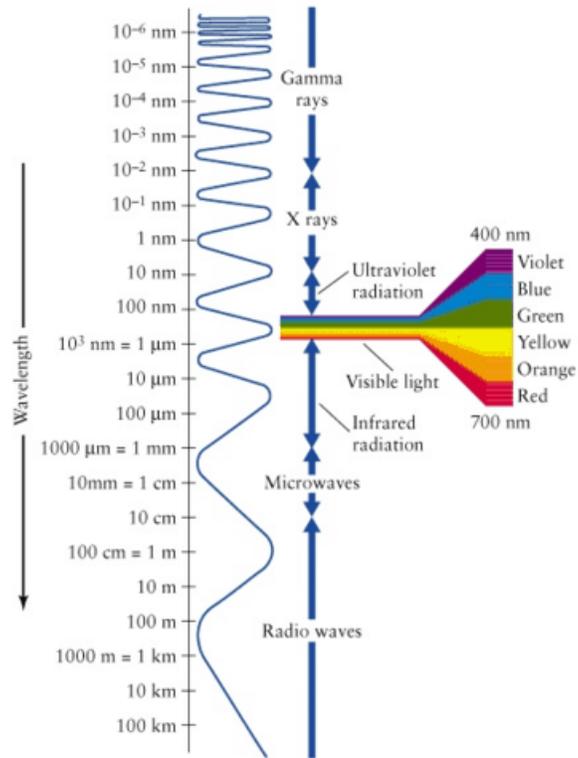


Figura 1.1: Espectro Electromagnético. NASA (n.d.) "What Wavelength Goes With a Color?"

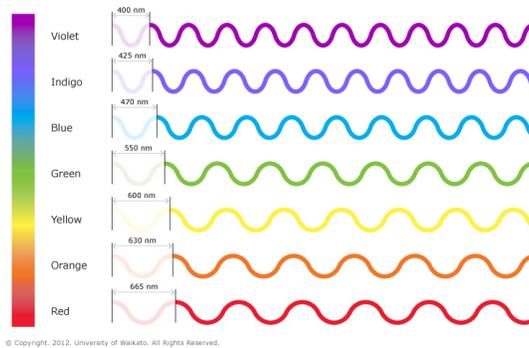


Figura 1.2: Ondas electromagnéticas del espectro visible, University of Waikato, 2012.

Para tener una idea del número de fotones que llega a la superficie de la tierra por unidad de superficie y por unidad de tiempo (*flujo solar de fotones*) hay que tener en cuenta el espectro solar (que es el número de fotones que llega por unidad de superficie y por unidad de longitud de onda por segundo). La distribución espectral de la luz solar varía considerablemente con las condiciones climáticas y con la posición del sol, es decir, la hora del día. Por ello, hay que definir una serie de condiciones estándar que permitan calibrar con precisión el funcionamiento de la celda solar. Para ello se introdujo el concepto de Aire-Masa (AM) que se relaciona con el modo en que la distribución de potencia de la radiación solar resulta afectada al pasar a través de la atmósfera. La distribución espectral de potencia, característica de la radiación solar fuera de la atmósfera se denomina AM 0.0; ésta distribución de potencia es análoga, lo que representaría un cuerpo negro calentado a 5800 K. El espectro AM 1.0 es la distribución espectral de potencia característica de la radiación solar a nivel del mar atenuada a causa de la absorción de fotones de longitudes de onda concretas por parte de los diversos componentes de la atmósfera como oxígeno, ozono, vapor de agua, dióxido de carbono, entre otros [4].

El espectro de radiación solar, se ve afectado cuando atraviesa la atmósfera; algunas de las razones son [5]:

Reflección de la luz en la atmósfera, reduciendo la radiación que llega a la tierra.

Absorción de la luz: Las moléculas O_2 , O_3 , H_2O , CO_2 , entre otras son excitadas a ciertas longitudes de onda, reduciendo el espectro especialmente en la zona de infrarrojo.

Dispersión de Rayleigh que consiste en la dispersión de la luz visible causada por partículas menores que la longitud de onda.

Dispersión de aerosoles y contaminantes, partículas mayores comparadas con la longitud de onda de luz.

Cuando se examina el comportamiento de las celdas solares, es importante obtener resultados que sean reproducibles y comparables con la comunidad fotovoltaica; por esto, se utiliza un espectro de iluminación estándar, definido bajo condiciones específicas de radiación solar para caracterizar las celdas. Para las celdas solares con aplicaciones terrestres, el espectro utilizado es el

aire-masa 1.5 (AM 1.5) (Ver Fig. 1.3) [6, 7]. El espectro AM1.5 es una referencia de la distribución espectral del sol definida en *International Standard IEC 60904-3* [1]. El espectro es basado en la irradiancia recibida del sol en un plano inclinado a 37 grados de la horizontal. En un día soleado, la tierra puede recibir una irradiancia de 1000 W/m^2 ; que es la irradiancia total de este espectro.

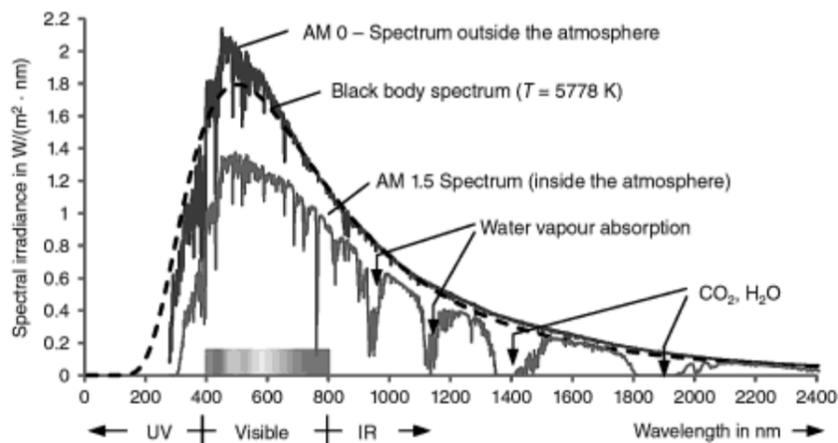


Figura 1.3: Espectro solar aire-masa: AM 0.0 y AM 1.5

1.4. Semiconductores

Un semiconductor se puede clasificar en base a sus propiedades, tanto ópticas como eléctricas; en esta última clasificación se ubican entre los aislantes y conductores; ya que su conductividad eléctrica varía entre 10^4 y $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La conductividad eléctrica de los aislantes se encuentra en un rango menor a $10^{-10} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ es decir que, prácticamente no conducen la corriente eléctrica, mientras que la de los metales (conductores) oscila en un rango de 10^4 y 10^6 a temperatura ambiente $(\Omega \text{ cm})^{-1}$ [8, 9].

La diferencia entre los metales, los aislantes y los semiconductores se manifiesta también en la dependencia de su conductividad respecto de la temperatura (T). Para los semiconductores y aislantes esta dependencia (en cierto intervalo de temperaturas) viene descrita por la expresión 1.6 [8]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\Delta E/(kT)} \quad (1.6)$$

es decir; la conductividad eléctrica (σ) crece con la temperatura. En cambio, en los metales la conductividad disminuye al aumentar su temperatura. Los semiconductores y los aislantes se caracterizan porque su conductividad cuando $T \rightarrow 0$ se anula [8].

Conforme a la teoría de bandas, un semiconductor es definido como aquellos en los que la separación de sus bandas energéticas son inferiores a 6 eV, mientras que la separación de los aislantes es superior a 6 eV [4].

1.5. Teoría de Bandas

Para cualquier semiconductor existe un rango de energía prohibida en el cual no puede haber estados energéticos. Las regiones de energía o bandas de energía son permitidas sobre y bajo la brecha de energía del semiconductor (E_g). Las bandas superiores a E_g son llamadas *Bandas de Conducción*; las bandas por debajo de ésta, son llamadas *Bandas de Valencia*. La separación entre la banda de conducción con la mínima energía y la banda de valencia con la máxima energía es llamada **Brecha de Energía (E_g)**, que es uno de los parámetros más importantes en la física de semiconductores. La banda de conducción con la energía más baja es designada con E_C mientras que la banda de valencia con la energía más alta es designada con E_V . Un esquema de las bandas E_C y E_V se muestra en la figura 1.4:

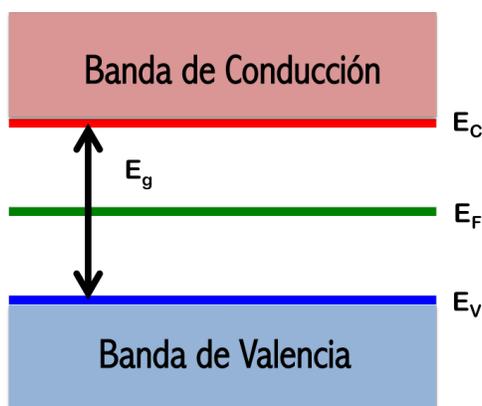


Figura 1.4: Bandas de Valencia y Conducción de un Semiconductor

En física de semiconductores, una **brecha de energía directa** significa que el mínimo de la banda de conducción se encuentra exactamente debajo del máximo de la banda de valencia. En la E_g directa, los electrones de la banda de conducción se pueden combinar directamente con los huecos del máximo de la banda de valencia, conservando el momento. La energía de recombinación a través de la brecha de energía se emite en forma de fotones de luz; ésta es una recombinación radiativa, también llamada emisión espontánea. En la **brecha de energía indirecta** el momento entre el mínimo de la banda de conducción y de la banda de valencia no son el mismo, por lo que una transición directa a través de la brecha de energía está prohibida debido a que el momento no se conserva. La recombinación existe por la intervención de un fonón o un defecto cristalográfico, que permita la conservación del momento. La energía de recombinación se libera en forma de fonones, que no emiten luz [10].

1.6. Efecto Fotoeléctrico

Einstein asumió que un fotón puede penetrar un material y transferir su energía a un electrón. Cuando esto pasa, el electrón se mueve a cierta velocidad hasta que finalmente sale del material; a esto se le llama *Efecto Fotoeléctrico* [6].

Un ejemplo del efecto fotoeléctrico, fué explicado por Einstein en 1905, dónde la luz ultravioleta o azul proporciona energía suficiente a los electrones para escapar completamente de la superficie de un metal [3]; un esquema del efecto fotoeléctrico es presentado en la figura 1.5.

La **función de Trabajo** (Φ) consiste en la energía necesaria para que un electrón salga desde el nivel de Fermi hasta el vacío, es decir, representa la energía requerida para que un electrón salga del material [6, 11]. Einstein propuso la ecuación del efecto fotoeléctrico como $E_k = hf - \Phi$, dónde E_k es la energía cinética del electrón expulsado, h la constante de Planck, f la frecuencia del fotón incidente y Φ la función de trabajo. Einstein fue nombrado Premio Nobel de Física en 1921 por explicar este efecto [6]. Otra definición importante en física del estado sólido es la **Afinidad electrónica** (χ) y se define como la cantidad de energía liberada cuando un electrón es agregado a un átomo neutro para formar un ion con carga negativa [6, 11, 12].

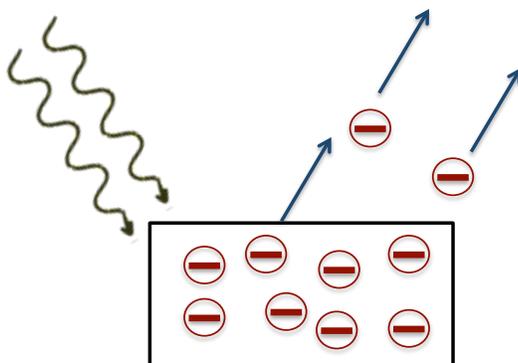


Figura 1.5: Efecto fotoeléctrico en donde los electrones escapan de la superficie de un material al ser excitados.

1.7. Efecto Fotovoltaico

El efecto fotovoltaico (generación de una diferencia de potencial en la interfase de dos materiales diferentes bajo iluminación) fue descubierto por el físico Alexander Edmond Bequerel [1]. La conversión energía solar fotovoltaica es un proceso en donde se genera energía eléctrica a partir de la luz de la radiación solar. La luz está hecha de paquetes de energía, llamados *fotones*, cuya energía depende de la frecuencia o el color de la luz. La energía de la luz visible es suficiente para excitar los electrones de los sólidos hacia otros niveles de energía donde son libres de moverse [3].

Normalmente, cuando la luz es absorbida por la materia, los fotones excitan los electrones a otros niveles de energía dentro del material, y los electrones excitados vuelven a su estado base [3].

En un dispositivo fotovoltaico, la energía de los electrones excitados genera una *Diferencia de Potencial*, o una fuerza electromotriz (e.f.m.). Ésta fuerza conduce a los electrones a través de una carga en el circuito externo para hacer un trabajo eléctrico [3].

La efectividad del dispositivo fotovoltaico depende de los materiales absorbedores de luz seleccionados y de la forma en la que están conectados al circuito externo [3].

La celda solar puede tomar el lugar de una batería en un circuito eléctrico simple (Fig. 1.6). En la oscuridad, la celda solar no genera energía mientras que cuando se ilumina; proporciona una f.e.m. o un voltaje de la misma manera que lo haría una batería [3, 13]. (véase figura 1.6). El voltaje entregado



Figura 1.6: La celda solar puede reemplazar una batería.

cuando las terminales son aisladas, es decir que no se encuentran conectadas a una carga (carga infinita) se denomina: Voltaje de circuito abierto V_{OC} . La corriente obtenida cuando las terminales de la celda solar se conectan entre sí, es llamada corriente de corto circuito (I_{SC}). Para alguna resistencia R_L la celda genera un voltaje V entre 0 y V_{OC} y una corriente (I). Los parámetros I , V y la resistencia son determinados por la celda solar que se encuentra bajo iluminación, ya que $V = IR_L$ [3, 13].

Ya que la corriente es proporcional al área iluminada, La densidad de corriente del circuito J_{SC} (corriente/unidad de área) es necesaria para su comparación [3].

1.8. Estadística Fermi-Dirac

La función de distribución Fermi-Dirac ($f(E)$) es la probabilidad de que un estado dado de energía pueda ser ocupado por una partícula (electrón) [8, 12]. En condiciones de equilibrio térmico, se cumple la distribución Fermi-Dirac (Ec. 1.7):

$$f(E) = \frac{1}{e^{\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}} \quad (1.7)$$

dónde E es la energía del estado permitido, E_F es la energía de Fermi o potencial químico: es decir, el trabajo necesario para variar el número de partículas en el sistema en una unidad, k la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta [8]. La **Energía de Fermi** es la energía máxima posible de los electrones en el metal a la temperatura del cero absoluto [8]. En un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra muy cerca de la mitad de la brecha de energía E_g . En un semiconductor extrínseco tipo-n el nivel de fermi se encuentra cercano a la banda de conducción mientras

que en el semiconductor extrínseco tipo-p se encuentra cercano al borde de la banda de valencia [10].

1.9. Semiconductores Intrínsecos

El funcionamiento de cualquier semiconductor depende de la concentración de portadores que transportan la carga dentro de éste y casuan las corrientes eléctricas [1]. Los portadores que contribuyen al transporte de carga son electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia [1, 14]. Los semiconductores intrínsecos no contienen impurezas [7, 14], son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente [7]. En los semiconductores intrínsecos, su densidad de electrones y de huecos es igual [14], es por eso que cuando un electrón de la banda de valencia es excitado a la banda de conducción da como resultado un electrón libre en la banda de conducción y por lo tanto, un hueco libre en la banda de valencia. La densidad de huecos y de electrones, se denota como n_i , y para el semiconductor intrínseco $n_i = p = n$ (Ec.1.10) [10], dónde:

$$n = N_c e^{(E_F - E_c)/kT} \quad (1.8)$$

$$p = N_v e^{(E_v - E_F)/kT} \quad (1.9)$$

La Energía de Fermi para los materiales intrínsecos, está dada como E_F .

Con ello se puede obtener la densidad de portadores [10, 14].

$$n_i = N_c e^{(E_F - E_c)/kT} = N_v e^{(E_v - E_F)/kT} \quad (1.10)$$

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

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.11)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.12)$$

m_e^* y m_h^* corresponde a la masa reducida de electrones y huecos [3, 6, 7, 10, 14] y h la constante de Planck.

Ya que la brecha de Energía E_g es $E_g = E_c - E_v$, la ecuación 1.13 queda de la siguiente manera [3, 7, 10, 14]:

$$n \cdot p = n_i^2 = \sqrt{N_c N_v} e^{(-E_g/2kT)} \quad (1.13)$$

Por lo tanto, el producto de la densidad de electrones y huecos de un semiconductor intrínseco es igual al cuadrado de la densidad de portadores intrínsecos [10]. Se puede encontrar fácilmente la posición del nivel de Fermi (E_F) de la ecuación 1.10.

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) = E_c - \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left(\frac{N_v}{N_c} \right) \quad (1.14)$$

El nivel de Fermi en un semiconductor intrínseco se encuentra cerca de la mitad de la brecha de energía [1].

$$E_F = \frac{E_c + E_v}{2} = \frac{E_g}{2} \quad (1.15)$$

1.10. Semiconductores Extrínsecos

Las concentraciones de portadores (electrones y huecos) pueden ser manipulados por *doping* [1, 14], que es la introducción en pequeñas cantidades de impurificaciones. Los semiconductores extrínsecos, son aquellos a los cuales se les han añadido impurificaciones, y por lo tanto en ellos el número de electrones en la banda de conducción **no** es igual al número de huecos en la banda de valencia [1, 7, 10, 11, 14]. El *dopaje de semiconductores* es entonces utilizado para tener un semiconductor en el cual las concentraciones de portadores sean mucho mayores en un extremo que en el otro [14]. Los elementos contaminantes añadidos (llamados impurezas) son generalmente del grupo III o V de la tabla periódica y cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. Se distinguen dos tipos de semiconductores extrínsecos: En un material de tipo-n, el número de portadores de electrones (n) es mucho mayor que el número de portadores de huecos (p), caso contrario al tipo-p, en dónde los portadores mayoritarios son los portadores de carga positiva [10, 11, 12].

Consideremos que N_d es un **átomo donador**. Entonces en un semiconductor extrínseco tipo-n, $N_d \gg n_i$. A temperatura ambiente, la concentración

de electrones en la banda de conducción será casi igual a N_d , $n \approx N_d$. Y la concentración de huecos será: $p = n_i^2 / N_d$ [1, 14].

Si el átomo es un **aceptor** (N_a); en un semiconductor extrínseco tipo-p, $N_a \gg n_i$. A temperatura ambiente, la concentración de electrones en la banda de valencia será casi igual a N_a , $p \approx N_d$. Y la concentración de electrones será: $n = n_i^2 / N_a$ [1, 14].

El dopaje influencia la posición del nivel de Fermi (E_F); cuando se incrementa la concentración de electrones (concentración de átomos donadores) en un semiconductor tipo-n, el nivel de fermi se incrementa, y se posiciona cerca de la banda de conducción (E_c). En un semiconductor tipo-p se incrementa la concentración de huecos o átomos aceptores y la posición del nivel de fermi se mueve cerca de la banda de valencia (E_v) [1]. Éstos movimientos de E_F se representan en la figura 1.7.

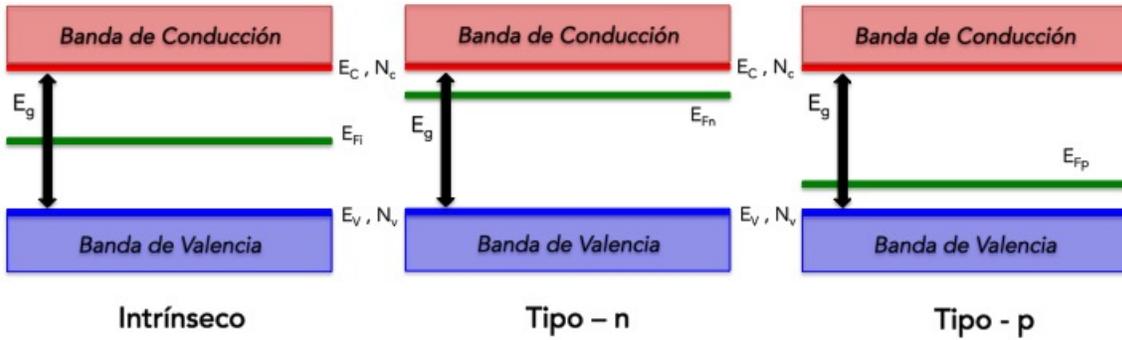


Figura 1.7: E_F en un semiconductor intrínseco y extrínsecos n y p.

La posición de E_F para un semiconductor n (1.16) y p (1.17), es calculada [1], respectivamente:

$$E_c - E_F = kT \ln \left(\frac{N_c}{N_d} \right) \quad (1.16)$$

$$E_F - E_v = kT \ln \left(\frac{N_v}{N_a} \right) \quad (1.17)$$

1.10.1. Conducción en Semiconductores

La corriente eléctrica es generada en un semiconductor debido a el transporte de cargas por los electrones y huecos. Existen dos mecanismos de trans-

porte en un semiconductor: **Arrastre** y **difusión** [1].

Arrastre

El arrastre es el movimiento de las partículas en respuesta a un campo eléctrico. Bajo condiciones de equilibrio termodinámico y debido a la excitación térmica, los portadores de carga cambian continuamente de dirección y de velocidad, éste comportamiento existe en ausencia de campo eléctrico debido al movimiento térmico de los electrones y como consecuencia la corriente eléctrica es cero. El movimiento de los portadores es aleatorio por lo que la velocidad media de cada portador de carga es cero y no existe transporte de carga. Al aplicar un campo eléctrico los portadores de carga (electrones) tendrán una dirección de movimiento preferencial en dirección contraria al campo eléctrico y los huecos en dirección a favor [1]. El movimiento adquirido por parte de los portadores se llama movilidad y su velocidad, velocidad de arrastre ν [9, 10].

En un campo eléctrico de baja intensidad, la velocidad de arrastre (ν) de huecos (ν_{dp}) y electrones (ν_{dn}) es proporcional al campo eléctrico $\vec{\xi}$ y la constante proporcional es definida como la movilidad μ y caracteriza el transporte de electrones y huecos debido al arrastre [1, 10].

$$\nu_{dp} = \mu_p \vec{\xi} \quad (1.18)$$

$$\nu_{dn} = -\mu_n \vec{\xi} \quad (1.19)$$

La conductividad de un material (σ) está definido por la corriente dividida (J) por el campo aplicado (ξ). La densidad de corriente (\vec{J}_a) es igual al producto de la carga (q), la concentración de portadores (n o p) y la velocidad (ν_p , ν_n de electrones o huecos, respectivamente) entonces se expresa como (Ec. 1.20) [1, 3].

$$\vec{J}_a = qn\nu_n + qp\nu_p = q(n\mu_n + p\mu_p) \vec{\xi} \quad (1.20)$$

dónde $\vec{\xi}$ es la fuerza del campo eléctrico. La conductividad (σ) de los electrones y huecos está dada por la ecuación 1.21 [7]:

$$\sigma = \frac{\Delta J}{\xi} = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1.21)$$

dónde μ_n y μ_p es la movilidad de electrones y huecos, respectivamente. La resistividad(ρ) se define como el inverso de la conductividad (Ec. 1.22) [10]:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (1.22)$$

La movilidad (μ) se define como (Ec. 1.23) [10] y representa la medición de que tan fácil los electrones y huecos pueden moverse a través del semiconductor [1].

$$\mu = \frac{\Delta|\vec{v}|}{|\xi|} = \frac{q\tau}{m} \quad (1.23)$$

Difusión

La difusión es un proceso dónde las partículas tienden a dispersarse de las regiones de alta concentración hacia regiones de baja concentración en el semiconductor como resultado de movimientos térmicos aleatorios [1]. Caso contrario al arraste, las partículas no necesitan estar cargadas. Las corrientes de difusión son proporcionales al gradiente de la concentración y para electrones y huecos, están escritas como (Ec.1.24, 1.25), respectivamente [1, 10]:

$$\vec{J}_n = qD_n \nabla n \quad (1.24)$$

$$\vec{J}_p = -qD_p \nabla p \quad (1.25)$$

Combinando las ecuaciones 1.24 y 1.25, tenemos el total de corriente de difusión [1, 10]:

$$\vec{J}_d = q(D_n \nabla n - D_p \nabla p) \quad (1.26)$$

D_n y D_p son llamados los coeficientes de difusión de electrones y huecos, respectivamente. Éstos están relacionados con las movilidades de los portadores de carga por la *relación de Einstein* y está dada por la ecuación 1.28 [1, 10, 14]:

$$\frac{D_n}{\mu_n} = \frac{D_p}{\mu_p} = \frac{kT}{q} \quad (1.27)$$

En otras palabras, el coeficiente de difusión es proporcional a la temperatura y la movilidad. La corriente total dada por el arrastre y la difusión es entonces:

$$J = J_a + J_d = q(n\mu_n + p\mu_p) \vec{\xi} + q(D_n \nabla n - D_p \nabla p) \quad (1.28)$$

1.11. La Unión P-N

Una unión p-n se establece cuando una capa de un semiconductor tipo-p y una capa de un semiconductor tipo-n se unen [3, 6, 10]. La homounión p-n es la unión más usada en la estructura de un dispositivo fotovoltaico. La figura 1.8 (a) muestra el diagrama de bandas para un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n cuando están aislados. La separación entre E_c y E_{F_n} determina la concentración de electrones y la separación entre E_v y E_{F_p} determina la concentración de huecos en condiciones de equilibrio [14].

Esta unión actúa como una barrera selectiva para el flujo de portadores de carga, de tal manera que existe un camino de poca resistencia para los electrones del tipo-n y los huecos del tipo-p [3].

La figura 1.9 representa la unión de dos semiconductores: el tipo-p con una densidad de aceptores N_a y el tipo-n con una densidad de donadores N_d .

La unión está polarizada con un voltaje V . La polarización es directa si la terminal positiva se encuentra conectada al semiconductor tipo-p (ánodo); por el contrario, si se encuentra conectada al tipo-n (cátodo), se denomina polarización inversa [3].

Al unir las partes de semiconductores tipo-p y tipo-n, ocurre una difusión de portadores mayoritarios hacia ambos lados de la unión (electrones del semiconductor tipo-n al tipo-p y huecos del semiconductor tipo-p al tipo-n). El proceso de difusión crea una descompensación en ambas regiones cercanas a la unión: la región-p queda cargada negativamente debido a los aceptores ionizados, mientras que la región-n queda cargada positivamente debido a los donadores ionizados [3].

Esta doble carga crea un campo eléctrico dirigido desde la región n hacia la región p y la corriente es creada por portadores minoritarios (arrastre) y por los portadores mayoritarios (difusión). [1, 3, 9]. En condiciones de equilibrio, la suma de las corrientes es igual a cero. La figura 1.10 representa

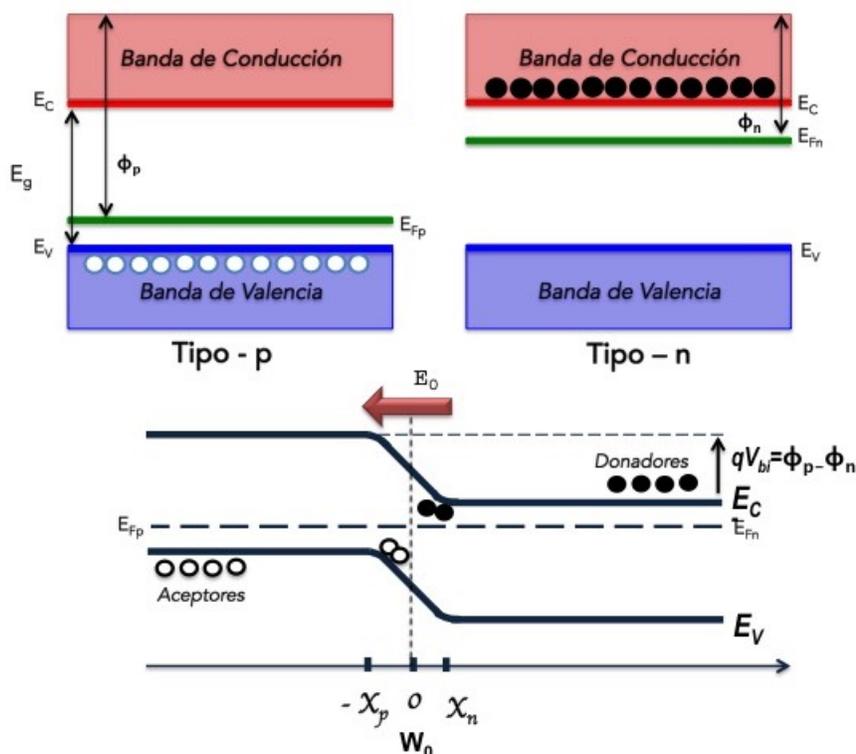


Figura 1.8: (a) Diagrama aislado de bandas de semiconductores tipo p y n y (b) Unión p-n cuando dos semiconductores están en contacto.

este proceso.

La región creada alrededor de la unión, se llama *zona de empobrecimiento de carga*, la cual se extiende desde $x=-X_p$ hasta $x=X_n$, cuya suma es igual al ancho de dicha región W Ec. 1.29) [7, 9]:

$$W = X_n + X_p \quad (1.29)$$

El potencial V_{bi} es causado por las diferencias de las funciones de trabajo (Φ) entre los semiconductores tipo-n y tipo-p; Éste potencial se llama **Potencial Construido (de contacto)**. El nivel de Fermi (E_F) tiende a equilibrarse, por lo que ocurre un doblamiento de bandas de conducción (E_C) y de valencia (E_V).

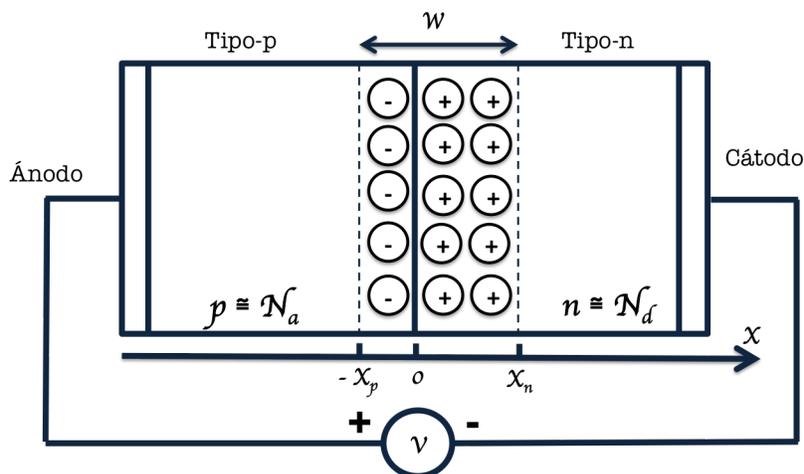


Figura 1.9: Estructura de la unión P-N

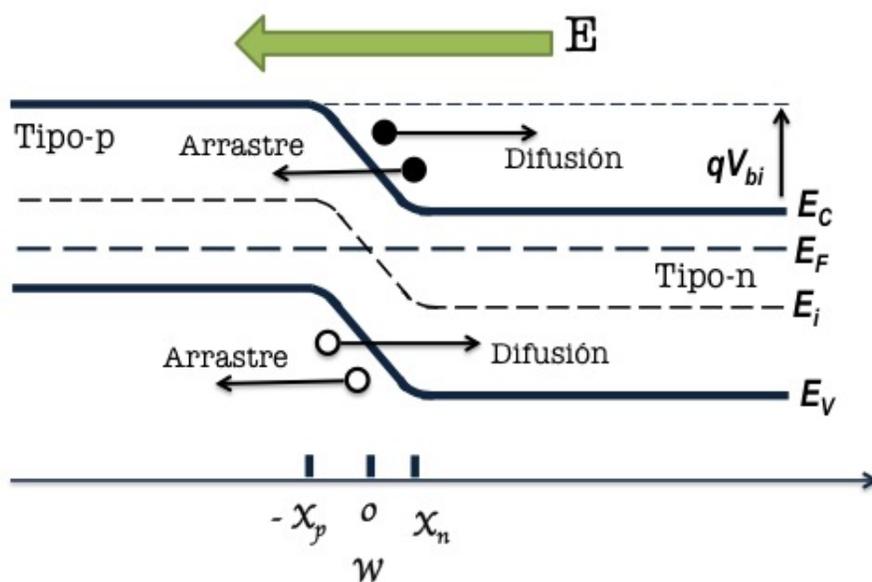


Figura 1.10: Difusión y Arrastre en la unión P-N

1.11.1. Potencial Construido

El potencial construido, de difusión o de contacto es igual al potencial a través de la región de empobrecimiento de carga en equilibrio térmico. El

equilibrio térmico implica que la energía de Fermi sea constante en todo el diodo p-n, por lo que el voltaje construido es entonces la diferencia entre las energías de Fermi de los semiconductores p y n : E_{Fp} (Ec. 1.30) y E_{Fn} (Ec. 1.32), respectivamente [10].

$$E_{Fp} = E_{Fi} - kT \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (1.30)$$

$$E_{Fn} = E_{Fi} + kT \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \quad (1.31)$$

como:

$$qV_{bi} = E_{Fn} - E_{Fp} \quad (1.32)$$

Esto se reduce a la siguiente expresión (Ec. 1.33) [3, 10]:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_a N_d}{n_i^2}\right) \quad (1.33)$$

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

Al aplicarle un voltaje V a un diodo p-n, éste se polariza en forma directa o inversa. La polarización directa es cuando se aplica un voltaje positivo al ánodo (tipo-p). La polarización inversa es cuando se aplica un voltaje positivo al cátodo (tipo-n). Sí se aplica un voltaje negativo al ánodo de la unión p-n, el potencial a través del diodo aumenta y el ancho de la zona de empobrecimiento de carga también. Sí se aplica un voltaje positivo al ánodo de la unión p-n, el potencial en el semiconductor decrece y el ancho de la zona de empobrecimiento de carga también disminuye [3, 14].

1.11.2. Capacitancia de la Unión

La región de empobrecimiento de la unión p-n tiene cargas positivas y negativas separadas por una distancia (W) que se asemeja a un capacitor [14]. A diferencia del capacitor paralelo, la capacitancia en la región W , no depende del voltaje. La distancia W es entonces definida por la ecuación 1.34:

$$W = \left[\frac{2\varepsilon(N_a + N_d)(V_{bi} - V)}{qN_a N_d} \right]^{1/2} \quad (1.34)$$

Que relaciona un cambio en la capacitancia y un voltaje y una carga que incrementan a lo largo de W [14]. Cualquier variación de la carga dentro de un

diodo p-n con una variación de voltaje aplicado da lugar a una capacitancia. La capacitancia relacionada con la región de empobrecimiento de carga de un diodo p-n se llama *Capacitancia de la unión* (C) [9]. La capacitancia por definición es el cambio de carga (Q) por un cambio de voltaje aplicado (V) (Ec. 1.35) [9, 10]

$$C(V) = \left| \frac{dQ(V)}{dV} \right| \quad (1.35)$$

dónde la cantidad de carga (en cualquier lado de la región W) es:

$$|Q| = qN_dW_nA = qN_aW_pA \quad (1.36)$$

La ecuación se puede sustituir en la ecuación 1.35. La capacitancia por unidad de área, está dada por 1.37 [10]:

$$C = \frac{\varepsilon_s A}{W} = \frac{A}{(V_{bi} - V)} \sqrt{\frac{q\varepsilon(N_a N_d)}{2(N_a + N_d)}} \quad (1.37)$$

dónde $W = W_n + W_p$ es el ancho de la región de empobrecimiento, ε_s es la permitividad del semiconductor, V_{bi} el potencial construido y V es el voltaje aplicado.

La capacitancia C, es una expresión similar a la de un capacitor de placas paralelas (Ec. 1.38) [9, 14]:

$$C = \frac{\varepsilon_s}{W} \quad (1.38)$$

La medida de la capacitancia contra el voltaje puede ser usada para obtener el voltaje de contacto de la unión y la densidad de portadores de un diodo p-n. Trazando el inverso de la capacitancia cuadrada con respecto al voltaje aplicado (V), se espera una dependencia lineal, de acuerdo a la siguiente ecuación 1.39 [10]

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2}{q\varepsilon_s N} \left(V_{bi} - V - \frac{2kT}{q} \right) \quad (1.39)$$

El voltaje V_{bi} es obtenido en la intersección de la curva de $1/C^2$ y el eje horizontal (Ec. 1.40) [10]

$$\frac{d\left(\frac{1}{C^2}\right)}{dV} = -\frac{2}{Nq\varepsilon_s} \quad (1.40)$$

1.11.3. Corriente-Voltaje en la unión P-N

Bajo polarización directa, la corriente de diodo (unión p-n) es debido a la recombinación; bajo polarización inversa, la corriente de la unión es debida a la generación de portadores.

Como consecuencia de la difusión de electrones de la región n hacia la región p, y de los huecos de la región p hacia la región n se establece una corriente de portadores mayoritarios. La corriente de difusión de electrones es denotada por I_{Dn} y la de huecos por I_{Dp} . Además del flujo de portadores mayoritarios, existe un flujo de portadores minoritarios creado por el campo eléctrico de la unión (electrones de la región p a la región n y huecos de la región n a la región p). Las corrientes de arrastre están denotadas por I_{En} (electrones) e I_{Ep} (huecos)[9].

En equilibrio, la corriente total a través de la unión p-n es cero, por lo tanto [10]

$$I_{Dn} = I_{Ep} \quad (1.41)$$

$$I_{Dp} = I_{En} \quad (1.42)$$

Al aplicar un campo eléctrico externo se rompe este equilibrio y una corriente resultante surge a través de la unión[9].

Las corrientes de difusión de los huecos y electrones están dadas por las ecuaciones 1.43 y 1.44 [10]:

$$I_{Dp} = q \frac{D_p}{L_p} p_n [e^{(qV/kT)} - 1] \quad (1.43)$$

$$I_{Dn} = q \frac{D_n}{L_n} n_p [e^{(qV/kT)} - 1] \quad (1.44)$$

dónde D_n y D_p representa los coeficientes de difusión de los electrones y huecos, dados por [10]

$$D_n = \frac{L_n^2}{\tau_n} = \frac{kT}{q} \mu_n \quad (1.45)$$

$$D_p = \frac{L_p^2}{\tau_p} = \frac{kT}{q} \mu_p \quad (1.46)$$

y L es la longitud de difusión. Por lo tanto, la corriente de total en polarización directa es la suma de ambas, ignorando las contribuciones de los portadores minoritarios por ser muy pequeños [9, 10].

$$I = I_{Dp} + I_{Dn} = q\left[\frac{D_p}{L_p}p_n + \frac{D_n}{L_n}n_p\right][e^{(qV/kT)-1}] = q\left[\frac{L_n}{\tau_n}n_p + \frac{L_p}{\tau_p}p_n\right][e^{(qV/kT)-1}] \quad (1.47)$$

Si es polarizado inversamente, $V=-V$, el término exponencial tiende a cero, por lo que [9, 10]:

$$I_s = q\left[\frac{D_p}{L_p}p_n + \frac{D_n}{L_n}n_p\right] = q\left[\frac{L_n}{\tau_n}n_p + \frac{L_p}{\tau_p}p_n\right] \quad (1.48)$$

Como el único mecanismo de conducción en la unión es la difusión de los portadores mayoritarios, ésta ecuación recibe el nombre de *ecuación ideal del diodo* y para el caso real algunos efectos como recombinación y tunelaje se toman en cuenta al agregarle el coeficiente n [9]:

$$I = I_s[e^{(qV/nkT)-1}] \quad (1.49)$$

dónde I_s es la corriente de saturación.

1.12. Conceptos de Celdas Solares

1.12.1. Parámetros de una Celda Solar

Un diagrama esquemático de una celda solar se presenta en la figura 1.11.

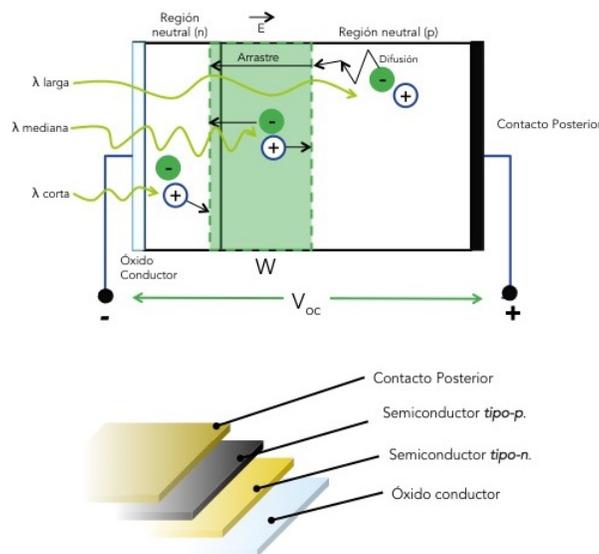


Figura 1.11: Diagrama y principio de operación de una celda solar.

Consideremos una unión p-n con una capa delgada del semiconductor n y una iluminación a través de esta capa. La región de agotamiento o empobrecimiento (W) se extiende principalmente en el lado o semiconductor tipo-p. Como se mencionó anteriormente, se crea un campo eléctrico (ϵ) en la región W. Debido al espesor del semiconductor tipo-n, la mayoría de los fotones son absorbidos en la región W y el lado neutral del semiconductor tipo-p. Los pares electrón-hueco fotogenerados en la región de agotamiento (W) son inmediatamente separados por el campo eléctrico. El electrón es entonces llevado por arrastre al lado neutral del semiconductor tipo-n. lo mismo pasa con los huecos, arrastrados hasta la parte neutral del semiconductor tipo-p, haciendo este lado positivo; consecuentemente un *voltaje de circuito abierto* es obtenido entre ambas terminales con respecto a ambas terminales (p-positiva y n-negativa). Si se aplica una carga externa, los excesos de electrones en el lado negativo (n) pueden viajar alrededor del circuito externo y recombinarse

con el exceso de huecos en el lado positivo. Es importante señalar que sin el campo eléctrico interno no es posible el separar los pares electrón-hueco fotogenerados y acumular el exceso de electrones y huecos en los lados n y p, respectivamente. Si las terminales se encuentran en corto circuito, entonces el exceso de electrones pueden viajar a través del circuito externo para neutralizar el exceso de huecos del lado p. Esta corriente debida a flujo de portadores fotogenerados es llamada *Fotocorriente* [14].

Los parámetros principales de una celda solar son usados para caracterizar su funcionamiento: Potencia máxima (P_{max}), Corriente de corto circuito (J_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el Factor de forma o llenado (FF). Estos parámetros son determinados de la curva Corriente-Voltaje (I-V) de una celda solar. La eficiencia de conversión (η) se puede calcular también a partir de estos parámetros.

Para una medición confiable de la curva J-V, es de principal importancia realizar las mediciones bajo condiciones de prueba estándar (SCT, standard test conditions). Esto requiere que la irradiancia a la cuál será medida la celda solar debe ser igual a 1000 W/m^2 . Además el espectro solar debe coincidir con el espectro AM 1.5 mostrado en la sección 1.2. Adicionalmente, la temperatura de la celda solar debe ser a una temperatura constante de 25 grados centígrados.

Densidad de corriente en corto circuito, J_{SC}

La corriente de corto circuito I_{SC} es la corriente que fluye a través de un circuito cuando el voltaje aplicado es igual a cero. La I_{SC} depende del flujo de fotones incidente en la celda solar, determinado por el espectro AM 1.5. La corriente de corto circuito es también dependiente del área del dispositivo; para evitar esta dependencia se utiliza la densidad de corriente en corto circuito, J_{SC} que describe la máxima corriente entregada por la celda solar. La máxima corriente de una celda solar depende de las propiedades ópticas y absorción de los materiales utilizados para su construcción[1].

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

$$J_D(V) = J_o(e^{qV/K_B T} - 1) \quad (1.50)$$

dónde J_o es la densidad de corriente de saturación, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura en Kelvin y V es la tensión sobre la carga[3, 6, 13, 16]. En general, el comportamiento de la corriente cuando se le aplica un voltaje (V) a la celda solar se representa con la *curva característica de*

corriente-voltaje J-V, y se puede aproximar con la suma de la corriente de corto circuito (I_{SC}) y la corriente en la oscuridad (I_D); éste paso se conoce como la aproximación de superposición [3, 13, 16].

La Figura 1.12 muestra que la curva J-V es positiva y que la celda solar genera potencia cuando el voltaje está entre 0 y V_{OC} . Cuando $V < 0$ el dispositivo iluminado actúa como fotodetector, consumiendo potencia para generar una fotocorriente que es dependiente de la luz, pero independiente del voltaje. Cuando $V > V_{OC}$ el dispositivo consume de nuevo potencia; éste es el régimen en donde los diodos operan. Si se le aplica un voltaje V a la celda solar mientras se ilumina, el comportamiento de la corriente se denomina *corriente en Iluminación*; si el voltaje V se aplica a la celda en oscuridad, el comportamiento de la corriente en la gráfica se denomina *Corriente en Oscuridad*.

Aunque la corriente inversa que fluye en respuesta al voltaje en una celda iluminada no es necesariamente igual a la corriente de la oscuridad; ésta aproximación es razonable para muchos materiales fotovoltaicos [3, 13].

En fotovoltaica, la corriente se considera positiva; esto es lo opuesto a la convención de signos utilizada en los dispositivos electrónicos; con esta convención de signos, la densidad de corriente neta de la celda solar es definida como la densidad de corriente en corto circuito menos la densidad de corriente en la oscuridad [3, 13]:

$$J(V) = J_{SC} - J_D \quad (1.51)$$

qué se convierte para un diodo ideal en [13, 16]:

$$J = J_{SC} - J_o(e^{qV/K_B T} - 1) \quad (1.52)$$

Voltaje de circuito abierto (V_{OC})

Las celdas solares se comportan como diodos en la oscuridad, generando una mayor corriente bajo una polarización directa ($V > 0$) que en la polarización inversa ($V < 0$). Este comportamiento rectificador es una característica de los dispositivos fotovoltaicos [3, 13].

Cuando las terminales positiva y negativa de la celda solar no se encuentran conectadas, la diferencia de potencial tiene su máximo valor, el voltaje

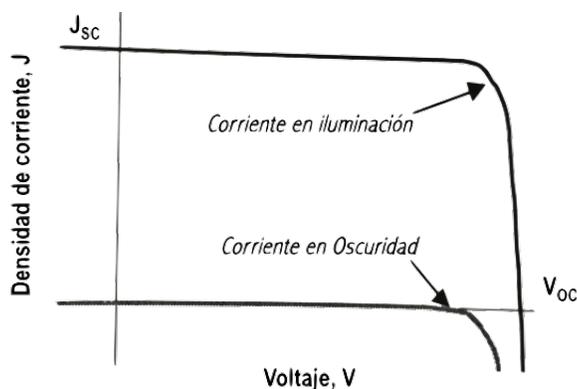


Figura 1.12: Curva I-V característica de un diodo ideal.

de circuito abierto V_{OC} [3, 13, 16], definido como:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_{SC}}{J_o} + 1\right) \quad (1.53)$$

dónde J_o es la corriente de saturación inversa. Para $J_{SC} > J_o$ el V_{OC} incrementa logarítmicamente con la intensidad de la luz. [3].

Eléctricamente, la celda solar es equivalente a un generador de corriente en paralelo con un elemento resistivo asimétrico y no lineal, por ejemplo, un diodo. Cuando es iluminado, la celda ideal produce una fotocorriente proporcional a la intensidad de la luz (Fig.1.13)[3, 13, 16].

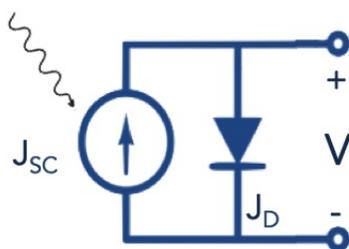


Figura 1.13: Circuito equivalente ideal de la celda solar.

El V_{OC} en otras palabras, es el voltaje en el que ninguna corriente fluye a través del circuito externo. Es el máximo voltaje que puede proporcionarnos la celda solar. Es el voltaje positivo en el que la corriente de oscuridad compensa a la densidad de fotocorriente [1].

Eficiencia Cuántica y Fotocorriente

La fotocorriente generada por una celda solar bajo iluminación en corto circuito es dependiente de la cantidad de fotones que inciden sobre ella. La eficiencia cuántica de la celda solar (QE) se define como la relación del número de electrones en el circuito externo producido por un fotón incidente de una longitud de onda dada (λ). Es decir, $QE(E)$ es la probabilidad de que un fotón incidente de energía E entregue un electrón al circuito externo [3]:

$$J_{SC} = q \int \Phi(\lambda)QE(E)dE \quad (1.54)$$

dónde $\Phi(\lambda)$ es la densidad del flujo de fotones del espectro incidente en función de la longitud de onda; es decir, el número de fotones de energía en el rango E a $E+dE$ que son incidentes en una unidad de área y tiempo, y q es la carga del electrón. La eficiencia cuántica (QE) depende del coeficiente de absorción del material de la celda solar [3].

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

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.55)$$

en dónde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en vacío. Una simplificación conveniente para la conversión entre energía de fotones en electrón-Volt (eV) y longitud de onda (λ), en nanómetros (nm) es: $E_{(eV)} = 1240/(\lambda_{(nm)})$ [3].

Eficiencia

El régimen de operación de la celda solar es el rango de voltaje aplicado, desde 0 hasta V_{OC} en el cuál la celda solar entrega potencia. La densidad de potencia de la celda, está dada por [3, 6, 13]:

$$P = JV \quad (1.56)$$

P , alcanza su máximo en el punto de operación de la celda o el punto máximo de potencia; éste ocurre a cierto voltaje V_m con una densidad de corriente correspondiente J_m , mostrado en la figura 1.14 [3, 6, 13].

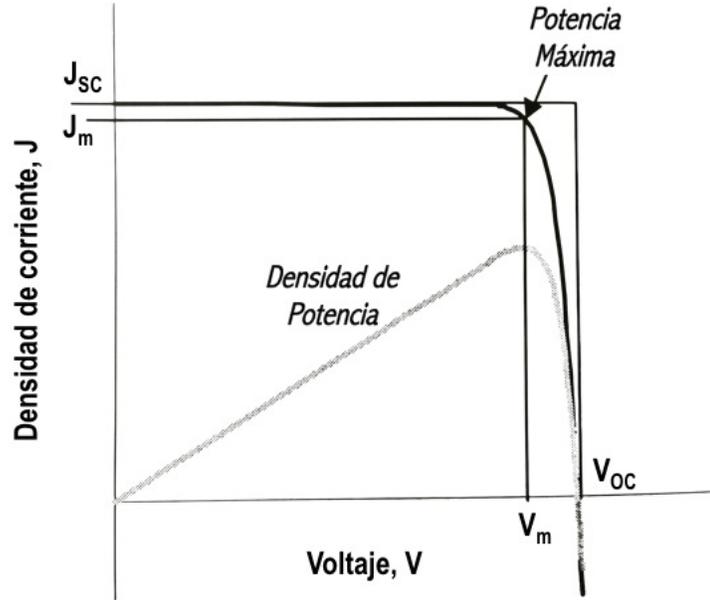


Figura 1.14: Curva I-V características de una celda solar.

El factor de forma (FF) está definido como:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{SC} V_{OC}} \quad (1.57)$$

Es decir, es la relación entre la potencia máxima (P_{max}) generada por la celda solar y el producto de la densidad de corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto; y describe qué tan *cuadrada* es la curva I-V de la celda solar[3, 6, 13].

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

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_s} \quad (1.58)$$

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

$$\eta = \frac{J_{SC} V_{OC} FF}{P_s} \quad (1.59)$$

Las características clave de una celda solar son: J_{SC} , V_{OC} , FF y η . Éstas deben estar definidas por ciertas condiciones particulares estándar mencionadas anteriormente: las condiciones estándar de prueba es el espectro 1.5 de Aire-Masa (AM 1.5) y una densidad de potencia de 1000 W/m^2 , y una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ [3, 6, 13].

Resistencia en serie (R_s) y en Paralelo (R_{sh})

En las celdas solares reales, la potencia es disipada a través de la resistencia de los contactos y a través de las pérdidas de corriente en el dispositivo. Éstos efectos, equivalen eléctricamente a dos resistencias parásitas: en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh}) con la celda [3, 6, 13, 14, 16]. El circuito equivalente real de la celda solar, involucrando ambas resistencias es mostrado en la figura 1.15.

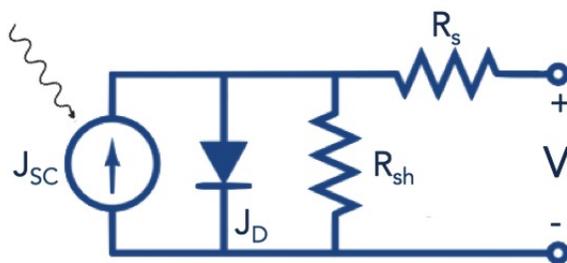


Figura 1.15: Circuito equivalente real de la Celda.

Cuando se ilumina una celda solar, los electrones fotogenerados tienen que atravesar el semiconductor para alcanzar el contacto más cercano, todos estos caminos que realiza el electrón dentro de la capa tipo-n introduce una resistencia en serie efectiva [14]; si el contacto frontal es delgado, entonces la resistencia en serie aumenta; también la resistencia en serie puede ser introducida por el semiconductor tipo-p, pero es menor en comparación. En resumen, la resistencia en serie (R_s) se debe a los contactos resistivos de la superficie y se incrementa también con el espesor del material. La resistencia en serie afecta principalmente la corriente en corto circuito (I_{sc}), especialmente a altas densidades de corriente [3, 6, 13, 14, 16].

Cuando una pequeña cantidad de portadores fotogenerados viajan a través de las fronteras de grano en los materiales policristalinos en lugar de la carga aplicada, generan una resistencia efectiva *shunt* o paralela. La

resistencia en paralelo (R_{sh}) se decreta por la falta de corriente en el dispositivo debido a las fronteras de grano y alrededor de los bordes del mismo, además de una mala calidad de la unión p-n. La resistencia en paralelo afecta directamente al Voltaje de circuito abierto (V_{OC}) [3].

Las resistencias en serie y en paralelo afectan el factor de llenado (FF) como se muestra en la figura 1.16 [3].

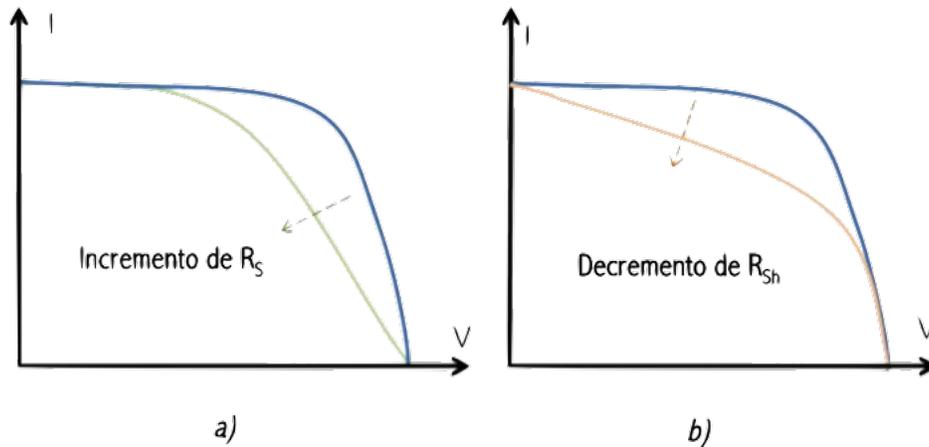


Figura 1.16: Efecto de la resistencia en serie (a) y resistencia en paralelo (b) en la curva I-V de la celda solar.

En la imagen 1.16, vemos que la resistencia en serie y paralelo pueden deteriorar el funcionamiento de la celda solar. Cuando R_s es muy grande, limita la corriente en corto circuito y cuando R_{sh} es baja, limita el V_{oc} [14]. Para tener una celda eficiente, es deseable que la resistencia en serie (R_s) sea muy pequeña y que la resistencia en paralelo (R_{sh}) sea lo más grande posible.

Cuando las resistencias parásitas son incluidas, la ecuación ideal de la celda solar queda de la siguiente manera [3, 13, 16]:

$$J = J_{sc} - J_o(e^{q(V+JAR_s)/kT} - 1) - \frac{V + JAR_s}{R_{sh}} \quad (1.60)$$

Capítulo 2

Las Celdas Solares de CdTe

2.1. Introducción

Los dispositivos fotovoltaicos de película delgada basados en Teluro de Cadmio (CdTe) son los más fabricados en el mundo y esto que demuestra el enorme potencial de esta tecnología [17, 18]. Este material es considerado muy apropiado para la fabricación de celdas solares debido a su brecha directa de energía (E_g). A consecuencia de la E_g directa, más del 90 % de la luz incidente es absorbida en pocos micrómetros ($1\mu\text{m} = 1 \times 10^{-6}$ metros) del material. Para una celda solar basada en CdTe, se ha estimado la corriente terica máxima disponible bajo el espectro estándar global a 100 mW/cm^2 que es de 30.5 mA/cm^2 y una eficiencia teórica máxima del 27 % [18, 19, 20]. Recientemente la eficiencia de conversión récord de conversión de energía para el CdTe es del 22.1 % [21].

2.2. Antecedentes Históricos

Desde 1972, Bonnet y Rabenhorst [22] estudiaron el dispositivo de película delgada basado en CdTe/CdS reportando una eficiencia del 6 %. Tiempo después, surgió un período en el cual diferentes grupos de investigadores trataron de desarrollar procesos de fabricación de celdas solares basados en diferentes técnicas de depósito. pero fue en 1980 cuando se alcanzó un valor de eficiencia del 10 % por Tyan y Albuerne [19]. Posteriormente, Ferekides y colaboradores elaboraron un dispositivo con una eficiencia del 15.8 % que fue superado por el NREL que reportó una eficiencia récord del 16.5 % [20].

2.3. Construcción de la Celda Solar

Las celdas solares de película delgada tienen un diseño completamente diferente a las celdas solares de primera generación (Si). La celda solar de CdTe es un dispositivo elaborado con diferentes películas delgadas de diferentes materiales. Estas películas pueden ser depositadas por diferentes técnicas y pueden ser construidas en dos configuraciones diferentes: Supersustrato y sustrato[19, 23, 24], como se muestran en la figura 2.1.

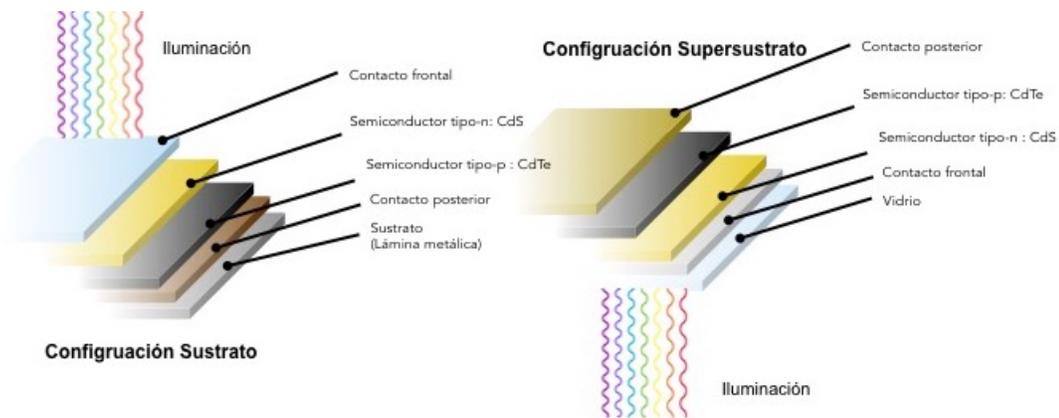


Figura 2.1: Configuraciones de la celda solar.

Dichas configuraciones constan de cinco partes diferentes:

1. Sustrato.
2. Contacto Frontal.
3. Semiconductor tipo-n, capa ventana: típicamente CdS.
4. Capa absorbedora tipo-p: CdTe.
5. Contacto posterior.

La principal diferencia entre estas es el depósito secuencial de las diferentes películas. En la configuración supersustrato las películas son depositadas del lado en que serán iluminadas y por consiguiente, sólo sustratos transparentes pueden ser utilizados. En el caso de la configuración sustrato, las películas son depositadas en una secuencia opuesta, aquí los sustratos pueden ser opacos, inclusive láminas metálicas, polímeros y cerámicos [23]. El depósito de las

películas es crucial, ya que el comportamiento final del dispositivo depende de la interacción de los semiconductores.

Históricamente, las celdas con más eficiencia reportadas han sido en configuración supersustrato [18, 23].

2.3.1. Sustrato

La selección del sustrato es muy importante. El sustrato debe ser capaz de soportar altas temperaturas y no contaminar las películas que se depositan subsecuentemente [24]. Hoy en día el sustrato más común para la manufactura de celdas solares es el vidrio [23]. Un sustrato apropiado debe contar con las siguientes características [25]:

1. **Transparencia:** La luz incidente debe pasar a través del sustrato antes de llegar a la unión P-N.
2. **Compatibilidad en vacío:** El sustrato no se debe descomponer en las diferentes etapas de la construcción de la celda solar, especialmente en el depósito de las películas que requieren temperatura.
3. **Estabilidad térmica:** Para un crecimiento de una película absorbadora adecuada, el sustrato debe soportar altas temperaturas.
4. **Expansión térmica adecuada:** El coeficiente térmico de expansión (CTE) se debe encontrar en el rango del CTE del absorbador, de lo contrario se pueden encontrar problemas de adhesión.
5. **Inercia Química:** El sustrato no debe corroerse, durante el proceso de fabricación o posterior a este, no debe reaccionar con los materiales y no debe difundir algún otro material que pudiera impurificar la capa absorbadora.
6. **Barrera de humidificación suficiente:** El sustrato debe proteger las celdas solares contra la penetración de agua o vapor.
7. **Superficie lisa:** Una superficie no rugosa puede evitar cortos circuitos y las películas pueden depositarse mejor.
8. **Costo, consumo de energía, disponibilidad y peso:** El sustrato ideal es barato, no requiere mucho gasto de energía en su fabricación, construido de abundantes materiales y es ligero.

Evidentemente, el vidrio ha sido la mejor opción por que es transparente, barato y puede soportar altas temperaturas.

2.3.2. Contacto Frontal

En los años recientes se ha desarrollado un gran interés en los óxidos metálicos debido a sus muchas aplicaciones industriales. Las películas delgadas de óxidos conductores son producidos por varias técnicas de depósito. Los TCO más estudiados son: $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO), ZnO:Al (AZO), $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (ITO) y el Cd_2SnO_4 (CTO) [26]. Éstos óxidos metálicos exhiben una buena transparencia óptica (más del 90 % de la luz visible) y buena conductividad tipo-n, típicamente con una concentración de portadores de entre 10^{18} y 10^{20} cm^{-3} [19].

El TCO (Óxido Transparente Conductor) es un electrodo transparente, utilizado como contacto frontal en la celda solar. [19]. El contacto frontal debe de ser altamente conductivo y transparente [24].

Los TCO son utilizados para diversas aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos y como electrodos transparentes en módulos fotovoltaicos, y debido a su alta reflectancia en la parte del espectro infrarrojo, pueden ser utilizados como ventanas para edificios, carros y focos ahorradores de energía [19].

La función principal del electrodo es dejar pasar la luz y dejar que las cargas fotogeneradas salgan del dispositivo para alcanzar una carga externa. Particularmente estos óxidos tienen una brecha de energía grande (superior a 3eV). Las celdas solares con alta eficiencia, han sido reportadas con contactos frontales no más que $10\Omega/\text{cuadro}$ [18, 23, 24].

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

El SnO_2 es el primer óxido transparente conductor que recibió una comercialización relevante. A nivel industrial, el FTO es ampliamente preferido ya que tiene una buena transparencia, estabilidad con el tiempo y es económico, caso contrario al TCO de óxido de estaño-indio (ITO) que se ha vuelto más y más caro al hecho de que el indio (In) es considerado un elemento *raro* y poco abundante en la tierra [18, 23, 24].

Óxido de Estaño-Indio (ITO)

Las películas semiconductoras de In_2O_3 son normalmente policristalinas con una estructura cúbica y un tamaño de grano de entre 10 y 50 micrómetros. Las técnicas más comunes de depósito para estas películas son: R.F. sputtering, Depósito por vapor químico (CVD), Rocío pirolítico y evaporación [19]. Estas películas generalmente presentan propiedades eléctricas y ópticas superiores con respecto a otros TCO. Las películas basadas en óxidos de indio, tienen una brecha de energía de entre 3.55 eV y 3.75 eV; por esta razón, éstas películas han sido y siguen siendo muy utilizadas[18, 23, 24].

2.3.3. HRT (*High Resistivity Transparent*)

Uno de los principales problemas tecnológicos en la fabricación de celdas solares basadas en CdTe es la elaboración de películas delgadas de CdS. A medida que el espesor del CdS es disminuido, las películas de CdS se vuelven inhomogéneas, afectando el desempeño de la celda solar[23, 26].

El depósito de películas delgadas de CdS (tipo-n) sin huecos es crítico para lograr altas eficiencias en las celdas solares. Se ha probado que al usar películas delgadas HRT mejora las características de las celdas solares. Al utilizar películas delgadas HRT entre el TCO y el CdS se mejora la morfología de las películas de CdS ya que ayuda a la formación de tamaños de grano mayores durante el depósito [27] lo que permite el incremento en el desempeño del dispositivo como en la densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y el factor de forma (FF) [28]. La función más importante de la capa HRT es la prevención de cortos circuitos en el dispositivo debido a los huecos del material; Es decir, evitando un contacto directo entre el TCO y los contactos posteriores; además, impide la difusión de impurificaciones provenientes del sustrato[23]. El añadir la capa HRT permite también, que la capa ventana sea muy delgada para minimizar la absorción de la luz en longitud de ondas cortas.

Las películas de HRT en las celdas solares basadas en CdTe incluyen: SnO_2 , Al_2O_3 , ZnSnO_4 y el ZnO [29]. El óxido de zinc (ZnO) tiene una brecha de energía (E_g) de 3.27 eV, y puede ser depositado con tecnología de bajas temperaturas como la pulverización catódica de radiofrecuencia; debido a esto el ZnO es el candidato a ser usado como HRT en los dispositivos basados en CdTe [29, 30, 31]. Cuando se utiliza el ZnO una pequeña parte

del espectro UV e pierde por absorción debido a que la brecha de energía es menor a la del ITO [18, 23]. El dióxido de estaño (SnO_2) tiene una brecha de energía de 3.6 eV, similar a la del ITO. El uso del SnO_2 otorga estabilidad a la celda solar, ya que a diferencia del ZnO, este material no se mezcla con la capa ventana (CdS) durante los procesos de depósito y tratamientos de la activación de la interfase [23].

2.3.4. La capa ventana de Sulfuro de Cadmio (CdS)

La película delgada de CdS en la celda solar basada en CdTe es llamada 'ventana' [19, 23, 26, 32, 33, 34]. Debido a que ésta película puede ser tipo-n permite entonces la formación de la unión p-n con el tipo-p del CdTe [19]. Las celdas solares basadas en CdTe con mejores eficiencias usan una capa ventana basada en sulfuros [19, 23]

El sulfuro de cadmio (CdS) tiene una brecha de energía (E_g) de 2.42 eV [19, 23, 26, 32, 33, 34], y es transparente en la mayor parte visible del espectro de la luz solar ($> 510\text{nm}$); por lo tanto, la luz solar puede atravesar ésta película y alcanzar la capa de CdTe. Para obtener celdas solares con altas eficiencias debe existir una excelente heterounión con un muy buen contacto posterior. Debido a que debe haber una apropiada unión entre estas dos películas, el método de depósito utilizado para preparar éstos materiales se vuelve un factor muy importante [19].

Algunas de las propiedades del CdS, se encuentran en la tabla 2.1 [46]:

En particular, las técnicas de depósito más adecuadas son: *R.F. Sputtering* (Pulverización Catódica) [19, 34], *Closed-Spaced Sublimation-CSS* (Sublimación en espacio cercano) [19, 34], *High Vacuum Thermal Evaporation - HVTE* (Evaporación térmica de alto vacío) [19] y *Chemical Bath Deposition-CBD* (Depósito de Baño Químico) [34, 35].

En el baño químico se explota la descomposición de la tiourea en una solución alcalina de sales de cadmio. Las películas obtenidas por esta técnica presentan una alta densidad, son compactas y libre de huecos (pin-holes), pero estas películas no son adecuadas si no se les realiza un tratamiento térmico; como desventaja, el tratamiento térmico favorece a la oxidación de la superficie ya que el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se precipita durante el proceso. El hidróxido de cadmio se puede descomponer entonces en óxido de cadmio y vapor de agua, dando lugar a una mezcla de $\text{CdO} + \text{CdS}$; se ha observado que más del 30 % de CdO no favorece a la obtención de celdas solares de alta eficiencia [23].

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

Cuadro 2.1: Tabla de propiedades del CdS.

2.3.5. Película de Selenuro de Cadmio (CdSe)

El selenuro de cadmio (CdSe) es miembro del grupo II-VI. Es un candidato prometedor para su aplicación en celdas fotovoltaicas, transistores, sensores, láseres y dispositivos fotoelectrónicos [36, 37] debido a sus propiedades estructurales, ópticas: alta transmitancia y una brecha de energía directa de 1.70 eV [38], eléctricas (baja resistividad) [39], alta afinidad electrónica, conductividad tipo-n [40] y que es altamente fotosensitivo [37], es ampliamente preferido en la fabricación de éstos.

Las películas delgadas de CdSe pueden cristalizar en una estructura cúbica, hexagonal o mixta. Debido a su brecha de energía que es fácil de modificar, se puede modificar su respuesta a la luz en la región infrarroja y hasta la ultravioleta [40]. El CdSe ha sido obtenido por diferentes técnicas: evaporación en vacío, electrodeposición, depósito de vapor químico, baño químico y depósito de láser pulsado [36, 37].

Estudios realizados por Paudel et. al ha demostrado que al emplear el CdSe como capa ventana puede incrementar la respuesta en longitud de ondas largas y aumentar la eficiencia de las celdas solares.

A pesar de la brecha de energía del CdSe, el Selenio (Se) cuando se une con CdTe, presenta una mejor ventaja que el CdS en la interfase CdS/CdTe y es que este elemento tiene una mejor solubilidad que el azufre (S); esto modifica la brecha de energía del CdTe mejorando la respuesta en longitud de ondas largas [41].

2.3.6. Película de Telururo de Cadmio (CdTe)

El Telururo de Cadmio presenta una brecha de energía (E_g) de 1.45 eV [18, 19, 23, 24, 26, 32, 42, 43, 44], la cuál es muy cercana al valor teórico máximo para la conversión de la energía solar; además de esto, la E_g es directa y su coeficiente de absorción es del rango de 10^4 - 10^5 cm^{-1} [19, 26, 32, 42] para fotones con energías mayores a la brecha de energía E_g ; esto significa, que poco espesor del material ($\mu\text{m} - 1 \times 10^{-6}\text{m}$) es capaz de absorber toda la luz [19].

Algunas de las características físicas y eléctricas del CdTe, se encuentran en la tabla 2.2 [43, 45, 46]. El CdTe es uno de los pocos compuestos que se pueden preparar ya sea como tipo-p o tipo-n, esto depende de con qué elementos se haga la impurificación (que consiste en agregar precursores que donen o acepten electrones): Boro(B), Aluminio(Al), Indio(In) y Galio(Ga)

para los tipo-n y Cobre(Cu), Plata(Ag) o Yodo(I) para el tipo-p [19, 43].

Parámetro	<i>CdTe</i>
Estructura Cristalina	Zincblenda
E_g (eV)	1.45
dE_g/dT meV/K	-1.7
Coefficiente de Absorción cm^{-1}	6×10^4 ($6\mu\text{m}$)
Índice de refracción	~ 3
Constante Dieléctrica $\varepsilon(\theta)$	9.4 , 10
Constante Dieléctrica de alta frecuencia $\varepsilon(\infty)$	7.1
Masa efectiva de electrones m_e^*	0.096
Masa efectiva de huecos m_h^*	0.35
Movilidad de electrones μ_e ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	500 - 1000
Movilidad de huecos μ_h ($\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$)	50 - 80
N_c (cm^{-3})	9×10^{18}
N_v (cm^{-3})	1.27×10^{20}
Parámetro de Red (Å)	6.481
Densidad g/cm^3	~ 5.3
Punto de fusión (K)	1365
Afinidad electrónica χ_e (eV)	4.28

Cuadro 2.2: Tabla de propiedades del CdTe.

Existen diferentes métodos que son usados para depositar el CdTe, los cuales son: *High-Vacuum Evaporation* (evaporación de alto vacío) [19], *Atomic Layer Epitaxy-ALE* (Depósito de película atómica epitaxial) [19], *Electro-deposition* (electrodepósito) [18, 19, 23, 26], *Chemical Spray Pyrolysis* (Rocío pirolítico) [19, 26], *Screen Printing* (Serigrafía), *Chemical Vapor Deposition-CVD* (depósito de vapor químico) [18, 19, 23, 26], *Closed-Spaced Sublimation-CSS* (sublimación en espacio cercano)[18, 19, 23, 26, 47, 42, 48, 49] y *Sputtering* (Pulverización catódica) [18, 23, 48, 49].

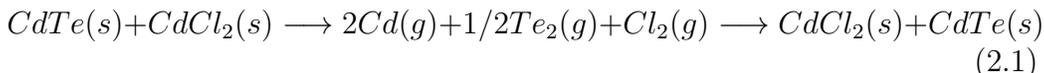
Todas estas técnicas son capaces de producir dispositivos con eficiencias mayores al 10 %; sin embargo, las mayores eficiencias de celdas solares han sido preparadas por la técnica de *Sublimación en espacio cercano* (CSS) [18, 19, 23, 24, 42].

2.3.7. Tratamiento en ambiente de Cloro con CdCl₂

El tratamiento en presencia de cloro (Cl₂) es necesario [19, 26, 32, 49] (independientemente de la técnica usada para depositar la película de CdTe) ya que el tratamiento post-depósito promueve la recristalización, crecimiento de granos y mejora las propiedades eléctricas y ópticas del material y, por consiguiente, del dispositivo [18, 23, 49]; es decir mejora la eficiencia. Sí el tratamiento de CdCl₂ no se lleva a cabo, la corriente de corto circuito (I_{sc}) de la celda solar es muy baja y por lo tanto la eficiencia es muy baja. Éste tratamiento sobre la película de CdTe se lleva a cabo en un ambiente de CdCl₂ por evaporación o introduciendo el dispositivo en una solución de CdCl₂ para posteriormente tratarlo térmicamente en un ambiente de gas inerte como en Argón (Ar) a una temperatura de 400°C [32].

Durante el tratamiento de la película, los pequeños granos de CdTe se recristalizan, obteniendo una película de CdTe más organizada [23, 49].

El proceso sigue la siguiente reacción [19]:



La presencia de Cl₂ favorece el crecimiento cristalino de CdTe; de ésta manera los granos pequeños desaparecen y la interfase CdS/CdTe es reorganizada [19, 26, 32, 46, 49]; es decir, el tratamiento con Cl es efectivo también en remover los defectos estructurales que se presentan cuando se deposita la película, promoviendo la combinación de CdS y CdTe en la interfase [23]. Esta reacción depende de la temperatura (alrededor de 400°C) y es independiente del espesor de la película de CdCl₂ depositada en el tratamiento (100nm), de su uniformidad y del tiempo de duración del tratamiento (más de 10 minutos). Sí el proceso se lleva a cabo en aire, se pueden formar óxidos en la superficie del CdTe [19].

La incorporación de O₂ en la cámara de CSS durante el depósito de la película de CdTe permite llevar a cabo el tratamiento a la misma temperatura a diferencia de que si el tratamiento se llevara a cabo sólo en una atmósfera de gas inerte como Ar y N₂; además de que el oxígeno incrementa el número de portadores de carga mayoritarios de tipo-p haciéndola menos resistiva que si se depositara sólo en un ambiente de gas inerte [64].

Para el tratamiento (independientemente de la técnica), generalmente se usan sales con contenido de Cl que se depositan sobre la película. Algunas de las sales más populares son NH₄Cl, NaCl, MgCl₂ y CdCl₂ [23]. Las sales libres de cadmio, ofrecen la ventaja de ser sustentables para el medio ambiente

[23, 50]. Históricamente, la sal CdCl_2 ha sido la más utilizada [23].

Desde el punto de vista industrial, el uso de soluciones de cloruro de cadmio representa riesgos ambientales; estudios recientes han demostrado que el reemplazo del CdCl_2 (tóxico y caro) es posible cuando se utiliza el cloruro de magnesio (MgCl_2) que es barato y no tóxico, y no representa una pérdida en el desempeño de la celda solar [23].

2.3.8. Contactos Posteriores

Para contactos posteriores de celdas solares sobre CdTe generalmente se utiliza aleación de Cu (cobre) y Au (oro) como Cu_2Te , $\text{ZnTe}:\text{Cu}$ y Cu_2S [19, 23, 44, 51].

Los pasos para el depósito de contactos, incluyen principalmente 3 pasos [23]:

1. El CdTe es sometido a un ataque químico en soluciones de ácidos nítrico y fosfórico (NP) y Bromo-metanol (Br-MeOH), generalmente para obtener una superficie libre de impurificaciones y/o rica en Te (NP) o Cd (Br-MeOH).
2. La superficie rica en Te es necesaria para formar un contacto óhmico con un metal, añadiendo un poco de cobre (Cu) u otro material (ZnTe , PbTe , HgTe , Te , CuTe , Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 or As_2Te_3 , y otros).
3. En la superficie, un metal protector se deposita; este metal proporciona un electrodo que reduce las pérdidas por resistencia.

La eficiencia de celda solar más alta basada en CdS/CdTe reportada, ha sido elaborada con algo de cobre en el contacto posterior [19, 51]. Celdas solares elaboradas con contactos que no contienen Cu se comportan como si tuvieran una alta resistencia en serie (R_s) debido a que el CdTe es más conductor en la interfase que en su parte posterior; la alta conductividad en la interfaz se debe a que el CdTe se mezcla con el CdS y disminuye su E_g [19].

La selección de los metales es crucial, hoy en día se puede mezclar Cu con alguna capa de Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 or As_2Te_3 obteniendo un contacto óhmico y de baja resistencia después del tratamiento térmico; con el paso del tiempo, átomos de Cu, Sb, As o Bi pueden difundir en los granos de la película de CdTe, pudiendo causar dos fenómenos: (a) Formación con Te de compuestos que pueden degenerar la interfase y (b) la afinidad electrónica de estos

átomos promueve la formación de óxidos en las fronteras de grano del CdTe, que siendo un material aislante, contribuye a la pasivación de las fronteras de grano y disminuye la capacidad de recombinación de los portadores de carga [23].

2.4. $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

Los semiconductores del grupo II-IV utilizados para aplicaciones científicas gracias a su brecha de energía amplia, alta absorción y afinidad electrónica [53]. Mencionado anteriormente, el CdS y el CdSe cuentan con dos estructuras: cúbica y hexagonal. Sus brechas de energía directa son 2.42 eV y 1.7eV, respectivamente. La interdifusión de éstos dos materiales ocurre como resultado de un tratamiento térmico, formando un compuesto ternario: $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ [54]. Este ternario es un material que permite la posibilidad de ajustar las propiedades eléctricas, especialmente las propiedades optoelectrónicas y fotoelectroquímicas de las celdas solares [55]. La brecha de energía de este material puede ser ajustada en un rango de 1.7eV a 2.5eV controlando el contenido en la aleación [56].

2.5. Formación de compuestos ternarios en la unión CdS/CdTe

Todos los materiales sólidos cuentan con superficies e interfases. Una interfase sólida define la región pequeña entre dos materiales sólidos diferentes; mientras que la superficie define la región entre el sólido y las condiciones ambientales (la atmósfera o el vacío, por ejemplo); debido a esto, las propiedades de la interfase y de las superficie del material pueden ser diferentes a la parte posterior de dicho material [43].

Los tratamientos post-depósito de la heterounión CdTe/CdS son una práctica muy común y crítica para mejorar el desempeño en la fabricación de celdas solares [19, 26, 32, 49].

Las celdas basadas en CdTe, generalmente son tratadas en un ambiente de CdCl_2 en una atmósfera entre 350 y 450 grados centígrados; éste tratamiento promueve la recristalización, cremimiento de granos, difusión de Azufre (S) y Teluro (Te), aumentar la conductividad tipo-p del CdTe y la pasivación de los defectos presentes en la interfase [19, 26, 32, 46, 49, 52]. El proceso

de difusión depende de la temperatura de aleación, distribución de granos y del defecto de la densidad del material. La cuantificación de la interdifusión de S o de Te entre el CdTe y el CdS durante el tratamiento post-depósito es importante para optimizar el proceso de aleación y el entendimiento de la operación de los dispositivos [52].

La difusión de Te en la película de CdS produce un compuesto ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ [33, 35, 42, 46, 52, 57], con una brecha de energía menor que la del CdS incrementando la absorción de la luz en la capa ventana y disminuyendo la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) del dispositivo. De manera análoga, la difusión de S en el CdTe produce un compuesto $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ [35, 52, 57]; La formación del ternario $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$, disminuye el desacople reticular entre el CdS y el CdTe [46]. Ohata y su grupo de investigación encontraron que la brecha de energía (E_g) del ternario $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ disminuye si el valor de x aumenta [63].

La mezcla de CdTe y CdS resulta en un decaimiento de la brecha de energía del CdTe [33, 52], que a su vez puede disminuir el voltaje de circuito abierto (V_{oc}). El efecto de la interdifusión en el desempeño del dispositivo depende de la composición del compuesto formado durante la aleación [52].

Paudel y otros refieren que los ternarios que se forman en la capa ventana y absorbedor reducen y mejoran el desempeño de la celda solar, respectivamente. La capa formada en el CdS por cuestión de la difusión de Te ($\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$) es defecua y fotoinactiva; es decir, que los fotones que se absorben en esta interfase, no generarán fotocorriente [57]. Una manera de aumentar la fotogeneración de corriente en longitudes de onda donde el CdS absorbe es modificando el espesor del mismo (más delgado), así se logra generar más corriente, incrementando la corriente en corto circuito.

La interfase formada en el absorbedor ($\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$) disminuye su brecha de energía; contrario al ternario en la capa ventana, éste es fotoactivo, e incrementa la fotocorriente en longitud de ondas largas (825-865nm). En conclusión, cuanto más S se difunde en el CdTe su brecha de energía disminuye lo que aumenta la fotocorriente; el único problema es que para realizar un cambio notorio en la brecha de energía del CdTe se necesita incorporar una mayor cantidad de azufre, pero su solubilidad es muy poca debido al desacople reticular entre el Te y S [57].

2.6. $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$

Debido a que el CdSe tiene una brecha de energía menor y un coeficiente de absorción mayor que el CdS, puede sugerir que es un mal candidato para la sustitución de éste como capa ventana [59].

El Selenio (Se) tiene una ventaja sobre el azufre (S) y el tamaño del des-cople reticular es menor por lo tanto, la solubilidad en el CdTe es mayor para Se [54, 57, 58]. Algunos estudios experimentales demuestran que la brecha de energía del ternario formado por la difusión de Se en CdTe ($\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$) puede disminuir hasta 1.32 eV; debido al incremento en la interdifusión, es posible reducir la brecha de energía y por consiguiente incrementar la generación de fotocorriente en longitudes de onda largas [57, 58].

Otros sugieren que introduciendo una capa de CdSe a la estructura CdS/CdTe, incrementa la generación de corriente en ondas cortas y largas, dónde se espera que la capa CdSe se consuma completamente en el depósito de CdTe [41]. Además consideran que al igual que el CdS, el CdSe puede ser depositado en espesores pequeños para incrementar la generación de corriente en ondas cortas.

Capítulo 3

Técnicas Experimentales y de Caracterización

3.1. Técnicas Experimentales

Las películas delgadas son capas de materiales con espesores en rangos de espesores de 1×10^{-9} m (nanómetros) - 1×10^{-6} m (micrómetros) las cuales son creadas por condensación una a una de materia, como átomos o moléculas. Las propiedades de las películas delgadas, son extremadamente sensibles al método de preparación. Se han desarrollado muchas técnicas para el depósito de películas delgadas de metales, aleaciones, cerámicos, polímeros y/o superconductores en una variedad de sustratos. Cada método tiene sus ventajas y desventajas; y claro está, ninguno puede depositar películas cubriendo todos los aspectos deseados: costo del equipo, condiciones de depósito, etc. [64]

La tecnología de depósito de películas delgadas ha experimentado un avance en los últimos años debido a la necesidad de alcanzar nuevos productos y dispositivos aplicables a industrias ópticas y electrónicas [65].

Las propiedades y versatilidad de las películas pueden ser obtenidas seleccionando la técnica de depósito adecuada. Las variedades amplias de materiales para depósito de películas delgadas, su proceso, sus técnicas de fabricación, caracterización y propiedades físicas son la base del desarrollo de tecnologías de película delgada [64].

Los métodos físicos consisten en las técnicas en las que métodos mecánicos o electromecánicos son utilizados para depositar las películas en el sustrato; los materiales a depositar dependen de la temperatura, la presión y otras

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

condiciones físicas dónde las partículas son depositadas directamente desde el target al sustrato. Los métodos químicos dependen de una reacción química en específico [66], un precursor es usado para reaccionar con el sustrato. Los métodos físico-químicos involucran ambos procesos (ver figura 3.1) [64, 65, 66].



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

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

Las películas delgadas pueden crecer sobre sustratos metálicos o no metálicos cuando se sumergen en una solución apropiada de sales de metal sin la aplicación de algún campo eléctrico. El depósito ocurre debido a una reacción química homogénea. La tasa de crecimiento de la película y el grado de cristalinidad depende de la temperatura de la solución[64, 67].

El depósito de baño químico (CBD) es el método más simple de las técnicas químicas, mucho más económico, más fácil que los métodos físicos y tiene muchas ventajas como [67]:

- Es simple y no requiere instrumentación sofisticada.
- Es ideal para depósitos de área grande .
- Los depósitos se hacen generalmente a bajas temperaturas, lo que previene la oxidación o corrosión de los sustratos metálicos.
- Es posible obtener películas uniformes en una variedad de sustratos.
- El espesor puede ser controlado: desde pocos nanómetros (1×10^{-9}) hasta micrómetros (1×10^{-6}) al variar los parámetros de preparación.
- Comparado con otras técnicas de depósito, el CBD puede ser convenientemente utilizado para depositar una gran variedad de materiales.

El CBD es el método más usado para el depósito de películas delgadas, sin embargo, el crecimiento de la película está influenciado por varios factores como: la composición del baño, el pH, el tiempo y la temperatura de depósito [67, 68].

Composición del baño químico

La tasa de crecimiento y calidad de la película dependen fuertemente de la concentración de los reactivos utilizados. Las películas depositadas usando una baja concentración generalmente son delgadas y no son uniformes; por otra parte, sí la concentración del baño químico se aumenta, existe buena calidad y uniformidad de las películas pero son gruesas [67].

pH

Es el factor más importante en el depósito de baño químico, al evitar efectos de deterioro de películas [67].

Tiempo de depósito

El espesor de la película preparada por CBD es dependiente del tiempo; cuanto más tiempo se mantenga el sustrato en la solución, el espesor de la película será mayor [67].

Temperatura de depósito

El crecimiento depende de la temperatura, si la temperatura aumenta, la tasa de depósito también obteniendo una película de granos muy finos [67].

Un esquema del proceso de depósito por la técnica de CBD se muestra en la figura 3.2.

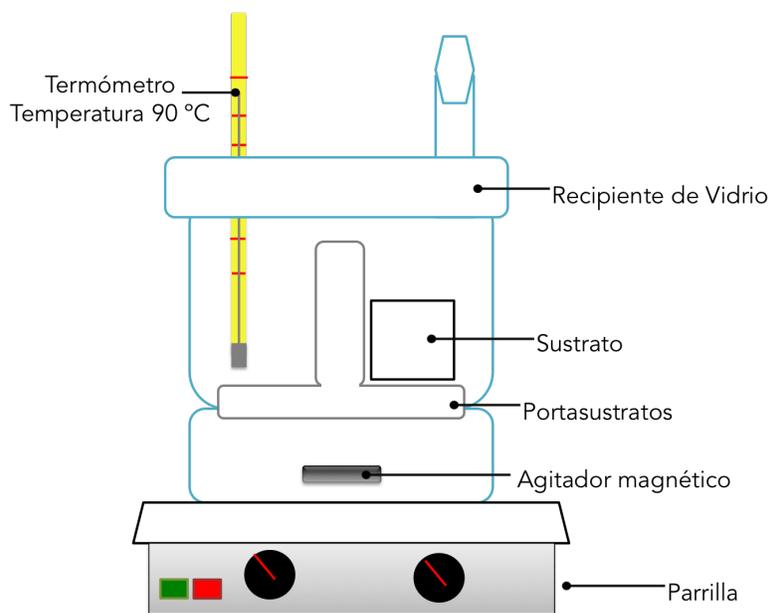


Figura 3.2: Esquema del depósito de CBD

3.1.2. Pulverización Catódica (*Sputtering*)

La pulverización catódica (*Sputtering*, en inglés) es una técnica de depósito controlada usada ampliamente para la fabricación de películas delgadas. Ésta técnica es usada para la fabricación de películas en grandes áreas con una uniformidad satisfactoria [69].

La técnica puede depositar no sólo elementos metálicos puros desde un *blanco* o *target* sino que ofrece la posibilidad de depositar aleaciones metálicas y complejas [70]. Si se añade un gas reactivo al proceso de pulverización, es posible formar compuestos entre los átomos pulverizados y las moléculas del gas reactivo: óxidos, nitruros, boruros, carburos, etcétera [69].

La pulverización es llevada a cabo generalmente en un ambiente de argón en una cámara cerrada a la cual se hace vacío. El argón es ionizado por radiofrecuencia o por una tensión en DC acelerándolo hacia el blanco del material a depositar, erosionándolo [70].

El proceso en forma esquemática puede apreciarse en la fig. 3.3.

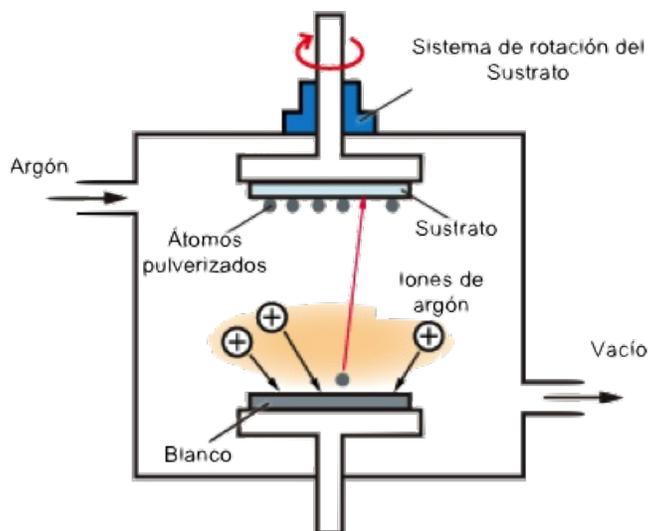


Figura 3.3: Esquema de la técnica de Pulverización.

La técnica de pulverización catódica ofrece ciertas ventajas sobre las demás técnicas de depósito [70]:

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

3.1.3. Depósito por ablación con láser (*Pulsed Laser Deposition - PLD*)

La técnica de PLD es una técnica de depósito o crecimiento de películas en el cuál la energía de fotones de un láser interactúa con cierta duración y frecuencia con un *target* del material; como resultado, el material es removido de la superficie del blanco. El principio del PLD se muestra en la figura 3.4 [71, 72].

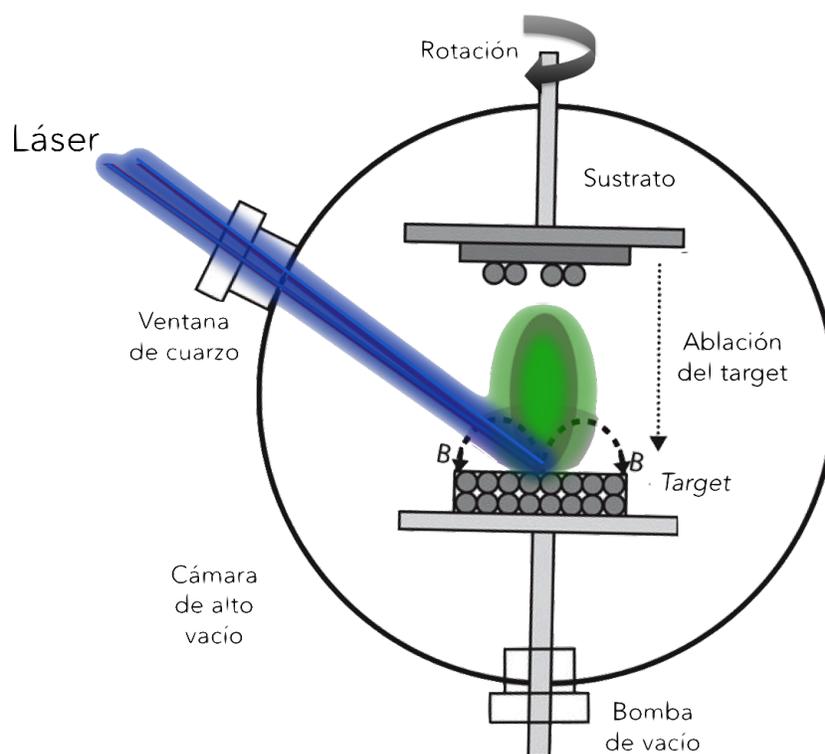


Figura 3.4: Principio de la técnica de depósito PLD.

El láser es enfocado en la superficie del target del material a depositar en una cámara de vacío; el material removido es redireccionado hacia el sustrato, donde se condensa y forma la película. La cinética de crecimiento de éstas películas depende del flujo del material, presión, y el gas introducido (vacío o gas reactivo) [72].

La técnica de crecimiento de películas por PLD tiene varias ventajas [71, 72]

- La flexibilidad y disponibilidad de láseres de diferentes longitudes de onda y diferente densidad de potencia permite el depósito por ablación de la mayoría de los materiales.
- El láser no es parte del sistema de vacío por lo que se puede modificar la geometría de depósito.
- El uso de un láser proporciona el control preciso de la tasa de crecimiento de las películas.
- La composición del material se mantiene.

Algunas desventajas que la técnica presenta es que la energía cinética de las partículas pueden causar una re-ablación en la superficie del material causando defectos en la superficie de la película depositada; además, la energía del láser puede ser heterogénea siendo un impedimento para depósitos a gran escala.

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

La sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés *Close-spaced Sublimation*) [73, 74, 75] también es conocida como *transporte de vapor en espacio cercano* (CSVT, por sus siglas en inglés *Closed Space Vapour Transport*) es una técnica no costosa y de fácil crecimiento del material usada ampliamente para el depósito de películas delgadas policristalinas [73]. Es una de las técnicas más populares con las que se obtienen altas eficiencias de celdas solares basadas en CdTe [75, 78].

El CSS es menos complejo que otras técnicas de depósito. La tasa de crecimiento depende de cuatro parámetros independientes: temperaturas de la fuente y el sustrato, separación entre la fuente y el sustrato, la presión y los gases insertados en la cámara [75].

Como está implícito en el nombre, la separación fuente-sustrato es una de las muchas ventajas del sistema de CSS contra las demás técnicas de depósito; ésta pequeña distancia y la diferencia de temperatura permiten que el depósito se lleve a cabo en condiciones de equilibrio y una evaporación

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

congruente del compuesto [75, 78]. Por esta razón, se puede depositar un material de alta calidad con una tasa de crecimiento alta ($\geq 1\mu\text{m}/\text{min.}$) con temperaturas de fuente y sustrato entre 400 y 600° [78].

El grafito inferior (fuente) contiene el material que es depositado. En ésta técnica el material a depositar es transportado de la fuente hacia el sustrato en forma de vapor debido a la diferencia de temperatura que existe en ellas [73]. La separación entre el sustrato y la fuente es de pocos milímetros [75].

El dibujo esquemático del sistema de CSS se muestra en la fig. 3.5 [75].

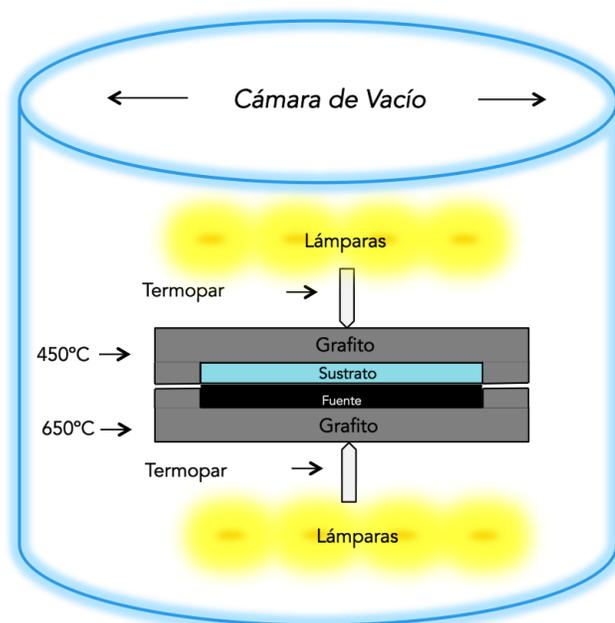


Figura 3.5: Esquema de la técnica de depósito CSS.

3.2. Técnicas de Caracterización

Las técnicas de caracterización de semiconductores son indispensables para el estudio y adquirir conocimiento acerca de las propiedades físicas del mismo [79]. El conocimiento obtenido de este proceso de caracterización es esencial para determinar si el semiconductor es apropiado para algún dispositivo o componente en específico [74, 79].

La caracterización de semiconductores generalmente es iniciada inmediatamente después de su elaboración y se pueden distinguir tres tipos de técnicas de caracterización: Estructural, Óptica y Eléctrica [74, 79].

La composición química, estructura cristalina, estructura óptica, eléctrica y propiedades mecánicas deben ser consideradas en los estudios; esto permite ver la correlación entre las condiciones de crecimiento en el método de fabricación y los resultados obtenidos.

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

3.2.1. XRD - Difracción de rayos X

Para un análisis estructural de una muestra utilizando difracción de rayos X, se utiliza la geometría de Bragg-Brentano [76]. La difracción de rayos X emplea ondas electromagnéticas con una longitud de onda del orden de un Angstrom (Å). La difracción de rayos X, generalmente se lleva a cabo en un difractómetro. La fuente de rayos X es llamada *tubo de rayos X* y consiste en una fuente de cobre en donde un haz acelerado de electrones incide dentro de un tubo de vacío [79].

Este haz de electrones de rayos X incide en la superficie de la muestra con un ángulo θ . Los rayos X son difractados para un ángulo θ_{hkl} , cuando el plano paralelo al sustrato (hkl) satisface la ecuación de Bragg [76, 79]:

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

Dónde d_{hkl} es la distancia interplanar (hkl), θ es el ángulo incidente, λ es la longitud de onda de los rayos X incidentes, y n es un entero que representa el pico de difracción [76, 79].

El detector es posicionado a un ángulo de 2θ con referencia al haz de electrones incidente; así el haz difractado es detectado con ángulos que satisfacen la ley de Bragg [79].

Ya que los rayos X incidentes y difractados hacen el mismo ángulo para la superficie de la muestra, se puede obtener información estructural acerca de los planos paralelos (hkl) a la superficie. Las muestras de película delgada consisten en muchos granos, con una distribución de los mismos que generalmente tienen una orientación preferencial (orientación de granos idéntica en la superficie) [76].

Un esquema del análisis XRD se muestra en la figura 3.6 [79]:

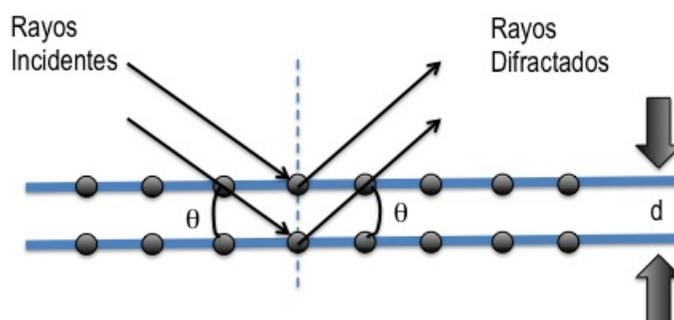


Figura 3.6: Esquema de difracción de rayos X.

Los patrones obtenidos de rayos X contienen información sobre la composición y fases cristalográficas del material, tamaño de grano, coeficiente de tensión, entre otras. Esta técnica hace posible el estudio estructural de muestras que son policristalinas o monocristalinas.

3.2.2. Espectrofotómetro de UV-Vis

Los espectrofotómetros son instrumentos ópticos utilizados para medir la intensidad de luz transmitida o reflejada por objetos en función de la longitud de onda (ver figura 3.8) [77].

En la técnica un haz de luz UV/Visible incide sobre la muestra a estudiar y una referencia, simultáneamente. La luz transmitida por la cara posterior de la muestra es captada por un fotodetector, comparada con la muestra de referencia y graficada como una función de la longitud de onda (λ) [79].

El espectrofotómetro es utilizado ampliamente para la determinación y cálculo de la brecha de energía E_g a través de la transmitancia y reflectancia (T y R, respectivamente) [77].

3.2.3. SEM - Microscopio Electrónico de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, pos sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*) es probablemente el instrumento más ampliamente utilizado en la caracterización de materiales [79]. El SEM es instrumento para obtener imágenes tridimensionales debido a que tiene una alta resolución y una gran profundidad de campo. En las imágenes se puede observar la ultraestructura de muestras microscópicas detallando de manera extraordinaria, sus características morfológicas y topográficas [80].

La calidad de los SEMs usados en la investigación son capaces de producir imágenes con una resolución de alrededor de 50 \AA [79].

Para analizar una muestra en el SEM se requieren generalmente condiciones estrictas de vacío en el interior del microscopio. Además, los mejores resultados se obtienen con muestras conductoras o convertidas en conductoras mediante un recubrimiento pelicular con un material conductor (generalmente, grafito aunque pueden emplearse oro o aluminio) [79].

El SEM no sólo puede proveer imágenes de la superficie, sino también se puede obtener información acerca del espesor de varias películas en la estructura (sección transversal) [79].

El sistema de barrido puede usarse para formar una imagen en distintos modos de operación: emisivo, reflectivo, absorptivo, transmisor, rayos X, catodoluminiscencia y conductividad inducida por el haz [80, 81].

3.2.4. EDS - Espectrómetro de Dispersión de Energía

El instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido es el analizador EDS (Espectrómetro de Dispersión de Energía) el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. La formación de un espectro EDS se obtiene mediante a partir de la detección de los fotones emitidos por la muestra durante un intervalo de tiempo, clasificándolos según su energía y proporcionando el espectro. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a lo largo de la muestra [81].

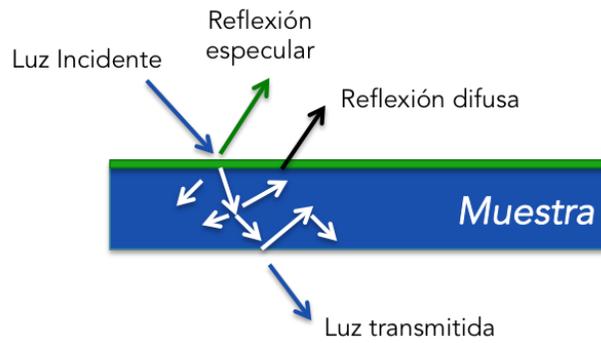


Figura 3.7: Principio de Transmitancia y Reflectancia.

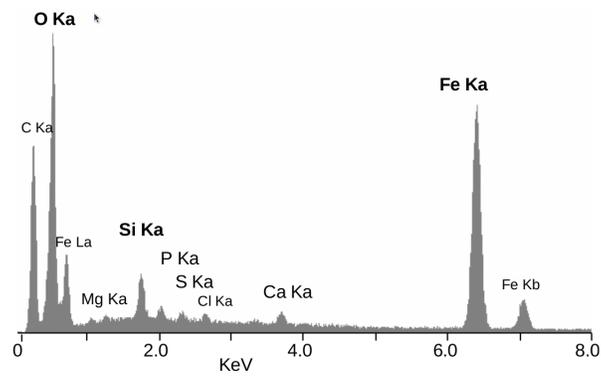


Figura 3.8: Espectro EDS. (Corbari, L; et al. (2008)).

3.2.5. Espectroscopía Raman

La espectroscopía se inició como el estudio de la interacción entre radiación y materia en función de la longitud de onda, actualmente comprende el uso de efectos de absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética con el objetivo de estudiar o analizar cuantitativa o cualitativamente la materia [82].

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica - fotónica de alta resolución utilizada para obtener información química y estructural de cualquier material para permitir su identificación [81]. Es una técnica no destructiva y no requiere ninguna preparación previo a la medición [81, 82].

El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto raman (físico hindú descubridor del efecto que lleva su nombre) y consiste en la dispersión inelástica de la luz incidente en la muestra, la cual sufre un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, de acuerdo a la ecuación de energía de los fotones[81, 82].

$$\Delta E = h\Delta\nu \quad (3.2)$$

Un haz de luz monocromático, de frecuencia ν_0 incide sobre la muestra, dispersándose de manera elástica (Dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios de frecuencia son característicos de la naturaleza química y el estado físico de la muestra y por lo tanto permiten identificar compuestos y moléculas. Las nuevas frecuencias, $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Según al frecuencia de fotones dispersados, se pueden distinguir 3 casos de dispersión (ver figura 3.9) [82]:

1. Rayleigh: Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por tanto no hay ninguna variación energética.
2. Raman-Stokes: Sí el choque es inelaástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior al inicial.
3. Raman anti-Stokes: Choques ineásticos con frecuencias mayores a la del fotón. En este caso, la molécula no se encontraba en el estado fun-

damental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

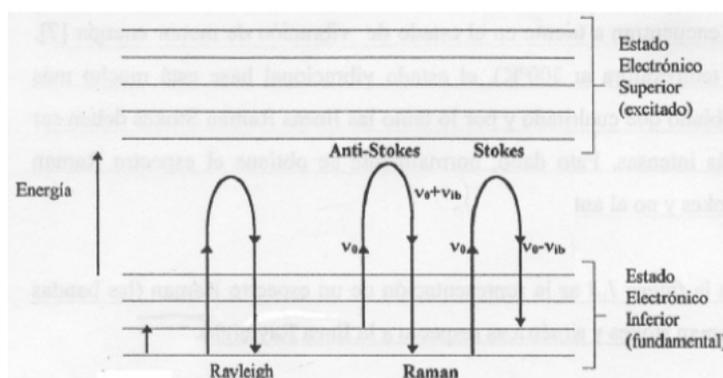


Figura 3.9: Diferentes posibilidades de dispersión al incidir un fotón[82].

Un espectro Raman es una representación de la intensidad de la luz dispersada frente al número de onda. El espectro Raman recoge éstos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado u al que se produce.

El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda y se expresa en cm^{-1} .

$$u = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} \quad (3.3)$$

3.2.6. SIMS -

Espectrometría de Masas de Iones Secundarios

La técnica de SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) es usada para identificar y cuantificar varios tipos de átomos en la superficie o dentro de una muestra sólida [76, 79]. En el SIMS, el material es bombardeado por electrones con alta energía (1 - 30 keV) llamados *iones primarios*. Un pequeño porcentaje de éstos átomos abandonan el material como iones cargados positiva o negativamente, como resultado de la pulverización de átomos del material y son conocidos como *iones secundarios*. Estos iones, posteriormente son recogidos y analizados por un espectrómetro de masas.

CAPÍTULO 3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y DE CARACTERIZACIÓN

Los elementos, son identificados a través de sus masas atómicas, mientras que su concentración es determinada al contar el número de iones secundarios correspondientes [74, 76].

El principio de la técnica de SIMS puede verse mejor representado en la fig. 3.10 [74].

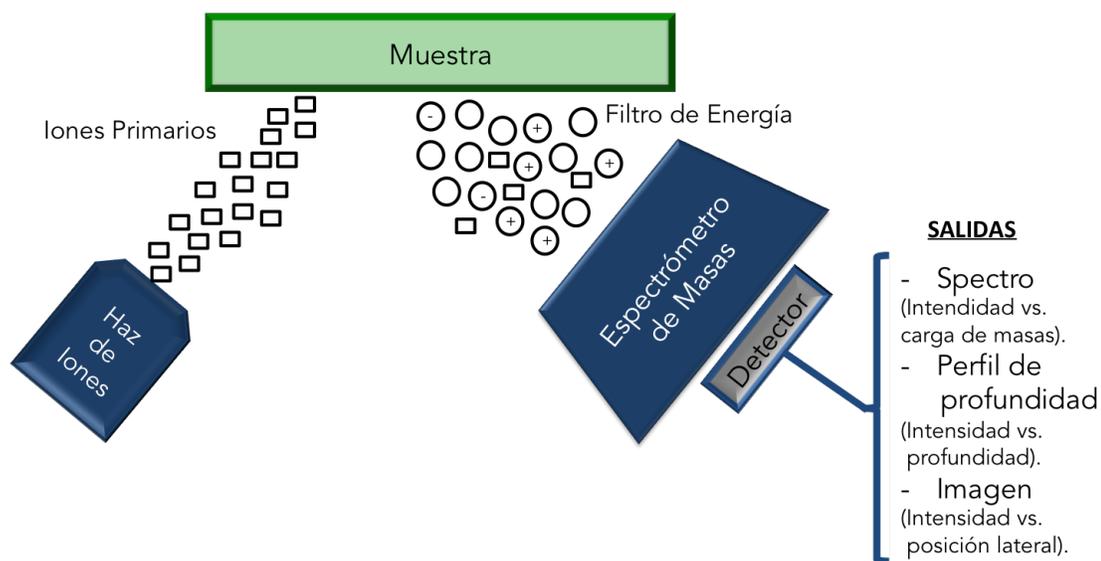


Figura 3.10: Principio de la técnica SIMS.

La sensibilidad de la medición con SIMS depende de la pulverización de iones secundarios, que a su vez depende del material bajo estudio, la orientación cristalográfica, de la energía y del ángulo incidente de haz de iones primarios [79].

La elección apropiada del haz de iones es importante para mejorar la sensibilidad del SIMS. Los iones de Oxígeno (O_2^-) son generalmente usados para pulverizar elementos electropositivos o aquellos con bajos potenciales de ionización como el sodio (Na), Boro (B) y Aluminio (Al). Por otra parte, los átomos de Cesio (Cs^+) son mejores para pulverizar iones de elementos electronegativos como el Carbono (C), Oxígeno (O) y el Arsénico (As) [79].

El límite de detección del SIMS se reduce drásticamente con una selección inadecuada del haz de iones [76, 79].

Existen dos tipos de análisis SIMS:

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

SIMS dinámico: Utiliza iones con una energía alta (mayor a 3 keV) que resulta en tasas de pulverización elevadas. Éste modo de operación es apropiado para análisis de profundidad de la muestra [79].

Capítulo 4

Experimentación

4.1. Introducción

Las características *ideales* de las películas delgadas, mucho dependen de las técnicas de depósito y de las condiciones utilizadas para su depósito.

La preparación y lavado de sustratos, ambiente de depósito, tratamientos pre-depósito y post-depósito influyen en las características resultantes de cada una de las películas.

En este apartado, se describe de manera detallada cada depósito y condiciones utilizadas para la elaboración de cada película y el depósito secuencial de ellas para la elaboración del dispositivo final.

4.2. Preparación de los sustratos

Previo al depósito de las películas de CdS, es necesario una limpieza adecuada del sustrato, para promover una mejor adhesión de las películas (libres de *pinholes* o huecos).

Los sustratos de ITO ($15 \Omega/\text{sq.}$) fueron adquiridos de la empresa ***Xin Yan Technology LTD***. El tamaño de cada dispositivo es de 25mm x 25mm x 1.1mm; y para facilitar la medición de cada una de las celdas (6 en total) en nuestro simulador solar, los sustratos cuentan con un patrón específico (XY0228). El diseño del sustrato se presenta en la figura 4.1. El contacto es definido por el ITO en la parte inferior (3.17mm) y la máscara de contactos posteriores (Cu/Au) (3.17mm), así cada contacto tiene un área de 0.1 cm^2 .

Pattern: XY0228
Size: 25mm x 25mm x 1.1mm

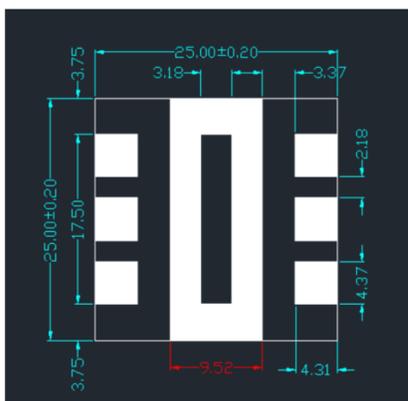


Figura 4.1: Patrón del sustrato de ITO

Lavado de sustratos

Para la limpieza de sustratos, se cuenta con el siguiente proceso:

1. Cada sustrato es marcado para su identificación.
2. Los sustratos se sumergen en agua desionizada a temperatura de 90 grados centígrados por 5 minutos con jabón neutro y posteriormente se llevan a baño ultrasónico por 10 minutos.
3. Los sustratos son sumergidos en agua desionizada a la misma temperatura y llevados a baño ultrasónico para la remoción del jabón.
4. Los sustratos son sumergidos en acetona y llevados a baño ultrasónico por 5 minutos.
5. Los sustratos son sumergidos en metanol y llevados a baño ultrasónico por 5 minutos.
6. Los sustratos son nuevamente sumergidos en agua desionizada y llevado a baño ultrasónico por 5 minutos.
7. Los sustratos son secados con N_2 y preparados para el depósito de las películas.

El sustrato utilizado para la elaboración de las celdas se muestra en la imagen 4.2.

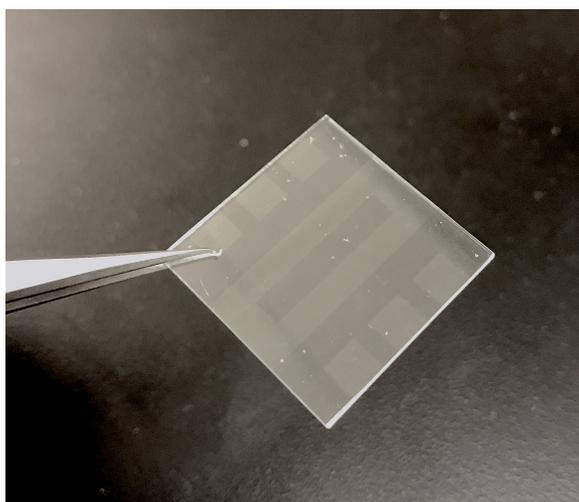
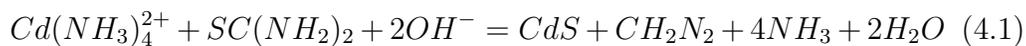


Figura 4.2: Sustrato utilizado para la elaboración de celdas solares.

4.3. CdS por CBD

En el depósito de baño químico (CBD), las películas de CdS son preparadas al descomponer la tiourea en una solución alcalina de sales de cadmio, siguiendo la siguiente reacción [84]:



De acuerdo con la reacción anterior, el baño químico consiste en una solución acuosa que contiene una solución de acetato de cadmio ($Cd(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$) como fuente de iones de cadmio, Tiourea (H_2NCSNH_2) como fuente de iones de azufre, hidróxido de amonio (NH_4OH) como un agente acomplejante y acetato de amonio ($CH_3CO_2NH_4$) como un búfer estabilizador de la reacción [83, 84]. Las concentraciones utilizadas para el depósito, se muestran en la tabla 4.1.

Para el depósito de CdS por la técnica de CBD se utilizó una solución de 200 mililitros de agua desionizada dónde los sustratos son insertados en el recipiente y calentados a $90^\circ C$ durante 30 minutos.

CAPÍTULO 4. EXPERIMENTACIÓN

Compuesto	Fórmula	Concentración	Función
<i>Agua desionizada</i>	H ₂ O		
<i>Acetato de cadmio</i>	Cd(OOCCH ₃) ₂ ·2H ₂ O	0.026 M	Fuente de Cadmio
<i>Acetato de amonio</i>	CH ₃ CO ₂ NH ₄	0.86 M	Búfer
<i>Hidróxido de amonio</i>	NH ₄ OH	0.682 M	Agente acomplejante
<i>Tiourea</i>	H ₂ NCSNH ₂	0.054 M	Fuente de Azufre

Cuadro 4.1: Reactivos para DBQ.

Los Reactivos: Cd(OOCCH₃)₂·2H₂O, CH₃CO₂NH₄ y NH₄OH son agregados una vez concluido el tiempo de calentamiento. La tiourea (H₂NCSNH₂) es añadida en cantidades iguales en ciertos intervalos de tiempo, para así evitar la precipitación de la misma [83].

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

El CBD es concluido alrededor de 50 minutos después de iniciado con el proceso; notando el cambio del sustrato a un color amarillo. El sustrato de ITO con la película de CdS se presenta en la imagen 4.3.

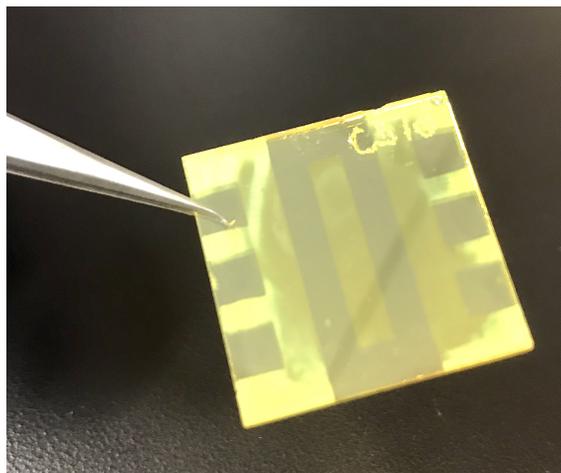


Figura 4.3: Película de Sulfuro de Cadmio (CdS-CBD) en ITO.

4.4. CdSe por PLD

La película de CdSe es depositada por la técnica de PLD como se describió en el capítulo tres. Las películas de CdSe se depositaron sobre las películas de CdS inmediatamente después de su depósito.

El láser utilizado es de gas KrF con una longitud de onda de 258 nm que golpea un target de CdSe 99.995 % de pureza adquirido de la empresa *Testbourne*. Todos los depósitos de CdSe se realizaron a temperatura ambiente. La velocidad de rotación del porta-sustrato fue de 30 RPM. La presión base de la cámara de vacío se mantuvo en 5×10^{-7} Torr y de 9×10^{-7} Torr una vez iniciado el depósito. La densidad de energía del láser se mantuvo en todos los depósitos de 1 J/cm^2 y la frecuencia de ablación en 10 Hz.

Los diferentes espesores de CdSe se lograron cambiando el número de ablaciones del láser sobre el target. El cambio en el espesor: número de ablaciones (*shots*) vs. espesor se presenta en la gráfica 4.4.

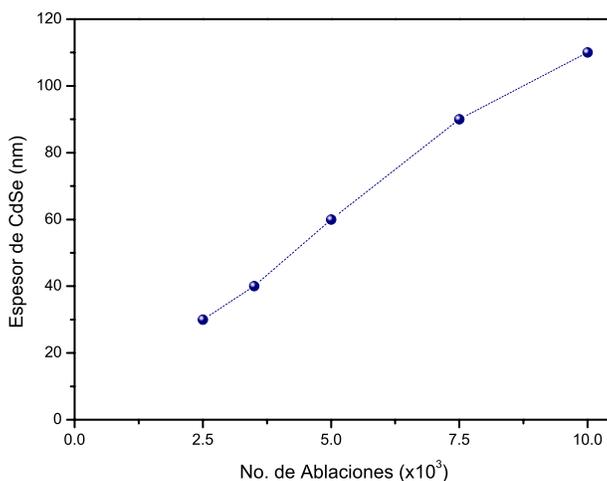


Figura 4.4: Número de ablaciones vs. Espesor de CdSe.

Una vez finalizado el depósito, las películas son sometidas a un tratamiento térmico en un horno tubular bajo ambiente de *Forming Gas* - FG (95 % N_2 -5 % H_2) durante 30 minutos a 410 grados centígrados. La película de ITO/CdS/CdSe previo al depósito de CdTe es mostrada en la figura 4.5.

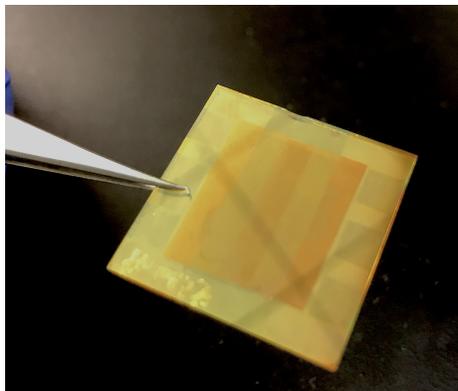


Figura 4.5: Película de Selenuro de Cadmio (CdSe-PLD) en ITO/CdS.

4.5. CdSe por CSS

La capa de CdSe depositada por sublimación, se realiza sobre el sustrato de ITO mencionado la sección 4.2. La temperatura utilizada para la fuente es de 650 grados centígrados, mientras que la del sustrato se mantuvo a 350°C. El material utilizado para los depósitos, se solicitó a la empresa Sigma-Aldrich y tiene con una pureza del 99.99 %. La presión de depósito fue mantenida a 1 Torr al incorporar Argón en la cámara de depósito. El tiempo de depósito es de 28 minutos, con el que se obtiene un espesor de alrededor de 120 nm, manteniendo un espesor homogéneo a lo largo de la superficie del sustrato.

4.6. CdTe por CSS

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

El depósito de CdTe por ésta técnica está basado en la reacción reversible de disociación del CdTe a altas temperaturas[84, 85].



La fuente de CdTe se mantiene a una temperatura superior que la del sustrato en la cámara de cuarzo descrita en la sección anterior (Fig. 3.5). El CdTe contenido en el sustrato inferior se disocia en vapor de Cd y Te, recombinándose en el sustrato. La pequeña distancia entre la fuente-sustrato

y la diferencia de temperatura garantizan que el crecimiento se realice en un equilibrio térmico [83, 84, 85].

La fuente utilizada de CdTe para el depósito por medio de la técnica de CSS es de la marca Sigma-Aldrich con una pureza del 99.99 %. La presión base de la cámara de cuarzo es de 80 mTorr, mientras que la presión incrementa a 1 Torr (presión de depósito) cuando el gas argón (Ar) de 99.99 % de pureza es insertado en la cámara. Las temperaturas de la fuente y el sustrato se mantienen a 650°C y 450°C, respectivamente. El tiempo de depósito es de 9 minutos, con el que se obtiene un espesor de alrededor de 4 μm . Las películas ITO/CdS/CdSe/CdTe después del depósito se muestran en la imagen 4.6.

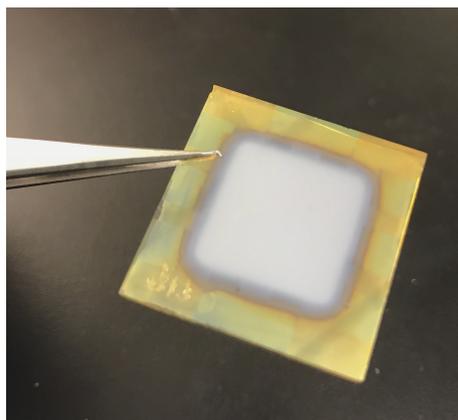


Figura 4.6: Película de Telururo de Cadmio (CdTe-CSS) en ITO/CdS/CdSe.

4.7. Tratamiento con CdCl_2

El tratamiento al CdTe es de vital importancia para mejorar el funcionamiento del dispositivo (capítulo 2). Con el CdCl_2 se promueve la recristalización y por tanto, disminución de las fronteras de grano del mismo [83, 84, 85, 86, 87].

Para el tratamiento, se utiliza una solución 1 % CdCl_2 disuelta en metanol. Se emplearon 78.75 mg de CdCl_2 disueltos en 10 ml de metanol. 25 μL fueron dispersados sobre la superficie de la película de CdTe previo a la horneación. Las películas de CdTe fueron tratadas en un horno tubular de cuarzo a una temperatura de 410°C por 30 minutos en ambiente de aire (90 % N_2 -10 % O_2)

y posteriormente lavadas en metanol a 60°C por 15 minutos, lavadas con agua DI y secadas con N₂.

4.8. Evaporación de Contactos Cu/Au

Para el depósito de los contactos de cobre/oro, se utilizó una evaporadora de alto vacío (Electron-Beam physical vapor deposition).

El vacío base de la cámara fue de 5×10^{-6} Torr mientras que una vez iniciada la evaporación de los metales, la presión de depósito fue de 9×10^{-6} Torr. Se depositaron subsecuentemente 2.5 nm de Cu con una tasa de depósito de 0.2 Å/s y 150 nm de Au cuya tasa de depósito fue de 0.5 Å/s.

En cada dispositivo, se utilizó una máscara con 6 contactos que definen cada celda solar, como se muestra en la imagen (Fig. 4.7).

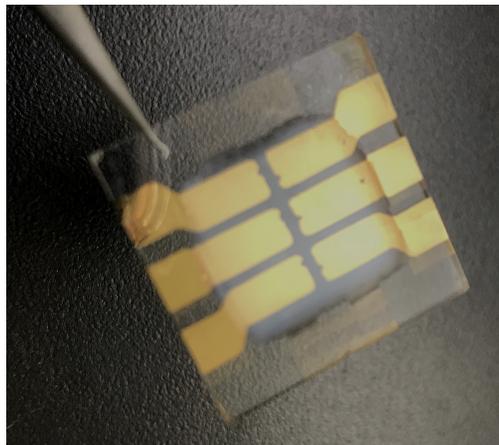


Figura 4.7: Celda solar finalizada con contactos posteriores de Cu/Au.

Una vez terminado el depósito de contactos, la celda solar es sometida a un tratamiento térmico a 150°C por 30 minutos en un ambiente de N₂ para facilitar la difusión de Cu y lograr un contacto óhmico.

La evaporación de contactos es el paso final en la elaboración del dispositivo, con lo cual queda listo para ser evaluado como diodo y celda solar.

Capítulo 5

Análisis del desempeño de las celdas solares con películas tipo-n: CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x

El sulfuro de cadmio (CdS) ha sido establecido como la capa ventana ideal para aplicaciones en celdas solares debido a su brecha de energía de 2.4eV, conductividad tipo-n y su tendencia a formar películas estequiométricas. Recientemente, las celdas solares de CdTe han alcanzado un récord de alrededor del 21 % (First Solar Inc.), principalmente debido a un mejoramiento en las propiedades eléctricas del material al incorporar selenio y reducir su brecha de energía.

Con este trabajo se investiga la influencia del Selenio en las capas n y p de la celda solar, principalmente se obtiene la aleación de CdS_{1-x}Se_x y se caracteriza su composición estructural, elemental y su morfología y el efecto de su difusión en el CdTe fue comparado con nuestra referencia CdS/CdTe. Los dispositivos fueron estudiados por las técnicas de SIMS y las mediciones de eficiencia cuántica externa (EQE) muestran un corrimiento hacia longitud de onda largas en la región de absorción del CdTe. La incorporación de Se muestra un mejoramiento en los parámetros de las celdas solares, principalmente V_{oc} , J_{sc} y FF, lo que se traduce en un aumento de eficiencia η .

Las celdas solares con mayor incorporación de selenio en la capa ventana, muestran un considerable aumento en la eficiencia.

5.1. Caracterizaciones estructurales, ópticas, morfológicas y composicionales

5.1.1. CdS, CdSe y $CdS_{1-x}Se_x$

Las celdas solares basadas en películas delgadas de CdTe es una de las más exitosas comercialmente [88, 89]. Muchos estudios de celdas solares han sido elaboradas con CdS como capa ventana, y es un hecho que las celdas solares de más alta eficiencia han utilizado esta estructura [88]-[93]. El CdSe, al igual que el CdS es un compuesto II-IV que tiene una brecha de energía de 1.7 eV [88, 92] y un coeficiente de absorción mayor que el CdS [91]; propiedades que pudiesen sugerir como un candidato no apropiado para celdas solares, y, menos aún, como reemplazo del CdS [88, 91, 96, 98]. A pesar de esto, el selenio (Se) tiene una mayor solubilidad que el azufre(S) durante el depósito de CdTe a altas temperaturas y tratamientos de activación de la interfaz [88, 91, 96, 98].

Las películas $CdS_{1-x}Se_x$ fueron obtenidas al depositar diferentes espesores de CdSe por PLD (45, 65, 95 y 115nm) sobre 90nm de CdS para todas las muestras, y evaluadas junto con sus referencias: CdS y CdSe. Para propiciar la interdifusión de los elementos, las muestras fueron tratadas térmicamente a 410°C en ambiente de forming gas (FG-95 %N₂-5 %H₂).

Difracción de Rayos X - XRD

El CdS y el CdSe existen en dos estructuras cristalinas: Hexagonal (Wurzite) y Cúbica (Zincblende). La formación de las fase cúbica o hexagonal depende de muchos factores que incluyen la técnica de depósito. En la figura 5.1 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la película de (a)CdS, (b) CdS/CdSe(45nm), (c) CdS/CdSe(65nm), (d) CdS/CdSe(95nm), (e) CdS/CdSe(115nm) y (f)CdSe. Todas las muestras fueron depositadas sobre sustrato de vidrio con ITO; por lo tanto, se observan picos relacionados con dicha película. Los picos de ITO aparecen identificados con asteriscos (*) en la imagen alrededor en valores de $2\theta \approx 30.1^\circ$ y 35.1° .

Las películas de CdS y CdSe (5.1 (a) y (f), respectivamente) muestran picos correspondientes a las estructuras hexagonales (JCPDS No.41-1049 y 08-0459). El CdS muestra un pico de difracción en valores $2\theta \approx 26.61^\circ$ correspondiente al plano (002). Por otra parte, la película de CdSe presenta picos identificados en los planos (100), (002) y (101), localizados en valores

$2\theta \approx 23.98^\circ, 25.36^\circ$ y 27.04° , respectivamente.

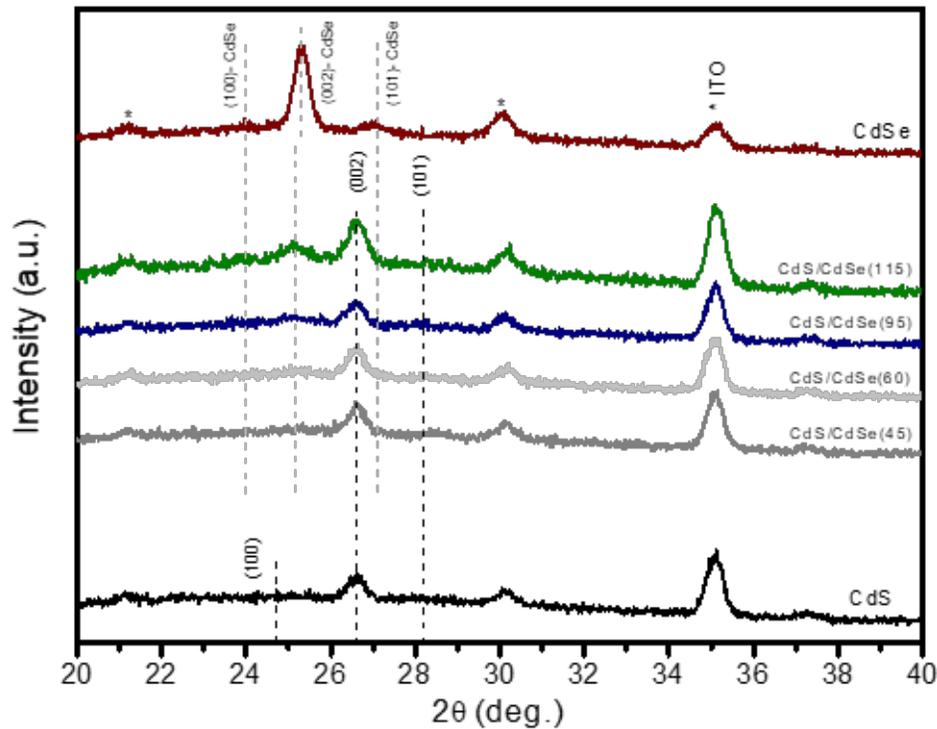


Figura 5.1: XRD de películas de CdS, CdSe y $CdS_{1-x}Se_x$.

Las mezclas CdSe/CdS muestran la presencia de ambas fases hexagonales para el CdSe y CdS. Los planos de XRD revelan un corrimiento para la reflexión Bragg (002) hacia valores menores 2θ (Fig.(5.2) a medida que el espesor de CdSe es disminuido; esto sugiere la sustitución de S por Se y la evidente formación del compuesto ternario $CdS_{1-x}Se_x$. Además de esto, un incremento en la distancia del ancho medio (FWHM) de la reflexión (002) correspondiente al CdS es encontrada en la película CdS/CdSe(115), indicando un posible empalme con la reflexión de Bragg (101) del CdS o un decremento en el tamaño de cristal del CdS.

Para el cálculo promedio del tamaño de cristal de todas las películas, se utilizó la fórmula de Scherrer [99]-[101].

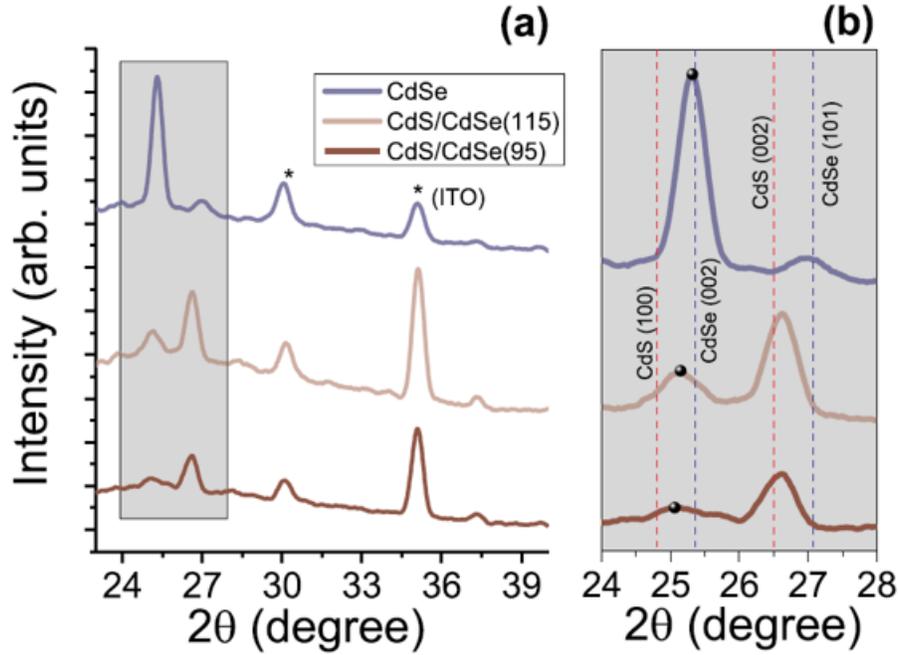


Figura 5.2: XRD de películas de CdSe y CdS_{1-x}Se_x.

$$D = \frac{0,95 \cdot \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.1)$$

En dónde D es el tamaño promedio de la partícula, λ es la longitud de onda de radiación ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1.54 \text{ \AA}$), β es la distancia del ancho medio del pico (FWHM) y θ es el ángulo de difracción. Las constantes de red y el volumen fueron calculados para cada una de las películas utilizando la fórmula 5.2 y 5.3, respectivamente [115]:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5.2)$$

$$V = 0,866 \cdot a^2 \cdot c \quad (5.3)$$

Los resultados son mostrados en la tabla 5.1. Todos los valores son cercanos

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS
SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-x}SE_x

a los reportados para ambos materiales: CdS y CdSe (JCPDS No.41-1049 y 08-0459).

Película	<i>FWHM</i>	a(A)	b(A)	c(A)	V(A ³)	D(A)
CdS	0.473 (26.613°)	4.155	4.155	6.693	100.091	181.913
CdS/CdSe(45nm)	0.438 (26.624°)	4.136	4.136	6.696	99.231	181.311
CdS/CdSe(65nm)	0.458 (26.600°)	4.188	4.188	6.699	101.746	173.394
CdS/CdSe(95nm)	0.521 (26.590°)	4.192	4.192	6.699	101.971	152.428
CdS/CdSe(115nm)	0.521 (26.590°)	4.138	4.138	6.699	99.354	129.132
CdSe	0.446 (25.632°)	4.264	4.264	7.018	110.513	171.410

Cuadro 5.1: Cálculos de XRD para películas de CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x.

UV-Vis

La transmitancia (T) para las películas CdS_{1-x}Se_x con espesor de 90nm de CdS y diferentes espesores de CdSe son mostradas en la figura 5.3; en ella, se muestran además las películas de CdS y CdSe para propósito de comparación.

La película de CdS muestra un porcentaje de transmitancia superior a las demás en longitudes de onda en el rango de 300 a 500nm; qué, de acuerdo a diferentes autores, es asociada a impurificaciones provenientes del ambiente acuoso en el que son depositadas. La película de CdSe, como se menciona en el capítulo 3, tiene un coeficiente de absorción y una brecha de energía mayores a las del CdS, por lo que su transmitancia cae en longitudes de onda de alrededor de 700nm. En general, las películas de CdS y CdSe tienen un porcentaje de transmitancia en la región visible de 90 % y 80 %, respectivamente.

La incorporación de CdSe en las películas de CdSe es apreciada en el cambio en la transmitancia a lo largo de las longitudes de onda. La transmitancia disminuye conforme más Se es añadido. La película de CdS/CdSe(45) tiene en promedio una transmitancia del 85 % mientras que cuando 115nm son agregados, ésta disminuye hasta el 80 %.

La relación entre el coeficiente de absorción y la energía incidente del fotón

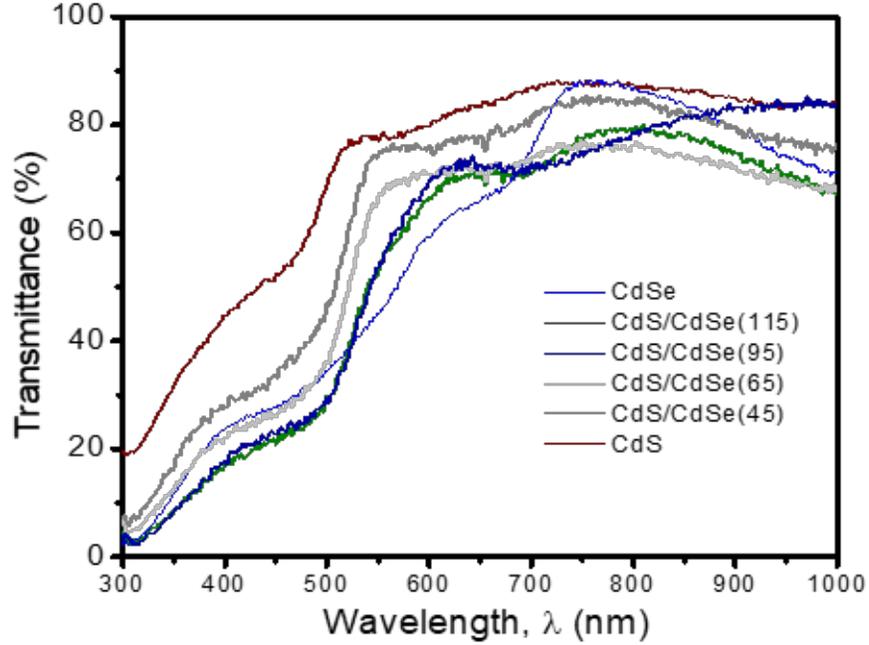


Figura 5.3: Transmittancia de las películas de CdS, CdSe y CS_{1-x}Se_x

$(h\nu)$, está relacionada por [102]:

$$(\alpha \cdot h\nu) = A(h\nu - E_g)^n \quad (5.4)$$

dónde A es una constante y n es igual a 1/2 (que caracteriza a semiconductores con transiciones directas), E_g es la brecha de energía y α el coeficiente de absorción definido por [102]:

$$\alpha \propto \frac{-(\ln(T))}{d} \quad (5.5)$$

siendo T la transmittancia y d es el espesor de la película.

Las brechas de energía se obtuvieron a partir de el espectro de Transmittancia, mediante la extrapolación lineal en $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ y son presentadas en la figura 5.4.

Las brecha de energía calculada para el CdSe es de 1.69 eV, mientras que la del CdS se encontró en 2.41eV, y coinciden con valores reportados en

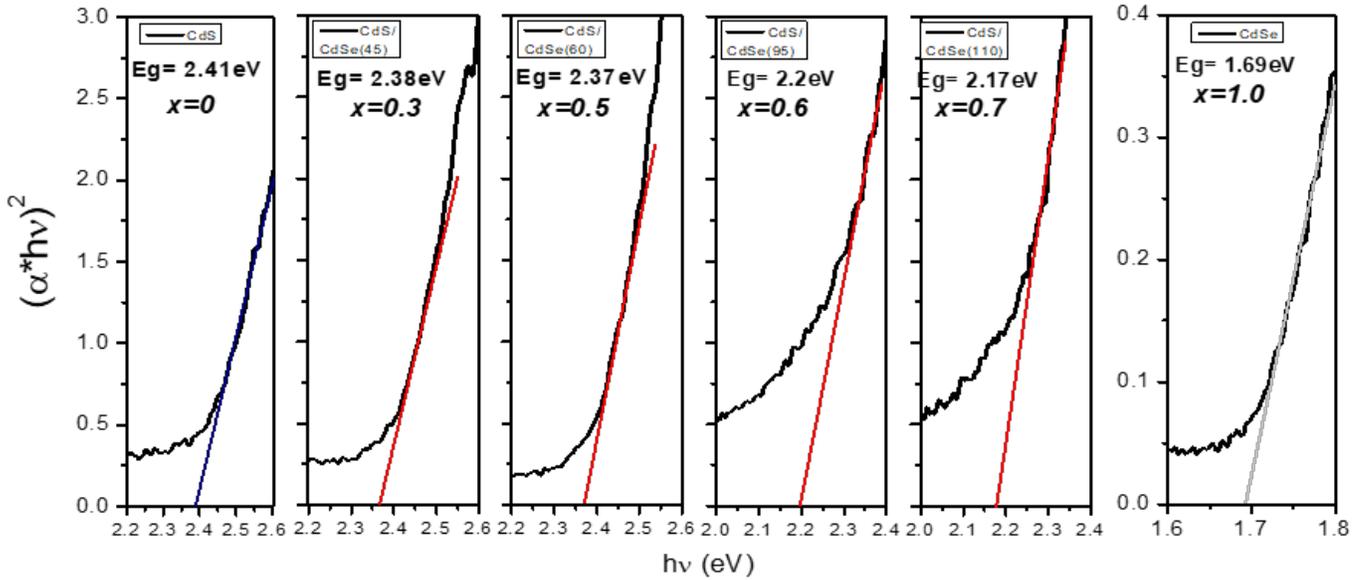


Figura 5.4: Valores de E_g para las películas de CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x

la literatura. Al incrementar el espesor (cantidad de Se) de CdSe, su brecha disminuye gradualmente. El cambio en la brecha de energía, además del ensanchamiento y ligero movimiento del pico principal del CdS (XRD), sugieren la formación del compuesto ternario causado por la sustitución de átomos de Se por átomos de S [103].

Microscopía Raman

El espectro raman de las películas de CdS (CBD), CdSe (PLD) y CdS_{1-x}Se_x medidos en el rango de 100 a 700 cm⁻¹ se presenta en la figura 5.5.

Ambos espectros muestran dos picos intensos para las películas de CdS y CdSe, localizados en las bandas de frecuencia 301.4 y 601.3 cm⁻¹ en el caso del CdS y las bandas 204 y 410.4 cm⁻¹ correspondientes al CdSe. Estos picos intensos, son asignados al primer modo fundamental de vibración (*Fundamental Optical Phonon mode*, LO) y a su primer armónico (2LO) (*first overtone mode*) para CdS [99] y CdSe [99, 100, 114], respectivamente.

La imagen 5.6 es una ampliación de la figura 5.5 en el rango de números de onda 180-320, en él se muestra la dependencia del primer modo de vibración

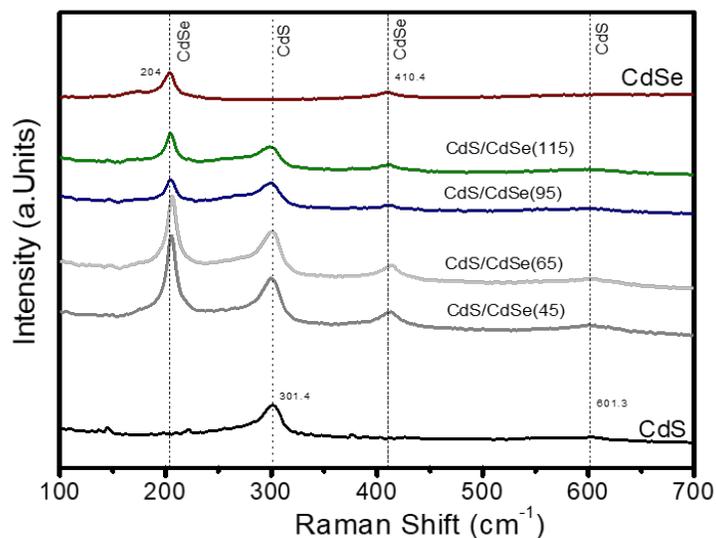


Figura 5.5: Espectro Raman de las películas de CdS, CdSe y $CdS_{1-x}Se_x$

de las películas $CdS_{1-x}Se_x$ con la incorporación de Se. En el caso del pico correspondiente al CdSe, existe un corrimiento de 204 a 206 cm^{-1} para las muestras con menor contenido de CdSe; en el caso del CdS, las muestras con menor espesor de CdSe depositado no presentan un corrimiento significativo; caso contrario es el de las muestras para espesores de 95nm y 115nm dónde el corrimiento del pico principal varía a 299.5 y 297.6 cm^{-1} , respectivamente. Se observa también la variación de la intensidad del pico para CdS, que es atribuido a la variación del tamaño de cristal de las muestras; cuando el tamaño de la partícula aumenta, la intensidad es mayor [99, 100].

Microscopio Electrónico de Barrido - SEM

La morfología de la superficie de las películas de CdS, CdSe y $CdS_{1-x}Se_x$ depositadas en ITO, fueron caracterizadas en el microscopio electrónico de barrido. Las películas de CdS (fig.5.7(a)), CdSe (fig.5.7(b)) y CdS con espesores de CdSe de 45, 65 y 115nm (fig. 5.7 (c),(d) y (e)) son películas policristalinas, compactas y con homogeneidad en toda su superficie. En comparación, el tamaño de grano del CdS (100nm, en promedio) es mucho mayor a los 20nm del CdSe depositado por PLD. Después del tratamiento

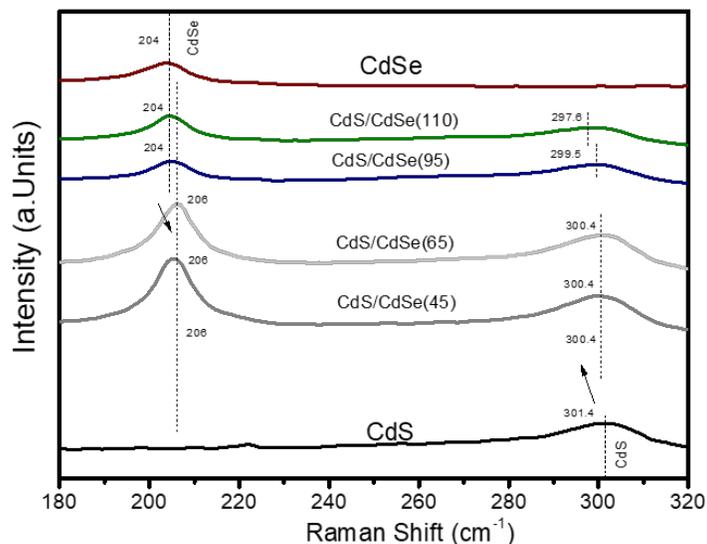


Figura 5.6: Espectro Raman de la Fig. 5.5 en el rango 180-320 cm^{-1} .

térmico a las películas de CdS/CdSe, el tamaño de grano promedio en las películas es aproximadamente 30nm. Se puede observar que a medida que el espesor de CdSe aumenta, existen menores fronteras de grano.

Espectrómetro de Dispersión de Energía - EDS

El análisis cuantitativo de los elementos presentes en las películas fueron analizados por la técnica de EDS. El análisis se realizó para los elementos de azufre (S), Selenio (Se) y Cadmio(Cd) para obtener el porcentaje atómico (composición) de cada uno de los elementos presentes en la película.

Los porcentajes atómicos obtenidos para las películas, se presenta en la tabla 5.2. La cantidad de espesor de CdSe depositado en la película es directamente proporcional al contenido de Se en las mismas.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-x}SE_x

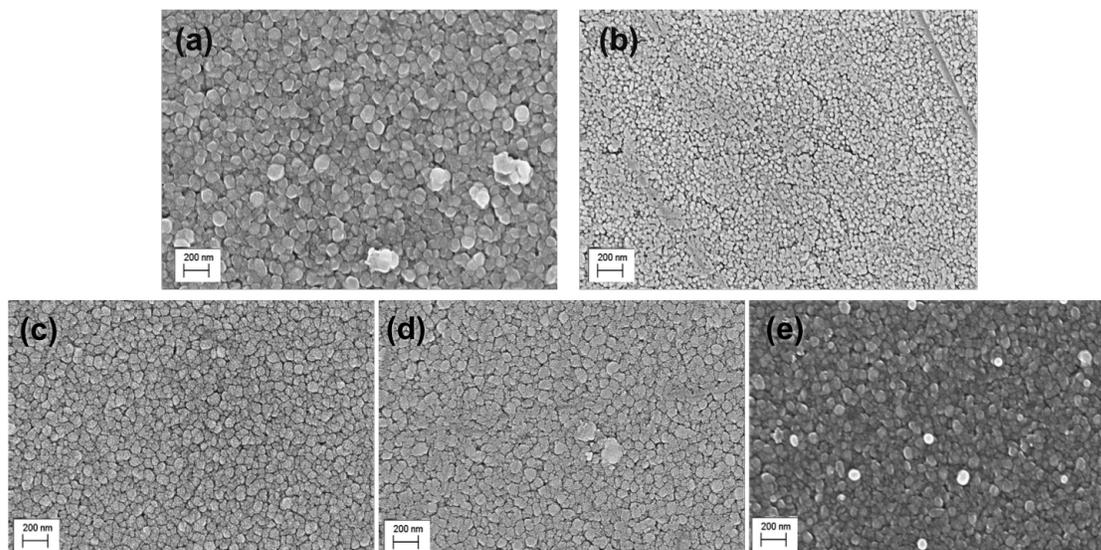


Figura 5.7: Imágenes SEM de las películas CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x.

Película	Cadmio (Cd, %)	Azufre (S, %)	Selenio (Se, %)
CdS	44.59	55.41	–
CdS/CdSe(45nm)	51.53	37.06	11.41
CdS/CdSe(65nm)	47.31	26.34	26.35
CdS/CdSe(95nm)	43.61	29.22	27.17
CdS/CdSe(115nm)	45.81	23.94	30.25
CdSe	48.45	–	51.55

Cuadro 5.2: Concentración atómica obtenida por EDS.

Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por Rayos-x - XPS

El análisis de XPS por regiones en alta resolución se muestra en las figura 5.8, para el cadmio y en la figura 5.9 (a) y (b) para selenio y azufre, respectivamente.

Las posiciones de los picos de Cd de las películas de CdS/CdSe se encuentran en 405 eV para Cd 3d^{5/2}, y 411.5 eV para Cd 3d^{3/2}; ambos han sido reportados tanto para películas de CdS [112] y CdSe [113].

El espectro de XPS en la fig.5.9(a) muestra el nivel de Se. Todos los es-

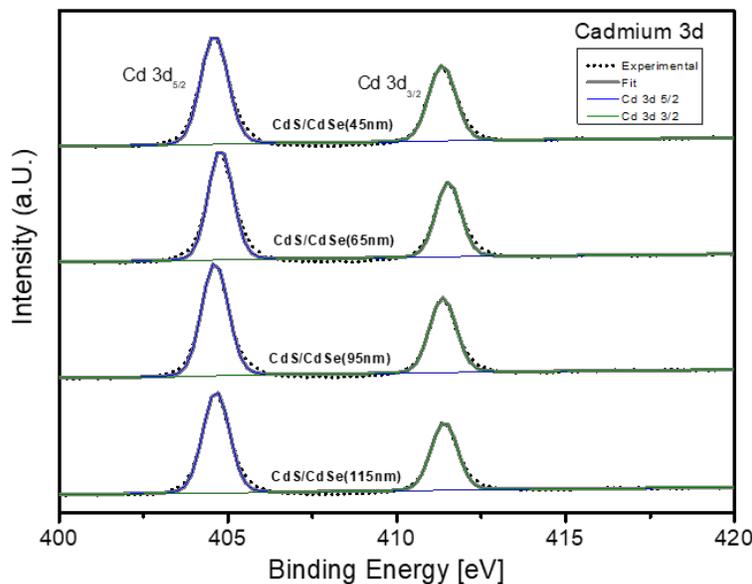


Figura 5.8: Análisis de convolución de picos para el Cadmio.

pectros presentan un pico localizado en la energía de enlace a 53.5 eV. Por medio del análisis de convolución de picos, se observaron dos picos localizados en 53.3eV y 54.3eV, asociados con el Se $3d^{5/2}$ y el Se $3d^{3/2}$ y que pueden ser atribuidos a los enlaces de Cd-Se [104, 105]. Esto sugiere que los átomos de Se han ocupado posición en la red del CdS después de que las películas fueron tratadas térmicamente. En la misma figura (fig.5.9(b)) es presentado el espectro correspondiente al azufre (S). se observan picos atribuidos al $S2p^{3/2}$ y $S2p^{1/2}$ en las energías de enlace de 164eV y 165eV, respectivamente [104, 105]. Algunas de las películas presentan picos atribuidos al sulfato de cadmio ($CdSO_4$, atribuido a la oxidación del material cuándo es expuesto al ambiente [104, 105]. Se observó también que la relación de intensidad del pico Se 3d a $S2p$ incrementa mientras más CdSe es incorporado.

Empleando la deconvolución de picos y la sensibilidad de detección del elemento, se estimó la concentración de Cd, S y Se. La fórmulas utilizadas para

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CDS_{1-x}SE_x$

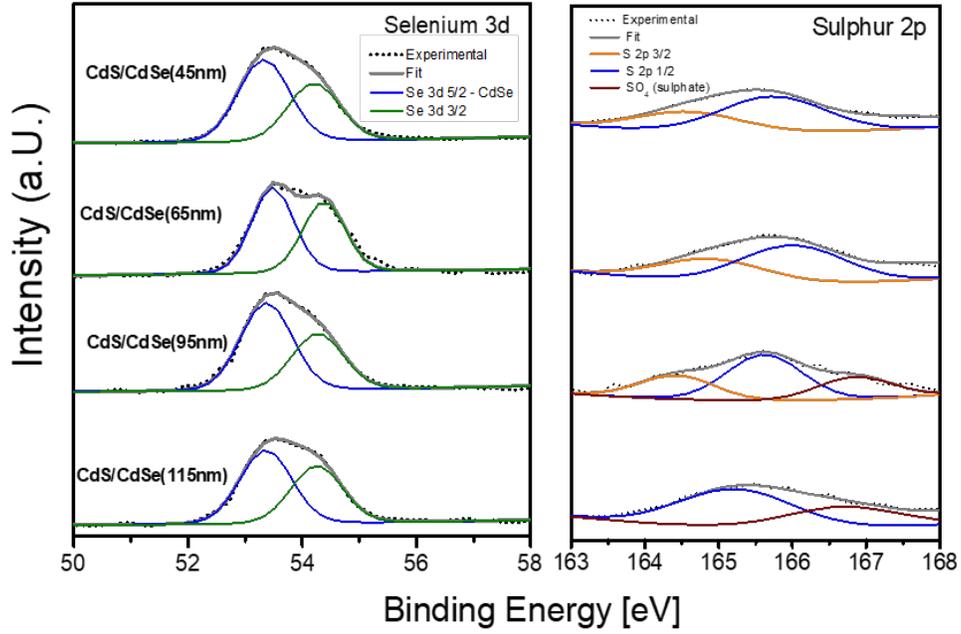


Figura 5.9: Análisis de convolución de picos para el (a) Selenio y (b) Azufre
 el cálculo del porcentaje atómico de cada elemento, son:

$$\%Cd = \frac{\frac{A_{Cd}}{F.S.Cd}}{\frac{A_{Cd}}{F.S.Cd} + \frac{A_S}{F.S.S} + \frac{A_{Se}}{F.S.Se}} \quad (5.6)$$

$$\%S = \frac{\frac{A_S}{F.S.S}}{\frac{A_{Cd}}{F.S.Cd} + \frac{A_S}{F.S.S} + \frac{A_{Se}}{F.S.Se}} \quad (5.7)$$

$$\%Se = \frac{\frac{A_{Se}}{F.S.Se}}{\frac{A_{Cd}}{F.S.Cd} + \frac{A_S}{F.S.S} + \frac{A_{Se}}{F.S.Se}} \quad (5.8)$$

dónde A es el área los bajo picos de elementos en cuestión, obtenidos en XPS y F.S. el factor de sensibilidad de detección.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-x}SE_x

Película	Cadmio (Cd, %)	Azufre (S, %)	Selenio (Se, %)
CdS/CdSe(45nm)	53.23	31.17	15.58
CdS/CdSe(65nm)	49.40	25.35	25.24
CdS/CdSe(95nm)	50.46	22.21	27.32
CdS/CdSe(115nm)	52.87	16.54	30.59

Cuadro 5.3: Concentración atómica obtenida por XPS.

Las concentraciones atómicas son presentadas en la tabla 5.3. Los datos presentados en la tabla 5.3 son similares a los obtenidos por EDX presentados en la tabla 5.2. Ya que se obtuvieron porcentajes similares por las dos técnicas, se pudo entonces asignar valores a las películas de CdS_{1-x}Se_x de acuerdo al espesor de CdSe depositado. Los valores que fueron asignados a x son resumizados en la tabla 5.4. A partir de éste momento, no se referirá a las muestras de acuerdo al espesor depositado, sino que, los datos serán presentados en función de la concentración de Se en las películas CdS_{1-x}Se_x.

Película	Valor x	Fórmula
CdS/CdSe(45nm)	0.3	CdS _{0,7} Se _{0,3}
CdS/CdSe(65nm)	0.5	CdS _{0,5} Se _{0,5}
CdS/CdSe(95nm)	0.55	CdS _{0,45} Se _{0,55}
CdS/CdSe(115nm)	0.6	CdS _{0,4} Se _{0,6}

Cuadro 5.4: Concentración x en las películas de CdS_{1-x}Se_x.

5.1.2. CdTe

EL CdTe fue depositado sobre películas de $CdS_{1-x}Se_x$ para valores $x = 0, 0.3, 0.5, 0.55$ y 0.6 . En esta sección, analizaremos las propiedades estructurales, composicionales y morfológicas de la película de CdTe.

Difracción de Rayos X

Para el análisis de rayos-x se seleccionaron las películas presentadas en la figura 5.10 : (a) CdS/CdTe, (b) $CdS_{0.7}Se_{0.3}/CdTe$, (c) $CdS_{0.45}Se_{0.55}/CdTe$ y (d) $CdS_{0.4}Se_{0.6}/CdTe$ después del tratamiento con $CdCl_2$. Se muestran 2 picos principales en el rango de 2θ 20-40°. Los picos corresponden a la estructura cúbica del CdTe, localizados en $\sim 26.3^\circ$ para el plano (111) y $\sim 39.2^\circ$ del plano (200).

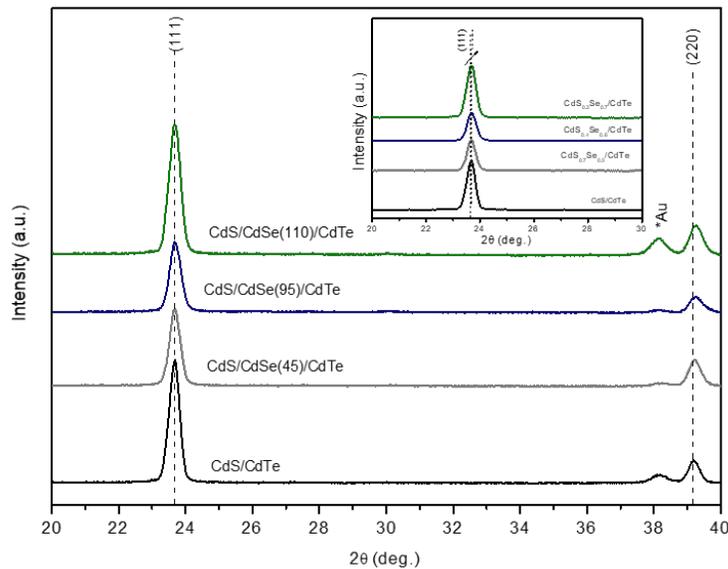


Figura 5.10: XRD de películas de $CdS_{1-x}Se_x/CdTe$.

Ambos picos muestran un corrimiento hacia valores más grandes de 2θ . Mientras el pico (111) permanece casi en la misma posición, es notable como el pico (200) se hace más ancho (FWHM) y presenta un mayor corrimiento cuando se incorpora más Se. Los cálculos del tamaño de cristal (D) y parámetros de red spn presentados en la tabla 5.5. Los parámetros de red

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS
SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-x}SE_x

son cercanos a los reportados en la tarjeta PDF15-0. Debido al ensanchamiento de los picos principales por incorporación de Se, se aprecia que el tamaño de cristal(D) disminuye.

Película	<i>FWHM</i>	a,b,c (Å)	V(Å ³)	D(Å)
CdS/CdTe	0.37 (23.66°)	6.504	275.05	209.65
CdS _{0,7} Se _{0,3} /CdTe	0.37 (23.68°)	6.497	274.27	198.59
CdS _{0,45} Se _{0,55} /CdTe	0.40 (23.70°)	6.493	273.86	184.43
CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe	0.41 (23.72°)	6.490	273.34	183.119

Cuadro 5.5: Cálculos de XRD para películas de CdS, CdSe y CdS_{1-x}Se_x.

SEM y EDS

Exploramos el contenido de Cadmio y Teluro en el espesor de 3μm depositado y a su vez la difusión de S y Se desde el contacto frontal hasta el contacto posterior, para la película de CdS_{0,4}Se_{0,6}/CdTe.

Como se mencionó en la sección 2.5, el selenio tiene un mayor grado de difusión en el CdTe que el azufre, y lo confirmamos por medio de la técnica de EDS. Con la ayuda del microscopio, se obtuvieron las concentraciones de Cd, S, Te y Se en varios puntos de la sección transversal de la muestra mencionada (ver fig.5.11). Notamos que un alto porcentaje de Se se encuentra aún presente en el área de la interfase con un 17%, mucho más que S, que se encuentra alrededor del 6%. A medida que se recorre el análisis hacia el contacto posterior, el azufre se encuentra muy poco presente, mientras que el selenio está presente en un 10%.

En la gráfica 5.12 se muestran los porcentajes obtenidos en las diferentes secciones de la muestra (aproximadamente cada 200nm). Debido a que el Se se encuentra ahora en el CdTe, quisimos explorar la manera en que afecta en las propiedades eléctricas del mismo y cómo se modifican los parámetros cuando se aplica a una celda solar.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CdS_{1-x}Se_x$

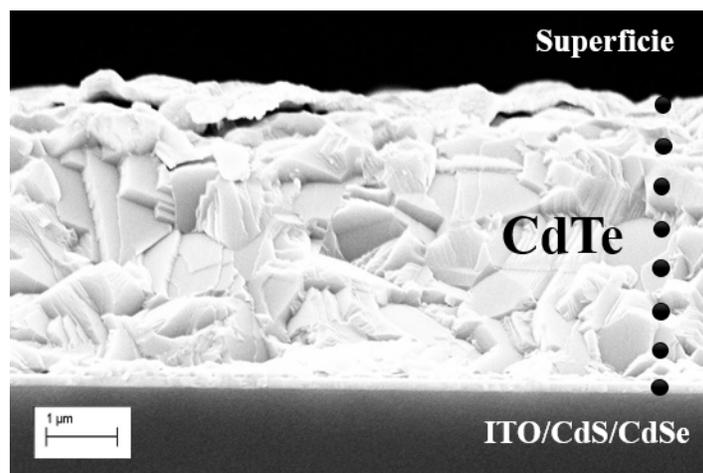


Figura 5.11: Sección transversal de la película $CdS_{0,4}Se_{0,6}/CdTe$ por SEM.

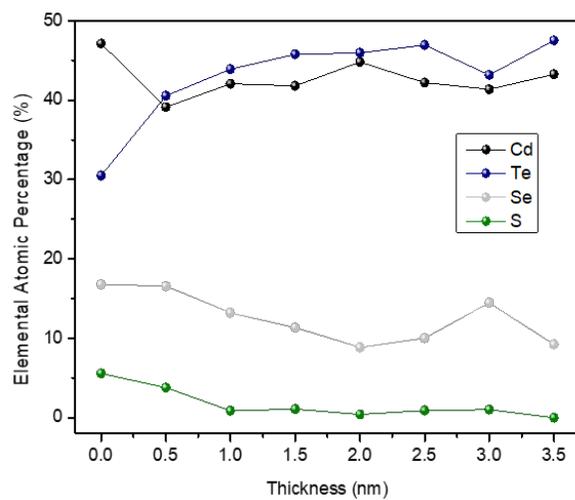


Figura 5.12: Concentración elemental muestra $CdS_{0,4}Se_{0,6}/CdTe$.

5.2. Caracterizaciones Eléctricas

Una vez analizadas las propiedades de cada material fue importante conocer el efecto en los diversos parámetros de la celda solar.

Específicamente en esta sección se determinarán los parámetros cuando la celda solar es expuesta a la luz, como lo son: Densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), Voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Eficiencia (η), Factor de forma (FF), Resistencia en serie (R_s) y Resistencia en Paralelo (R_{sh}), extraído de la curva de corriente-voltaje. Se analizará además la capacitancia-voltaje, en dónde extraeremos el ancho de la región de agotamiento (W) y se calculará la concentración de portadores en el CdTe y cómo afecta a ellas la incorporación del Se. Por medio de la eficiencia cuántica externa, obtendremos la colección de electrones por longitud de onda, y se determinará si existe o no un corrimiento de la brecha su brecha de energía (E_g).

5.2.1. Caracterización J-V

La celda solar CdS/CdTe

El primer paso para realizar una comparación adecuada fué obtener (proceso de fabricación mencionado en el capítulo 3) una celda solar basada en sulfuro de cadmio (CdS) como ventana y CdTe. Cabe mencionar que la experimentación fue realizada en la Universidad de Texas en Dallas.

La curva J-V: CdS/CdTe es presentada en la gráfica 5.13.

Los parámetros extraídos de la curva, fueron calculados a partir de ella, siguiendo las formulaciones presentadas en el capítulo 1. La tabla 5.6, reúne dichos parámetros además del error estadístico calculado usando los seis dispositivos de la muestra.

Película	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
CdS/CdTe	5.79±0.5	21.95±0.29	0.568±0.03	46.42±2.35	10.43	262.33

Cuadro 5.6: Parámetros J-V del dispositivo CdS/CdTe.

Las características de la curva CdS/CdTe no son las óptimas y distan mucho de las reportadas anteriormente; y analizando dichos parámetros podremos determinar los pasos necesarios para la optimización de la celda.

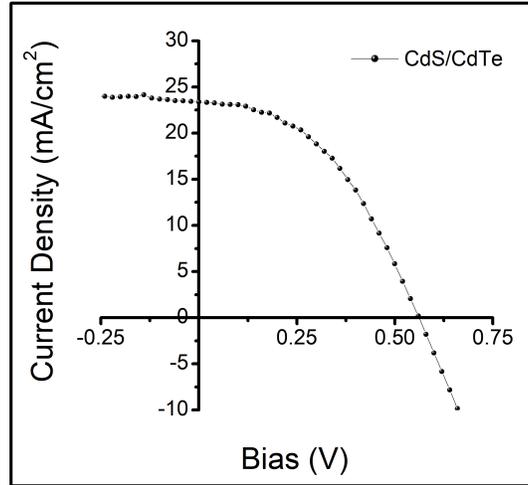


Figura 5.13: Curva J-V del dispositivo CdS/CdTe.

De la curva y los parámetros, observamos que aunque la J_{sc} es relativamente alta, puede aumentar si se disminuye el espesor del CdS. El valor que nos puede determinar la calidad de la interfase, es la resistencia R_{sh} , que idealmente, tuviese que ser grande (cap.1); lo que afecta al factor de forma de la celda. Una mejor calidad en la capa ventana (dígase: cristalinidad, homogeneidad y superficie libre de huecos) pudiese potencialmente incrementar el V_{oc} al disminuir efectos de *shunting*, que es evitar evitar corto circuito entre el contacto posterior y el frontal [89].

La incorporación de CdSe puede beneficiar a la celda solar, principalmente, beneficiaría la J_{sc} por su naturaleza fotoconductiva. La manera en que diferentes concentraciones de Se en el CdTe afectarían dichos parámetros son estudiados más adelante. El entendimiento de las propiedades de la interfase y la manera en que las capas se difunden en las celdas solares de CdS/CdTe y CdS/CdSe/CdTe es crítico para mejorar y comprender el funcionamiento del dispositivo.

Efecto de la incorporación de CdSe

Como se ha mencionado a lo largo del capítulo 3 y 4 (experimentación), se obtuvieron primeramente películas del compuesto ternario CdS_{1-x}Se_x con valores de $x = 0.3, 0.5, 0.55$ y 0.6 , utilizando diferentes espesores de CdSe depositados sobre CdS para posteriormente añadir CdTe.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CdS_{1-x}Se_x$

En esta sección, se investigó el impacto del Se en la celda solar convencional (referencia). Las curvas J-V de las películas son mostradas en la gráfica 5.14 y las representaciones estadísticas de seis celdas en cada uno de los dispositivos en la figura 5.15 graficadas en función de la concentración de Se en la película de CdS; dichos valores que corresponden a la tabla 5.7.

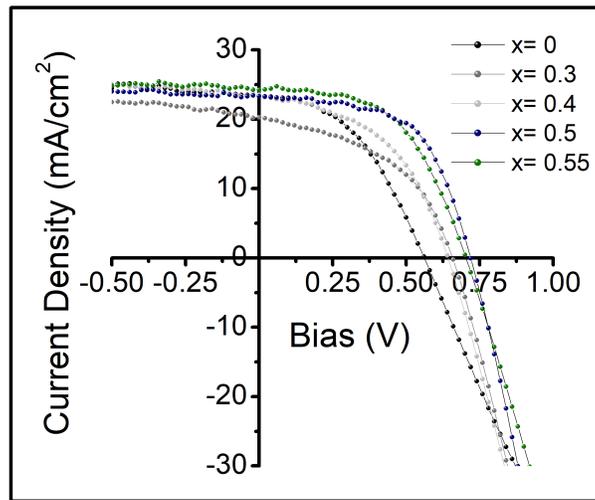


Figura 5.14: Curva J-V de los dispositivos $CdS_{1-x}Se_x$.

Película	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
CdS/CdTe	5.79±0.5	21.95±0.29	0.568±0.03	46.42±2.35	10.43	262.33
CdS _{0,7} Se _{0,3} /CdTe	6.29±0.11	20.36±0.15	0.658±0.007	46.32±0.4685	9.11	130.74
CdS _{0,5} Se _{0,5} /CdTe	7.16±0.28	23.56±0.19	0.642±0.012	47.28±0.724	8.07	196.90
CdS _{0,45} Se _{0,55} /CdTe	9.45±0.61	24.2±0.42	0.71±0.02	54.75±1.89	7.09	503.09
CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe	9.97±1.08	23.38±0.3	0.72±0.015	59.29±5.41	4.98	602.43

Cuadro 5.7: Parámetros J-V de las celdas solares.

Está claro que tanto el V_{oc} , la eficiencia (η) y sobre todo, la J_{sc} incrementan cuando el espesor de CdSe en la capa-n aumenta.

Uno de los parámetros que se debe tener en cuenta es el relativamente bajo factor de forma de las celdas (FF), que resulta de una alta resistencia en serie (R_s) y una baja resistencia en paralelo (R_{sh}). Los valores de R_{sh} fueron

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$

obtenidos de la pendiente cercana a J_{sc} en polarización inversa de la curva bajo iluminación, utilizando la fórmula [97]:

$$R_{sh} = \left[\frac{dJ}{dV} \right]^{-1} \quad (5.9)$$

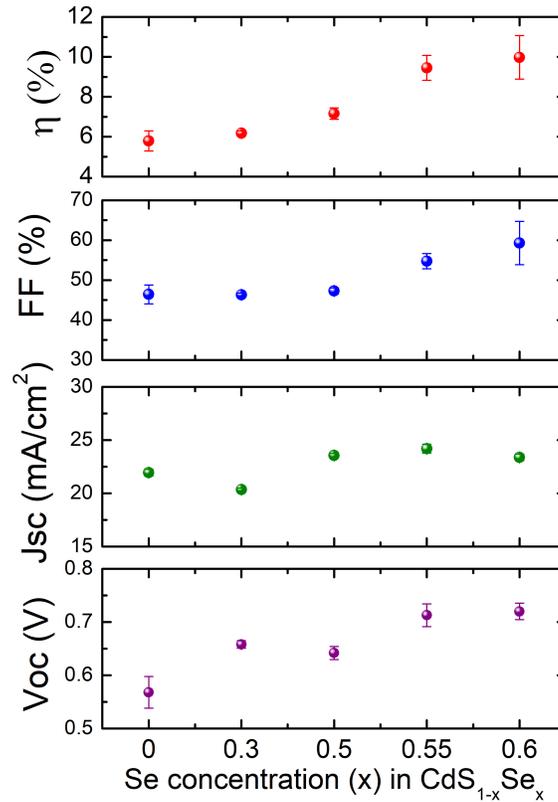


Figura 5.15: Representación estadística de los parámetros.

Los valores muestran que la colección de fotocorriente es dependiente del voltaje, es por esto que afectan a FF; Los dispositivos con mayor incorporación de Se, muestran una mayor R_{sh} y FF, principalmente por que esta dependencia se reduce, mientras que, incluso con la mínima cantidad de Se en la interfase, la resistencia en serie es reducida de 10.5Ω (CdS/CdTe) hasta 4.89Ω ($x=0.6$).

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-x}SE_x

La corriente en saturación inversa (J_0), el factor de idealidad de diodo (n) y la R_{sh} , muestran una dependencia con la incorporación de CdSe. Como se muestra en la figura 5.16, la corriente de saturación inversa (J_0) es menor para todos los dispositivos con Se si se compara con la referencia CdS/CdTe, el cálculo de la misma se logra con la extrapolación de la pendiente de $\ln(J)$ Vs. V (Fig.5.17).

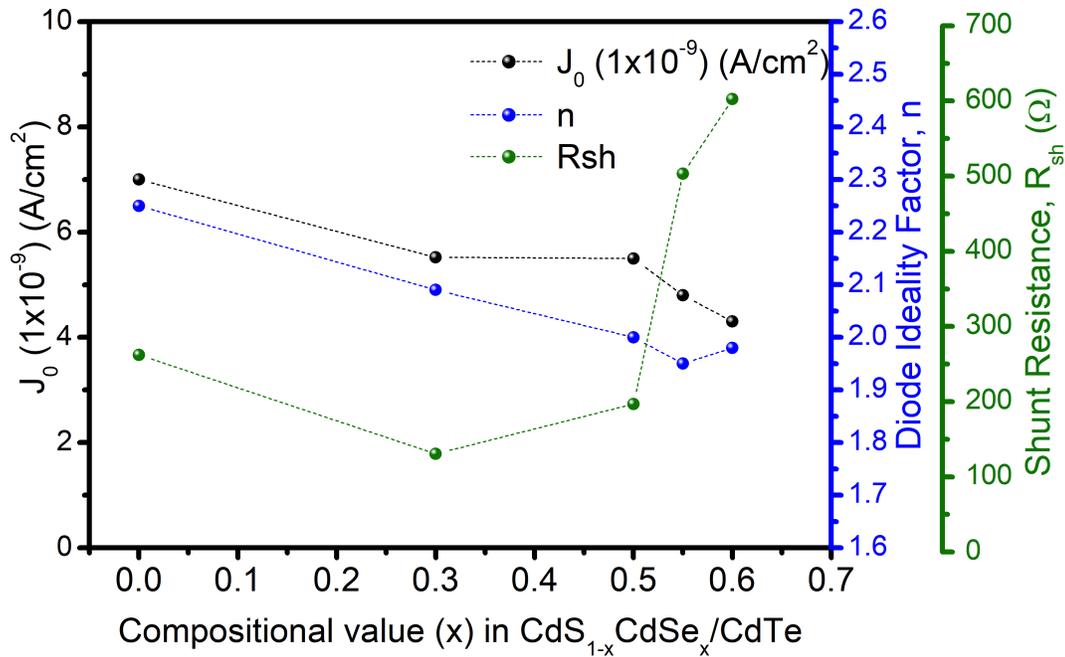


Figura 5.16: J_0 , n y R_{sh} de los dispositivos CdS_{1-x}Se_x/CdTe

El mejor valor de idealidad de diodo (n) corresponde a las muestras de $x=0.55$ y $x=0.6$, el cuál es de 1.9; ésto es asociado con la interdifusión, e indica una reducción en la densidad de estados [97]. Además de esto, dichas muestras presentan un V_{oc} mayor, que sugiere una reducción de recombinación en la interfase [97]. La calidad de la unión puede deberse al mejoramiento en la morfología de la capa-n, y esto coincide además con el incremento en R_{sh} .

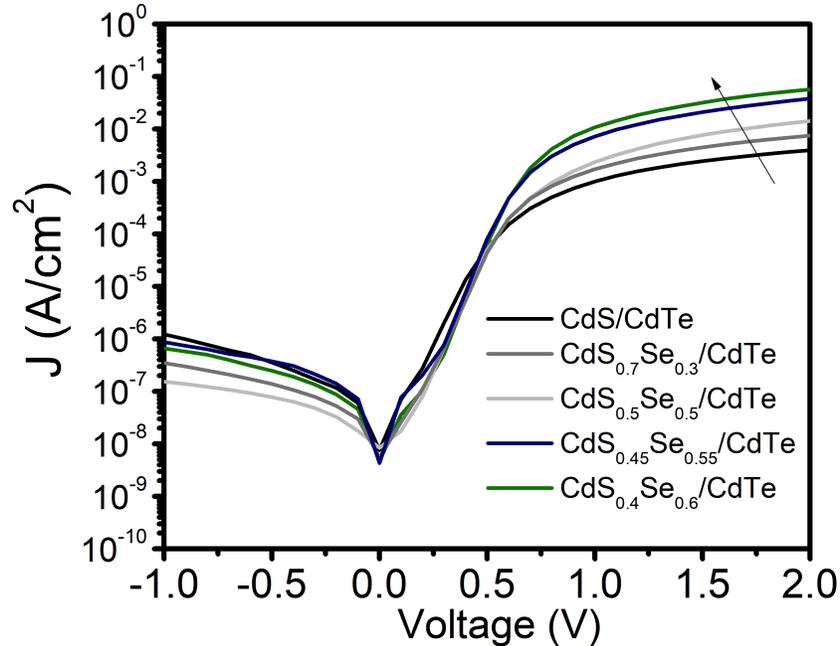


Figura 5.17: Extrapolación de la pendiente de $\ln(J)$ Vs. V .

5.2.2. Eficiencia Cuántica

La eficiencia cuántica corresponde a un número de electrones producidos por cada fotón del espectro incidente. Ésta es una de las herramientas más útiles para caracterizar celdas solares y es afectada por diversos factores como la calidad de la unión de las películas delgadas, las pérdidas por reflexión, la absorción de las capas involucradas. La absorción del CdTe por su brecha de energía se encuentra en $\lambda = 855\text{nm}$. Para el CdSe y CdS, se encuentran en $\lambda = 730\text{nm}$ y 512nm , respectivamente.

Para un mejor entendimiento de las variaciones (sobre todo) de la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}), se midió la eficiencia cuántica de las celdas solares.

La figura 5.18 representa el espectro de la eficiencia cuántica de cada celda solar. En el rango de 400-800nm, la eficiencia cuántica promedio es del 70 % para las celdas con Se. Para muchas de las muestras, éste espectro sugiere que el semiconductor tipo-n no se encuentra totalmente difundido en la película de CdTe, debido a a baja colección en la región de la interfase.

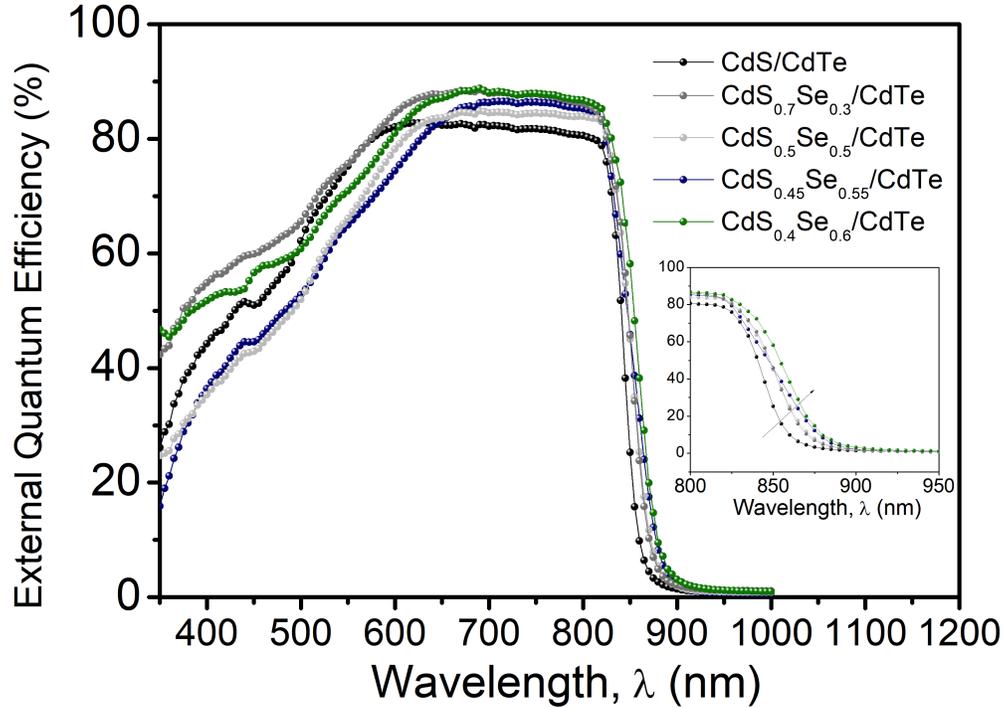


Figura 5.18: Espectro de EQE para las celdas solares con CdSe incorporado.

Las celdas solares de CdS_{1-x}Se_x muestran una mejor respuesta en el área de 600-800nm en comparación con CdS/CdTe.

Como se muestra en la figura 5.19 se calculó además la J_{sc} a partir de la eficiencia cuántica y se comparó con la obtenida en las mediciones J-V de la sección anterior, obteniendo valores muy cercanos.

Para los cálculos se utilizó la fórmula [3]:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} EQE(\lambda) \cdot AM1,5G(\lambda) \cdot h\nu \cdot d\lambda \quad (5.10)$$

Por otra parte, existe un interesante corrimiento en el rango de 840-900nm, como se aprecia en la gráfica embebida en la fig. 5.18, que puede ser debido a la formación de un compuesto ternario CdTe_{1-y}Se_y [88, 91, 96, 97].

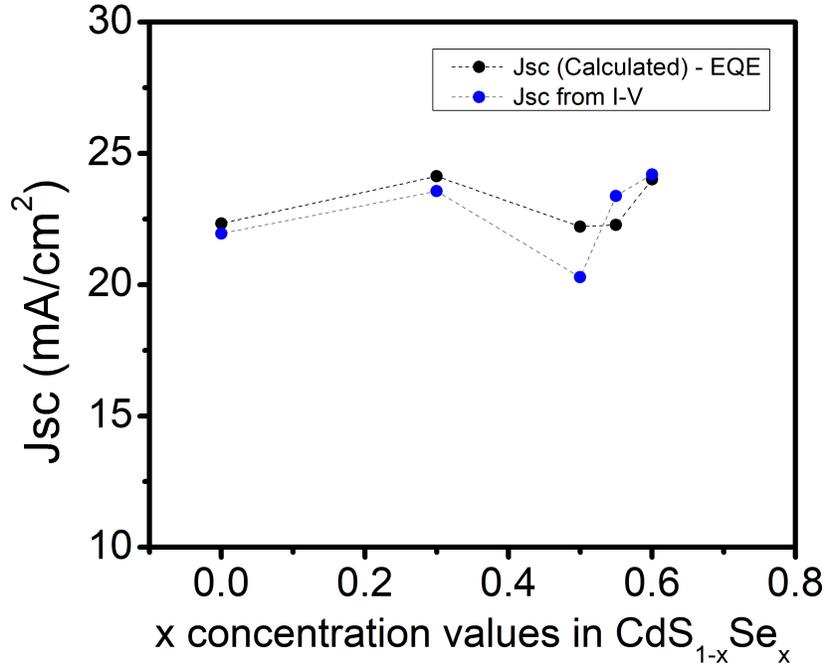


Figura 5.19: Cálculo de Jsc a partir de EQE.

Un cambio (corrimiento) hacia longitudes de onda más grandes, sugiere que la brecha de energía cambia mientras más Se es incorporado. La brecha de energía del CdTe fue calculada a partir del espectro de la eficiencia cuántica utilizando la relación $[h\nu(1-\text{EQE})]^{22}$ vs. $h\nu$ [111], donde $h\nu$ es la energía del fotón y EQE, la eficiencia cuántica externa.

Las brechas de energía calculadas se presentan en la fig. 5.20, distintos autores [88, 91, 96, 97, 98, 102] atribuyen su cambio a los efectos *bowing* causados por el Se. La brecha de energía de la celda CdS/CdTe es de 1.46eV. La figura muestra además, que al incorporar Se en la interfase, éste afecta al CdTe reduciendo su E_g . La mejor eficiencia en este trabajo, presenta una brecha de energía de 1.44eV y representa un cambio de 0.02eV.

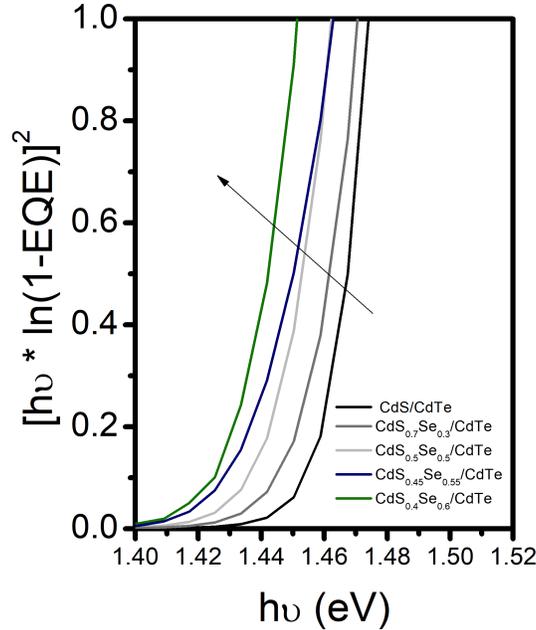


Figura 5.20: Cálculo de E_g en el CdTe a partir de EQE.

Un mejoramiento en la corriente de corto circuito (J_{sc}) debido a la interdifusión del Selenio (Se) a consecuencia del cambio en la brecha de energía del CdTe. La figura 5.21 presenta la eficiencia cuántica de 4 dispositivos representativos. CdTe/CdS(90), CdTe/CdSe(150), CdTe/CdSe(115)/CdS(90) y CdTe/CdSe(115)/CdS(45). Los valores en paréntesis es el espesor, en nm. Como es de esperarse, el corrimiento hacia longitudes de onda mayores se presenta en las celdas solares con la adición de CdSe. El mayor corrimiento se presenta para la película con mayor espesor de CdSe (150nm), dicho corrimiento es dependiente de la cantidad de Se incorporado (espesor del CdSe). La baja eficiencia cuántica en la región UV-azul (longitudes de onda bajas) es esperada para la celda solar con un espesor grueso de CdSe (150 nm) debido a que el coeficiente de absorción es más alto que el de CdS, dichas observaciones han sido también reportadas por otros autores para espesores gruesos de CdSe, indicando que el CdSe no se difunde por completo en el CdTe. Cuando el CdS(90 nm) es insertado entre el CdSe y el CdTe, un mejoramiento notable es observado en la región azul-verde; como se mencionó antes, en los estudios realizados, durante el depósito ocurre la formación del

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CdS_{1-x}Se_x$

ternario $CdS_{1-x}Se_x$ con una brecha de energía intermedia entre el CdS y CdSe. Dicha respuesta en la región azul, es mejorada aún más con el controlamiento en el espesor del CdS (45 nm), que resultó en un incremento del 10 % en valores de corriente de corto circuito en comparación con el dispositivo CdSe/CdTe.

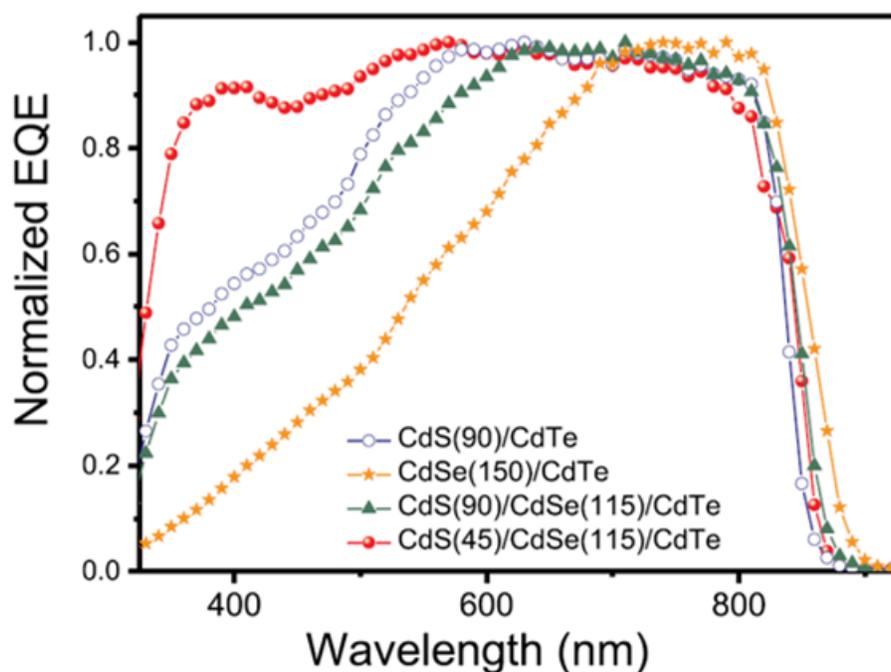


Figura 5.21: Eficiencia cuántica normalizada para 4 dispositivos representativos. CdTe/CdS(90), CdTe/CdSe(150), CdTe/CdSe(115)/CdS(90) y CdTe/CdSe(115)/CdS(45). Los valores en paréntesis es el espesor, en nm.

5.2.3. Caracterización C-V

La capacitancia es la habilidad de un cuerpo de almacenar una carga eléctrica. La capacitancia de la región de empobrecimiento por unidad de área puede ser definida como [3]:

$$C \equiv \frac{dQ_c}{dV} \quad (5.11)$$

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

En ésta sección, se presenta un estudio de las trampas profundas en la unión (interfase). Las mediciones C-V son usualmente utilizadas para determinar el perfil de impurificación principalmente en las zonas de interfase, en el CdTe y la parte del contacto a frecuencias altas para evitar influencia de trampas. La fórmula utilizada para calcular la concentración a partir de la capacitancia y voltaje es [94, 97, 106, 109]:

$$N_a - N_d = \frac{2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r} \frac{d(A^2/C^2)}{dV} \quad (5.12)$$

dónde C es la capacitancia medida, q es la carga del electrón, V es el voltaje aplicado, ε_r el valor de la permitividad del CdTe y ε_0 el valor de la permitividad de espacio libre [94, 107]. Es también posible calcular el ancho de la zona de empobrecimiento (W), que usualmente coincide con el espesor físico de la muestra. La fórmula utilizada para calcular W en función de C y de su área (A) es [94, 97, 106, 109]:

$$W = \varepsilon_0\varepsilon_r \frac{A}{C} \quad (5.13)$$

La figura 5.22 muestra la capacitancia medida en función de voltaje para todas las muestras.

A partir de ella, en la gráfica 5.23 se calcularon los perfiles de profundidad (W vs. N_a-N_d). Cuándo el voltaje aplicado es en polarización inversa, la región de empobrecimiento se extiende hacia el contacto [90] y dependiendo de su espesor físico y su concentración puede estar completamente extendido (*fully depleted*) [90, 107]. En nuestro estudio, los espesores de las películas

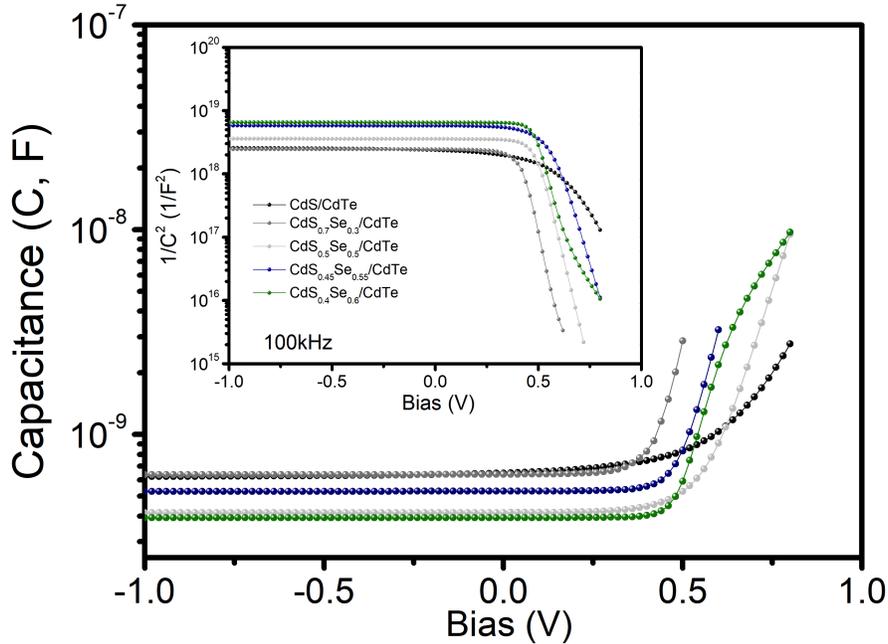


Figura 5.22: Capacitancia vs. Voltaje en las celdas solares

depositadas son de $3\mu\text{m}$. La U que se forma en la gráfica puede variar dependiendo de diferentes factores: difusión de contactos, defectos profundos, película delgada de CdTe y/o contactos no óhmicos [90, 94].

En la gráfica 5.23 se observa que mientras más espesor de CdSe es utilizado (mayor concentración de Se en la interfase) la región de empobrecimiento se hace mucho más grande y la concentración de portadores baja; estos valores de comparación se obtuvieron de la región cuasi-neutral (región B) donde se espera que la concentración calculada de un estimado más confiable de la concentración en el CdTe [90, 94]. El incremento en la región A y región C de la gráfica es un indicativo de la alta concentración tipo-n en el área de la interfase y una alta concentración tipo-p en el área del contacto, respectivamente.

La tabla 5.8 muestra la concentración de portadores, el voltaje construido (V_{bi}) y el ancho de la región de empobrecimiento (W) para cada una de las muestras; mientras que para la celda solar CdS/CdTe la concentración es $2.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, la concentración de la celda con mayor concentración de Se ($x=0.6$) es menor en un orden de magnitud; por lo tanto, la celda CdS/CdTe

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y CDS_{1-X}SE_X

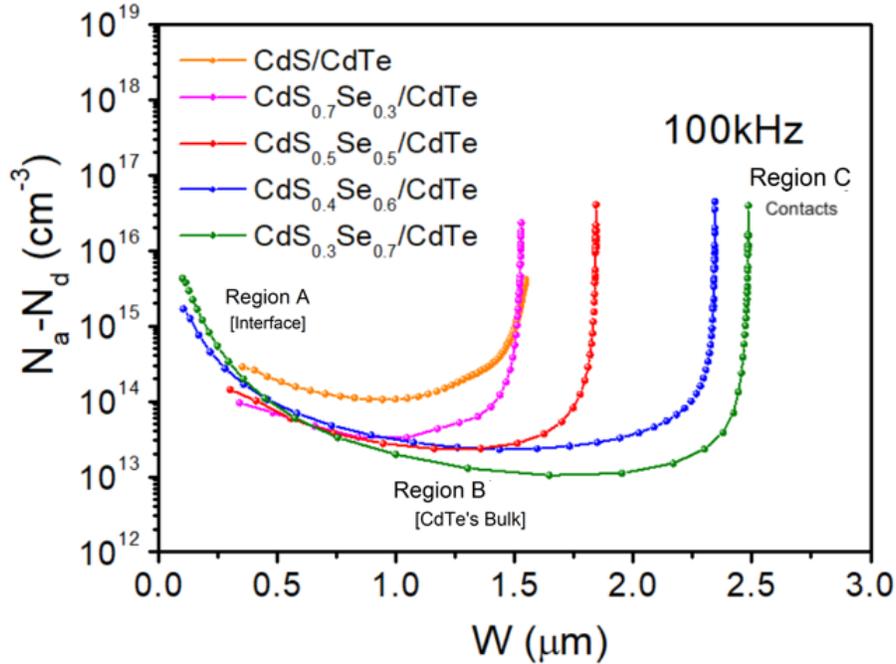


Figura 5.23: Perfil de concentración (W vs. $N_a - N_d$)

cuenta con una zona de empobrecimiento W muy pequeña y ésta se extiende con más contenido de Se. El mejoramiento en la eficiencia de ésta última, es probable que se deba a una mayor colección en la zona de empobrecimiento, y en este caso, la región de empobrecimiento W depende de el contenido de Se en la interfase.

Muestra	V_{bi} (V)	$N_a - N_d$ (cm^{-3})	W (μm)
CdS/CdTe	0.790	2.41×10^{14}	1.50
CdS _{0,7} Se _{0,3} /CdTe	0.498	8.52×10^{13}	1.52
CdS _{0,5} Se _{0,5} /CdTe	0.570	5.84×10^{13}	1.84
CdS _{0,45} Se _{0,55} /CdTe	0.669	5.61×10^{13}	2.34
CdS _{0,4} Se _{0,6} /CdTe	0.575	2.87×10^{13}	2.48

Cuadro 5.8: valores extraídos de las curvas C-V para las celdas solares.

5.2.4. Estudio de la Interfase CdS/CdTe y $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ /CdTe

El entendimiento de la interfase y la manera en que los elementos difunden entre sí durante los tratamientos de activación de la interfaz es crítica para mejorar y comprender la estructura del dispositivo. La interdifusión entre dos materiales diferentes afecta significativamente las propiedades de la interfase.

El estudio de SIMS ofrece con precisión y sensibilidad de detección la composición (porcentaje atómico) por toda la sección transversal del dispositivo. Obtuvimos un análisis de profundidad (espesor Vs. concentración) para determinar la interdifusión entre los elementos: Cd, Te, S, Se, Cu, O y Cl. Los análisis SIMS se llevaron a cabo por la empresa **Advanced Materials Analysis, Inc** en las estructuras CdS/CdTe y $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ /CdTe; cabe mencionar que este análisis es destructivo.

La medición se realizó en el equipo *Cameca Magnetic sector 4f SIMS* usando Cs+ como haz primario. El Cd, Te, Cu fueron bombardeados por un haz primario de Cs- a 5.5keV para detectar los iones positivos secundarios. Para elementos como Se, O, S, Cl fueron medidos por un haz primario de Cs+ a 14.5keV para detectar los iones negativos secundarios ya que es más adecuado para bombardear elementos electronegativos o con altos potenciales de ionización.

Espectroscopía de Masas de Iones Secundarios - SIMS

Las figuras 5.24 y 5.25 muestran el perfil de concentración obtenido por SIMS para los elementos mencionados. El valor del eje-X (cero) corresponde a la superficie de la muestra (contacto Au/Cu) donde el análisis inicia y éste termina cuando se alcanza el vidrio. Se considera que los picos de S ($\sim 2.5\mu\text{m}$, para la muestra $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$) y Se ($\sim 2.6\mu\text{m}$) corresponden a las películas de CdS y CdSe, respectivamente.

Del análisis SIMS, se ha obtenido la siguiente información:

- (i) La difusión de CdS y de $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$ es significativa en toda la película de CdTe.
- (ii) La difusión de azufre (S) es similar en ambos casos, siendo la única diferencia la concentración elemental en la muestra $\text{CdS}_{0,4}\text{Se}_{0,6}$.
- (iii) La concentración de cloro (Cl) es reportada típicamente en el rango

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CDS_{1-x}SE_x$

de 2×10^{19} átomos/cm³, en nuestro perfil, se coincide con éstos valores. Es también reportado que durante la el tratamiento de activación de la interfase con CdCl₂ el Cl viaja a través de las fronteras de grano y se acumula en la interfase.

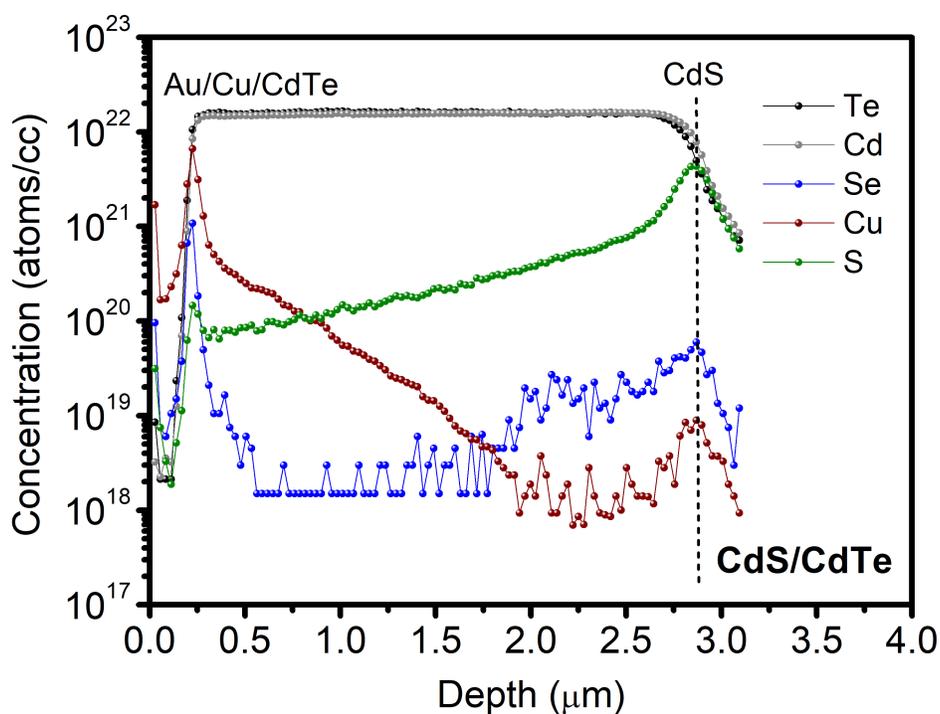


Figura 5.24: Estudio de concentración en profundidad de la muestra CdS/CdTe.

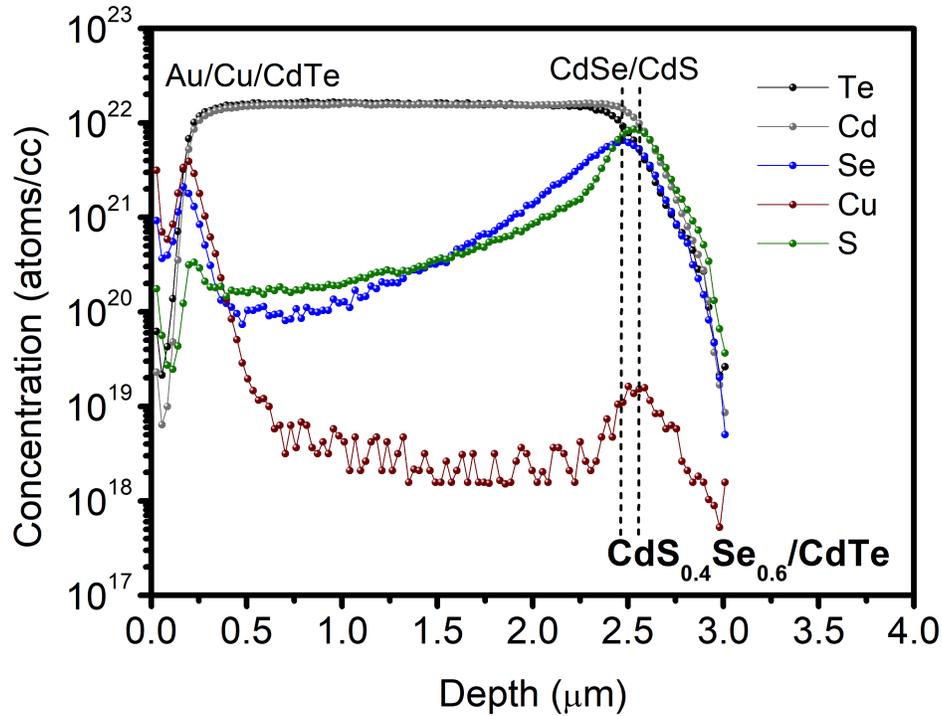


Figura 5.25: Estudio de concentración en profundidad de la muestra $CdS_{0.4}Se_{0.6}/CdTe$.

La gráfica 5.26 muestra la difusión del oxígeno de manera diferente para ambas muestras, y es menor cuando se le agrega la capa de CdSe. Es posible que dicha capa impida la difusión de O_2 provenientes del contacto frontal. La concentración de oxígeno en los primeros micrómetros de CdTe son similares a los actualmente reportados [106].

En la figura 5.27 observamos la difusión de cobre (Cu) en las muestras; Ha sido ampliamente reportado que el cobre tiene una alta difusión en el CdTe a través de las fronteras de grano, y que la oxidación de dichas fronteras ayuda a pasivar dicho efecto [94, 107]. Es resaltante que en el caso de la muestra de CdS/CdTe el cobre penetra dentro del CdTe aprox. $1.7\mu m$, mientras que para la muestra $CdS_{0.4}Se_{0.6}$ difunde hasta $0.5\mu m$. Como se observó en la sección de C-V, éstos datos coinciden ya que es debido a esto que la región de empobrecimiento, W, crece cuando CdSe es incorporado en la interfase.

Se cree que la difusión del Se evita la difusión de Cu hacia el área de la

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $CDS_{1-x}SE_x$

interfase. Dicha observación necesita un estudio a profundidad para alcanzar una conclusión.

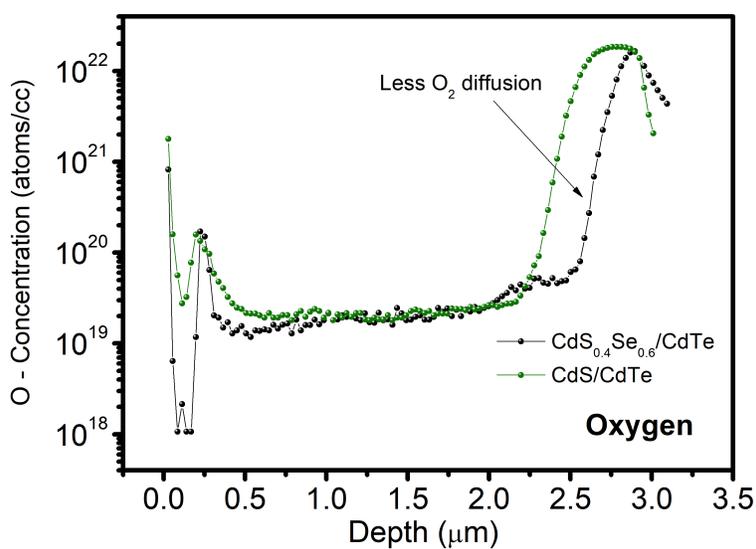


Figura 5.26: Estudio de concentración en profundidad de del Oxígeno (O).

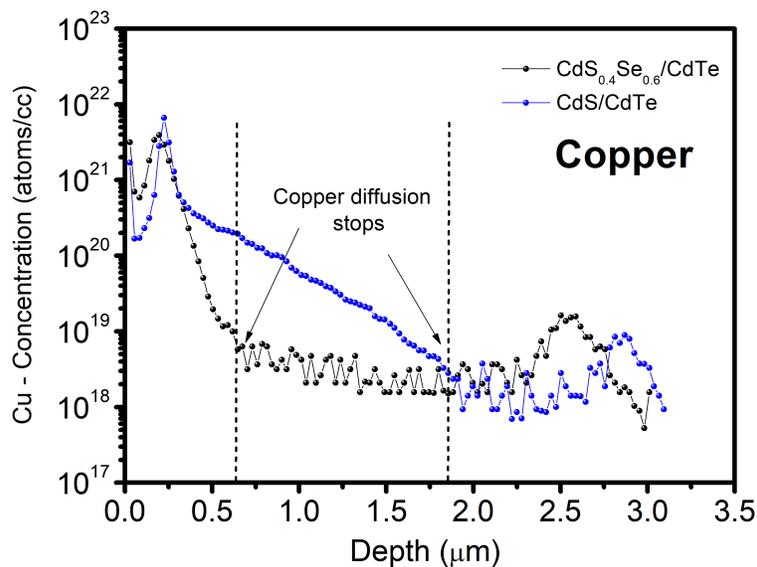


Figura 5.27: Estudio de concentración en profundidad de del cobre (Cu).

La celda solar CdSe(PLD)/CdTe

Para la celda solar utilizando como capa ventana el selenuro de cadmio (CdSe), se depositaron 150 nanómetros sobre el TCO (ITO), por la técnica de pulsado láser (PLD). Las condiciones se han mostrado en el capítulo de experimentación (capítulo 4).

La curva J-V de la mejor celda de CdSe/CdTe crecida por PLD se presenta en la figura 5.28.

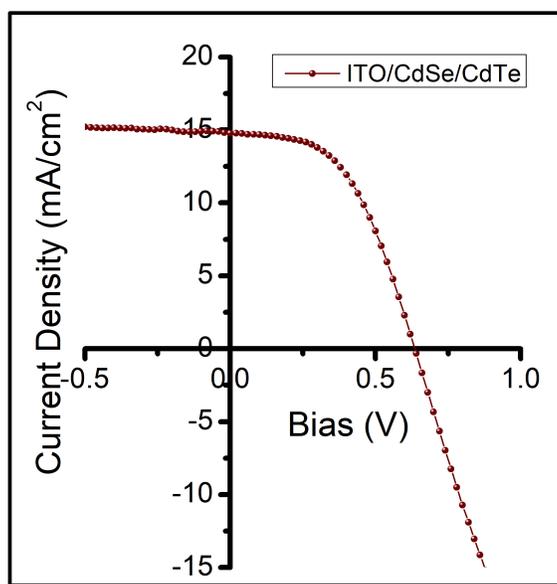


Figura 5.28: Celda solar de CdSe(PLD)/CdTe

De la curva J-V se extrajeron los parámetros de la celda solar presentados en la tabla 5.9, además del error estadístico calculado usando los seis dispositivos de la muestra.

Película	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
CdSe/CdTe	4.76±0.004	14.58±0.007	0.619±0.003	48.52±0.077	16.90	873.24

Cuadro 5.9: Parámetros J-V del dispositivo CdSe(PLD)/CdTe.

En comparación con los valores de la tabla 5.6, correspondientes a la celda solar de referencia CdS/CdTe, la eficiencia es de 1% menor, a pesar de tener un mejor voltaje de corto circuito (V_{oc}), FF y R_{sh} . La razón principal es, que debido a el alto coeficiente de absorción (comparado con CdS), se absorbe en la ventana una mayor cantidad de luz, por lo tanto; la corriente en corto circuito (J_{sc}) es de aproximadamente 7 mA/cm² menor. La resistencia en serie (además de la baja J_{sc}) está también se encuentra directamente relacionado con el espesor utilizado en la capa ventana. Un estudio a profundidad del efecto del espesor de CdSe en la celda solar, es deseable para mejorar las características de este dispositivo, y se enfocaría principalmente en el incremento de J_{sc} y el decremento de R_s .

5.3. Conclusiones del capítulo

En este trabajo, se utilizó un método de 2 pasos para la formación del compuesto ternario CdS_{1-x}Se_x, en donde el CdS fué obtenido por la técnica de CBD y el CdSe por la técnica del PLD. El compuesto ternario, formado después del tratamiento térmico en un ambiente de FG, fué estudiado óptica, estructural y morfológicamente. Se depositaron diferentes espesores de CdSe sobre ITO/CdS y se observó que mientras más espesor, la cantidad de Se incorporado incrementó, reduciendo la brecha de energía del CdS de 2.41 eV hasta 2.17eV (CdS_{0,4}Se_{0,6}).

El efecto de la película fue probado en la celda solar de estructura ITO/CdS_{1-x}Se_x/CdTe/Cu/Au (x= 0, 0.3, 0.5, 0.55 y 0.6), a mayor concentración de Se en las películas tipo-n, se observa un incremento en los parámetros de la celda. Como se esperaba, además, el CdSe (por difusión de elementos) reduce la brecha de energía del CdTe y se observa el corrimiento por medio de EQE para longitudes de onda largas; como resultado, se obtienen valores más altos de J_{sc} en comparación con la referencia (x=0).

La técnica de C-V muestra la concentración de portadores en el área de la interfaz para celdas solares con CdSe en su estructura. El Se, además más reduce la concentración de portadores por hasta un orden de magnitud, lo que causa un aumento en el ancho de la zona de empobrecimiento (W). Observamos además que W es dependiente del contenido de Se. Por medio de la técnica de SIMS, se estudió la difusión de elementos y muestra la presencia de Se en la interfase y a lo largo del espesor del CdTe; La difusión de los elementos: Cd, Te, S, Se, O, Cl fueron estudiados con atención, además,

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS DEL DESEMPEÑO DE LAS CELDAS SOLARES CON PELÍCULAS TIPO-N: CDS, CDSE Y $\text{CDS}_{1-x}\text{SE}_x$

observamos detenidamente la difusión del cobre (Cu), que en el caso de la muestra de CdS/CdTe, éste alcanza hasta $1.5 \mu\text{m}$. Éste resultado coincide con el cambio en W vs. concentración estudiado en C-V.

Estos resultados muestran que la incorporación de Se es deseada en el estudio y fabricación de celdas solares, ya que minimiza la difusión del Cu y O_2 (SIMS), disminuye la concentración de portadores en el CdTe (C-V), modifica el ancho de la región de empobrecimiento (W) aumentando la colección en dicha zona y por consiguiente, mejorando los parámetros de la celda, especialmente J_{sc} (J-V).

Capítulo 6

Optimización de celdas solares con >11 % de eficiencia

Las celdas solares de tecnología de película delgada basadas en CdTe son sin duda las de más éxito comercial hoy en día [115]-[119], debido a ciertas peculiaridades físico-químicas del mismo. (i) E_g de 1.45 eV (cerca del máximo del espectro solar). (ii) coeficiente de absorción de 10^4 cm^{-1} . (iii) alta estabilidad que permite el crecimiento estequiométrico en diferentes métodos de depósito [115]-[127]. (iv) facilidad de reducir defectos e incrementar la cristalinidad del mismo haciendo las fronteras de grano eléctricamente inactivas. Todas estas cualidades del material han sido conocidas desde los años 50's, cuando el CdTe fue estudiado como material absorbedor para celdas solares (Loferski, 1956).

Después del entendimiento del efecto en la unión CdS/CdTe del tratamiento con atmósfera de cloro (Paorici, 1972); la atención de los investigadores para mejorar el dispositivo se ha centrado en las diferentes películas: contacto frontal (transparencia y estabilidad química). El uso de capas HRT (high-resistivity transparent) que minimizan la difusión de impurezas desde el contacto frontal y/o sustrato; además, debido a su relativa resistividad, reducen el efecto *shunting* causado por huecos en películas muy delgadas de CdS [115]-[118].

Debido a la alta afinidad electrónica del CdTe, es muy difícil lograr una superficie de baja resistencia y un contacto óhmico. Alguno de los métodos utilizados para lograrlo, es depositar una capa de Te sobre el CdTe y utilizar cobre (Cu) o mercurio (Hg) para impurificarlo, pero, como se ha observado; utilizarlo tiene desventajas, como la rápida difusión de los mismos que, si

no es optimizada, llega en ocasiones a dañar el dispositivo. Otras técnicas involucran la preparación de la superficie, y el proceso incluye un ataque químico (con ácidos nítrico y fosórico: N-P o Bromuro-metanol: Br-MeOH). La finalidad de éste, es producir una superficie sin afectar la estequiometría de la película de CdTe, libre de compuestos no deseados (impurificaciones) por ejemplo, Cl, CdCl₂, óxidos, etcétera. La superficie rica en Te tiene un rol importante en la interfaz del contacto, ya que promueve un equilibrio entre la banda de valencia del CdTe y la función de trabajo del metal [118].

Sólo con optimización de contactos, preparación de la superficie, espesores y temperaturas adecuadas; las eficiencias de celdas solares reportadas han progresado, algunas alcanzando el 16.7%, reportado por Wu y otros en 2001 [118].

6.1. *Ataque Químico con Br-MeOH*

Un paso necesario para la fabricación de dispositivos, es la preparación de la superficie: lisa, limpia, sin daños y libre de impurificaciones.

Típicamente, altas eficiencias de CdTe en configuración supersustrato son logradas tratando la superficie del CdTe con un ataque químico [115, 118]. Dicho ataque es muy corto para evitar dañar otras películas. El proceso con Br-MeOH genera una capa rica en Telurio (Te) (tipo-p⁺), que incrementa el desempeño del contacto posterior.

En esta sección se enfoca en el trabajo realizado sobre dispositivos en la estructura ITO/CdS/CdTe/Cu/Au. Utilizando una solución de 1% de Br-MeOH, sumergimos los dispositivos durante 30, 45 y 60 segundos, previo a la evaporación de contactos. El decapamiento de la superficie provoca la pérdida de espesor (medida con perfilómetro) y el cambio en la superficie fué observado con SEM y su efecto en las celdas solares fue analizado por J-V.

6.1.1. *Análisis de morfología y espesor*

Después del ataque químico sobre la película de CdTe y mejorar la estabilidad del contacto óhmico en el contacto posterior, se estudió el cambio en la morfología de la superficie de dichas películas.

La figura 6.1 presenta la película de CdTe (a) sin ataque químico con Br-MeOH, y ataques con duración de (b) 30 segundos, (c) 45 segundos y (d) 60 segundos. El cambio en la morfología después de 30 y 45 segundos es notorio:

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 % DE EFICIENCIA

Las películas presentan una superficie lisa, y la morfología de los granos más grade dónde casi no se aprecian fronteras de granos. Para 60 segundos, el daño en la película es evidente; debido al sobre ataque, partes en la película del CdTe desaparecen.

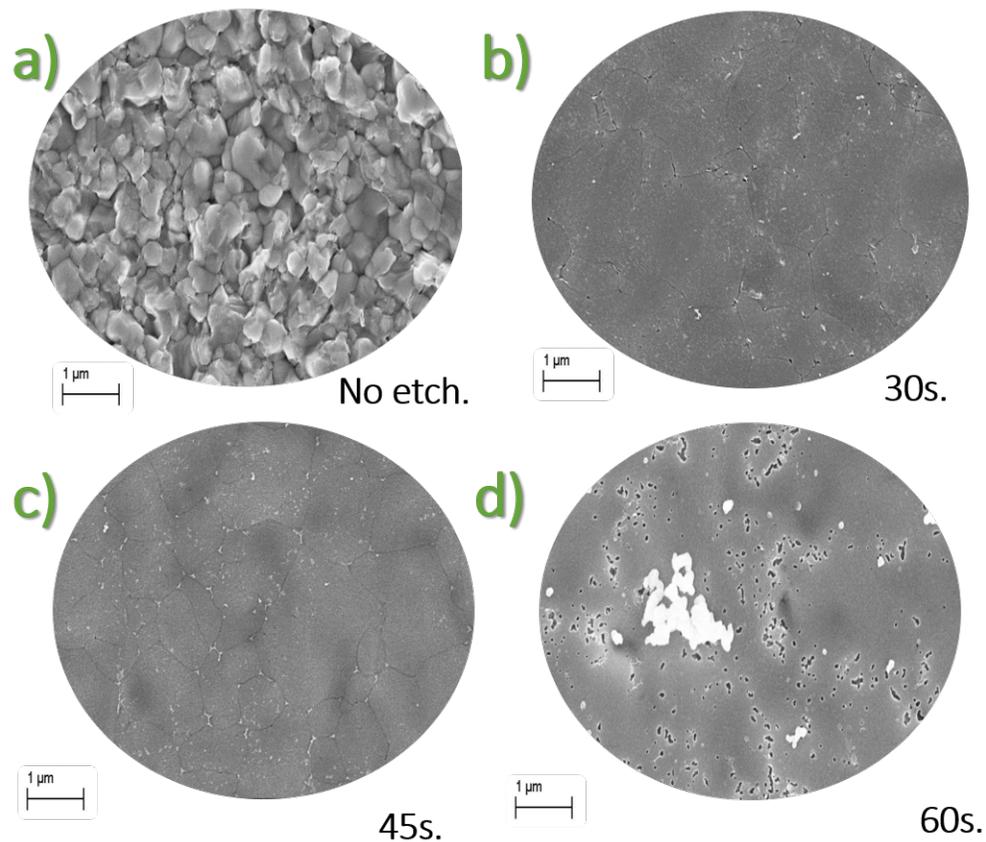


Figura 6.1: CdTe (a) sin ataque químico y con 1 % Br-MeOH con (b)30, (c)45 y (d)60 segundos.

Uno de los factores a considerar es el cambio en el espesor de la película del CdTe al ser sumergido en la solución. Con perfilómetro comprobamos el cambio en el espesor de las mismas. Utilizando una solución de 1 % durante 60 segundos, la película de CdTe puede perder hasta $2 \mu\text{m}$ de espesor.

6.1.2. Efecto del ataque químico en las celdas solares

El efecto del Br-MeOH en el desempeño de la celda solar CdS/CdTe se evaluó midiendo las curvas J-V. Al igual que las celdas presentadas anteriormente, las mediciones se llevaron a cabo bajo iluminación de 1000 W/m^2 y espectro AM 1.5.

Para un mejor estudio y observar el efecto de Br-MeOH, se comparó con la celda solar CdS/CdTe (depositada con las mismas características) presentada en el capítulo 5. Ambas curvas son presentadas en la gráfica 6.2.

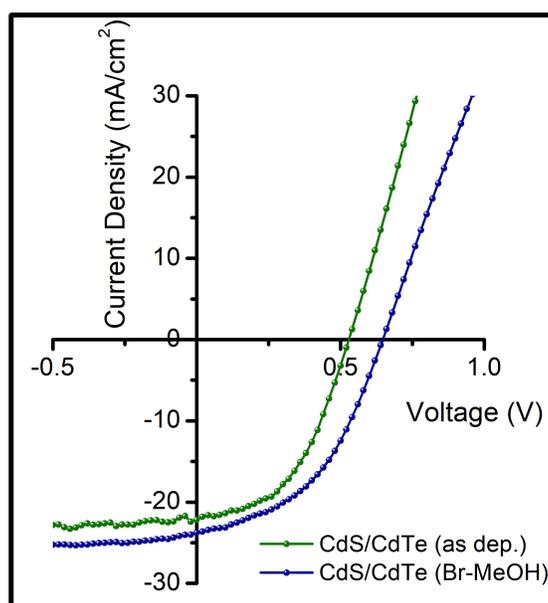


Figura 6.2: Efecto de Br-MeOH en los dispositivos CdS/CdTe.

Los parámetros extraídos de las curvas, fueron calculados a partir de ella, siguiendo las formulaciones presentadas en el capítulo 1. La tabla 6.1, reúne dichos parámetros además del error estadístico calculado usando los seis dispositivos de las muestras.

Los cambios más evidentes al utilizar el ataque químico de bromo-metanol (Br-MeOH) es el aumento en J_{sc} y V_{oc} , lo que propicia un aumento en la eficiencias de alrededor de 1.1 %. De acuerdo a Rimmamudo, A. Romeo, et. al., el ataque químico de Br-MeOH no solo promueve una limpieza en la superficie rica en Te, sino que cambia las propiedades eléctricas del contacto posterior

(con Cu). Un mejor contacto óhmico mejoraría la resistencia en serie (R_s), y en este caso es comparable con la muestra sin tratamiento. El cambio en las propiedades eléctricas de la película con tratamiento de bromo-metanol, se pretende sea estudiado en el futuro.

No.	Br-MeOH	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
1	No	5.79±0.50	21.95±0.29	0.568±0.03	46.42±2.35	10.43	262.33
2	Sí	6.95±0.36	23.40±0.48	0.654±0.02	45.41±0.88	10.83	141.55

Cuadro 6.1: Efecto del Br-MeOH en los parámetros JV.

6.2. Capa HRT de SnO₂

Las películas HRT o búfer, ayudan a minimizar la difusión de impurezas provenientes del contacto frontal y/o del mismo sustrato; como se ha mencionado anteriormente; además reduce los efectos de *shunting* (conexión entre contactos frontal y posterior), posiblemente causados por imperfecciones en la capa tipo-n (CdS) [118].

El ITO (utilizado en nuestra investigación) ha sido estudiado con diferentes uniones de películas HRT: SnO₂(intrínseco), In₂O₃ y ZnO. A. Bosio et. al. [115, 118] reportan que el ZnO (a diferencia del SnO₂) se mezcla con el CdS durante los procesos de altas temperaturas en la elaboración del dispositivo afectando desempeño del mismo y qué, además; debido a su $E_g=3.3$ eV, una parte del espectro ultravioleta se pierde debido a la absorción del HRT [118].

Por otra parte, el SnO₂ tiene una E_g de 3.6-3.7 eV [115, 118], y su uso no solo pretende minimizar la difusión de impurezas sino que, al no haber mezcla con la capa de CdS, mejoraría la estabilidad del contacto frontal y por ende, del dispositivo [118].

6.2.1. Caracterización SnO₂

El depósito de la película de SnO₂ fue realizado por medio de la técnica de pulverización catódica (R.F. Sputtering). Los parámetros de depósito pueden ser apreciados en la tabla 6.2. Los diferentes espesores de SnO₂ fueron depositados con variación de tiempo: 10nm(15min), 20nm (25min) y 100nm (70min).

Parámetro	Valor
Blanco	Sn (Estaño)
Potencia	50 W
Presión	4 mT
Ar (%)	75 %
O ₂ (%)	25 %
Temperatura	N/A

Cuadro 6.2: Parámetros de depósito de SnO₂.

El estudio de difracción de rayos-X (XRD) de la película muestra una película sin cristalinidad (amorfa), inclusive después del tratamiento térmico en ambiente de 100 %O₂ a una temperatura de 250°C por 30 minutos. En la gráfica 6.3 se observan las películas de SnO₂ antes y después de del tratamiento. No se observa una recristalización de la película.

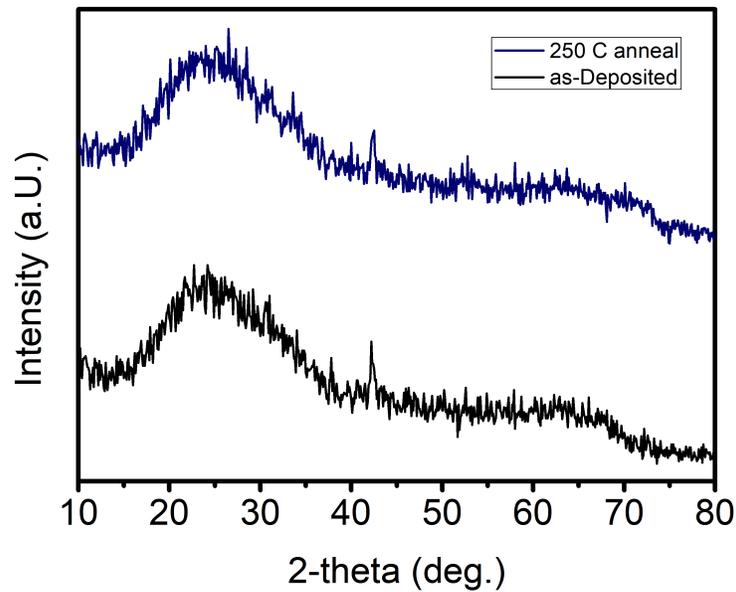


Figura 6.3: XRD de la película de SnO₂

La transmitancia de las películas fue también analizada y se presenta en la figura 6.4.

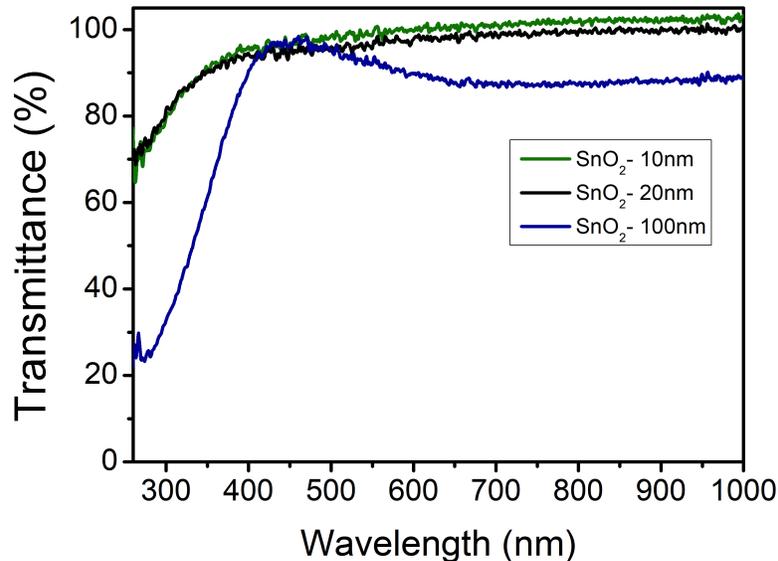


Figura 6.4: Transmitancia de las película de SnO₂

El cambio más drástico se presenta en la película más gruesa ($\sim 100\text{nm}$). La transmitancia para mayores longitudes de ondas cae alrededor de 90 % mientras que para las películas más delgadas, es casi imperceptible ($\sim 98\%$). Para longitudes de onda corta, las películas delgadas presentan el borde de absorción en $\sim 340\text{ nm}$, mientras que la película más gruesa comienza su absorción en $\sim 380\text{ nm}$, causando una pérdida en la región UV.

Las películas fueron también medidas utilizando la técnica de efecto-Hall. Se sabe que el ITO (comercial) es una película de semiconductor tipo-n que tiene una resistividad de $15\Omega/\text{cm}$ y una concentración de portadores de $\sim 10^{21}\text{ cm}^{-3}$. Las propiedades eléctricas de las de la película de SnO₂ depositadas son resumidas en la tabla 6.3.

Bosio et. al. (2005) han reportado resistividades utilizadas en el rango de $10^0\text{-}10^4\ \Omega/\text{cm}$ [115, 118].

Parámetro	Valor
Semiconductor	N (100 %)
Resistividad	$10^0 \Omega/\text{cm}$
Resistividad (Sheet)	$5 \times 10^5 \Omega/\text{cm}$
Concentración de Portadores	$7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Cuadro 6.3: Propiedades eléctricas del SnO₂.

6.2.2. Efecto de la capa HRT en la Celda Solar

Como se menciona anteriormente, se depositaron las películas de SnO₂ con 3 diferentes espesores, logrados variando la duración del proceso. Las películas fueron depositadas sobre Vidrio/ITO/SnO₂ (10, 20 y 100 nm). El esquema de depósito se muestra en la figura 6.5.

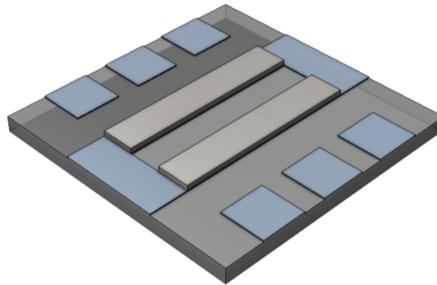


Figura 6.5: Esquema de depósito ITO/SnO₂

El efecto del SnO₂ (y sus diferentes espesores) fue evaluado construyendo la celda solar y posteriormente evaluando las curvas J-V. La estructura de la celda solar, es una estructura supersustrato (utilizada anteriormente, Fig. 6.6) y además, se incorporó el uso del BrMeOH sobre la capa de CdTe.

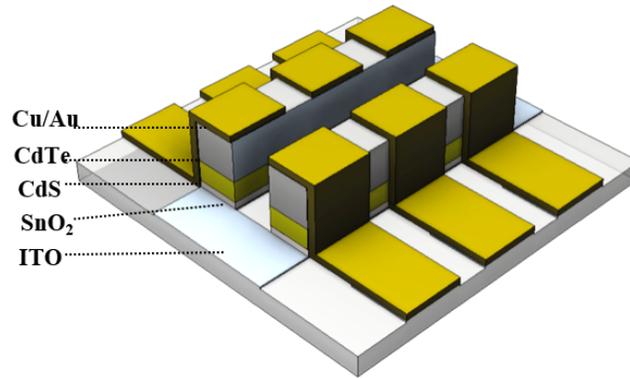


Figura 6.6: Estructura de la celda solar ITO/SnO₂/CdS/CdTe/Cu/Au

Uno de los efectos esperados del SnO₂ es la disminución de los efectos *shunting* que afectan principalmente al V_{oc} . El uso de la capa HRT incrementa en aprox. 0.1 V el valor del voltaje de circuito abierto (espesor de 10nm) mientras que el valor de V_{oc} para la celda con 20nm de SnO₂ es de 0.8V, tan sólo 0.08V de diferencia en el valor teórico. El incremento del espesor de SnO₂ se esperaría incrementara la resistencia en serie (R_s) de los dispositivos, por lo que la optimización de dicho parámetro es una prioridad, en nuestro estudio, la resistencia R_s es comparable. Además del claro incremento en la eficiencia, existe también una mejor colección en el área de la interfase, observada en el incremento en la corriente de corto-circuito (J_{sc}). Se sabe que el FF depende tanto de la R_s como la R_{sh} , en el caso de la resistencia en paralelo, se observa un claro incremento al incorporar el HRT, un indicativo de una mejor calidad en el área de la interfase; por lo que también el FF es afectado positivamente en todos los casos. La figura 6.7 presenta las curvas J-V de los dispositivos, mientras que la tabla 6.4 resume y extrae los parámetros de dichas mediciones.

De acuerdo a los resultados, es posible obtener eficiencias mayores con el uso del SnO₂, el cual ayuda a mejorar todos los parámetros, inclusive con una muy delgada capa de capa búfer. El espesor de 20nm de SnO₂ sobre ITO fue seleccionado como base para nuestros siguientes estudios.

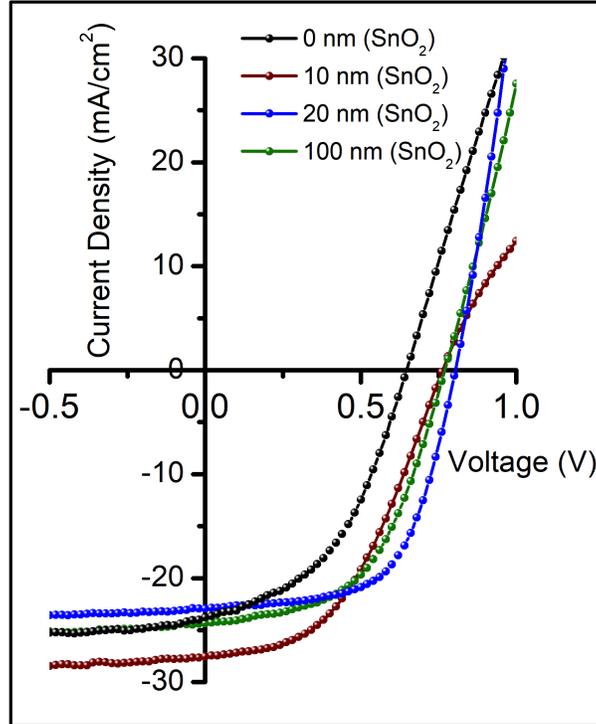


Figura 6.7: Efecto del SnO₂ en las celdas solares CdS/CdTe.

No.	SnO ₂	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
1	0 nm	6.95±0.36	23.40±0.48	0.654±0.02	45.41±0.88	10.83	141.55
2	10 nm	9.71±0.51	27.54±0.23	0.760±0.03	46.27±2.52	9.69	315.34
3	20 nm	11.22±0.47	22.94±0.85	0.804±0.02	60.88±3.04	7.00	459.52
4	100 nm	9.88±0.38	24.33±0.63	0.770±0.03	52.781±1.30	9.64	344.54

Cuadro 6.4: Efecto del SnO₂ en los parámetros JV.

6.3. Celdas solares de CdSe y CdS_{1-x}Se_x por CSS

Recientemente, la eficiencia cuántica celda solar récord de CdTe (First Solar Inc.) de alrededor de ~ 21 % fue publicada, sugiriendo una ingeniería de brecha de energía del CdTe; muy probablemente debido a la incorporación de Se, para incrementar la corriente en corto circuito [115]-[119].

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 %
DE EFICIENCIA

De todas las técnicas de depósito, las mejores eficiencias han sido obtenidas utilizando la de CSS; dicha técnica es un método de depósito físico utilizado para películas delgadas; es además uno de los métodos de depósito más sencillos y baratos que resultan en películas de uniformes y de alta calidad [115]-[127].

El CdSe tiene una brecha de energía de 1.7eV con un alto coeficiente de absorción que resulta en una reducción de la corriente de corto-circuito (J_{sc}), si se compara con el CdS. Es sabido que, durante el depósito se forma una capa fotoconductiva de $CdTe_{1-x}Se_x$ con una brecha de energía menor a 1.45 eV, que incrementaría la J_{sc} debido a una mayor colección en las longitudes de onda largas [128, 129, 130].

En el capítulo 5, concluimos que el uso del ternario $CdS_{1-x}Se_x$ (incorporación de Se) es indispensable para mejorar la eficiencia de la celda solar, ya que existe una mejora en todos los parámetros de la celda solar, sobre todo, en la corriente de corto circuito y eficiencia; En esta sección, sin embargo, empleamos el uso de CdSe depositado por la técnica de CSS, mientras que en el capítulo 5 las películas fueron depositadas por la técnica de PLD. El espesor de CdSe con las mejores características fue de 115nm, mismo que fué reproducido con la técnica de CSS (115±10nm).

La gráfica de las curvas J-V y de la eficiencia cuántica de (a) CdS/CdTe (capítulo 5), (b) CdS/CdSe(PLD)/CdTe (Capítulo 5) (c)SnO₂/CdS/CdTe (capítulo 6) son estudiadas con el fin de comparar y justificar el uso de SnO₂ y CdSe, en la estructura. Las curvas J-V (fig. 6.8) y el cambio en los parámetros de las mismas son presentadas en la tabla 6.5.

No.	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
a	5.79±0.5	21.95±0.29	0.568±0.03	46.42±2.35	10.43	262.33
b	9.97±1.08	23.38±0.3	0.720±0.015	59.29±5.41	4.98	602.43
c	11.22±0.47	22.94±0.85	0.804±0.02	60.88±3.04	7.00	459.52

Cuadro 6.5: Efecto de SnO₂ y CdSe en los parámetros JV.

Como se puede apreciar, los parámetros principales de la celda solar, aumentan con la adición de CdSe (mayor eficiencia y mayor J_{sc}) y SnO₂ (mayor eficiencia y V_{oc}). En la gráfica de la eficiencia cuántica (EQE) (fig. 6.9), el cambio es más notorio: En longitudes menores de onda (Región A) observamos una mejor calidad de la interfase ITO/SnO₂/CdS (inremen-

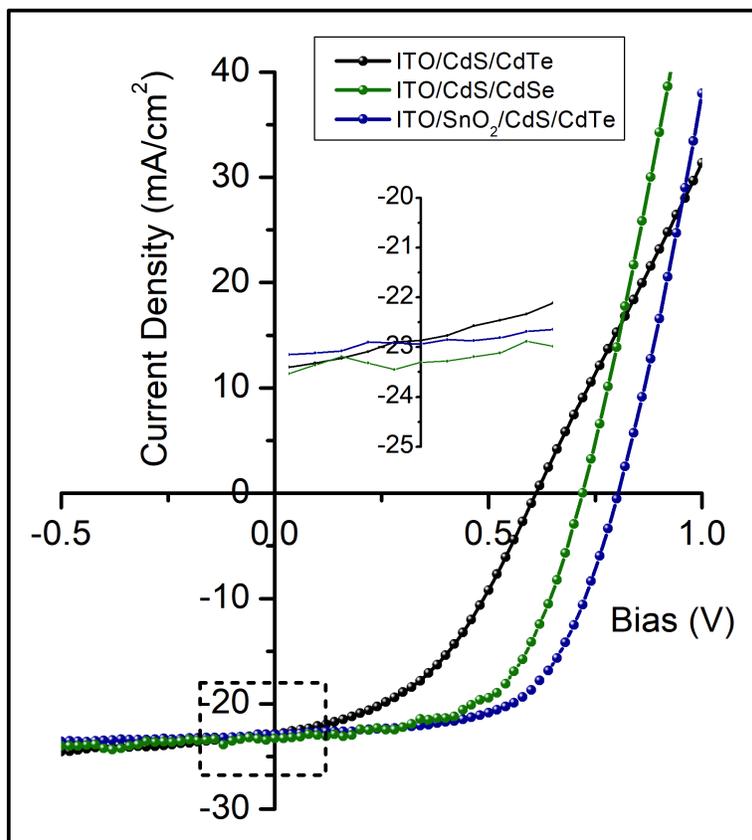


Figura 6.8: Efecto de SnO₂ y CdSe en las curvas JV.

to en las longitudes de onda 500-600nm) en comparación con ITO/CdS e ITO/CdS/CdSe; sin embargo; una mayor colección en longitudes de onda largas es causada por la incorporación de Se y es observada en un ligero incremento de le EQE en el rango de 600-850 nm (Región B) y un corrimiento de 850nm a 900nm, que es debido indiscutiblemente a la difusión de Se en el CdTe (Región C).

El objetivo de esta sección es combinar nuestro conocimiento de la bi-capa CdS/CdSe y nuestra optimización de la capa SnO₂ en un mismo dispositivo; con la finalidad de mejorar (o mantener) una buena eficiencia, incrementando J_{sc} sin comprometer el V_{oc} .

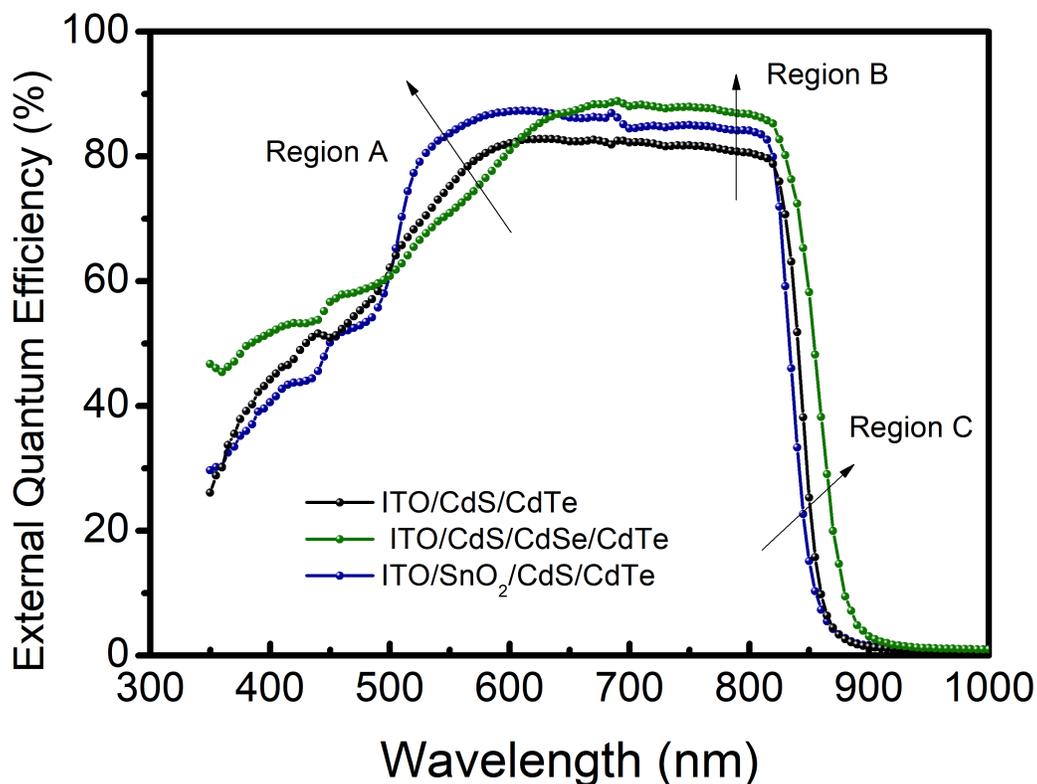


Figura 6.9: Efecto de SnO₂ y CdSe en la eficiencia cuántica.

Para esto, durante las siguientes secciones se presentarán los trabajos realizados en 3 estructuras que involucran SnO₂ y CdSe (CSS): (a) ITO/CdSe (b) ITO/SnO₂/CdSe y (c) ITO/SnO₂/CdS/CdSe. El esquema de las mismas es apreciado en la figura 6.10.

6.3.1. Depósito de CdSe por CSS

La capa de CdSe depositada por sublimación, se realiza sobre el sustrato de vidrio/ITO. La temperatura utilizada para la fuente es de 650°C, mientras que la del sustrato se mantuvo a 350°C. Para el depósito es utilizado polvo marca Sigma-Aldrich de 99.99%. La presión de depósito fue mantenida a 1 Torr al incorporar Argón en la cámara de depósito. El espesor de la película es controlado por tiempo. 120 nm son depositados aprox. en 28 minutos.

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 %
DE EFICIENCIA

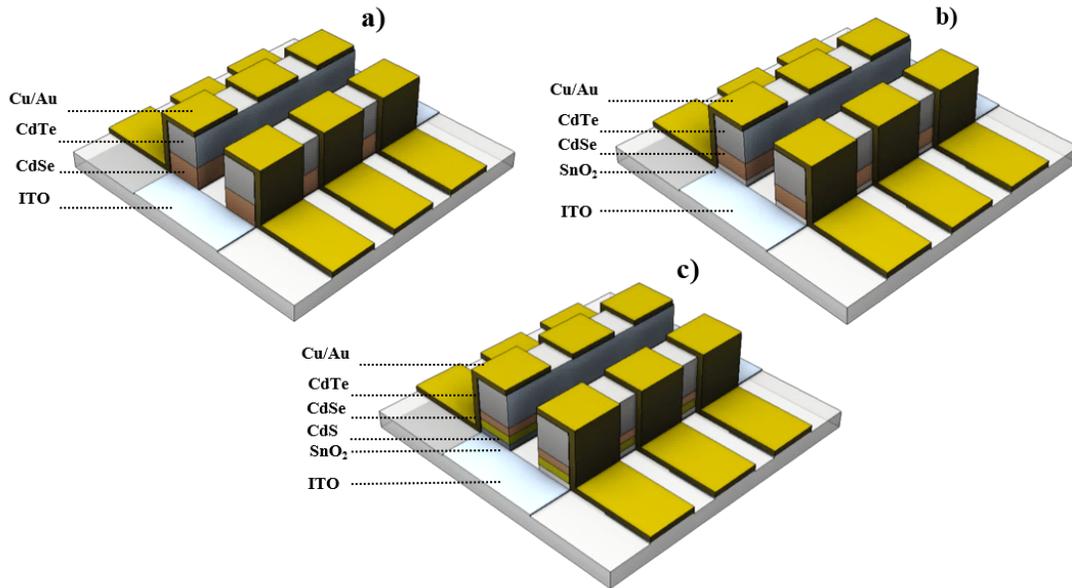


Figura 6.10: Estructuras (a)ITO/CdSe (b)ITO/SnO₂/CdSe y (c) ITO/SnO₂/CdS/CdSe.

La calibración del tiempo de depósito vs. espesor es apreciable en la figura 6.12.

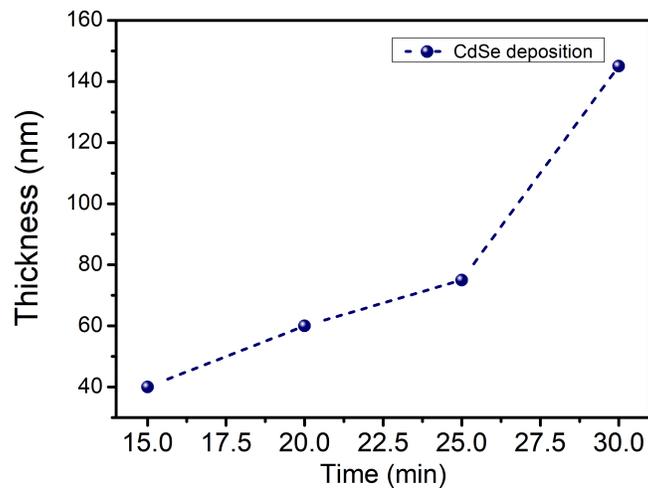


Figura 6.11: Calibración del tiempo-espesor de CdSe depositado por CSS.

Un esquema de la técnica de depósito de CSS es mostrado en la figura 6.12.

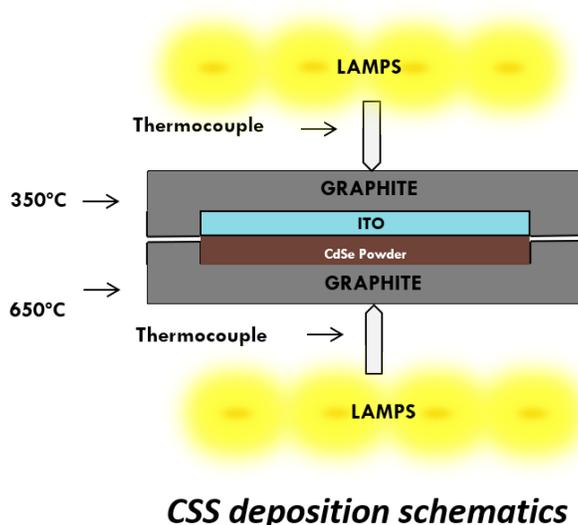


Figura 6.12: Esquema de la técnica de depósito de CSS para CdSe.

6.3.2. Caracterización de la película de CdSe por CSS

Mencionado anteriormente, el CdSe es un material semiconductor tip-n, con una brecha de energía de 1.7eV y un alto coeficiente de absorción, características que sugieren que no es apto para sustituir al CdS como capa ventana [128, 129, 130]. Por estudios realizados en el capítulo 5, sabemos también que el CdSe por su naturaleza fotoconductiva y su rápida difusión modifica la brecha de energía del CdTe [128, 129, 130], mejorando principalmente la corriente de corto circuito en el dispositivo (J_{sc}).

La película de CdSe obtenida por CSS fué caracterizada por XRD (estructura), Transmitancia (E_g) y SEM (morfología).

La difracción de rayos-X de las películas (a) ITO/CdSe y (b) ITO/CdS/CdSe son mostradas en las gráficas 6.13 y 6.14, respectivamente. Es posible determinar que la película de CdSe tiene una estructura hexagonal, al mostrar su pico principal (002) en valores $2\theta = 25.3^\circ$. En la gráfica 6.14 es apreciable la presencia de las estructuras hexagonales tanto de CdSe y CdS, cuyos picos (002) son localizados en $2\theta = 25.3^\circ$ y $2\theta = 26.6^\circ$, respectivamente.

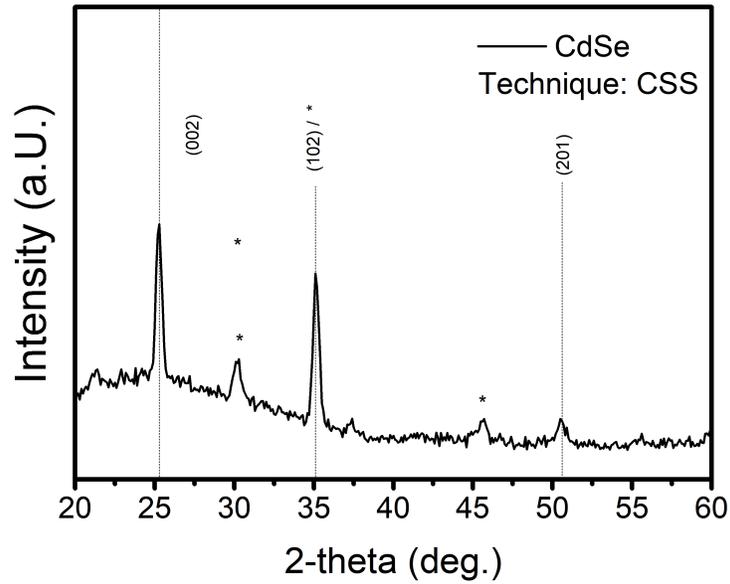


Figura 6.13: XRD de la película de CdSe depositada por CSS.

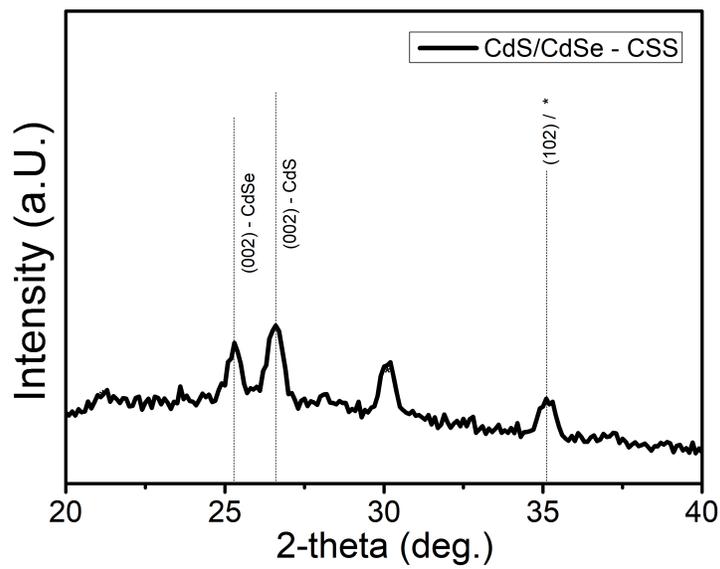


Figura 6.14: XRD de la bi-capa CdS/CdSe

Con el espectro de transmitancia (%T vs. longitud de onda, nm) es posible determinar (ver sección 5.1.1) la brecha de energía del material. Para la película de CdSe depositada por CSS se obtuvo una E_g de 1.67 eV, muy cerca del reportado en la literatura por diversos autores [115, 118] y de la depositada por PLD (cap. 5.1.1). El cálculo de E_g es apreciado en la imagen 6.15.

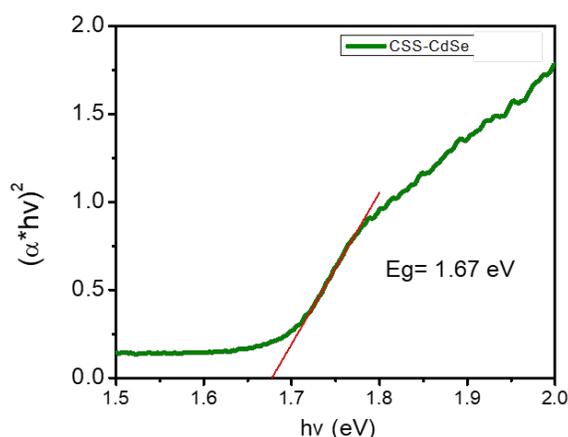


Figura 6.15: Cálculo de E_g para la película de CdSe-CSS.

Las imágenes SEM 6.15 muestra la (a) morfología y (b) sección transversal de dicha película. La imagen revela una película compacta, con tamaños de grano de ~ 100 nm, un 200 % mayor comparado con la técnica de PLD (30 nm, cap. 5.1.1). En la imagen de la sección transversal es posible observar una capa ITO/CdSe, uniforme a lo largo de toda la sección transversal de la muestra y compacta a lo largo del espesor de la película.

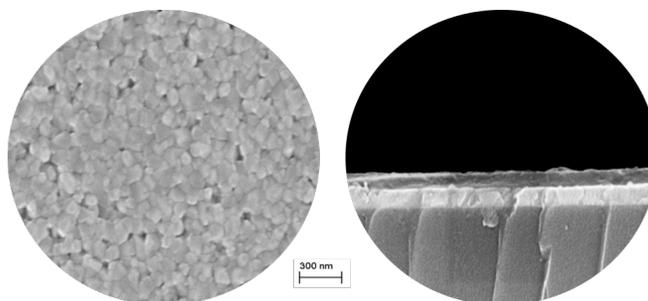


Figura 6.16: Morfología y sección transversal de la película CdSe-CSS.

6.3.3. Celdas Solares de SnO₂/CdSe

Como comprobamos en la sección 6.2, el uso de la película HRT entre el contacto frontal y el material tipo-n fue necesaria para optimizar el desempeño de la celda solar. El desempeño de la nueva película depositada fue evaluado en una estructura n-p, sin incluir, por el momento, el CdS.

Siguiendo el mismo proceso experimental, el desempeño del dispositivo fue analizado midiendo la curvas corriente-voltaje de cada dispositivo. En la gráfica 6.17, se presenta dicha curva y los parámetros de la celda solar son extraídos en la tabla 6.6.

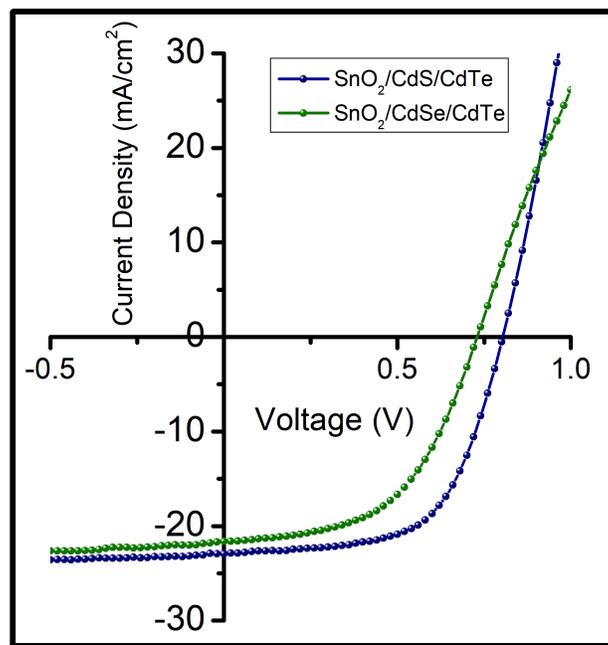


Figura 6.17: Comparación entre SnO₂/CdS y SnO₂/CdSe en la curva JV.

El cambio observado principalmente entre ambas, es claramente el 3% de diferencia en eficiencia. La causa es la reducción en la corriente de cortocircuito causada por el coeficiente de absorción del CdSe. EL valor de V_{oc} es también afectado; pudiendo ser debido al *shunting* contacto frontal/CdTe, mencionado por algunos autores. Al tener mejor difusión el CdSe que el CdS, es posible que la capa pudiese desaparecer completamente en el CdTe. Esto será comprobado con las mediciones de eficiencia cuántica.

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 %
DE EFICIENCIA

Celda	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF(%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
SnO ₂ /CdS	11.22±0.47	22.94±0.85	0.804±0.02	60.88±3.04	7.00	459.52
SnO ₂ /CdSe	8.32±0.17	21.62±2.51	0.730±0.04	52.72±2.52	9.89	357.18

Cuadro 6.6: Comparación: SnO₂/CdS y SnO₂/CdSe en los parámetros JV.

La eficiencia cuántica de ambas celda solares es graficada en la figura 6.18. En la región C, se aprecia el corrimiento (esperado) debido a la difusión del Se en el CdTe observado por Paudel et. al; Aunque existe una mejor y mayor colección en las longitudes de onda 700-850nm (CdTe_{1-x}Se_x, Región B), las pérdidas son dadas principalmente en la interfase: mayor absorción. Por medio del análisis en la eficiencia cuántica, se observa que la interfase SnO₂/CdSe ha desaparecido (mezclado) resultando en un pobre desempeño de la celda solar, afectando principalmente el parámetro J_{sc} . Un estudio y optimización de dicha interfase es necesario para mejorar el desempeño de la celda solar basada en CdSe como capa ventana.

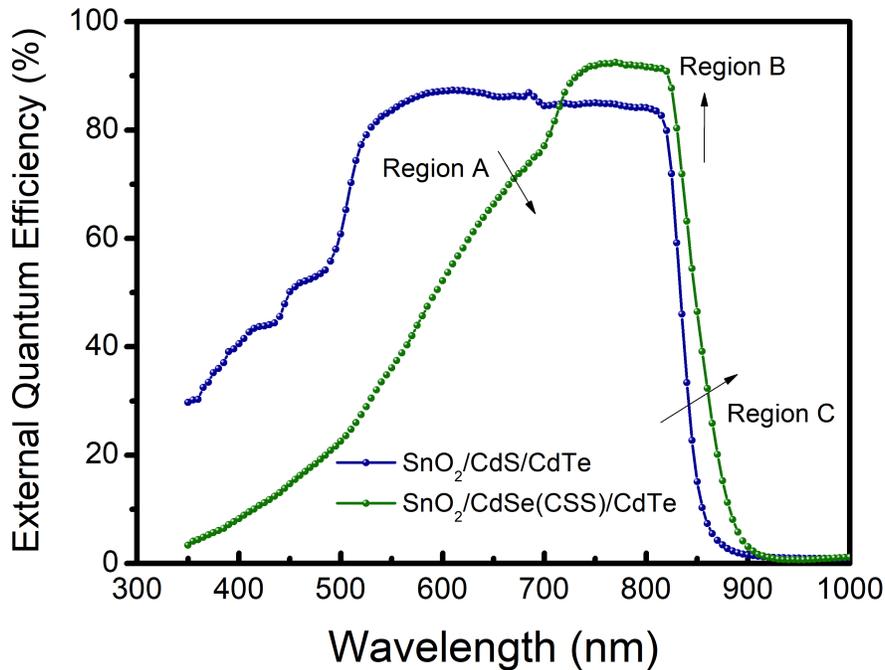


Figura 6.18: Comparación: SnO₂/CdS y SnO₂/CdSe en la eficiencia cuántica.

6.3.4. Celdas Solares de SnO₂/CdS/CdSe

El mismo estudio fue realizado para dispositivos incluyendo la capa HRT de SnO₂, CdS y CdSe en la celda solar. Con el fin de observar el efecto de la incorporación del CdSe, la celda solar de la estructura ITO/SnO₂/CdS/CdTe es tomada nuevamente como referencia, ya que con ella se han obtenido eficiencias de ~11.22 %.

La curva J-V de la celda solar con estructura ITO/SnO₂/CdS/CdSe/CdTe es observada en la fig. 6.19. Para fines comparativos, se obtuvieron los parámetros del dispositivo y son mencionados en la tabla 6.7.

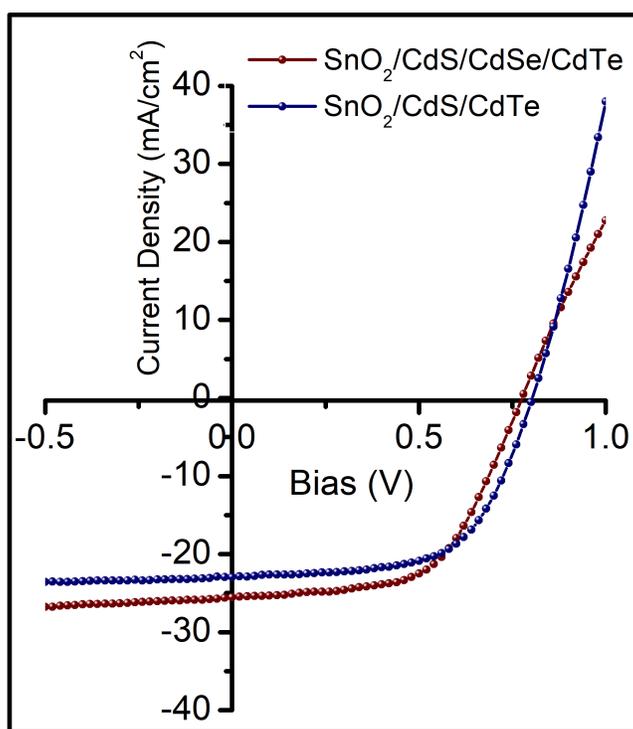


Figura 6.19: Estructuras SnO₂/CdS y SnO₂/CdS/CdSe y sus curvas JV.

A lo largo de esta sección hemos comprobado que tanto el uso del CdS y el CdSe por separado tienen ciertas ventajas uno sobre otro y la principal diferencia en las celdas solares mostradas es que el uso de CdSe fotoconductor proporciona un aumento en la J_{sc} del dispositivo. En esta ocasión, se comprueba nuevamente. Una diferencia de al menos 2mA/cm² es observado al introducir dicha capa, lo que mejora en al menos un 0.3% la eficiencia

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 %
DE EFICIENCIA

del dispositivo. El V_{oc} es afectado al introducir dicha capa a la estructura, disminuyendo en 0.02 V. Una optimización de espesores CdS-CdSe es recomendable para evitar comprometer ambos parámetros.

Celda	η (%)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	R_s (Ω)	R_{sh} (Ω)
SnO ₂ /CdS	11.22±0.47	22.94±0.85	0.804±0.02	60.88±3.04	7.00	459.52
SnO ₂ /CdS/CdSe	11.50±0.70	25.54±0.93	0.780±0.07	58.05±1.74	8.77	362.38

Cuadro 6.7: Estructuras SnO₂/CdS y SnO₂/CdS/CdSe y sus parámetros JV.

Las curvas J-V de los mismos dispositivos medidas en oscuridad es presentada en la fig. 6.22. La corriente de fuga en ambos dispositivos se encuentra en el orden de $\sim 10^{-8}$ A/cm². Como se observó en el capítulo 5 (5.2.1), la densidad de corriente incrementa al introducir la película de CdSe; para este caso en particular, la diferencia es aproximadamente un orden de magnitud.

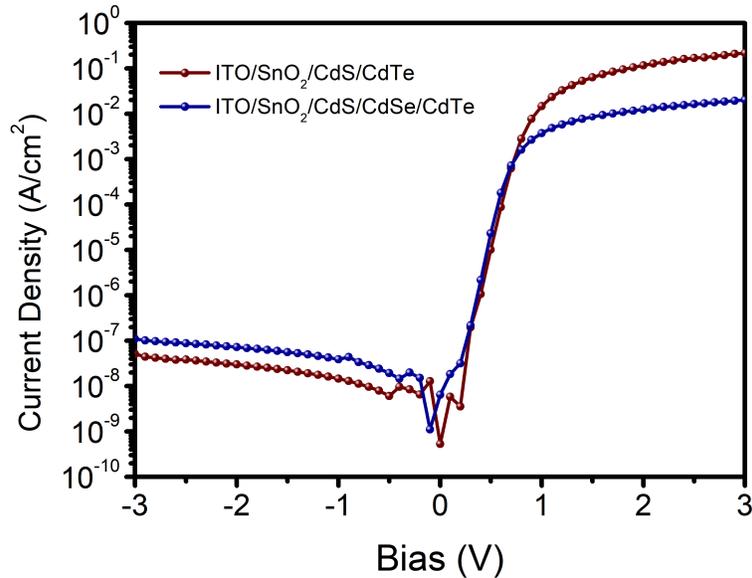


Figura 6.20: Curva I-V en oscuridad para las celdas solares.

De las curvas se extrajeron 2 de los parámetros principales: J_0 y el factor de idealidad (n). Dichos parámetros son presentados en la tabla 6.8. Ambos parámetros son comparables para ambos diodos. El factor de idealidad es >2 , sugiriendo que el transporte dominante es la recombinación [125].

Muestra	J_0 (A/cm ²)	Factor de idealidad, n
SnO ₂ /CdS	6.45x10 ⁻⁹	2.24
SnO ₂ /CdS/CdSe	0.55x10 ⁻⁹	2.22

Cuadro 6.8: Parámetros de diodo extraídos de J-V en oscuridad.

La eficiencia cuántica de los dispositivos son mostradas en la figura 6.21.

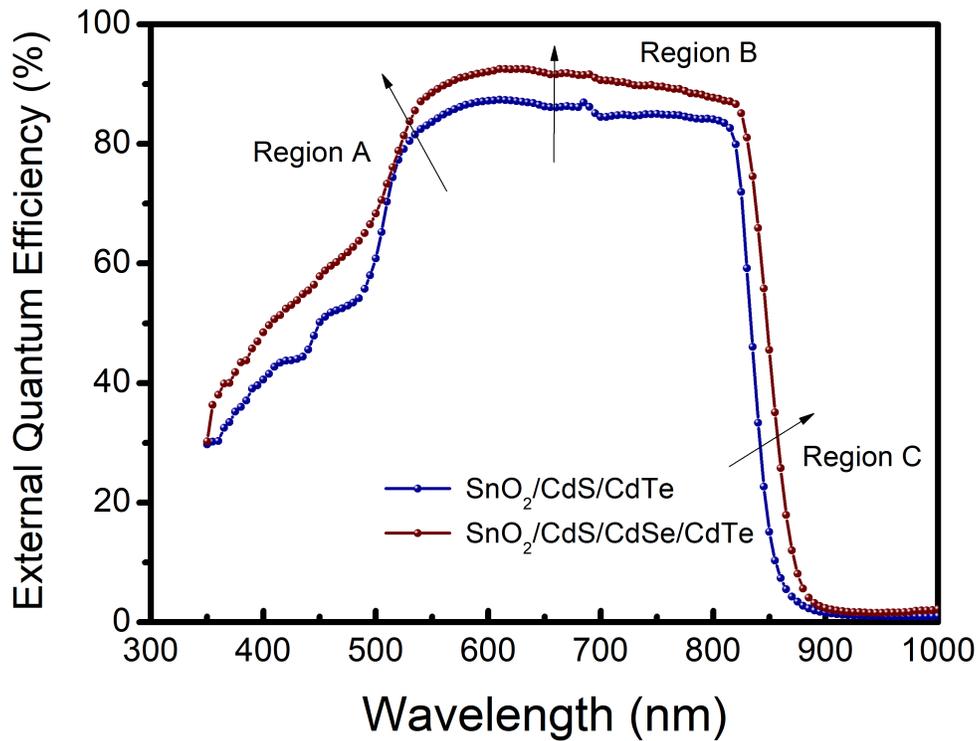


Figura 6.21: Estructuras SnO₂/CdS y SnO₂/CdS/CdSe y su Eficiencia Cuántica.

La figura muestra 3 regiones. En la región A se observa que el uso del SnO₂ y en especial del SnO₂/CdS ayudan a mejorar la calidad de la interfase en el dispositivo (ambos casos). En la sección anterior observamos que la falta de CdS en el dispositivo ocasiona una difusión entre ambas capas, afectando su

desempeño. En estos dispositivos no hay indicios de una mezcla SnO₂-CdS. En la región B (500-850nm), una diferencia es observada en dispositivos con Se, y es probablemente debida a la difusión gradual del Se causando la formación del compuesto CdTe_{1-x}Se_x. Dicho incremento es observado también en la celda solar SnO₂/CdSe. La Región C ha sido estudiada anteriormente, y su corrimiento se debe también a la difusión del Se en la capa absorbidora (CdTe) durante el proceso de fabricación.

Capacitancia-Voltaje

La figura 6.22 el perfil de concentración (froma en U) obtenido a partir de las formulaciones mencionadas en la sección 5.2.3. Para estas muestras el espesor de CdTe utilizado es aprox. 6 μm.

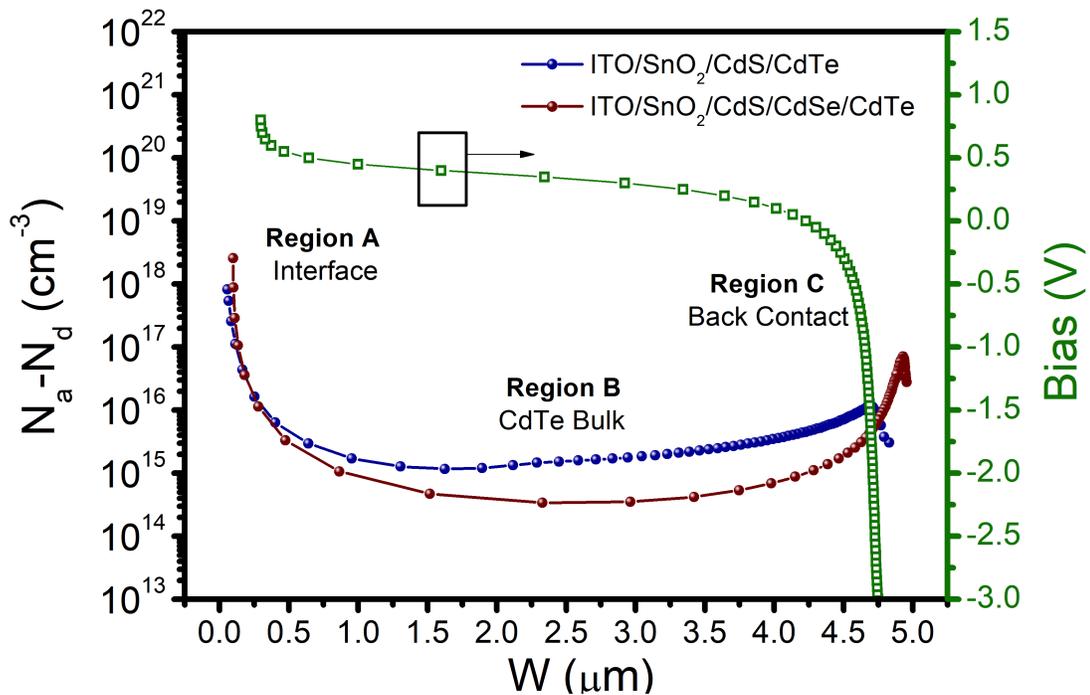


Figura 6.22: Perfil de concentración obtenido de C-V.

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON >11 %
DE EFICIENCIA

Por medio del estudio del perfil de concentración y de las mediciones C-V se ha podido calcular los parámetros de V_{bi} , la concentración de portadores (N_d-N_a) y el ancho de la región de agotamiento (W). En la región cerca de la interfase y del contacto posterior (fig. 6.22, Región A y C, respectivamente) la concentración de portadores incrementa, resultado esperado debido a la impurificación n y p de ambas secciones. La principal diferencia es la concentración de portadores en el CdTe. Recordando los estudios de la sección 5.2.3 , en la celda solar de CdS/CdTe la concentración de portadores es de $2.41 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ y al incluir alrededor de 100nm de CdSe, dicha concentración disminuye al menos un orden de magnitud: $2.87 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$. En esta sección, comprobamos que el CdSe impurifica al CdTe haciendolo más resistivo (menor concentración de portadores). El cambio en la región de empobrecimiento W es mínimo.

Muestra	V_{bi} (V)	N_a-N_d (cm^{-3})	W (μm)
SnO₂/CdS	0.480	1.50×10^{14}	4.80
SnO₂/CdS/CdSe	0.500	2.77×10^{13}	4.95

Cuadro 6.9: valores extraídos de las curvas C-V para las celdas solares.

6.4. Conclusiones del capítulo

Las diferentes películas depositadas y estudiadas en distintas estructuras han ayudado a mejorar el desempeño de la celda solar. A lo largo del capítulo 6, se han fabricado, presentado y estudiado celdas solares basadas en CdTe con el fin de lograr una mayor eficiencia mejorando uno a uno los parámetros de la celda solar; es decir, abordando un problema a la vez. El capítulo puede resumirse en los siguientes puntos:

1. La incorporación del ataque químico al CdTe con Bromuro-metanol es importante ya que no sólo reduce la rugosidad del material sino que deja una capa rica en Te, mejorando el contacto óhmico CdTe/Cu.
2. Con el uso de la película de SnO₂ el problema de un bajo V_{oc} es atacado. La incorporación de la capa aumenta hasta 0.8 V en voltaje de circuito abierto y en general, su eficiencia aumenta de ~6.5 % a ~10 %. Diferentes espesores de SnO₂ fueron estudiados, presentando mejoría en todos los casos. El mejor desempeño fue presentado incorporando apenas 20nm del material.
3. El uso de la técnica de CSS para depósito de películas de CdSe, resulta en películas de alta cristalinidad, con estructura hexagonal y tamaño de granos de aprox. 100nm.
4. Se fabricó un dispositivo SnO₂/CdSe/CdTe, obteniendo una eficiencia de ~8.3 %. La comparación con su homólogo SnO₂/CdS/CdTe resulta en una disminución en la en dos de los parámetros principales: J_{sc} explicado por el alto coeficiente de absorción y el V_{oc} , en dónde por EQE, una aparente mezcla en la interfase SnO₂/CdSe es observada.
5. El uso de SnO₂ y CdS resulta en una mejoría en la calidad de la interfase. Con ella una eficiencia de ~11.22 % es obtenida para una celda sin incorporación de Selenio.
6. La optimización a través de las diferentes capas ha resultado en un mejoramiento a los parámetros de las celdas solares. Hasta ahora, se sabe que es necesario el uso del HRT y CdS; y que la incorporación de CdSe en la estructura incrementa significativamente la corriente en corto circuito debido a la naturaleza fotoconductiva del CdSe. Incluyendo nuestro conocimiento en todas las películas fue posible lograr una eficiencia de ~11.5 %.

Conclusiones

Nuestra investigación ha resultado en un estudio detallado del efecto de la incorporación de distintas capas en la estructura convencional de la celda solar CdS/CdTe. Durante los capítulos 5 y 6, se han realizado diversos estudios con el objetivo de estudiar cambios en los parámetros de la celda solar, la influencia del ataque químico con bromuro-metanol, la difusión elemental en las interfases, el uso de óxidos como película resistiva y el depósito de películas por distintas técnicas. El resultado de éstas optimizaciones son resumidas a continuación:

- Fue lograda la fabricación de dispositivos con diferentes estructuras: CdS/CdTe, CdSe/CdTe y CdS/CdSe/CdTe.
- El depósito de películas de compuestos ternarios $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ es logrado en 2 pasos: CdS por la técnica de CBD y CdSe por las técnicas de PLD y CSS.
- La concentración S/Se en el compuesto ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$ es controlada por la cantidad de espesor depositada sobre el CdS. La E_g del compuesto es también controlada por éste parámetro.
- Estudios estructurales, morfológicos, composicionales y ópticos demuestran la incorporación de Se en la estructura del CdS.
- En las películas de CdSe incorporadas en la celda y que han sido depositadas por PLD un aumento en el desempeño de la celda solar es apreciable. El principal cambio con respecto a la referencia es, un aumento en valores de J_{sc} .
- La reducción en la brecha de energía del CdTe es observada y calculada por estudios de Eficiencia cuántica. El corrimiento en el borde de

absorción es causado por la difusión de Se, y aumenta a medida que mayor cantidad de Se es incorporado.

- Por EQE, además se encontró que, el control de ambos espesores (CdS y CdSe) es crucial. La disminución del espesor del CdS incrementa la respuesta en la región azul (menores longitudes de onda) ya que sigue funcionando como capa ventana; y el espesor adecuado de CdSe debe ser tal, que permita desaparecer (por difusión) en la capa de CdTe.
- Por C-V se encuentra que la incorporación de Se en CdTe reduce su concentración de portadores en aprox. 1 orden de magnitud, hasta $2.8 \times 10^{13} \text{cm}^{-3}$ (referencia: CdS/CdTe).
- Las celdas solares con elaboradas con el compuesto ternario $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$, presentan una dependencia de W y el contenido de Se.
- SIMS revela la difusión de elementos y muestra presencia de S y Se en la interfase y a lo largo de todo el espesor del CdTe.
- La dependencia de W es causada por la difusión de Cu. Las celdas de CdS/CdTe fueron encontradas con una mayor difusión de Cu (hasta $1.5 \mu\text{m}$). Éste resultado coincide con el cambio en W vs. concentración, estudiado en C-V.
- SIMS revela que tanto la difusión de O_2 y Cu provenientes de los contactos frontales y posteriores, respectivamente son minimizadas en la celda solar que contiene CdSe.
- El ataque químico con Br-metanol propicia la formación del contacto óhmico en la capa absorbadora.
- La principal función de la capa HRT de SnO_2 es minimizar los efectos de *shunting* y difusión de impurezas. El valor de V_{oc} es mejorado hasta 0.8 V.
- El uso de de la interfase SnO_2/CdS propicia una mejor calidad en la interfase. Una eficiencia de $\sim 11.22\%$ es lograda.
- El uso de la técnica de CSS fue usada para la fabricación de películas de CdSe obteniendo una eficiencia de $\sim 8.3\%$.

CAPÍTULO 6. OPTIMIZACIÓN DE CELDAS SOLARES CON $>11\%$ DE EFICIENCIA

- La incorporación de las distintas optimizaciones presentadas y sobre todo la inclusión de SnO_2 y CdSe en la estructura aumentan tanto el V_{oc} y J_{sc} , respectivamente. Una eficiencia máxima de 11.5% es alcanzada, dejando abierta la posibilidad de poder incrementar este valor.

Trabajo Futuro y Recomendaciones

Sabemos que aún hay un gran trabajo por recorrer para alcanzar la eficiencia récord sustentada por First Solar Inc; Durante nuestro estudio se ha trabajado por estudiar el efecto en los parámetros de las celdas solares y creemos que es posible lograr una mayor eficiencia y un mejor desempeño si se enfoca en resolver un problema a la vez.

Mi propuesta de trabajo futuro es:

- Mantener la continuidad de trabajo, La transferencia de conocimiento y alteraciones en equipos de fabricación es sensible y afecta el resultado esperado.
- Estudiar diferentes películas de SnO_2 : Aunque en este trabajo hemos estudiado distintos espesores, es posible cambiar las propiedades eléctricas del mismo: dígase concentración de portadores y resistividad. Aumentar la resistividad, reduciendo el espesor, manteniendo la concentración de portadores, podría ser benéfico para el resultado final.
- Encontrar un balance en espesor CdS-CdSe. Un CdS delgado, por ejemplo, ayudaría en la colección de fotones en rangos menores de longitud de onda. Si el espesor de CdS es muy delgado podría difundirse totalmente, causando daño en el desempeño de la celda.
- Optimización del depósito de CdTe al incorporar O_2 . Diferentes concentraciones de Ar/O_2 serían estudiados.
- Optimización del tratamiento con CdCl_2 .
- Incorporar alternativas al contacto Cu/Au ya que de ello depende la estabilidad de las celdas solares.

Bibliografía

Capítulo 1

- [1] *Solar Energy: The Physics and Engineering of Photovoltaic Conversion, Technologies and Systems.* **Olindo Isabella, Klaus Jaeger, Arno Smets, René van Swaaij, Miro Zeman** - UIT Cambridge Ltd. (September 1, 2016).
- [2] *The Physics of solar cells. perovskites, organics and photovoltaics fundamentals.* **Juan Bisquert** - CRC Press, 2017.
- [3] *The Physics of Solar Cells.* **Nelson, Jenny** - Imperial College Press, UK, 2003.
- [4] *Energías Renovables.* **González Velasco, Jaime** - Reverté S.A., Barcelona, 2009.
- [5] *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice.* **Konrad Mertens** -Wiley; 1 edition (February 10, 2014).
- [6] *Physics of solar Cells - From basic principles to advanced concepts.* **Würfel, Peter** - WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2da. Edición, 2009.
- [7] *Fundamentals of Solar Cells - Photovoltaic Solar Energy Conversion.* **Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube** - Academic Press Inc. 1983.
- [8] *Física del estado sólido.* **P.V. Pavlov** - Editorial MIR, Moscú, 1987.
- [9] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.

-
- [10] *Physics of Semiconductor Devices*. **Sze, S.M. & K. NG, Kwok** - WILEY, 3era. Edición, 2007.
- [11] *Introduction to the solid state physics*. **Kittel, Charles** - Jhon Wiley and Sons, 7ma. Edición, 1996.
- [12] *Física de los semiconductores*. **Shalimova, K.V.** - Editorial Mir, Moscú, 1975.
- [13] *Física del estado sólido y de semiconductores*. **Mckelvy, J.P.** - Limusa, 1980.
- [14] *Principles of electronic Materials and Devices*. **SO Kassap** - 3rd. Edition, McGraw Hill.
- [15] *Thin Film Phenomena*. **K.L. Chopra** - McGraw Hill, NYC.
- [16] *Celdas Solares No-ideales - Una caracterización electrotécnica*. **Mauricio García Castañeda** - Universidad Nacional de Colombia.

Capítulo 2

- [17] *Photovoltaics Report 2014* - www.ise.fraunhofer.de
- [18] *Low substrate temperature CdTe solar cells: A review* Romeo, A., Solar Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.038>.
- [19] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications*. **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.
- [20] **X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehert, D.S. Albin, A. Dude, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon**, - Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, vol. II, 2001, p. 995.
- [21] National Renewable Energy Laboratory (NREL) (s.f.) National Center for Photovoltaics - Research Cell Efficiency Records. <http://www.nrel.gov/ncpv>.

-
- [22] **D. Bonnet, H. Rabenhorst** - Proceedings of the Ninth Photovoltaic Specialist Conference, 1972, pp. 129-131.
- [23] *Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells* Bosio, A., Solar Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
- [24] *Growth and Characterization of High Efficiency CdTe/CdS Solar Cells* Romeo, A., Diss. ETH Nr. 14436, Swiss Federal Institute of Technology Zuerich.
- [25] *Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules* Friedrich Kessler, Dominik Rudmann -Solar Energy 77 (2004) 685695.
- [26] *Cadmium Telluride Solar Cells*. **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.
- [27] *Thin film CdS/CdTe solar cells: research perspectives*. **Morales-Acevedo A.** - Solar Energy, 2006, 80(6): 675.
- [28] *Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells*. **Ferekides C S, Mamazza R, Balasubramanian U, et al.** - Thin Solid Films, 2005, 480: 224.
- [29] *Effect of ZnO on CdTe solar cells*. **Liu Tingliang, He Xulin, Zhang Jingquan, Feng Lianghuan, Wu Lili, Li Wei, Zeng Guanggen, and Li Bing** - Journal of Semiconductors. China. Vol. 33, No. 9- 2012.
- [30] *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. Özgür Ü., Alivov Y I, Liu C, et al. - J Appl Phys, 2005, 9(4): 103.
- [31] *The luminescence of ZnO under high one- and two- quantum excitation*. **Klingshirn C.** - Phys Status Solidi B, 1975, 71: 547.
- [32] *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells*. **Xuanzhi Wu** - Solar Energy 77 803-814. 2004.
- [33] *A review of the optical band gap of thin film CdS_xTe_{1-x}*. **D.W. Lane** - Solar Energy Materials Solar Cells 90 (2006) 1169-1175.
-

-
- [34] *Annealing effects on the chemical deposited CdS films and the electrical properties of CdS/CdTe solar cells* **Junfeng Han, Cheng Liao, Tao Jiang, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, C. Spanheimer, G. Haindl, Kui Zhao, A. Klein, W. Jaegermann** - Materials Research Bulletin 46 (2011) 194-198.
- [35] *CdS thin film post-annealing and TeS interdiffusion in a Cd-Te/CdS solar cell.*
- [36] *Investigations on chemical bath deposited cadmium selenide thin films* - M.Dhanam, Rajeev R.Prabhu, P.K.Manoj - Materials Chemistry and Physics- Volume 107, Issues 23, 15 February 2008, Pages 289-296.
- [37] *Studies on cadmium selenide (CdSe) thin films deposited by spray pyrolysis* - A.A.Yadav, M.A.Barote, E.U.Masumdar- Materials Chemistry and Physics- Volume 121, Issues 12, 15 May 2010, Pages 53-57.
- [38] *Structural and optical properties of electron beam evaporated CdSe thin films* - N J SUTHAN KISSINGER, M JAYACHANDRAN, K PERUMAL and C SANJEEVI RAJA- Bull. Mater. Sci., Vol. 30, No. 6, December 2007, pp. 547551.
- [39] *Structural and optical properties of CdS thin films grown by chemical bath deposition* - H.Moualkiaab, S.Hariecha, M.S.Aidaa- Thin Solid Films- Volume 518, Issue 4, 15 December 2009, Pages 1259-1262.
- [40] *Fabrication and Optical Characterization of CdSe Thin Films Grown by Chemical Bath Deposition* - I.A. Kariper, Oe Baglayanb and F. Goode -DOI: 10.12693/APhysPolA.128.B-219.
- [41] *The study of CdSe thin film prepared by pulsed laser deposition for CdSe/CdTe solar cell* Zheng Bao, Xiaoyan Yang, Bing Li1, Run Luo, Bo Liu, Ping Tang, Jingquan Zhang, Lili Wu, Wei Li, Lianghuan Feng - J Mater Sci: Mater Electron (2016) 27:72337239 - DOI 10.1007/s10854-016-4689-9.
- [42] *CdTe/CdS Solar Cells on flexible molybdenum substrates.* **J. Pantoja Enríquez, X. Mathew, G.P. Hernández, U.**
-

- Pal, C. Magaña, D.R. Acosta, R. Guardian, J.A. Toledo, G. Contreras Puente, J.A. Chávez Carvayar - Solar Energy Materials Solar Cells 82 (2004) 307314.
- [43] *Morphology, Structure and electronic properties of CdTe surfaces studied by scanning tunneling microscopy.* **Egan, Christopher, Kieran (2011)** - Durham theses, Durham University.
- [44] *Influence of the Au interlayer on the contact resistance and morphology of CdTe films deposited on molybdenum substrate.* **Germán P. Hernández, A.S. Juárez, M.C. Resendiz, X. Mathew** - Solar Energy Materials Solar Cells 90 (2006) 2289-2296.
- [45] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.
- [46] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties.* **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.
- [47] *High efficiency CSS CdTe solar cells.* **Ferekides C S, Marinitskiy D, Viswanathan V, et al.** - Thin Solid Films, 2000, 361/362:520.
- [48] *12 % efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation.* **Judith Schaffner, Markus Motzko, Alexander Tueschen, Andreas Swirschuk, Hermann-Josef Schimper, Andreas Klein, Thomas Modes, Olaf Zywitzki, and Wolfram Jaegermann** - Journal of Applied Physics 110, 064508(2011).
- [49] *Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering.* **H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski** - J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 6, Nov/Dec 1995.
- [50] *CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl₂ as an environment friendly substitute to traditional CdCl₂* - G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Perez, M.G. Reyes-Banda,

-
- N.R. Mathews, X. Mathew - Solar Energy Materials Solar Cells 160 (2017) 454462.
- [51] *Manufacturing of CSS CdTe solar cells.* **Dieter Bonnet** - Thin Solid Films 361-362 (2000) 547-552.
- [52] *S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction.* **J. Pantoja Enríquez, E. Gómez Barojas, R. Silva González, U. Palc** - Solar Energy Materials Solar Cells 91 (2007) 13921397.
- [53] *Fabrication of CdS/CdSe bilayer thin films by chemical bath deposition and electrodeposition, and their photoelectrochemical properties* - Chunlin Lu, Lin Zhang, Yunwang Zhang, Shenye Liu, Guangxin Liu - Applied Surface Science Volume 319, 15 November 2014, Pages 278-284.
- [54] *Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application* - Xiaoyan Yang, Zheng Bao, Run Luo, Bo Liu, Ping Tang, Bing Li, Jingquan Zhang, Wei Li, Lili Wu, Lianghuan Feng - Materials Science in Semiconductor Processing 48 (2016) 2732.
- [55] *Microstructure and crystal imperfections of nanosized CdS_xSe_{1-x} thermally evaporated thin films* - Alaa A. Akl, A. S. Hassanien - Superlattices and Microstructures 85 (2015) 6781.
- [56] *Stoichiometric Effect on Optoelectronic Properties of Composition-Tunable CdS_{1-x}Se_x Nanowires* - Qi Zhang, Xiaonan Xing, Xing Zhou, Xing Xiong, and Tianyou Zhai - Adv. Optical Mater. 2017, 5, 1600877.
- [57] *Enhancing the photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions* - Naba R. Paudel and Yanfa Yan - Appl. Phys. Lett. 105, 183510 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4901532>.
- [58] *Structural and compositional dependence of the CdTe_xSe_{1-x} alloy layer photoactivity in CdTe-based solar cells* - Jonathan D. Poplawsky, Wei Guo, Naba Paudel, Amy Ng, Karren More, Donovan Leonard Yan-
-

-
- fa Yan -NATURE COMMUNICATIONS- 7:12537 -DOI: 10.1038/ncomms12537.
- [59] *Characterization of CdS/CdSe window layers in CdTe thin film solar cells* - Corey R. Grice, Alexander Archer, Sanskar Basnet, Naba R. Paudel, and Yanfa Yan - 978-1-5090-2724-8/16 2016 IEEE.
- [60] *Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique.* **Wagner Anacleto Pinheiro, Vivienne Denise Falcao, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Carlos Luiz Ferreira** - Materials Research Vol. 9 No. 1. (2006).
- [61] *Anneal induced recrystallization of CdTe films electrodeposited on stainless steel foil: The effect of CdCl₂.* **J.P. Enríquez, X.Mathew** - J. Journal of Materials Science: Materials in Electronucs 16 (2005) 617-621.
- [62] First Solar (s.f.) Research and Developement - Innovation for the Future. <http://www.firstsolar.com>.
- [63] K. Ohata, J. Saraie, and T. Tanaka, Jap. J. Appl. Phys., 12(10), 1641 (1973).

Capítulo 3

- [64] *Handbook of the Thin-Film Deposition Porcesses. Principles, Methods, Equipment and Applications..* **Krishna Seshan** - 2nd. Edition, Noyes publications. 2002.
- [65] *Películas delgadas: fabricación y aplicaciones* **E. NIETO, F. FERNANDEZ, P. DURAN y C. MOURE** - Boletín de la Sociedad Espanola de Cerámica y Vidrio. Vol. 33 Num. 5 Septiembre-October 1994.
- [66] *Introduction to Materials Science and Engineering.* **Yip Wah-Chung** - CRC Press, 2007.
- [67] *Thin Film Deposition and Characterization Techniques. Chapter II, Part A* - Thin film deposition techniques.
- [68] **R. P. Sharma, S. V. Patil, S. V. Bhavsar, A. R. Patil, L Dori.** *Indian J.* - Pure Appl. Phys., 37 (1999) 876.

-
- [69] *Reactive Sputter Deposition*. **Diederik Depla & Stijn Mahieu** - Springer. 2008.
- [70] *Optimización de los procesos involucrados en la obtención de celdas solares del tipo Vidrio/n⁺-CdO/p-CdTe/Metal para incrementar su eficiencia*. **Arturo Marínez Ayala** - CINVESTAV Querétaro. 2010.
- [71] *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* **Douglas B. Chrisey, Graham K. Hubler** - Wiley-Interscience; 1 edition (June 7, 1994).
- [72] *Laser Ablation and Thin Film Deposition* **Christof W. Schneider and Thomas Lippert** - Paul Scherrer Institut, Materials Group, General Energy Research Department.
- [73] *Solar Photovoltaics: Fundamentals Technologies And Applications*. **Chetan Singh Solanki** - PHI Learning. 2nd. Edition. 2011.
- [74] *Characterization of Semiconductor Materials - Principles and Methods Volume 1*. **Gary E. McGuire** - Noyes Publications. 1989.
- [75] *Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique*. **Wagner Anacleto Pinheiro, Vivienne Denise Falcao, Leila Rosa de Oliveira Cruz, Carlos Luiz Ferreira** - Materials Research Vol. 9 No. 1. (2006).
- [76] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties*. **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.
- [77] *Quantum Optics; An Introduction*. **M.Fox.** - Oxford University, Press (2006).
- [78] *Solar Panel Processing*. **Robert Castellano** - Old City Publishing. 2010.
- [79] *Fundamentals of Solid State Engineering*. **Manijeh Razeghi** - Springer. 2da. Edición. 2006.
- [80] *The Principles and Practice of Electron Microscopy* **I.M.Watt** - Cambridge Univ. Press. Cambridge, England, 1985.
-

- [81] *Desarrollo y caracterización de películas delgadas de Cu_2ZnSnS_4 por tratamiento térmico de SnS-Cu-ZnS para aplicación en celdas solares.* **Carlos Alonso Meza Avedaño** - Universidad Politécnica de Chiapas, Tesis 2014.
- [82] *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones* **Vanesa Gutierrez Cano, Javier Otero Márquez** - Diciembre 2014

Capítulo 4

- [83] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.
- [84] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications.* **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.
- [85] *Cadmium Telluride Solar Cells.* **Brian E. McCandless & James R. Sites** - University of Delaware and University of Colorado. Chapter 14.
- [86] *High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells.* **Xuanzhi Wu** - Solar Energy 77 803-814. 2004.
- [87] *Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering.* **H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski** - J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 6, Nov/Dec 1995.

Capítulo 5

- [88] **Jonathan D. Poplawsky, Wei Guo, Naba Paudel, Amy Ng, Karren More, Donovan Leonard and Yanfa Yan.** *Structural and compositional dependence of the CdTe_{1-x}Se_x alloy layer photoconductivity in the CdTe-based solar cells.* Nature communications 7:12537.
- [89] **Bosio, A.** - Solar Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
- [90] **P. Kharangarh, D. Misra, G. E. Georgiou and K. K. Chin.** *Evaluation of Cu Back Contact Related Deep Defects in CdTe Solar Cells* - ECS Journal of Solid State Science and Technology, 1 (5) Q110-Q113 (2012).
- [91] **Corey R. Grince, Alexander Archer, Sanskar Basnet, Naba R. Paudel and Y. Yan.** - *Characterization of CdS/CdSe window layers in CdTe thin film solar cells* - IEEE 978-1-5090-2724-8/16, pp. 1459-1463, 2016.
- [92] **X. Wu** - *High efficiency Polycrystalline CdTe thin film solar cells* - Solar Energy, vol. 77 pp. 803-814, 2004.
- [93] **A. Bosio, A. Romeo, D. Menossi, S. Mazzamuto and N. Romeo** - *Review: The second generation of CdTe and CuInGaSe(2) thin film PV Modules* - Crystal Research and Technology, Vol. 46, iss. 857-864, 2011.
- [94] **E. Regalado-Prez, Martin G. Reyes-Banda, X. Mathew,** *Influence of oxygen concentration in the CdCl₂ treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells* - Thin Solid Films 582 (2015) 134138.
- [95] **M. A. Green, Keith Emery, Y. Hishikawa, W. Warta and E. D. Dunlop.** - Prog. Photovolt: Res. Appl. 24 (2016) 905913.
- [96] **N.R. Paudel and Y. Yan** - *Enhancing photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions.* - Applied physics letters, Vol. 105, iss.18, p.5, 2014.
- [97] **N.R. Paudel, J.D. Poplawsky, K.L. Moore, and Y. Yan** - *Current enhancement of CdTe-based solar cells* - IEEE journal of photovoltaics, vol., iss. 5, pp. 1492-1496, 2015.

-
- [98] **Xiaoyan Yang, Zheng Bao, un Luo, Bo Liu, Ping Tang, Bing Li n, Jingquan Zhang, Wei Li, Lili Wu, Lianghuan Feng** - *Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application* - Materials Science in Semiconductor Processing 48 (2016) 2732.
- [99] **Mohsin Ganaie, M. Zulfequar** - *Structural and optical investigation of Cd₄Se₉₆2xSx (x 5 4, 8, 12) chalcogenide thin films* - J Mater Sci: Mater Electron (2015) 26:48164822.
- [100] **Rajesh Singh, A.D. Yadav, V. Jadhav, S.K. Dubey** - *Structural and Optical Studies of 100 MeV Ni+7 Irradiated Cadmium Selenide Thin Films* - JOURNAL OF NANO-AND ELECTRONIC PHYSICS, Vol. 7 No. 3, 03002(3pp) (2015).
- [101] **Alaa A. Akl, A. S. Hassanien** - *Microstructure and crystal imperfections of nano sized CdSxSe1-x thermally evaporated thin films* - Superlattices and Microstructures, 85 (2015) 6781.
- [102] **Zheng Bao, Xiaoyan Yang, Bing Li, Run Luo, Bo Liu, Ping Tang, Jingquan Zhang, Lili Wu1, Wei Li, Lianghuan Feng** - *The study of CdSe thin film prepared by pulsed laser deposition for CdSe/CdTe solar cell* - J Mater Sci: Mater Electron (2016) 27:72337239.
- [103] **F.Y. Siddiqui, et al.** - *Band gap engineering by substitution of S by Se in nanostructured CdS_{1-x}Se_x thin films grown by soft chemical route for photosensor application* - Materials Science in Semiconductor Processing 27(2014) 404-411.
- [104] **Tianyu Lu et. Al.** - *Studies on structural, optical, and photoelectric properties of CdS_{1-x}Se_x films fabricated by selenization of chemical bath deposited CdS films* - Phys. Status Solidi A 214, No. 2, 1600664 (2017) / DOI 10.1002/psa.201600664.

-
- [105] **Yu.V. Trofimov, L.N. Survilo, E.F. Ostretsov , and M.S. Tivano** - *Physicochemical features of dielectrical nano-barrier layers in cdsexs1-x films formed by screen printing method* - Lithuanian Journal of Physics, Vol. 52, No. 3, pp. 219223 (2012).
- [106] **G. Angeles-Ordez, E. Regalado-Prez, M.G. Reyes-Banda, N.R. Mathews, X. Mathew** - *CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl2 as an environment friendly substitute to traditional CdCl2* - Solar Energy Materials Solar Cells, 160 (2017) 454462.
- [107] **AS. Gilmore, V. Kaydanov, T.R. Ohno, D. Rose, S.D. Feldman, P. Erslev** - *TREATMENT EFFECTS ON DEEP LEVELS IN CDTE BASED SOLAR CELLS* - IEEE, 0-7803-7471 -1 /02, 2002.
- [108] **S.Demtsu, D. Albin, and J. Sites** - *Role of Copper in the performance of CdS/CdTe Solar Cells* - IEEE, 1-4244-0016-3/06, 2006.
- [109] **M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave** - *Electronic behavior of thin-film CdTe solar cells* - Appl. Phys. A 69, 149153 (1999).
- [110] **Okamoto T., Yamada A., Kongai M.** - *Characterization of Highly Efficient CdTe thin Films Solar Cells by the Capacitance-Voltage profiling technique* - Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 39 (2000) pp. 2587-2588.
- [111] **C. Heong and Jae Ho Yun** - *Determination of band gap energy of Cu₂ZnSnS₄ thin films: On the discrepancies of reported band gap values* - Appl. Phys. Lett. 97, 021905 (2010); doi: 10.1063/1.3457172.
- [112] **Mitko Stoev and Atanes Katerski** *XPS and XRD study of photoconductive CdS films obtained by a chemical bath deposition process* - J.Mater.Chem., 1996, 6(3), 377-380.
- [113] **J. E. Bowen Katari, V. L. Colvin, and A. P. Alivisatos** *X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface* - The Journal of Physical Chemistry, Vol. 98, No. 15, 1994
-

-
- [114] **T.S. Shyju, S.. Ananhd, R. Indirajith, R. Gopalakrishnan** *Solvothermal synthesis, deposition and characterization of cadmium selenide (CdSe) thin films by thermal evaporation technique* - The Journal of crystal Growth, 337 (2011) 38-45.
- [114] **B.D. Cullity and S.R. Stock** *Elements of X-Ray Diffraction* - 3rd. Edition, Addison Wisley publishing company Inc. 1956.

Capítulo 6

- [115] *Low substrate temperature CdTe solar cells: A review* Romeo, A., Solar Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.038>.
- [116] *Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications.* **Alessio Bosio, Nicola Romeo, Samantha Mazzamuto, Vittorio Canevari** - Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2006, 247-279.
- [117] **X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. Dehert, D.S. Albin, A. Dude, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon,** - Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, vol. II, 2001, p. 995.
- [118] *Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells* Bosio, A., Solar Energy (2018), <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.01.018>
- [119] *Growth and Characterization of High efficiency CdTe/CdS Solar Cells* Romeo, A., Diss. ETH Nr. 14436, Swiss Federal Institute of Technology Zuerich.
- [120] *Formación e Investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálicos.* **Pantoja Enríquez, Joel** - CIE-UNAM, 2003.
- [121] *Study of the CdS/CdTe interface and its relevance to solar cell properties.* **Ramesh G. Dhere** - University of Colorado, 1997.

- [122] *High efficiency CSS CdTe solar cells.* **Ferekides C S, Marinский D, Viswanathan V, et al.** - Thin Solid Films, 2000, 361/362:520.
- [123] *12 % efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation.* **Judith Schaffner, Markus Motzko, Alexander Tueschen, Andreas Swirschuk, Hermann-Josef Schimper, Andreas Klein, Thomas Modes, Olaf Zywitzki, and Wolfram Jaegermann** - Journal of Applied Physics 110, 064508(2011).
- [124] *Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering.* **H. R. Moutinho, F. S. Hasoon, F. Abulfotuh, and L. L. Kazmerski** - J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 13, No. 6, Nov/Dec 1995.
- [125] *CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl₂ as an environment friendly substitute to traditional CdCl₂* - G. Angeles-Ordóñez, E. Regalado-Pérez, M.G. Reyes-Banda, N.R. Mathews, X. Mathew - Solar Energy Materials Solar Cells 160 (2017) 454462.
- [126] *Manufacturing of CSS CdTe solar cells.* **Dieter Bonnet** - Thin Solid Films 361-362 (2000) 547-552.
- [127] *S and Te inter-diffusion in CdTe/CdS hetero junction.* **J. Pantoja Enríquez, E. Gómez Barojas, R. Silva González, U. Palc** - Solar Energy Materials Solar Cells 91 (2007) 13921397.
- [128] **N.R. Paudel and Y. Yan** - *Enhancing photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions.* - Applied physics letters, Vol. 105, iss.18, p.5, 2014.
- [129] **N.R. Paudel, J.D. Poplawsky, K.L. Moore, and Y. Yan** - *Current enhancement of CdTe-based solar cells* - IEEE journal of photovoltaics, vol., iss. 5, pp. 1492-1496, 2015.

- [130] **Xiaoyan Yang, Zheng Bao, un Luo, Bo Liu, Ping Tang, Bing Li n, Jingquan Zhang, Wei Li, Lili Wu, Lianghuan Feng** - *Preparation and characterization of pulsed laser deposited CdS/CdSe bi-layer films for CdTe solar cell application* - *Materials Science in Semiconductor Processing* 48 (2016) 2732.