



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

Celdas solares de heteroestructura: Au-Cu/p-CdTe/n-CdO/vidrio.

Tesis que presenta

M. en C. José Santos Cruz

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

CINVESTAV I.P.N.
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION

Director de la Tesis: Dra. Rebeca Castanedo Pérez

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Octubre 2005

CLASIF.: TA404.2 S26 2005
ADQUIS.: SSI-062
FECHA: 29 MAYO-2006
PROCED.: DOM-2006
\$ _____

I. D. 124608-2001

Agradecimientos

Al concluir este trabajo me doy cuenta del esfuerzo y empeño puesto en él, si volviera a tener la oportunidad de retroceder el tiempo pondría el doble de empeño y esfuerzo, ya que cuando uno hace lo que realmente le gusta el cansancio pasa a segundo término y el tiempo transcurre velozmente, deseo dedicarlo a Dios y a la virgen de Guadalupe, gracias, no existen palabras para dedicarlas a la divinidad.

Con todo cariño y amor a mi hijo Jaredcito ya que fue el que más sufrió por mis ausencias.

A mi esposa, gracias por compartir tantas alegrías y tristezas, gracias por apoyarme cuando en ocasiones dude al saber que pensar diferente al común de la gente era malo, lo que aprendí de esto es que cada quién es el arquitecto de su destino, cada persona trabaja lo necesario para alcanzar sus metas, ahora, estoy seguro de que si existen las diferencias.

A mi familia por apoyarme en todo momento y en el transcurso de mi vida, la familia son las únicas personas que te perdonan todos tus errores de corazón.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado y a la Dra. Rebeca Castanedo Pérez, gracias por ser un ejemplo en la dedicación al trabajo, no conozco a nadie que este más entregado a su profesión que ustedes, detrás de ese hombre rudo y enérgico existe todo un ser humano.

Agradezco y doy reconocimiento:

A la Dra. Rebeca Casatanedo Pérez, Investigadora adscrita al centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro, gracias por sus enseñanzas y contribución al presente trabajo.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado, Investigador adscrito al centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Unidad Querétaro, gracias por sus enseñanzas y contribución al presente trabajo, gracias por confiar en mí, en mi trabajo, y por darme la confianza y libertad en el laboratorio, sin su colaboración simplemente el trabajo no se hubiera concluido.

Al auxiliar M. en C. Joaquín Márquez Marín, el cual dedico bastante tiempo (fuera del horario de trabajo) en la puesta a punto de la Celda Solar y la fabricación del simulador solar entre otros.

A la auxiliar de investigación la Q. en A. Cynthia Zúñiga, por su apoyo en la caracterización y en la elaboración de las películas de CdO.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada durante el periodo de realización de los estudios de doctorado y por el proyecto G29312-U, del cual deriva parte de este trabajo.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (Cinvestav) por el apoyo para congresos y por la beca terminal de tres meses para la conclusión de este trabajo.

A los Investigadores Dr. Orlando Zelaya Ángel por sus contribuciones al presente trabajo, al Dr. Sergio Jiménez Sandoval, al Dr. Yuri V. Vorobiev, al Dr. Sergio López López por aceptar formar parte del jurado evaluador de mi trabajo de tesis y en el examen de grado.

Simbología y Abreviaturas

α	Coeficiente de absorción (cm^{-1})
E_g	Ancho de banda prohibida (eV)
e^-	Electrón
h^+	Hueco
θ	Ángulo de difracción
u.a.	Unidades arbitrarias
% at.	Porcentaje atómico
ρ	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)
n	Concentración de portadores (cm^{-3}) (electrones)
P	Concentración de portadores (cm^{-3}) (huecos)
μ	Movilidad ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)
λ	Longitud de onda (nm, Å, μm etc.)
h	Constante de Planck
ν	Frecuencia (s^{-1})
k	Constante de Boltzman
rf	Radiofrecuencia
R_s	Resistencia en serie
R_p	Resistencia en paralelo
R_{LOAD}	Resistencia de carga
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto
I_{SC}	Corriente en corto circuito
I_L	Corriente de iluminación
$P_{\text{max.}}$	Potencia máxima
FF	Factor de llenado
η	Eficiencia

Índice

Simbología y Abreviaturas	III
Índice	IV
Índice de figuras	VIII
Índice de tablas	XIII
Resumen	XIV
Summary	XVI
1. Introducción	1
1.1 El sol fuente de energía	1
1.2 Fuentes de Energía	2
2. Antecedentes	5
2.1 El Óxido de Cadmio (CdO)	5
2.1.1 Sol-Gel	7
2.2 El Telururo de Cadmio (CdTe)	9
2.2.1 Técnica de erosión catódica	12
2.3 Celdas Solares de CdTe	14
2.4. Fundamentos básicos de las celdas solares	16
2.4.1 Eficiencia de la celda solar	22
2.5 Heterouniones	24
2.5.1 Modelo de Anderson	25
2.5.2 La naturaleza física de los estados de la intercara	29
2.5.2.1 El efecto de estados en la intercara sobre las propiedades eléctricas de la heterounion	32
2.5.3 Contactos Óhmicos	35
2.5.3.1 Contacto metal-semiconductor tipo p	38

3. Objetivos	42
4. Desarrollo experimental	43
4.1 Limpieza de los substratos (desengrasado)	43
4.1.2 Limpieza de los substratos (ataque químico)	43
4.2 Obtención de las películas de n-CdO y n-CdO:F.	44
4.3 Crecimiento de las películas de p-CdTe:Sb	45
4.3.1 Sistema de erosión catódica	45
4.3.2 Procedimiento de crecimiento	46
4.4 Activación de la heteroestructura vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au	47
4.5 Medición de los parámetros de la celda solar, voltaje en circuito abierto, densidad de corriente en corto circuito y eficiencia.	49
4.6 Técnicas utilizadas de caracterización en las propiedades de las películas	50
5. Resultados de las películas n-CdO y n-CdO:F	51
5.1 Efecto de la temperatura de sinterizado en atmósfera abierta en las propiedades de las películas de n-CdO	51
5.1.1 Microscopia de fuerza atómica (AFM), películas de n-CdO	51
5.1.2 Difracción de R-X, películas de n-CdO	53
5.1.3 Medidas de transmisión, películas de n-CdO	54
5.1.4 Medidas de resistividad, películas de n-CdO	56
5.1.5 Medidas Hall, películas de n-CdO	57
5.2 Efecto de la concentración de flúor y de un segundo tratamiento de sinterizado en las propiedades de las películas de n-CdO:F	59
5.3 Películas de n-CdO:F con tratamiento térmico en diferentes atmósferas .	60
5.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de n-CdO:F sinterizadas en atmósferas de aire y nitrógeno	61

5.3.2 Medidas de rayos X, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas	64
5.3.3 Medidas de transmisión, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas	67
5.3.4 Medidas de resistividad, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas	71
6. Resultados de las películas p-CdTe	74
6.1 Efecto de la concentración atómica del impurificante en las películas de p-CdTe:Sb crecidas a baja temperatura de substrato y alta presión de Ar.	74
6.1.1 Microscopia de fuerza atómica (AFM), películas de p-CdTe:Sb.	74
6.1.2 Resultados de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb.	75
6.1.3 Resultados de absorción, películas de p-CdTe:Sb a una concentración nominal del 10 % at.	77
6.1.4 Resultados de Resistividad en función de la concentración atómica del impurificante, películas de p-CdTe:Sb.	78
6.2 Efecto de la temperatura de substrato y la presión de Ar en las películas de p-CdTe:Sb impurificadas al 10 % at.	80
6.2.1 Imágenes de microscopio óptico, películas de p-CdTe:Sb	80
6.2.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM), películas de p-CdTe:Sb	81
6.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de p-CdTe:Sb	83
6.2.4 Resultados de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb	85
6.3 Películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas sobre n-CdO/vidrio, a baja presión de Ar (2.5 mTorr) y temperatura de substrato ≥ 450 °C. Efecto del substrato y de un segundo tratamiento térmico en vacío (TTV).	86

6.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de p-CdTe:Sb/n-CdO:F	86
6.3.2 Difracción de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb/n-CdO:F	88
7. Resultados de la celda solar de heteroestructura vidrio/n-CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au.	90
7.1 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas a baja $P(Ar)$ y $T_S \leq 450$ °C.	90
7.2 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas a $T_S = 450$ °C y TTV en el intervalo de 350 °C a 550 °C.	92
7.3 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , efecto de la temperatura de tratamiento con $CdCl_2$	93
7.4 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , estudio de la variación del espesor de Cu en el contacto Cu-Au.	94
7.5 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , estudio de la variación del espesor de CdTe en la celda solar del tipo vidrio/CdO/CdTe/Cu-Au.	96
7.6 Mejores resultados de V_{OC} y J_{SC} en la celda solar del tipo vidrio/CdO/CdTe/Cu-Au.	99
7.7 Determinación de la eficiencia de la celda solar del tipo vidrio/CdO/CdTe/Cu-Au.	99
8. Conclusiones	102
9. Bibliografía	104
Anexo: Trabajo a futuro	111

Índice de Figuras

Figura 2.1 Estructura cristalina del CdO tipo cloruro de sodio (NaCl)	6
Figura 2.2 Celda del CdTe tipo Zinc Blenda	10
Figura 2.3 Diagrama de Thorton para películas de CdS depositadas por la técnica de erosión catódica	12
Figura 2.4 Corte transversal de un sistema de crecimiento de erosión catódica	14
Figura 2.5 Diagrama esquemático de la celda de Ferekides	15
Figura 2.6 Diagrama esquemático de la celda solar propuesta en este trabajo	16
Figura 2.7 Esquema general del efecto fotovoltaico	16
Figura 2.8 Diagrama esquemático de cuatro tipos de celdas solares a) n/p homounion, b) p ⁺ /p/n heteroestructura, c) p/n heterounion y d) barrera Schottky	17
Figura 2.9 Corriente eléctrica en una unión p-n bajo polarización a) en equilibrio, b) polarización en directo y c) polarización en inverso ...	18
Figura 2.10 Espectro solar en condiciones AM1.5	19
Figura 2.11 Circuito equivalente de una celda solar	20
Figura 2.12 Característica corriente- voltaje para una celda solar en oscuro y en iluminación	21
Figura 2.13 Efecto de las resistencias parásitas sobre las características de salida en una celda solar a) Efecto de la resistencia en serie R _s y b) Efecto de la resistencia en paralelo R _p	24
Figura 2.14 Heterounion de Anderson con $\Delta E_C > 0$ y $\Delta E_V > 0$	26
Figura 2.15 Configuraciones de bandas de energía a) sin picos en la BC ni en la BV, b) sin desdoblamiento de bandas, c) con desdoblamiento y con un pico en la BC y d) con desdoblamiento y con un pico en la BV	29
Figura 2.16 Ancho de banda prohibida en función de la constante de red para algunos semiconductores II-VI	30

Figura 2.17 Diagrama esquemático de dos cristales cúbicos con parámetros de red a_{01} y a_{02} en el plano (100). a) vista paralela a la intercara en donde el plano muestra una dislocación, b) Vista perpendicular a la intercara en donde se observa líneas de dislocación ortogonal	31
Figura 2.18 Contactos óhmicos ideales para a) semiconductor tipo-n y b) semiconductor tipo-p	37
Figura 2.19. Metal y semiconductor tipo-p con $\phi_m > \phi_s$ a) antes del contacto y b) en el equilibrio, provoca una región de acumulación en el semiconductor	39
Figura 2.20. Semiconductor tipo-p con $\phi_m < \phi_s$ a) antes del contacto y b) en el equilibrio, provoca una región de vaciamiento en el semiconductor	40
Figura 4.1 Sistema de erosión catódica utilizado en el depósito de las películas CdTe:Sb utilizadas en la fabricación de celdas solares ...	45
Figura 4.2 Diagrama esquemático de la cámara de crecimiento, se muestra que el substrato y el cañón de radiofrecuencia son paralelos	46
Figura 4.3 Procedimiento de obtención de la heteroestructura fotovoltaica vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au	48
Figura 4.4 Equipo de medición de curvas corriente-voltaje	49
Figura 5.1 Imágenes de AFM de películas de CdO variando la temperatura de sinterizado (en atmósfera abierta)	52
Figura 5.2 Difractograma de R-X de películas de CdO sinterizadas (en atmósfera abierta) a (T_a) 200, 300 y 450 °C	53
Figura 5.3 Tamaño de grano en función de la temperatura de sinterizado (T_a)	54
Figura 5.4 Espectro de transmisión de las películas sinterizadas a 200 y 300 °C	55
Figura 5.5 Ancho de banda directo e indirecto en función de la temperatura de sinterizado	56

Figura 5.6	Resistividad en función de la temperatura de sinterizado de películas de CdO sin impurificar	57
Figura 5.7	Movilidad y concentración de portadores en función de la temperatura de sinterizado	58
Figura 5.8	Resistividad en función del nivel de impurificación de las películas de CdO:F con un segundo tratamiento de sinterizado en atmósfera de formigas	60
Figura 5.9	Imágenes SEM de películas de CdO:F con tratamiento térmico en atmósfera de aire	62
Figura 5.10	Imágenes SEM de películas de CdO:F con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno	63
Figura 5.11	Difractogramas de R-X de películas de CdO:F sinterizadas en aire	64
Figura 5.12	Difractogramas de R-X de películas de CdO:F sinterizadas en atmósfera de nitrógeno	65
Figura 5.13	Tamaño de grano de películas de CdO:F con tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno	66
Figura 5.14	Difractogramas de R-X de polvos de CdO:F sinterizados en aire...	67
Figura 5.15	Espectros de transmisión de películas de CdO:F con tratamiento térmico en aire	68
Figura 5.16	Espectros de transmisión de películas de CdO:F con tratamiento térmico en nitrógeno	69
Figura 5.17	Ancho de banda prohibida en función de la concentración de flúor para los diferentes tratamientos térmicos estudiados	71
Figura 5.18	Medidas de resistividad en función de la concentración de flúor para las cuatro atmósferas de sinterizado estudiadas	72
Figura 6.1	Imágenes de AFM de películas de CdTe sin impurificar (a), e impurificadas a diferentes concentraciones atómicas de Sb: 2.5 % at. (b), 10 % at. (c) y 20 % at. (d). Depositadas a $T_S = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{Ar} = 15 \text{ mTorr}$	75

Figura 6.2 Difractogramas de rayos X de películas de CdTe impurificadas con diferentes porcentajes atómicos de Sb y depositadas a $T_S = 275\text{ °C}$ y $P_{Ar} = 15\text{ mTorr}$	76
Figura 6.3 a) Espectro de absorción de una película de CdTe:Sb al 10 % at....	77
Figura 6.3 b) Calculo del ancho de banda prohibida a partir de datos de Absorción.....	78
Figura 6.4 Resistividad en función de la concentración de Sb, medida a temperatura ambiente y 100 °C	79
Figura 6.5 Imágenes de microscopio óptico de películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas, a) $T_S = 275\text{ °C}$ y $P_{Ar} = 15\text{ mTorr}$, b) $T_S = 550\text{ °C}$ y $P_{Ar} = 2.5\text{ mTorr}$	80
Figura 6.6 Imágenes de AFM a) $T_S = 275\text{ °C}$ y $P_{Ar} = 15\text{ mTorr}$, b) $T_S = 550\text{ °C}$ y $P_{Ar} = 2.5\text{ mTorr}$	81
Figura 6.7 Imágenes AFM de películas de CdTe con 10 % de Sb a) 2.5 mTorr a 200 °C , b) 2.5 mTorr a 450 °C , c) 15 mTorr a 200 °C y d) 15 mTorr a 450 °C	82
Figura 6.8 Imágenes de SEM más representativas, a) 15 mTorr a 200 °C , b) 15 mTorr a 450 °C , c) 2.5 mTorr a 200 °C y d) 2.5 mTorr a 450 °C	84
Figura 6.9 (a) Difractogramas de rayos X de películas p-CdTe:Sb impurificadas y depositadas a baja presión de Ar ($P_{Ar} = 2.5\text{ mTorr}$) y temperaturas de substrato de 200 y 450 °C	85
Figura 6.9 (b) Difractogramas de rayos X de películas p-CdTe:Sb impurificadas y depositadas a alta presión de Ar ($P_{Ar} = 15\text{ mTorr}$) y temperaturas de substrato de 200 y 450 °C	85
Figura 6.10 Imágenes SEM de sección transversal y morfología superficial de las películas de CdTe:Sb (10 % at.), depositadas sobre n-CdO/vidrio a $T_S \geq 450\text{ °C}$ y con TTV.	87

Figura 6.11	Patrones de difracción de rayos X de películas de CdTe:Sb crecidas a $T_s \geq 450$ °C y con tratamiento térmico en vacío (TTV) ..	88
Figura 7.1	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de T_s para crecimientos a 2.5 mTorr de presión de argón.	91
Figura 7.2	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de T_s para crecimientos a 5 mTorr de presión de argón.	91
Figura 7.3	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de la temperatura del TTV, para crecimientos en condiciones de $P_{Ar} = 2.5$ mTorr y $T_s = 450$ °C.	93
Figura 7.4	Dependencia del V_{OC} y J_{SC} con la temperatura de tratamiento térmico con $CdCl_2$ en atmósfera de argón. Condiciones $T_s = 450$ °C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.	94
Figura 7.5	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función del espesor de Cu. Condiciones $T_s = 450$ °C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.	96
Figura 7.6	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función del espesor del CdTe, todas las celdas tienen un espesor de Cu de 39 nm. Condiciones $T_s = 450$ °C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.	97
Figura 7.7	Valores de V_{OC} y J_{SC} en función del espesor del CdTe, todas las celdas tienen un espesor de Cu de 84 nm. Condiciones $T_s = 450$ °C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.	98
Figura 7.8	Curva I-V de nuestra mejor celda del tipo V/CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au.....	100
Figura 7.9	Curva I-V de nuestra mejor celda del tipo V/CdO:F/CdTe:Sb/Cu ₂ Te-Au	101

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Valores de resistividad de películas de CdO intrínsecas e impurificadas con In, F y Sn	7
Tabla 7.1 Mejores valores de V_{oc} y J_{sc} en las celdas solares obtenidas.	99

RESUMEN

En este trabajo se presenta la investigación desarrollada en la obtención de celdas solares del tipo vidrio/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/Au-Cu. La heteroestructura de esta celda es bastante sencilla comparada con otras reportadas en la literatura, para celdas solares que usan al CdTe como parte del dispositivo.

El proceso de fabricación de la celda requiere principalmente del uso de dos técnicas de depósito de películas delgadas, conocidas como sol-gel y erosión catódica. La primera es una técnica bastante simple y económica, y la segunda aunque se requiere de equipo de mayor costo en comparación a la primera, es una técnica muy versátil usada en procesos a gran escala. Para lograr la obtención de la celda solar propuesta se requirió del estudio y optimización de cada película que constituye a la heteroestructura de manera individual y posteriormente en conjunto.

Primeramente usando una síntesis novedosa desarrollada en nuestro grupo, se trabajó en la obtención de películas de n-CdO (sin impurificar e impurificadas con F) altamente conductoras y transparentes. Se obtuvieron películas con resistividad de $\sim 4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, y transmisión mayor al 85 % en la región UV-Vis. Valores que están dentro de los mejores reportados en la literatura, por lo que estas películas pueden ser usadas como ventana óptica y electrodo transparente en dispositivos fotovoltaicos.

Se requirió también de películas de CdTe policristalinas con tamaño de grano grande, con resistividad menor a la que presenta el CdTe sin impurificar y con las propiedades ópticas y estructurales para ser usadas como la capa activa tipo p de la celda. Por las características que presentan las películas de CdTe (impurificadas con Sb al 10 % at.) obtenidas en este trabajo, como son tamaño de grano mayor a $1 \mu\text{m}$ y resistividad $\sim 10^5 \Omega\text{-cm}$ entre otras, las películas de CdTe resultaron con las propiedades requeridas en la fabricación de celdas solares.

Posteriormente la heteroeunión CdO/CdTe fue obtenida y estudiada, con la finalidad de determinar los mejores parámetros que permitieran su uso como dispositivo fotovoltaico. Para ello se optimizaron el grosor de la película de CdTe, los procesos tecnológicos requeridos para su activación como celda y la preparación de la superficie antes de realizar el depósito del contacto Cu-Au. La dependencia del espesor de Cu en las características de la celda también fue evaluada.

Celdas solares de estructura simple del tipo vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au con eficiencia del 5.48 % fueron obtenidas. Esta eficiencia se vio limitada por problemas de resistencia en serie provenientes del contacto metálico Cu-Au, por lo que se considera que la eficiencia puede ser incrementada al mejorar el contacto. Celdas solares de estructura simple del tipo vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu₂Te-Au fueron obtenidas con el objeto de mejorar el contacto, estas presentan una eficiencia del 6.5 %. Trabajo adicional será requerido en la optimización del contacto para alcanzar celdas con mayor eficiencia.

Es importante puntualizar que aunque la eficiencia de la celda solar desarrollada es menor que la celda solar estudiada y en continuo desarrollo desde hace 30 años con eficiencia máxima ~ 16 %, nuestra celda solar resulta ser más novedosa, simple y económica de producir.

Finalmente cabe mencionar que por primera vez se han obtenido celdas solares en el estado de Querétaro, como resultado de un trabajo de investigación.

SUMMARY

This work presents research developed in obtaining the Au-Cu/p-CdTe:Sb/n-CdO:F/glass-slide type solar cells. The heterostructure of this cell is simpler than the ones reported in the literature for solar cells constituted by CdTe material.

The manufacturing process of the cell mainly requires the use of two deposit techniques of thin films, known as sol-gel and sputtering. The first technique is very simple and inexpensive. The second, although it requires equipment of higher cost than the sol-gel, is a versatile technique, for use in processing solar cells in high volume. In order to achieve the manufacture of our solar cell, it was necessary to study and to optimize each one of the films that constituted the heterostructure, first individually and then together.

First, we worked on obtaining highly conductive and transparent n-CdO (undoped and F doped) films, starting with a precursor solution previously reported by our group. The films have resistivity values $\sim 4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and transmission higher than 85 % in the UV-Vis region. These values are among the best ones reported in the literature. For this reason, these n-CdO thin films can be used as optical windows and transparent electrodes in the manufacture of photovoltaic devices.

Also, it was necessary to have polycrystalline CdTe film with larger grain size, with resistivity value lower than obtained for undoped CdTe films and with the optical and structural properties for using them as p-type active layer of the cell. For the characteristics that our CdTe films show, as grain size larger than $1 \mu\text{m}$ and resistivity value $10^5 \Omega\text{-cm}$, among others; the CdTe films have the required properties in the manufacture of solar cells.

After that, the heterojunction was obtained and studied with the objective of determining the best parameters which will permit its use as photovoltaic device. To this end several factors were optimized, the thickness of the CdTe film, the

technical process required for its activation as solar cell and the preparation of the surface before the Cu-Au contact is deposited. The dependence of the Cu thickness on the characteristics of the cell was evaluated, too.

Solar cells of simple heterostructure of the Au-Cu/p-CdTe:Sb/n-CdO:F/glass-slide type, with efficiency of 5.48 % were obtained. This efficiency was limited by the series resistance of the Cu-Au contact. The efficiency could be increased if the contact is enhanced. Solar cells of the Au-Cu/p-CdTe:Sb/n-CdO:F/glass-slide type were also obtained with the objective of enhancing the contact, these have an efficiency of 6.5 %. Additional work will be required to enhance the quasi-ohmic contact.

It is important to point out, that although the efficiency of the solar cell developed in this work is less than the solar cell under continuous development for the last 30 years (efficiency = 16 %), our solar cell is more innovative, simpler and cheaper to produce.

Finally, it is important to mention that it is the first time, that solar cells have been obtained as a result of research work in the state of Queretaro.

1. Introducción

1. Introducción

1.1 El sol fuente de energía

La conversión fotovoltaica de la energía solar es una de las formas más prometedoras de obtención de energía para satisfacer las crecientes demandas de energía en un futuro no muy lejano, ya que las fuentes convencionales de energía se estima se encarezcan y/o agoten entre el año 2020 y 2060 [1]. En términos de historia humana la vida del sol es eficazmente infinita, su energía esta siendo irradiada hacia la tierra se utilice o no.

La energía solar absorbida por la tierra en un año es equivalente a 20 veces la energía almacenada en todas las reservas de combustibles fósiles en el mundo y diez mil veces superior al consumo actual. La potencia promedio que recibe la superficie terrestre es de aproximadamente 1.2×10^{17} Watts, esto significa que en menos de una hora esta energía sería suficiente para satisfacer los requerimientos de energía del mundo en una año [2].

El sol es la única fuente de materia orgánica y de energía vital en la tierra y aunque a veces nos pasa desapercibido, estamos utilizando masivamente la energía solar en forma de alimentos, leña o energía hidroeléctrica. Los mismos combustibles fósiles, cuya quema está en el origen del deterioro ambiental, no son otra cosa que energía solar almacenada a lo largo de millones de años. La fotosíntesis es hoy el empleo más importante de la energía solar, y la única fuente de materia orgánica, es decir, de alimentos y biomasa. Aunque todas las fuentes energéticas, salvo la geotermia y la nuclear, proceden del sol, en la acepción actual el término solar tiene un significado restringido al empleo directo de la energía del sol, ya sea en forma de calor o de luz. Cuando la energía del sol es utilizada en sistemas fotovoltaicos su conversión de energía solar directa no produce ningún tipo de contaminación al medioambiente (conversión limpia).

El sol ilumina a todo el mundo todos los días y seguirá enviándonos asombrosas cantidades de calor y de energía, ajeno al aprovechamiento que podamos hacer de ella. Su mayor virtud es también su mayor defecto, al tratarse de una forma de energía difusa y poco concentrada. De ahí las dificultades que entraña el aprovechamiento directo de la radiación solar en una sociedad en la que el consumo de energía se concentra en las grandes metrópolis. La distribución de la radiación solar registra grandes variaciones geográficas, pues va desde 2 kW-h por m² por día en el norte de Europa a 8 kW-h por m² en el desierto del Sahara. Igualmente importantes son las variaciones diarias y estacionales de la radiación solar y sus dos componentes, la radiación directa y la difusa. La radiación directa es la recibida del sol cuando el cielo está despejado, y la difusa la que resulta de reflejarse en la atmósfera y las nubes.

1.2 Fuentes de Energía

Las tradicionales fuentes de energía son los combustibles fósiles tales como el carbón, petróleo y gas natural, los cuales se han estado explotando para la producción de energía a nivel mundial. Solo aproximadamente 100 años atrás la principal fuente de energía en U.S.A. fue la madera, subsecuentemente el desarrollo industrial fue creciendo con una gran explotación de fuentes de carbón. A principios de la primera guerra mundial el petróleo comenzó a ser el mayor contribuyente para la generación de energía, finalmente alrededor de 1950 el gas natural tomó un papel significativo en la economía para la producción de energía.

En la actualidad la generación de energía en su mayor proporción esta en base, al petróleo (40 %), siguiendo el consumo de carbón (20%) y gas natural (22 %), con pequeñas contribuciones la hidroelectricidad (8 %) y la nuclear (4 %), y finalmente las energías renovables (geotermia, solar y eólica (6%)).

Las energías renovables podrían solucionar muchos de los problemas ambientales, como el cambio climático, los residuos radiactivos, las lluvias ácidas, la pérdida de diversidad biológica y la contaminación atmosférica, pero para ello hace falta voluntad política y apoyo a la investigación.

Las celdas solares son fuentes de energía renovable, su uso en la actualidad ha despertado un gran interés, debido a que pueden llevar electricidad a zonas rurales donde el cableado no ha llegado e incluso a grandes metrópolis para disminuir la contaminación ambiental.

En Querétaro como en muchos otros lugares de México y en el mundo, las celdas solares presentan una alternativa bastante viable de suministro de energía eléctrica en lugares alejados de las zonas urbanas, e incluso en las grandes ciudades, donde compañías privadas de telefonía y alumbrado están haciendo uso de ellas. Generalmente estas celdas son de silicio y es importante mencionar que son compradas en el extranjero por lo que la fabricación de celdas solares con tecnología propia es de gran importancia en nuestro país para dar solución a problemas energéticos sin provocar contaminación ambiental y fortalecer la economía.

En este trabajo se presenta la celda solar totalmente desarrollada por nuestro grupo de trabajo, vidrio/CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au, la cual presenta hasta este momento una eficiencia del 6 %. La celda es una heteroestructura bastante sencilla comparada con las reportadas recientemente en la literatura. El procedimiento de obtención de la celda es el siguiente: i) se depositó una película de CdO impurificada con flúor, altamente transparente y conductora por la técnica de sol-gel, utilizando una solución precursora sencilla y novedosa. ii) se depositó sobre la película de CdO, una película de CdTe impurificada con antimonio, crecida por la técnica de erosión catódica. Las películas presentan propiedades ópticas, eléctricas y estructurales apropiadas para su uso como dispositivo fotovoltaico. iii) se efectuó un proceso tecnológico de activación de la celda, el cual

fue puesto a punto en nuestro laboratorio. iv) depósito por evaporación térmica de una película de Cu/Au, como contacto eléctrico trasero.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes en los que se fundamentan el desarrollo del presente trabajo. Las propiedades del CdO y del CdTe, y se describen de manera breve las técnicas utilizadas en su obtención. Se describe el efecto fotovoltaico y diferentes tipos de uniones utilizadas en la obtención de celdas solares.

En el capítulo 3, se presentan los objetivos del presente trabajo.

El trabajo experimental se expone en el capítulo 4, el cual fue desarrollado de manera metódica y sistemática con el fin de obtener resultados confiables y reproducibles.

En el capítulo 5 se muestran los resultados de la caracterización realizada a las películas de CdO impurificadas y sin impurificar. La cual consistió en Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Rayos X, Transmisión en la región UV-Vis, mediciones de resistividad por el método de cuatro puntas y mediciones Hall.

En el capítulo 6 se presentan los resultados de la caracterización efectuada a las películas de CdTe impurificadas con Sb. La cual consistió en Microscopia de Fuerza Atómica (AFM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Rayos X, mediciones de resistividad por el método de cuatro puntas.

En el capítulo 7 se discuten los resultados de la caracterización efectuada a la celda solar de heteroestructura, vidrio/CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au y vidrio/CdO:F/CdTe:Sb/Cu₂Te-Au. Se determinó la influencia de los parámetros involucrados en el proceso de obtención de la celda solar en su eficiencia.

En el capítulo 8 se presentan las conclusiones del trabajo.

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2.1 El Óxido de Cadmio (CdO)

Debido a sus excelentes propiedades eléctricas y ópticas, como conductividad y transmisión; además de sus propiedades químicas como estabilidad, dureza y adherencia a diversos sustratos, los óxidos conductores transparentes ((TCOs) por sus siglas en inglés), como son: In_2O_3 (óxido de indio II), SnO_2 (dióxido de estaño), ZnO (óxido de zinc) y CdO (óxido de cadmio) entre otros, han sido usados en muchas aplicaciones tales como, dispositivos fotovoltaicos [3,4,5,6,7], ventanas inteligente [3], fototransistores, fotodiodos [8,9], electrodos transparentes [10], sensores de gas [11], espejos térmicos [4] entre otros dispositivos optoelectrónicos [12]. El CdO es un semiconductor transparente tipo-n del grupo II-VI, con un ancho de banda prohibida directo e indirecto de 2.6 eV y 2.06 eV respectivamente [12], cristaliza comúnmente en la forma conocida del tipo cloruro de sodio (NaCl) (ver Figura 2.1). Se ha encontrado que las películas de CdO tienen un alto porcentaje de transmitancia en el intervalo visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, alcanzando un 95 % de transmitancia a partir de los 600 nm y hasta del 100 % en el rango de 700-1100 nm [12]. Adicionalmente estas películas presentan una baja resistividad del orden de $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, con una movilidad electrónica moderada y una alta concentración de portadores.

Durante los últimos años el óxido de cadmio (CdO) se ha revelado como un material muy prometedor para su uso en la industria fotovoltaica debido a su alta conductividad eléctrica intrínseca y su alta transparencia óptica en la región del espectro electromagnético correspondiente a la radiación del sol. El CdO podría ser usado como sustituto *tanto del CdS , como del SnO_2* en celdas solares con heteroestructura del tipo $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ [13], debido a que el CdO además de ser un óxido conductor transparente presenta propiedades físicas similares al CdS .

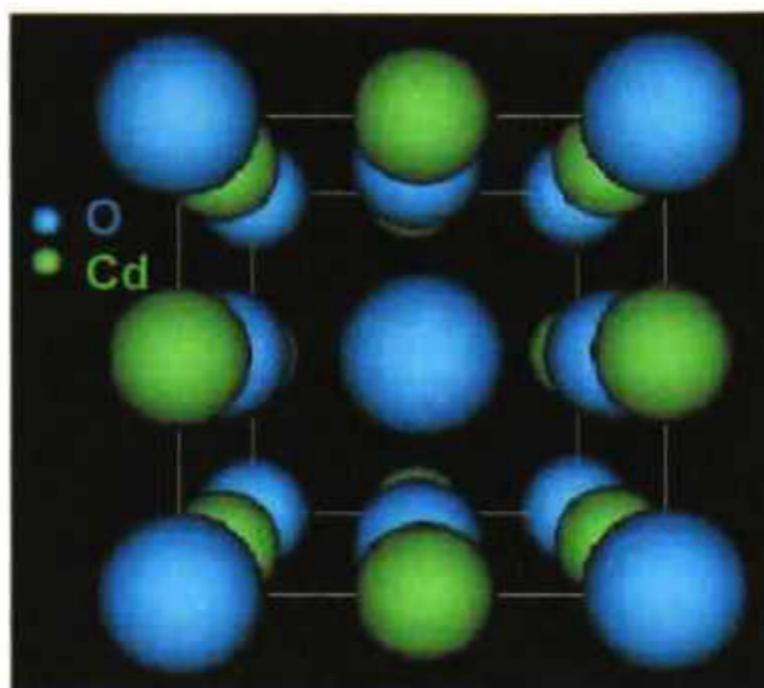


Figura 2.1 Estructura cristalina del CdO tipo cloruro de sodio (NaCl).

El CdO se puede utilizar como capa activa tipo-n, debido a que el CdO es un semiconductor típicamente degenerado y no requiere de impurificación adicional para lograr una baja resistividad, mientras que las películas de CdS requieren de algún proceso para aumentar su conductividad a un valor apropiado para su aplicación en celdas solares [7]. También es importante mencionar que aunque el CdO ya ha sido usado en la formación de heterouniones con semiconductores [5,6], su utilidad como capa activa tipo-n prácticamente no ha sido estudiada.

Películas delgadas de CdO han sido depositadas por diferentes técnicas, tales como erosión catódica ("sputtering") [14,15], spray pyrolysis [16, 17], evaporación reactiva activada [6,18], y baño químico [19-21]. Sin embargo únicamente por Choi y colaboradores [22] y nuestro grupo de trabajo [12,23] ha sido reportado la obtención de películas de CdO por la técnica de sol-gel, un hecho sorprendente dado las ventajas que presenta esta técnica.

Con el objeto de tener películas de CdO depositadas por sol gel y con resistividad menor a $10^{-3} \Omega \text{ cm}$, fueron estudiadas: i) películas de CdO sin impurificar tratadas a diferentes temperaturas de sinterizado, y ii) películas de CdO impurificadas con flúor a diferentes concentraciones atómicas y tratadas térmicamente en diferentes

atmósferas. Es importante mencionar que esta búsqueda por disminuir la resistividad de las películas de CdO, debe ir acompañada de la no degradación de su transmisión óptica. En la tabla 2.1, se presentan los valores de resistividad reportados en la literatura para el CdO sin impurificar e impurificado, obtenido por diferentes técnicas y los resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 2.1 Valores de resistividad de películas de CdO intrínsecas e impurificadas con In, F y Sn.

Material	ρ (Ω -cm)	Metodo*	Referen.
CdO	2.5×10^{-4}	ER	[24]
CdO	2.6×10^{-3}	EC	[25]
CdO	2×10^{-2}	SG	[26]
CdO:In	5.3×10^{-3}	EC	[27]
CdO:F	6.7×10^{-4}	RQ	[28]
CdO:Sn	2.1×10^{-4}	DVQ	[29]
CdO:F	7.3×10^{-4}	SG	Este trabajo
CdO:F	3.7×10^{-4}	SG+Ar	Este trabajo

*ER (evaporación reactiva), EC (erosión catódica), SG (sol-gel), RQ (rocío químico), DVQ (depósito por vapor químico), Ar (tratamiento térmico adicional en argón).

2.1.1 Sol-Gel

A pesar de la gran variedad de técnicas de crecimiento es necesario encontrar métodos alternativos que den películas reproducibles y de gran calidad (cristalinidad, conductividad, homogeneidad, uniformidad etc.), para dar mayor flexibilidad al diseño de nuevos dispositivos y reducir los costos de fabricación.

Una técnica que cumple con los requisitos anteriores es la técnica de elaboración de películas delgadas llamada sol-gel que consiste en la obtención de una red de óxido por medio de reacciones de precursores moleculares. La química del

proceso sol-gel involucra básicamente las reacciones de hidrolización y condensación de dichos precursores [31] . La clase de precursores más utilizados en sol-gel son los alcóxidos, M-OR, sin embargo, por la gran reactividad de los metales de transición, para muchos de éstos no existen precursores comerciales y es necesario prepararlos en el laboratorio a partir de sus sales como nitratos o acetatos. Las propiedades reológicas de soles y geles permiten la formación de materiales en forma de fibras, en volumen o en película delgada [30,31].

Frente a otras técnicas usadas en la obtención de películas delgadas, el proceso sol-gel ofrece varias ventajas que a continuación se enlistan:

- Se pueden obtener películas multicomponentes altamente homogéneas mezclando precursores diferentes en una misma solución.
- Las temperaturas requeridas para el procesamiento de las películas son bajas ya que las temperaturas de secado y densificación están por debajo de las temperaturas de formación de los óxidos metálicos.
- Es un proceso simple y económico ya que se requiere de equipo e insumos de muy bajo costo.
- Se puede llevar a cabo un buen control del proceso, ya que es posible depositar sobre casi cualquier material (metal, madera, vidrio etc.) de formas y tamaños diversos tales como tubos y varillas que no son muy manejables en otros procesos convencionales de depósito de películas delgadas.

Las desventajas del proceso sol-gel son pocas, una de las mas importantes es que el material obtenido es de una densidad menor o equivalente al que se obtiene por algunas otras técnicas, sin embargo esto le permite el uso de las películas como sensores de gas [30]. En la mayoría de los casos las películas de óxidos metálicos obtenidos por la técnica sol-gel han probado ser de calidad comparable a aquellas producidas por otros métodos que son más costosos y por consiguiente más sofisticados.

2.2 El Teluro de Cadmio (CdTe)

El desarrollo tecnológico logrado en las áreas de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, no hubiera sido posible sin la presencia de los materiales semiconductores.

El telururo de cadmio (CdTe) es un semiconductor de la familia II-VI con un ancho de banda prohibida directo (E_g) de 1.5 eV a temperatura ambiente. Cristaliza comúnmente en la forma cúbica de la zinc blenda (Ver Figura 2.2), aunque también se ha encontrado la fase hexagonal de la wurtzita en películas delgadas depositadas por diversos métodos [32,33].

El CdTe resulta ser un material de gran interés en la obtención de dispositivos fotovoltaicos, pero para poder incrementar su eficiencia se debe alcanzar el siguiente objetivo: El depósito de películas tipo-p altamente conductoras, las cuales son difíciles de obtener [34]. Adicionalmente, el CdTe es un semiconductor relativamente fácil de impurificar con diferentes materiales tanto tipo p como tipo n [35], sin embargo generalmente la impurificación trae consigo un alto número de defectos estructurales, lo que provoca en la mayoría de los casos un decaimiento en la actividad eléctrica del material [36].

El CdTe ha sido utilizado como material matriz en importantes estructuras cristalinas tales como, $Hg_xCd_{1-x}Te$ y $Zn_xCd_{1-x}Te$ de interés en la tecnología de infrarrojo o como $Mn_xCd_{1-x}Te$, el cual probablemente es el compuesto más importante entre los llamados semiconductores magnéticos diluidos [37].

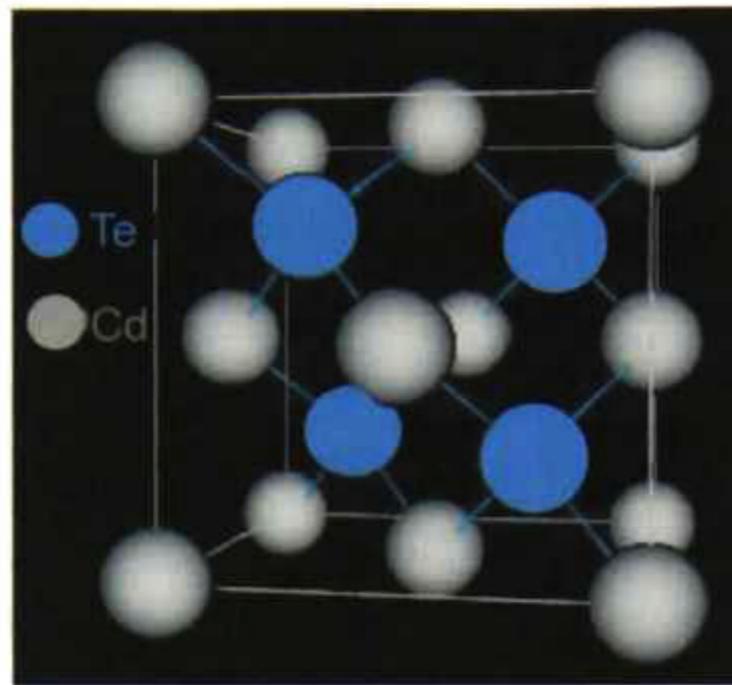


Figura 2.2. Celda del CdTe tipo Zinc Blenda.

El CdTe en película delgada es uno de los materiales más prometedores en celdas solares con aplicación terrestre, debido a su energía de banda prohibida "gap" (E_g) cercano al óptimo ~ 1.5 eV a temperatura ambiente (para la conversión efectiva de la energía solar) y su alto coeficiente de absorción $\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$; lo cual significa que la radiación solar con energía mayor a la del gap (1.5 eV) es absorbida en una película de CdTe de espesor entre 1-2 μm . Esto presenta dos grandes ventajas primero puede permitirse menores valores en la longitud de difusión del portador minoritario (generador de la corriente eléctrica), porque al recorrer una zona más angosta tiene menor probabilidad de recombinarse [38, 39] y segundo al no requerir de capas gruesas de CdTe para absorber la energía incidente del sol, el costo de fabricación de la celda hecha con este material es menor.

Existen varias técnicas para la elaboración de películas delgadas de CdTe, algunas de las cuales son: erosión catódica por rf [40], electrodeposición [41], sublimación en espacio cerrado (CSS) [7], evaporación en vacío [42], epitaxia de haces moleculares (MBE) [43], entre otras. Entre las técnicas más usadas están la CSS y la erosión catódica, la primera debida a su simplicidad, alta razón de depósito y granos cristalinos de gran tamaño ($> 2 \mu\text{m}$), esto último ha sido

considerado como un factor importante para lograr celdas solares de alta eficiencia [44]. La segunda técnica aunque más sofisticada que la CSS, es más versátil debido a que el depósito del CdTe impurificado (con alguna impureza que permita disminuir su resistividad eléctrica), puede llevarse a cabo mediante el uso de dos blancos; uno elaborado con polvo de CdTe y el otro constituido con el elemento impurificante, ambos blancos pueden ser erosionados de manera simultánea. La impurificación también puede llevarse a cabo mediante la introducción de un gas en la cámara de depósito. El tamaño de grano en las películas de CdTe depositadas por la técnica de erosión catódica es más pequeño que el que se obtiene por la técnica CSS, valores alrededor de $0.5 \mu\text{m}$ han sido obtenidos [45].

En la literatura se encuentran varios trabajos de películas de CdTe crecidas por la técnica de erosión catódica, sin embargo los parámetros de crecimiento tales como presión de trabajo y temperatura de sustrato se han mantenido casi constantes. La presión de trabajo se encuentra alrededor de 15 a 20 mTorr y la temperatura de sustrato máxima ha sido de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ [45, 33]. Por otro lado en la literatura se encontró que películas de CdS depositadas por erosión catódica presentan diferente forma y tamaño de grano cuando se crecen en un rango más amplio de presión de trabajo y temperatura de sustrato [46]. En la Figura 2.3 se representa esquemáticamente la dependencia de estructura y tamaño de grano de las películas de CdS, con la presión de trabajo (presión de Ar) y temperatura de sustrato. En la zona 1, se tiene granos fibrosos densamente empacados; en la zona 2, granos columnares, facetados y más grandes que los de la zona 1; en la zona 3 se tiene el mayor tamaño de grano y en la zona T se tiene la transición de la zona 1 y la zona 2. Por consiguiente es posible obtener granos de CdS más grandes al variar la presión de trabajo y la temperatura de sustrato.

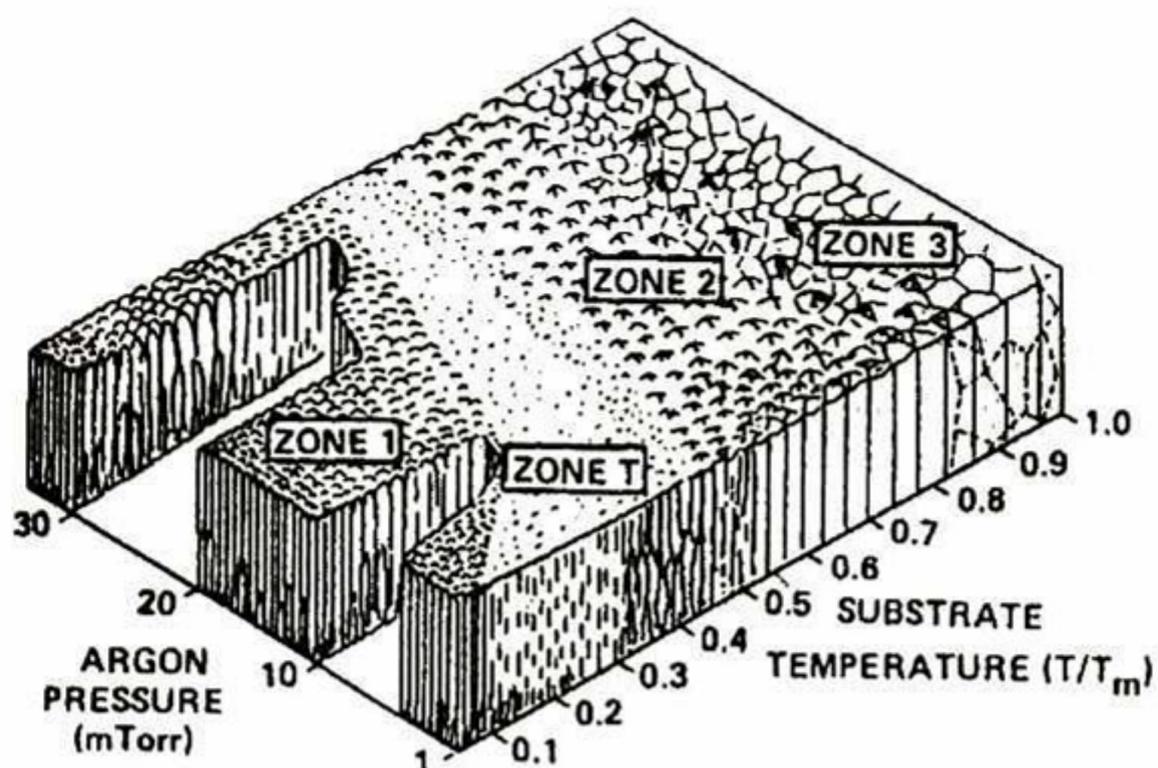


Figura 2.3 Diagrama de Thornton para películas de CdS depositadas por la técnica de erosión catódica [46].

Por lo anterior, con el objetivo de tener películas de CdTe con tamaño de grano mayor, se crecieron películas de CdTe por la técnica de erosión catódica a diferentes presiones de trabajo 15, 5 y 2.5 mTorr, y a diferentes temperaturas de sustrato desde 250 hasta 580 °C. Las propiedades ópticas eléctricas y estructurales de estas películas fueron estudiadas con el objeto de aplicarlas en la celda solar propuesta en este trabajo.

2.2.1 Técnica de erosión catódica

La erosión catódica (en inglés Sputtering) es un proceso mediante el cual se bombardea una superficie de interés mediante partículas altamente energéticas, las cuales pueden ser átomos o iones que provocan la erosión de dicha superficie. Si dichas partículas poseen la suficiente energía cinética al incidir sobre la superficie, los átomos o moléculas que constituyen dicho material podrán ser expulsados, formando una pulverización del mismo. Este material pulverizado, al

condensarse, puede formar películas sobre substratos dentro de un sistema con una configuración adecuada; este proceso es muy utilizado para la elaboración de películas delgadas.

En la Figura 2.4 se muestra esquemáticamente el corte transversal de un sistema para el crecimiento de películas delgadas por el método de erosión catódica. Básicamente, se coloca un blanco en el cañón de RF (pastilla del material a ser depositado), el portasubstrato se coloca frente al blanco, el cual puede estar aterrizado, conectado a un voltaje, estar libre, conectado a una resistencia eléctrica (para ser calentado), enfriado o alguna combinación de estos casos. Se introduce un gas, el cual proveerá el medio mediante el cual la descarga luminosa se establezca constante. La presión del gas está en el rango de 15 a 20 mTorr, el gas más comúnmente utilizado es el argón.

Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la cámara en el momento de la descarga luminosa son: excitación, relajación, ionización y recombinación. De estos fenómenos, el de mayor importancia para la erosión catódica es el de la ionización de los átomos neutros del gas introducido, que se provoca por las colisiones de los electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos, con dichos átomos.

Cuando la descarga luminosa comienza, los iones positivos golpean al blanco y remueven principalmente átomos neutros por transferencia de momento y estos se condensan en películas delgadas sobre el substrato [33].

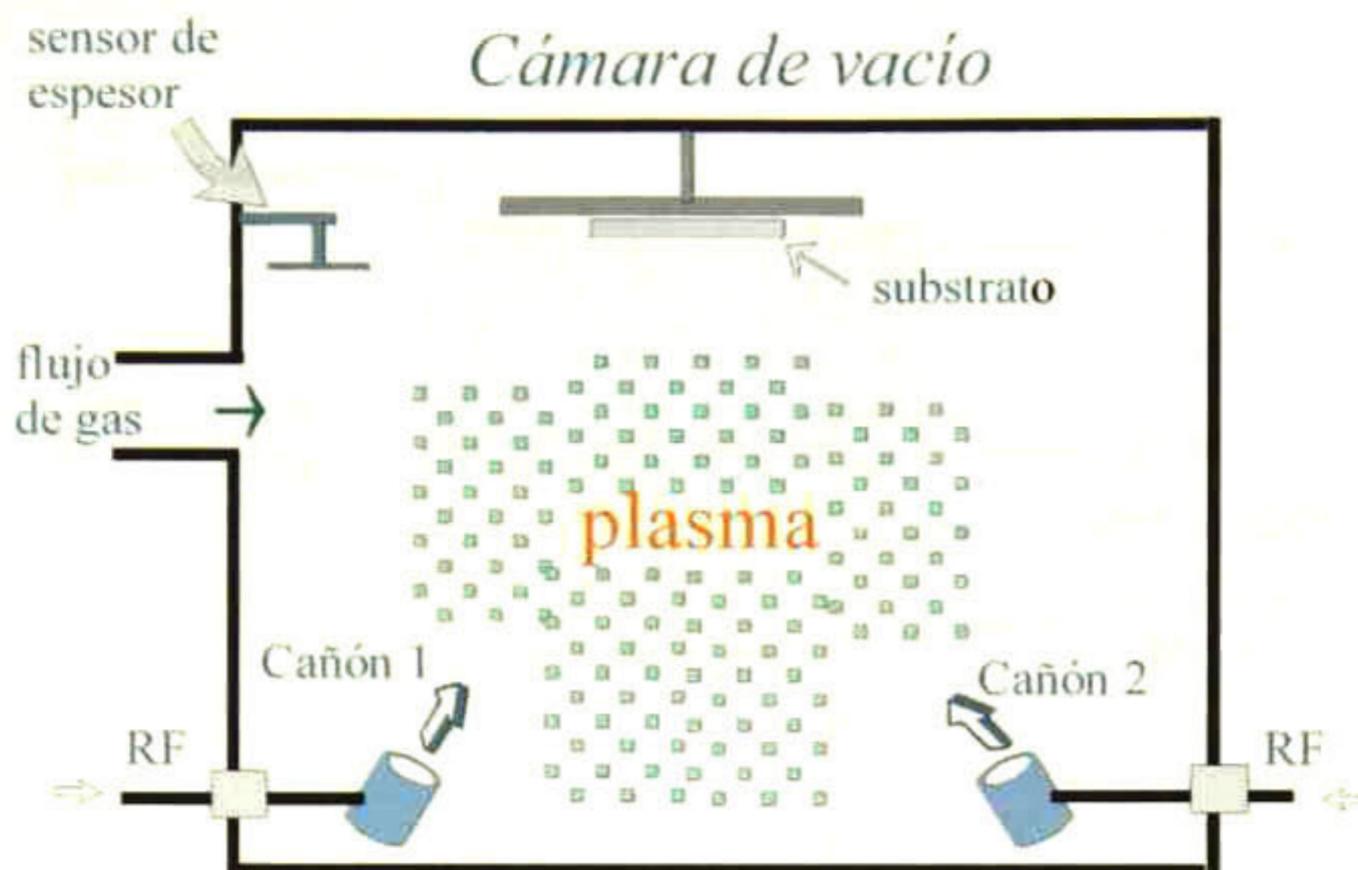


Figura 2.4 Corte transversal de un sistema de crecimiento de erosión catódica

2.3 Celdas Solares de CdTe

Diferentes tipos de celdas solares de CdTe se han investigado exhaustivamente, a saber: Barrera Shottky, homounion, heterounion y p-i-n. De todas las variantes anteriores, las celdas de heterounion ó heteroestructura son las que han alcanzado eficiencias más altas. Las celdas solares fabricadas con CdTe/CdS han presentado eficiencias desde 6 hasta 16 % a nivel laboratorio [7,38, 39, 47-55], mientras que en módulos de área grande su eficiencia más alta está alrededor del 9 % [7].

Sin embargo las celdas que presentan las más altas eficiencias se basan en heteroestructuras bastante complejas, debido a que se requiere el depósito de varias películas crecidas por diferentes técnicas, como ejemplo podemos citar la celda solar reportada por el grupo de trabajo de Ferekides [45]. En la Figura 2.5 se presenta el diagrama esquemático de esta celda.

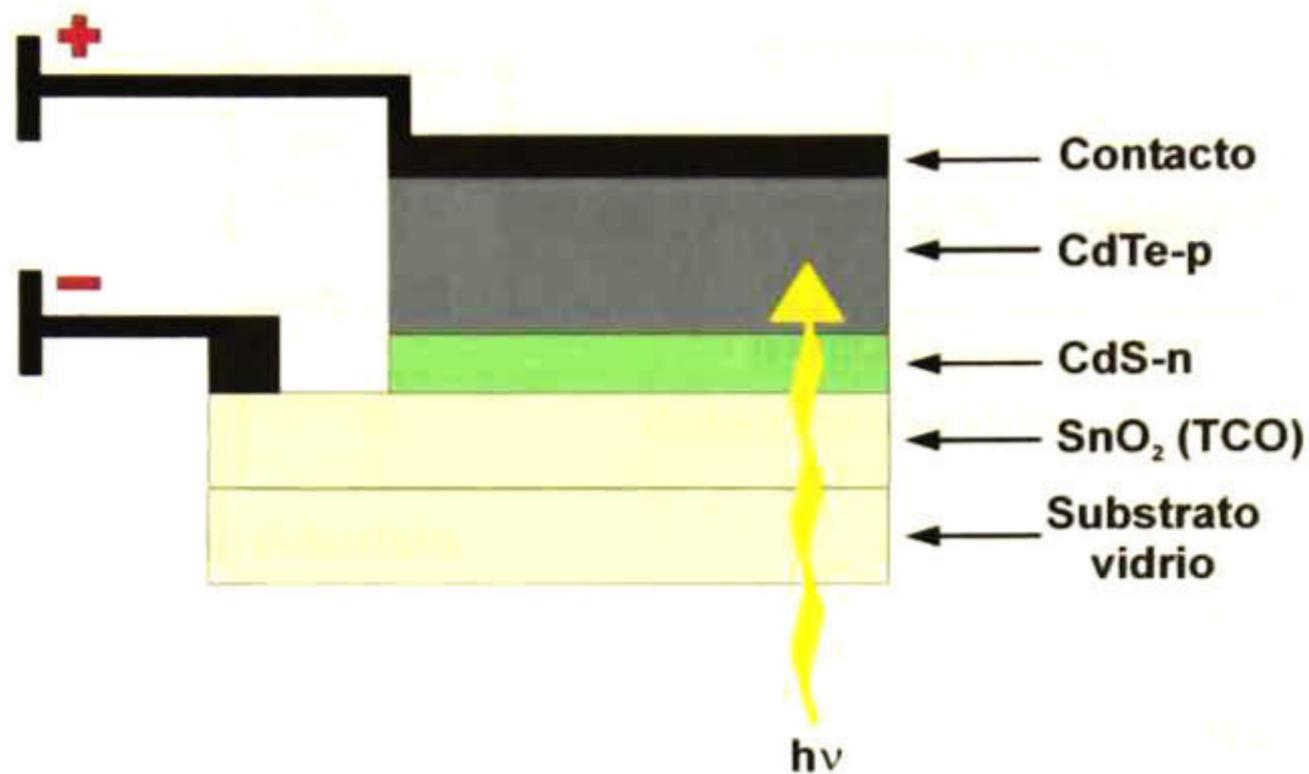


Figura 2.5 Diagrama esquemático de la celda de Ferekides.

La celda está constituida por varias capas: i) Dos películas de óxido conductor transparente ($\text{SnO}_2\text{:F}$ / SnO_2) son depositadas sobre sustrato de vidrio por la técnica de MOCVD, ii) una película de CdS depositada por la técnica de baño químico, iii) la película de CdTe depositada por CSS y iv) el contacto trasero, hecho con pasta de grafito e impurificado con Cu. Adicionalmente se requiere antes del metalizado un tratamiento con dicloruro de cadmio (CdCl_2) en atmósfera de oxígeno.

La celda solar que se presenta en este trabajo es una celda más simple que la antes mencionada. En la Figura 2.6 se presenta su diagrama esquemático. La celda está constituida: i) por una película de óxido conductor transparente (CdO:F) sobre sustrato de vidrio, depositada por la técnica de sol-gel. ii) una película de CdTe impurificada con Sb, crecida por la técnica de erosión catódica y iii) el contacto trasero, una película delgada de Cu/Au (espesor de Cu = 82 nm y el espesor del Au = 60 nm). Se realiza también el tratamiento con dicloruro de cadmio (CdCl_2) en atmósfera de Ar.

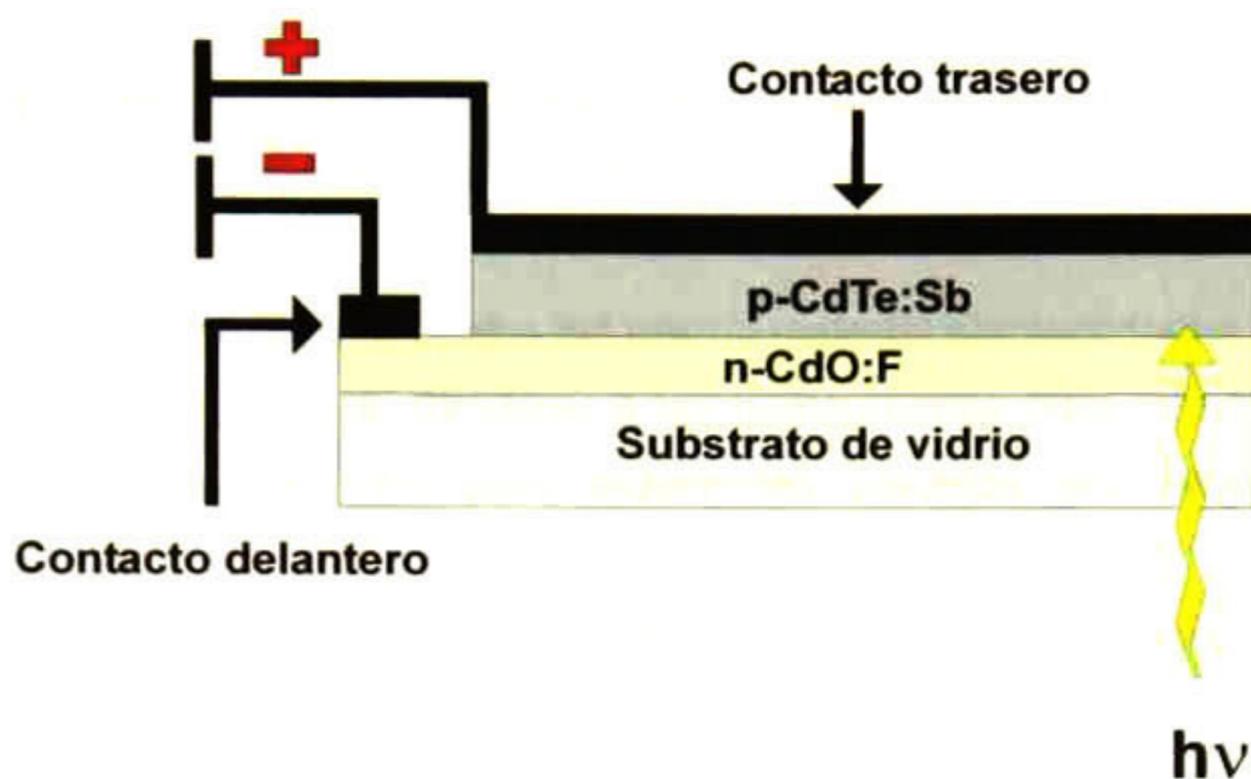


Figura 2.6 Diagrama esquemático de la celda solar propuesta en este trabajo.

2.4. Fundamentos básicos de las celdas solares

El funcionamiento de las celdas solares se debe al efecto fotovoltaico, dicho efecto se presenta cuando fotones provenientes de la luz del sol inciden en la superficie de la celda solar, creando pares e^-h^+ en el material semiconductor. Esta generación de pares e^-h^+ crea un flujo de corriente en una carga conectada entre las terminales de la celda. (ver Figura 2.7).

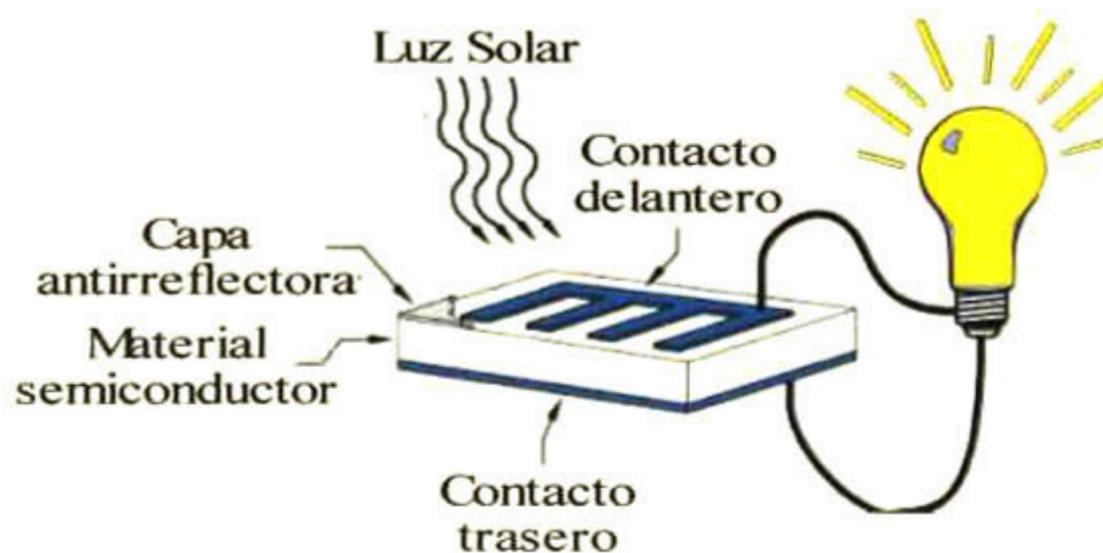


Figura 2.7 Esquema general del efecto fotovoltaico.

Las celdas solares se fabrican en base a la formación de una unión. Los cuatro tipos de uniones más importantes son (ver Figura 2.8):

1. Homouniones: Uniones p-n dentro del mismo material semiconductor.
2. Estructuras de heterocara: Similares a las homouniones pero con un material ventana (con gap grande) para reducir las pérdidas por recombinación superficial.
3. Heterouniones. Uniones p-n dentro de dos semiconductores diferentes.
4. Barrera Schottky: Uniones metal-semiconductor

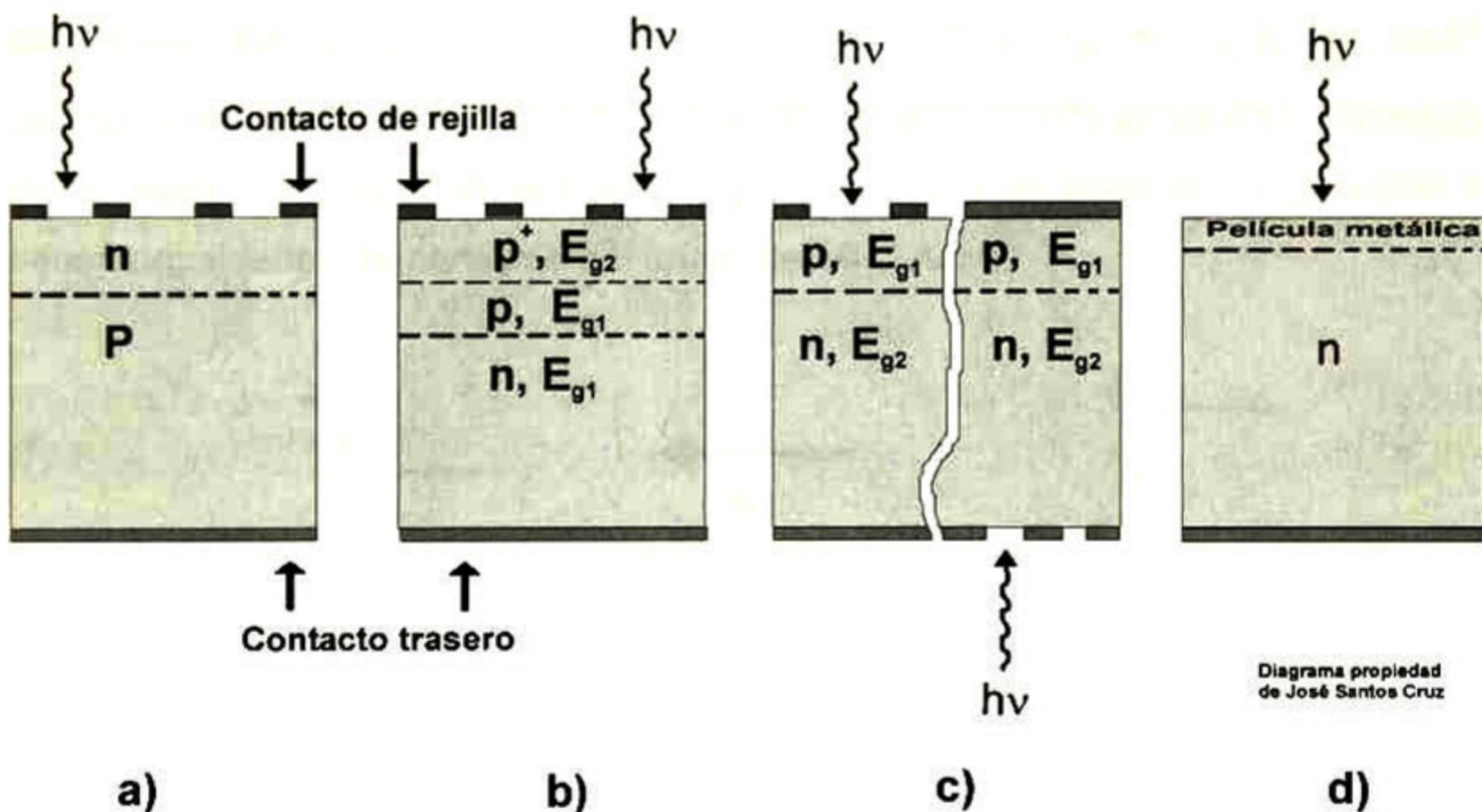


Figura 2.8 Diagrama esquemático de cuatro tipos de celdas solares a) n/p homounión, b) p⁺/p/n heteroestructura, c) p/n heterounión y d) barrera Schottky.

Lo importante de todas estas uniones es que ellas contienen un fuerte campo eléctrico en la unión. Cuando dos materiales de diferente conductividad son puestos en contacto, electrones de la región n cerca de la "interface" (entre las caras) se difunden hacia el lado p, dejando una capa positivamente cargada por los donadores que se ionizan. Similarmente los huecos (portadores mayoritarios

en el semiconductor p) se difunden en la dirección opuesta, provocando la formación de una capa negativamente cargada por los aceptores que se ionizan. Por consiguiente la región de unión resultante prácticamente no contiene portadores móviles de carga y las cargas fijas de los átomos donadores y aceptores crean una barrera de potencial que actúa frenando el flujo de más electrones y huecos a través de la unión. El campo eléctrico formado empujará a los electrones y huecos en direcciones opuestas. En la figura 2.9 (a) se presenta un diagrama de bandas de una unión p-n (ó un diodo de unión p-n) en equilibrio y cuando un voltaje externo es aplicado al diodo. Sin polarización no hay flujo de corriente neto a través de la unión, podemos imaginar este cero de corriente al considerar dos corrientes opuestas muy pequeñas (I_0 e $-I_0$), las cuales permanecen desde el inicio del flujo de corriente presentado antes de la formación de la unión. Estas corrientes son muy pequeñas, en un buen diodo de silicio se tienen densidades de corriente del orden de 10^{-14} A/cm².

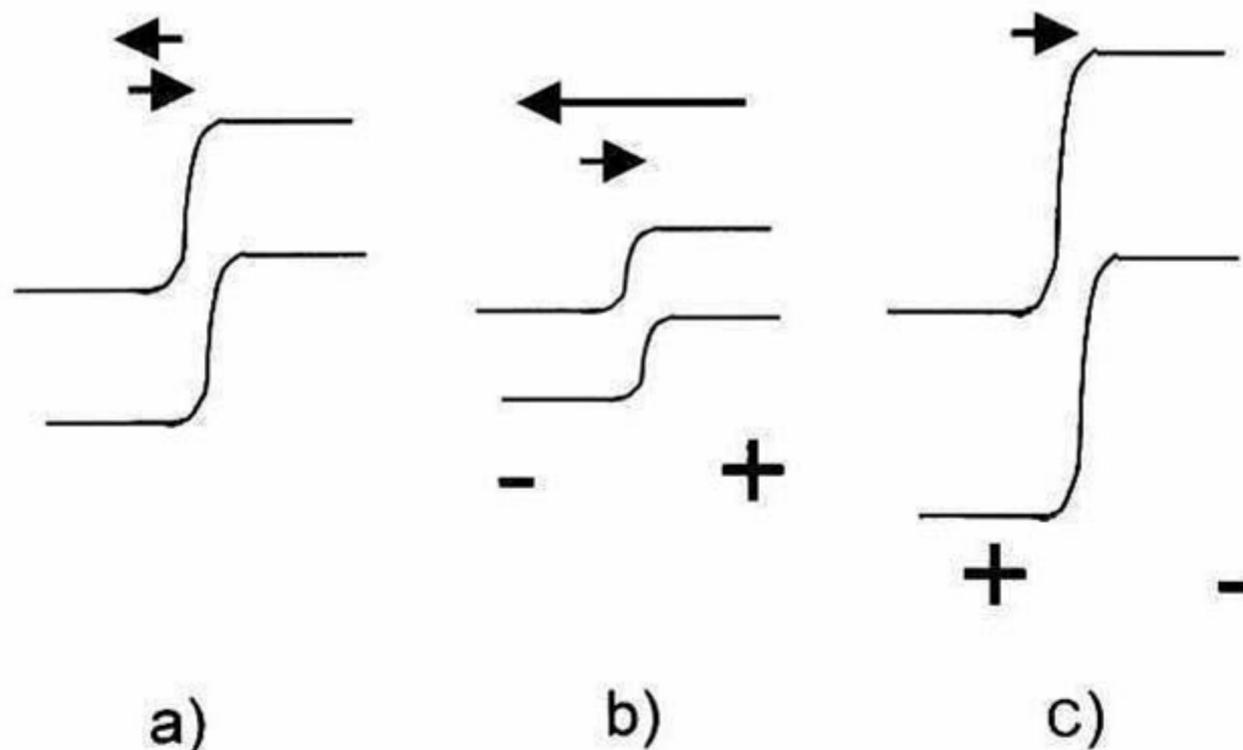


Figura 2.9 Corriente eléctrica en una unión p-n bajo polarización a) en equilibrio, b) polarización en directo y c) polarización en inverso.

El equilibrio de la unión puede ser alterado cuando un voltaje es aplicado. Si la unión se polariza positivamente, esto es cuando un voltaje positivo es aplicado al

lado p, la altura de la barrera de potencial se reduce (Figura 2.9 (b)) y un incremento de corriente a través del diodo se observa. Por otro lado cuando se polariza la unión inversamente, un voltaje negativo es aplicado al lado n, la altura de la barrera se incrementa (Figura 2.9 (c)), y únicamente una corriente I_0 muy pequeña, llamada de saturación en oscuro fluye. La unión actúa como un rectificador, o diodo.

La característica $I - V$ del diodo es mostrada en la Figura 2.12 (en oscuro) y es dada por la siguiente ecuación de Shockley:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.1)$$

donde I es la corriente, V el voltaje, k es la constante de Boltzman, q es la magnitud de la carga del electrón y T la temperatura absoluta. Lo discutido anteriormente describe el comportamiento eléctrico de un diodo sin iluminación. Cuando éste se ilumina con fotones provenientes de la luz solar y se genera corriente eléctrica debida a la absorción de esta radiación, esta unión funciona como celda solar. En la Figura 2.10 es mostrado el espectro de radiación solar en condiciones AM1.5.

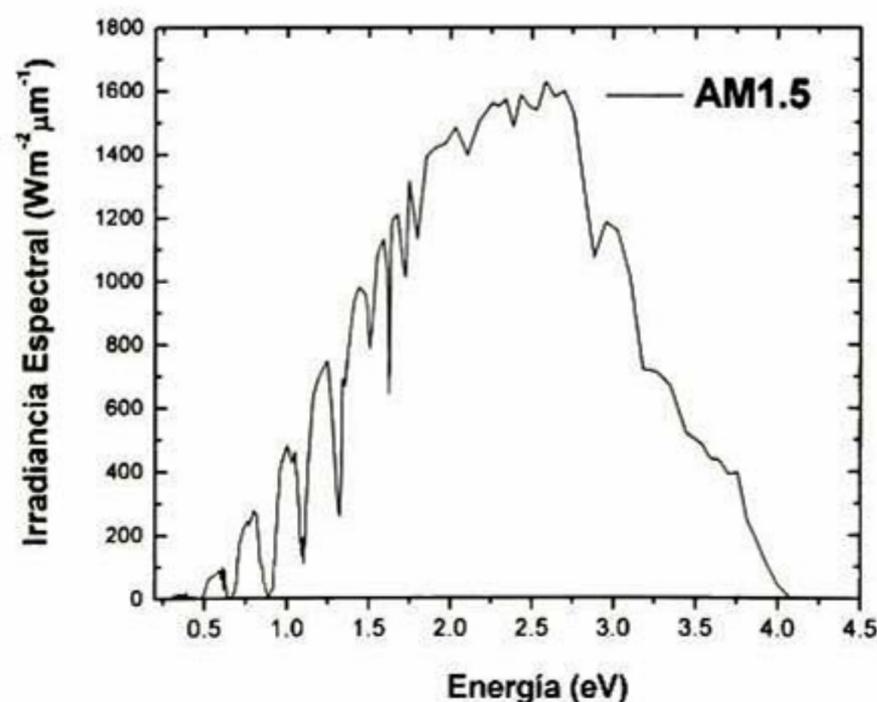


Figura 2.10 Espectro solar en condiciones AM1.5

Aquellos fotones con energía mayor a la banda prohibida de energía ("gap") del material semiconductor serán absorbidos en éste y generarán pares electrón-hueco en ambos lados de la unión. Los portadores minoritarios generados, electrones en el lado p y huecos en el lado n, serán arrastrados por el campo eléctrico presente en la unión, generando una corriente eléctrica a través del dispositivo. La unión p-n separa los portadores de carga con carga opuesta, y transforma la corriente generada por iluminación (I_L) entre las bandas a una corriente eléctrica a través de la unión p-n. La característica I-V de una celda solar puede ser obtenida a partir del circuito eléctrico equivalente mostrado en la Figura 2.11. I_L representa la corriente generada por la radiación solar, I_D la corriente generada en la unión al ser ésta polarizada, R_S y R_P son resistencias presentes en toda celda, que serán explicadas mas adelante.

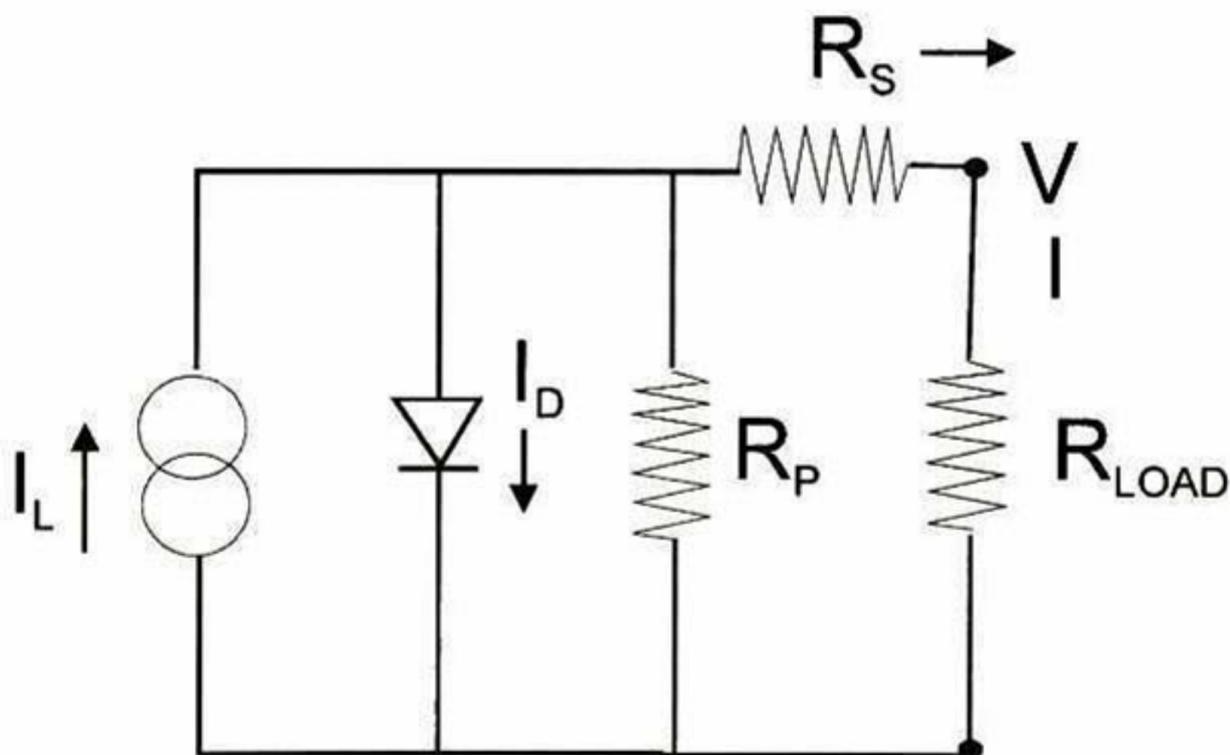


Figura 2.11 Circuito equivalente de una celda solar.

En las terminales se conecta la carga a ser alimentada por la celda (R_{LOAD}). La corriente resultante I , esta dada por la diferencia entre la corriente I_D y la corriente I_L .

$$I = I_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - I_L \quad (2.2)$$

La ecuación anterior puede ser expresada como densidad de corriente, esto es la corriente que circula por unidad de área.

$$J = J_0 \left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right) - J_L \quad (2.3)$$

El comportamiento $I - V$ de la celda es mostrado de manera gráfica en la Figura 2.12.

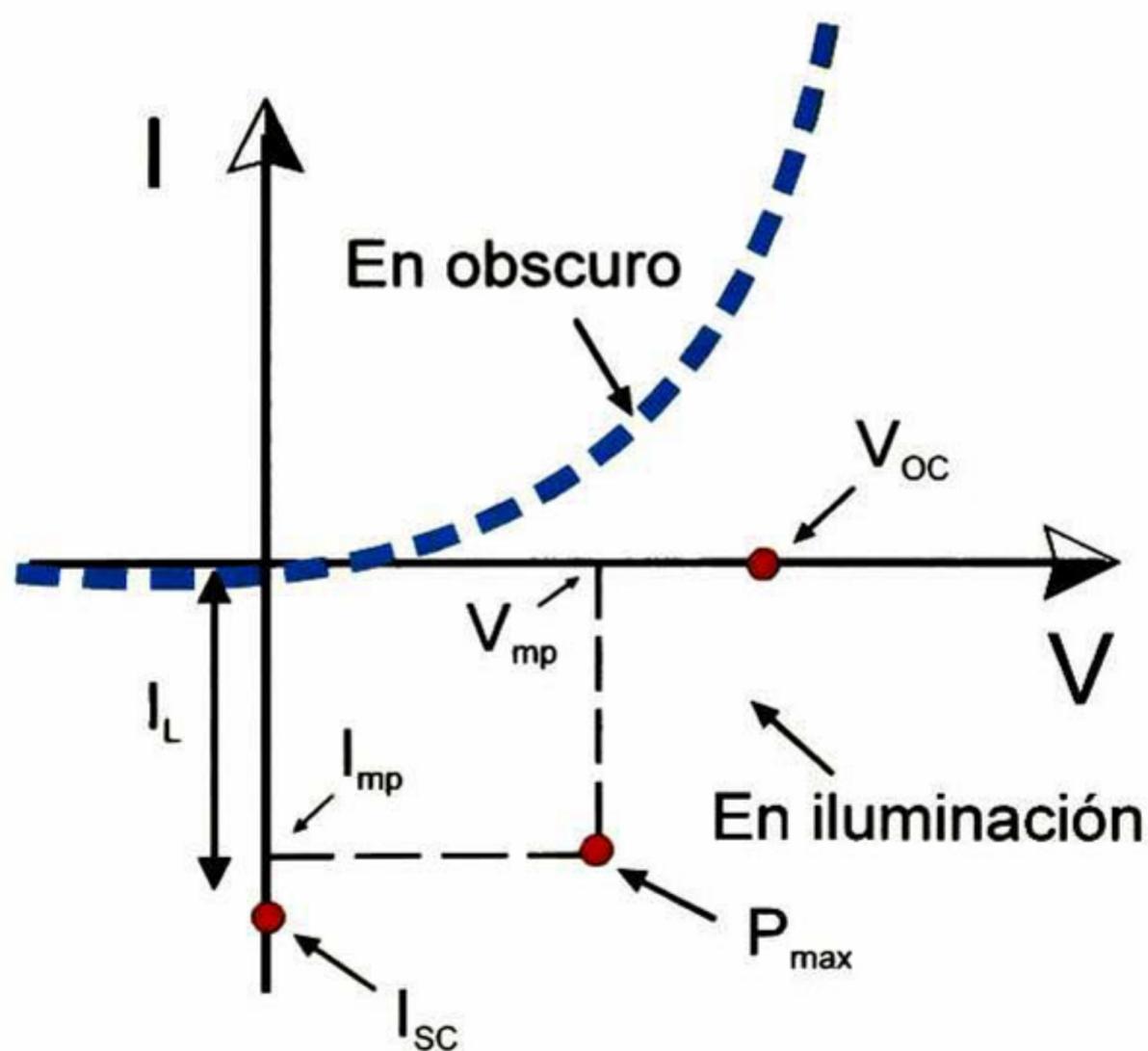


Figura 2.12 Característica corriente- voltaje para una celda solar en obscuro y en iluminación.

2.4.1 Eficiencia de la celda solar

Los parámetros usados para describir el funcionamiento y la calidad de una celda solar son: corriente en corto circuito (I_{SC}), voltaje de circuito abierto (V_{OC}), puntos de máxima potencia (I_{mp} y V_{mp}), el factor de llenado (FF), resistencias en serie y paralelo (R_S y R_P) y la eficiencia (η). (Ver Figura 2.12 en iluminación).

Si hacemos $J = 0$ en la ecuación (2.3) y despejamos V encontramos la expresión para V_{oc} , dada por:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (2.4)$$

En donde J_0 necesita ser tan pequeña como sea posible para maximizar el valor de V_{oc} que esta determinada por las propiedades del semiconductor.

La potencia máxima obtenida de curvas I-V en iluminación (IV cuadrante) es igual a la máxima área del rectángulo indicado en la Figura 2.12 (I_{mp} y V_{mp}). El factor de llenado se determina de la razón de la potencia máxima que nos esta dando nuestro dispositivo y la potencia obtenida del producto $I_{sc}V_{oc}$.

$$FF = \frac{I_{SC\ max} V_{OC\ max}}{I_{SC} V_{OC}} \quad (2.5)$$

Valores típicos de FF para dispositivos de alta calidad están entre 0.7 a 0.85 [55].

La eficiencia η de la celda se calcula de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{mp} I_{mp}}{P_{in}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{in}} \quad (2.6)$$

Donde P_{in} es la potencia incidente del sol. Las resistencias en serie R_S y en paralelo R_P se definen por las siguientes expresiones:

$$R_S = \left(\frac{\partial V}{\partial J} \right)_{V=V_{oc}} \quad \text{y} \quad R_P = \left(\frac{\partial V}{\partial J} \right)_{V=0} \quad (2.7)$$

Hay muchos mecanismos físicos responsables de estas resistencias, la resistencia en serie es la de mayor contribución y es debida a la resistencia del volumen del semiconductor, la resistencia de los contactos metálicos y las interconexiones.

La resistencia en paralelo es causada por perdidas a través de la unión p-n, alrededor del borde de la celda, debido a la presencia de defectos cristalinos e impurezas.

Ambos tipos de resistencias parásitas actúan disminuyendo el factor de llenado y por consiguiente la eficiencia. El efecto de dichas resistencias parásitas se puede observar en la Figura 2.13, conforme R_S se incrementa I_{sc} disminuye, así también cuando R_P decrece el V_{oc} disminuye. Por consiguiente valores bajos de R_S y altos de R_P son deseables para incrementar la eficiencia de la celda solar.

En la práctica un factor que limita el poder tener R_S bajas es la obtención de contactos óhmicos ó cuasi-óhmicos de baja resistencia de contacto. En la literatura existen muchos trabajos respecto a la obtención de contactos óhmicos y cuasi-óhmicos, sin embargo aún se requiere de más trabajo en este tema para poder obtener contactos de buena calidad que mejoren la eficiencia de los dispositivos y entender los mecanismos responsables que limitan la optimización de estos contactos. El estudio de estos contactos hasta la fecha se ha considerado como un arte.

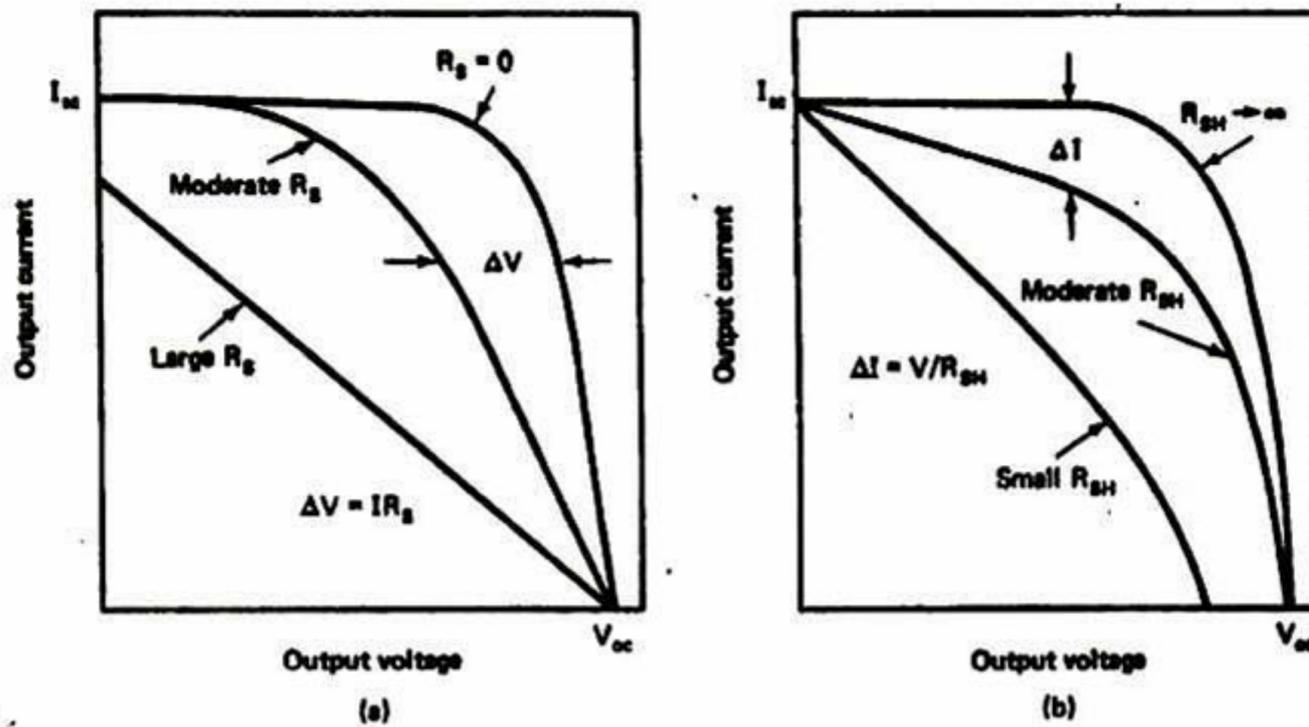


Figura 2.13 Efecto de las resistencias parásitas sobre las características de salida en una celda solar a) Efecto de la resistencia en serie R_s y b) Efecto de la resistencia en paralelo R_p .

2.5 Heterouniones

Aunque existen otras importantes uniones en celdas solares, como la unión p-n en esta sección se describe las heterouniones, ya que el presente trabajo se basa principalmente en este tipo de unión.

Las heterouniones (HU) son compuestas por dos materiales con "gap" diferente, un material ventana ("gap" grande) y otro con gap pequeño (absorbente) con el fin de minimizar la recombinación superficial que dominan en materiales con gap directo.

El uso de HU expande enormemente las posibilidades de usar materiales semiconductores en celdas solares. Las propiedades del transporte de portadores en las HUs son dominados generalmente por fenómenos en la intercara

("interface"). El transporte de corriente en la región de vaciamiento se atribuye a los diversos procesos de recombinación, túnelamiento ó combinación de ambos involucrando niveles de energía cerca de la intercara. En muy pocas celdas solares de HU el transporte es controlado por inyección dentro de la región cuasi-neutral fuera de la unión. El tratamiento teórico de las HU es complicado por la presencia de discontinuidades en ambas bandas de valencia y de conducción y posiblemente capas dipolares en la intercara, además la distribución de estados en la intercara pueden estar eléctricamente cargados lo cual distorsionara la unión.

2.5.1 Modelo de Anderson.

El modelo de Anderson desarrollado en el año de 1960 constituye la base y el punto de partida para la mayoría de las teorías de las HU. Lo más esencial del modelo es que incorpora discontinuidades en las propiedades del material, su permitividad (ϵ_s), afinidad electrónica (χ) y banda de energía prohibida (E_g) a través de una abrupta unión metalúrgica, dentro de la teoría del diodo Shockley. La discontinuidad en la constante dieléctrica $K = \epsilon_s/\epsilon_0$, se puede entender mediante el requerimiento de que el desplazamiento eléctrico sea continuo a través de la intercara, esto es que $\epsilon_{s1} \xi_1 = \epsilon_{s2} \xi_2$ (donde ξ es el campo eléctrico). Las diferencias entre E_g y las afinidades electrónicas χ requieren discontinuidades en los bordes de la banda de valencia y de conducción ΔE_v y ΔE_c respectivamente, como resultado de poner los dos semiconductores juntos, con una alineación del nivel de Fermi (E_F Figura 2.14). El modelo de Anderson asume que no hay estados presentes en la intercara y que el transporte de corriente es por inyección dentro de la región cuasi-neutral o por recombinación/generación en la región de vaciamiento.

Considerando que el nivel de Fermi permanece constante en la HU en equilibrio, la relación entre los parámetros indicados en la Figura 2.14 están dados por:

$$\Delta E_C = q(\chi_1 - \chi_2), \quad \Delta E_V = q(\chi_2 - \chi_1) + E_{g2} - E_{g1} \quad (2.8)$$

$$qV_d = qV_{d1} + qV_{d2} = E_{g1} - \delta_n - \delta_p + \Delta E_C \quad (2.9)$$

$$V = V_1 + V_2 \quad (2.10)$$

$$\frac{V_{d2}}{V_{d1}} = \frac{V_2}{V_1} = \frac{(V_{d2} - V_2)}{(V_{d1} - V_1)} = \frac{\epsilon_{S1} W_{d2}}{\epsilon_{S2} W_{d1}} = \frac{\epsilon_{S1} N_{A1}}{\epsilon_{S2} N_{D2}} \quad (2.11)$$

$$W_{d1}^2 = (x_1 - x_p)^2 = \frac{2N_{D2}\epsilon_{S1}\epsilon_{S2}(V_d - V)}{[qN_{A1}(\epsilon_{S1}N_{A1} + \epsilon_{S2}N_{D2})]} \quad (2.12 a)$$

$$W_{d2}^2 = (x_n - x_1)^2 = \frac{2N_{A1}\epsilon_{S1}\epsilon_{S2}(V_d - V)}{[qN_{D2}(\epsilon_{S1}N_{A1} + \epsilon_{S2}N_{D2})]} \quad (2.12 b)$$

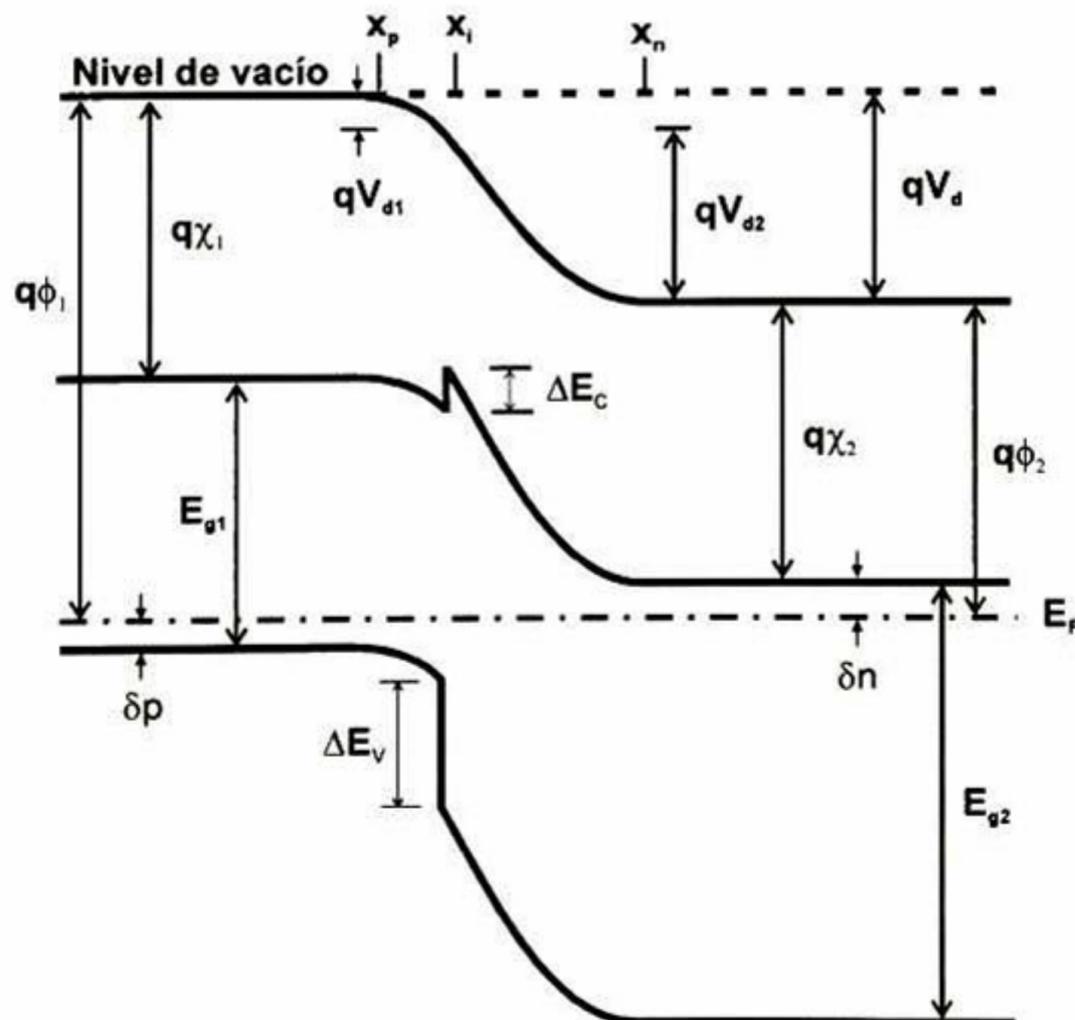


Figura 2.14 Heterounion de Anderson con $\Delta E_C > 0$ y $\Delta E_V > 0$.

donde V_{d1} y V_{d2} son los voltajes de difusión y V_1 y V_2 son las caídas de los voltajes aplicados en cada lado de la unión cuando esta se polariza. Dependiendo de los valores de δ_n , δ_p , χ_1 y χ_2 se tienen otros tipos de diagramas de bandas, algunos de los cuales son mostrados en la Figura 2.15.

La heterounión de la Figura 2.15 (a) representa la configuración más usual para una celda solar, debido a que se requiere que $E_{g2} > E_{g1}$ para maximizar la ventana (E_g), y así el transporte de un tipo de portador (minoritario) a través de la intercara metalúrgica domine.

En el caso mostrado, el transporte de huecos a través de la intercara para recombinarse en la región cuasi neutra-n es despreciable respecto a la corriente generada por electrones, debido a la alta barrera de huecos. Además la fotogeneración, en el material de mayor E_g (E_{g2}) es despreciable debido a que su espesor es mucho más grande que $1/\alpha$ (coeficiente de absorción) y L_{p2} (longitud de difusión de huecos en el semiconductor 2), así que el transporte hacia el lado p puede ser despreciado en este ejemplo. Para el transporte dominado por difusión, la relación J contra V para este diodo es muy similar a la de la homounión, y suponiendo que los cuasi niveles de Fermi para electrones y huecos son constantes a través de la región de vaciamiento, la relación J-V esta dada por:

$$J \approx q \left(\frac{D_{n1}}{L_{n1}} \right) \left(\frac{n_{i1}^2}{N_{A1}} \right) \left[\exp\left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (2.13)$$

donde V es el voltaje de polarización aplicado, $V = V_1 + V_2$. El modelo de Anderson es algo exitoso al predecir la configuración de las bandas en la HU, pero en la mayoría de los casos las medidas J-V son diferentes. Por estas razones el modelo de Anderson se ha modificado, la mayoría de las HU aceptan una o varias formulaciones generales donde:

$$J = J_{00} \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \left[\exp\left(\frac{qV}{AkT}\right) - 1 \right] \quad (2.14)$$

donde J_{00} y A pueden ser funciones que varían muy lentamente con la T y el V , ΔE es una medida de la energía de activación para una extrapolación a polarización cero de la curva de $\ln(J)$ vs V . Esto puede ser escrito de otra forma general:

$$J = J_{00} \left\{ \exp\left[\frac{-q(\phi_b - V)}{AkT}\right] - 1 \right\} \quad (2.15)$$

donde $\phi_b = V_d + \delta_n/q$. Para algunas HUs la pendiente del $\log(J)$ vs V es relativamente independiente de la temperatura y no puede ser caracterizado por las ecuaciones (2.14) y (2.15). Es encontrado que muchas de tales características parecen ajustarse a la siguiente ecuación:

$$J = J_{00}^* \exp(\beta T) \exp(-\alpha \phi_b) \exp(\alpha V) \quad (2.16)$$

donde β y α son constantes, que son relativamente independientes de la temperatura.

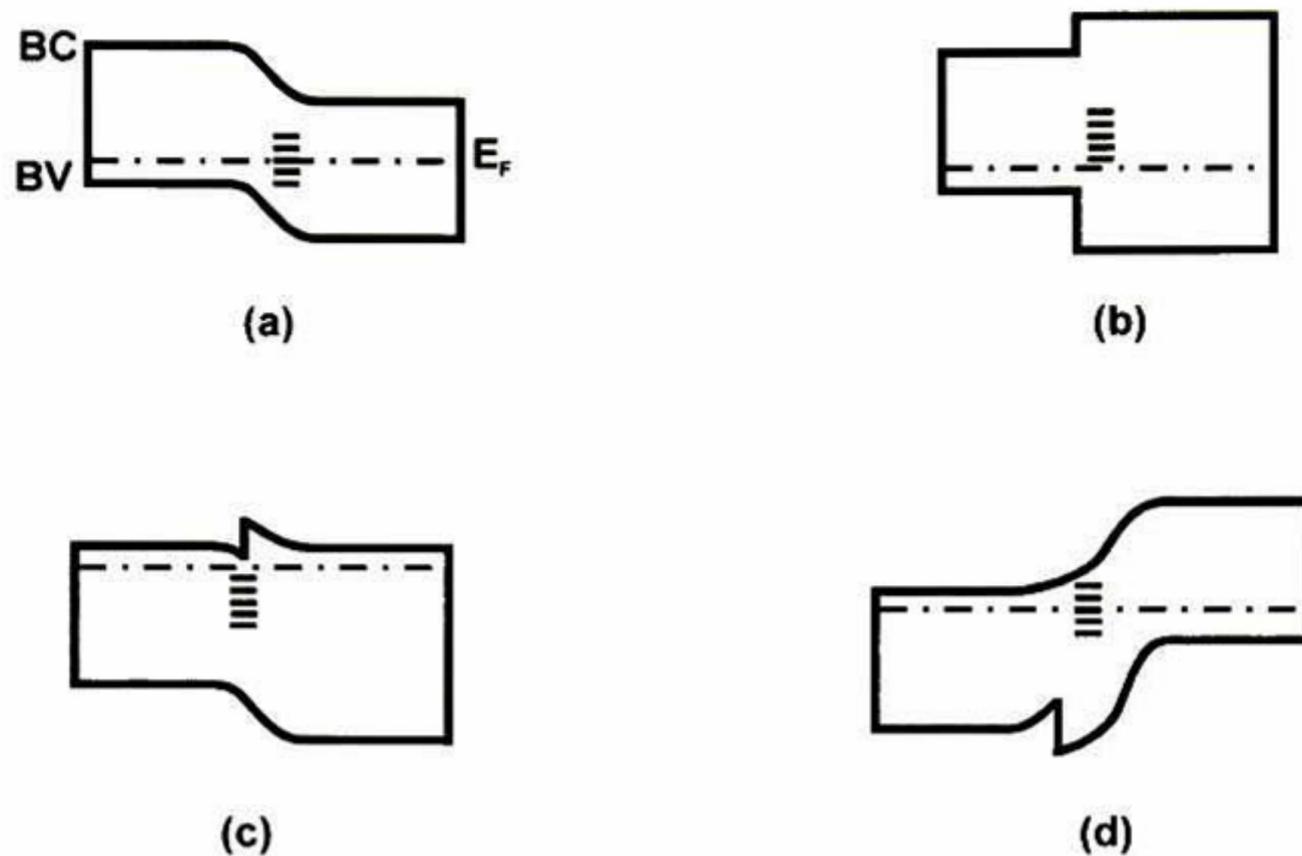


Figura 2.15 Configuraciones de bandas de energía a) sin picos en la BC ni en la BV, b) sin desdoblamiento de bandas, c) con desdoblamiento y con un pico en la BC y d) con desdoblamiento y con un pico en la BV.

2.5.2 La naturaleza física de los estados de la intercara.

Existe una gran variedad de materiales II-VI estudiados por sus propiedades semiconductoras, sin embargo solo una pequeña parte han sido usados en la fabricación de dispositivos. En particular la heteroestructura CdTe/CdS ha sido usada en dispositivos fotovoltaicos, y a pesar de poseer un desacople de red del orden del 10 % se han observado muy buenas características como celda solar. Otra ventaja es que en su crecimiento, no se requiere de técnicas epitaxiales, tal es el caso en el crecimiento de heteroestructuras de $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ crecidas por epitaxia en fase liquida (entre otras) donde el desacople de red es del orden de 0.75 %.

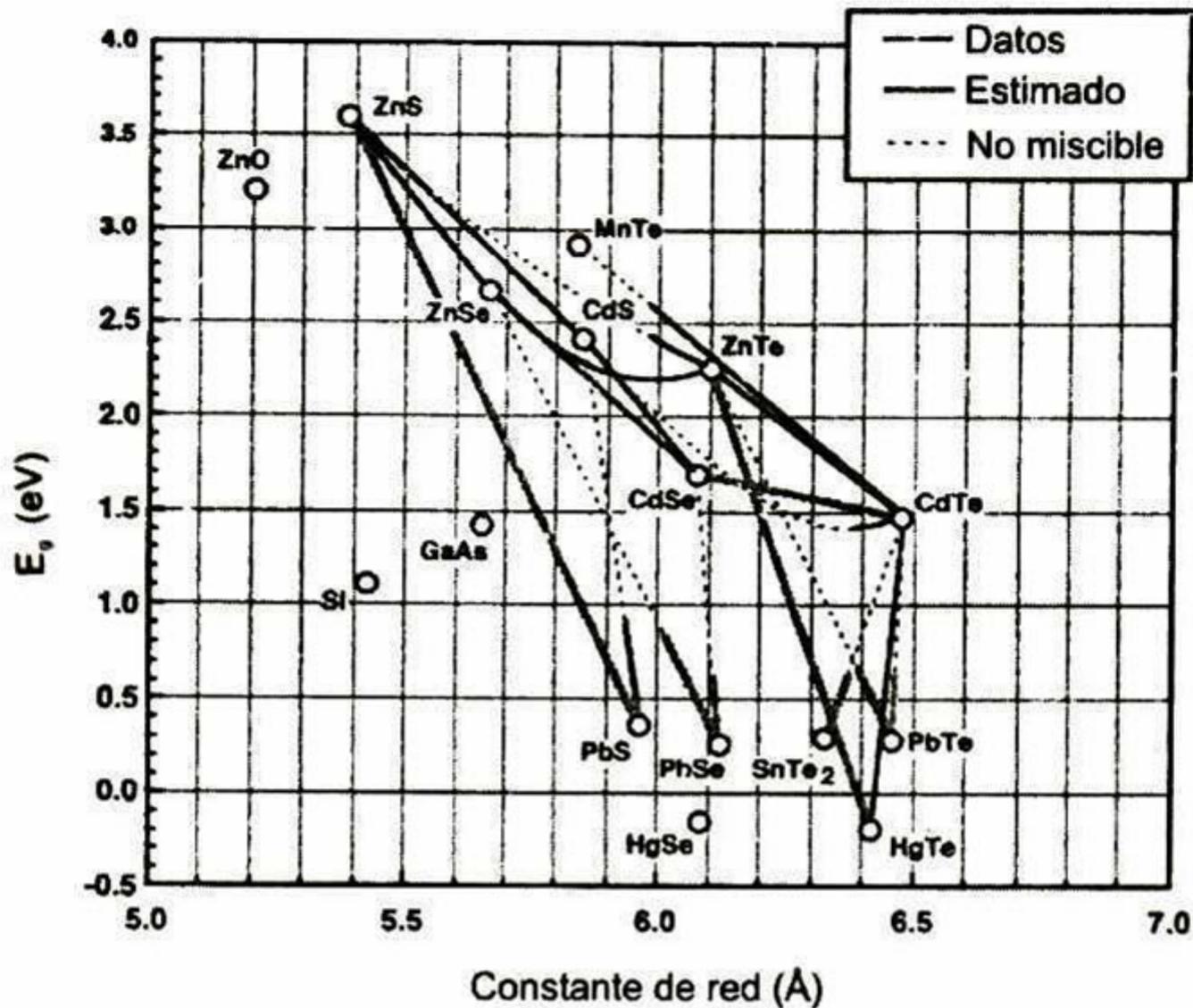


Figura 2.16 Ancho de banda prohibida en función de la constante de red para algunos semiconductores II-VI.

En la Fig. 2.16 se muestran dos propiedades importantes para algunos materiales II-VI, el ancho de banda prohibida y la constante de red. Cuando dos semiconductores son unidos para formar una heteroestructura existen defectos en la intercara debido tanto a la diferencia en la constante de red de ambos materiales, como impurezas o defectos introducidos durante la fabricación. Estos estados de intercara pueden o no pueden ser eléctricamente activos. Las diferencias entre las constantes de red entre los componentes de la HU producen un arreglo periódico de enlaces sueltos como se puede observar en la Figura 2.17.

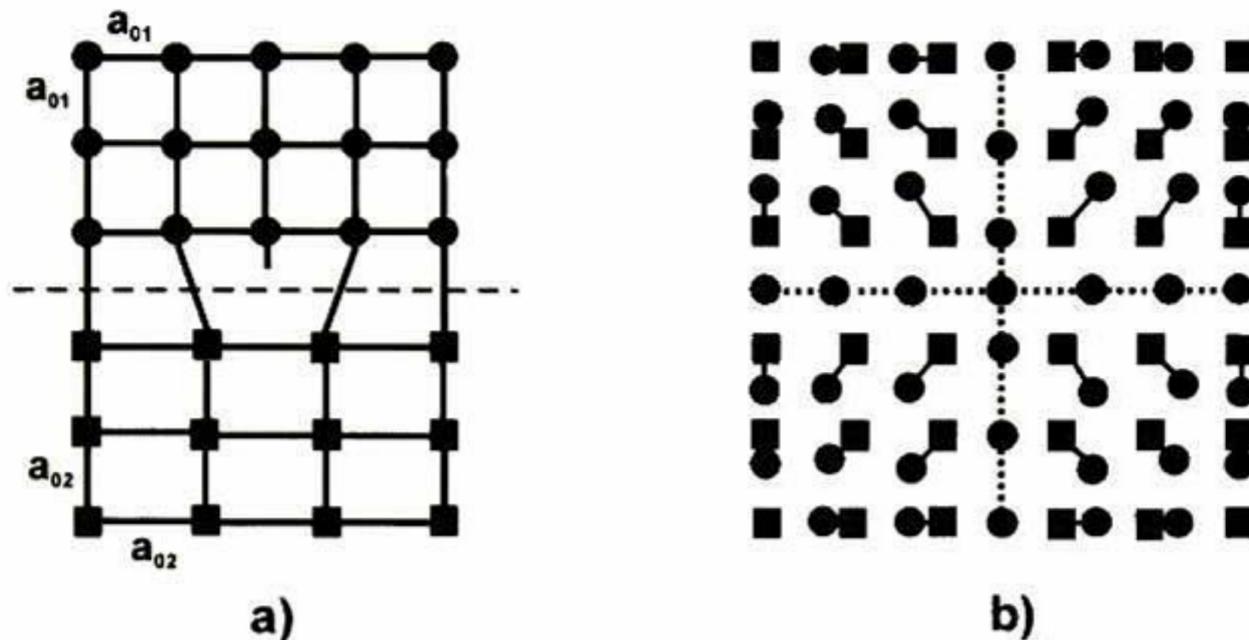


Figura 2.17 Diagrama esquemático de dos cristales cúbicos con parámetros de red a_{01} y a_{02} en el plano (100). a) vista paralela a la intercara en donde el plano muestra una dislocación, b) Vista perpendicular a la intercara en donde se observa líneas de dislocación ortogonal.

Estos bordes de dislocación idealmente forman una red regular en la intercara, cada centro de la dislocación esta rodeado por una región de tensión de la red. La densidad de área de enlaces sueltos esta dada por:

$$N_{db} = C_{12} \left[\frac{1}{a_1^2} - \frac{1}{a_2^2} \right] \quad (2.17)$$

Donde $C_{12} \sim 1$ es una constante dependiente de las dos estructuras de red y su orientación mutua, a_1 y a_2 son las constantes de red de ambos materiales. Tales enlaces sueltos pueden estar eléctricamente activos y pueden servir como sitios de segregación de impurezas. Experimentalmente se ha encontrado que una alta compensación toma lugar y únicamente una pequeña fracción pequeña de estos enlaces permanece activa y contribuye al fenómeno eléctrico observado. El número de enlaces sueltos es idealmente constante y están localizados en la intercara o en una región más ancha conteniendo a la intercara. El esfuerzo resultante del desacople de redes produce una variación local en el ancho de la

banda prohibida (E_g) el cual puede causar también importantes efectos eléctricos tales como conducción mejorada a lo largo de los centros de dislocación.

La tensión de la red es afectada por la diferencia en el coeficiente de expansión térmica cuando las heterouniones son fabricadas a temperaturas altas. Una dislocación similar puede ser introducida dentro de la región de la intercara por serrucho o por daños de pulido antes de la deposición de la segunda capa de la HU. Una regla muy común es que tal daño se extiende dentro del volumen en una distancia del orden del diámetro de los gránulos del material con el cual se pule, tales daños deben ser removidos completamente por un pulido mecánico-químico (sin abrasivo), ataque químico, ataque térmico, ataque por erosión catódica y/o recocido.

Estados en la intercara extrínsecos son formados por impurezas introducidas en la fabricación de la HU, consideremos la situación en la cual la superficie de un semiconductor está siendo preparada para un posterior depósito de un segundo semiconductor (o metal), aún si la contaminación superficial pudiera ser completamente removida por ataque químico, una capa muy delgada de óxido se formaría casi instantáneamente e incluso los átomos adsorbidos pueden aferrarse tenazmente a la superficie. La reactividad química de la superficie debe ser considerada a escala microscópica incluso una monocapa muy delgada de impurezas activas es suficiente para alterar completamente las propiedades eléctricas de la unión.

2.5.2.1 El efecto de estados en la intercara sobre las propiedades eléctricas de la heterounión.

La presencia de una densidad grande de estados eléctricamente activos en la intercara da lugar a dos mecanismos eléctricos en HUs, los cuales son:

1. La carga almacenada en los estados distorsiona el perfil de la banda elevando o disminuyendo las bandas de conducción en la intercara con respecto al nivel de equilibrio del nivel de Fermi, idealmente la magnitud de esta carga (Q_{SS}) puede ser medida por técnicas de capacitancia.
2. Los estados proveen una densidad grande de centros de recombinación necesarios para explicar los valores tan altos de J_0 observados. El comportamiento de la recombinación de los estados de la intercara pueden ser ampliamente cuantificados por una efectiva velocidad de recombinación en la intercara S_i .

Q_{SS} y S_i pueden variar con las condiciones de iluminación ó de polarización, en muchos casos la densidad extremadamente alta de estados cargados en niveles específicos de energía en la superficie son suficientes para fijar el nivel de Fermi. Fijando el nivel de Fermi se observa dislocaciones en las fronteras de grano, análisis de capacitancia-voltaje dan información acerca de los niveles de energía y densidades de los estados de la intercara.

La intersección de las curvas de $1/C^2$ contra V y haciendo que $1/C^2 \rightarrow 0$ da el voltaje de difusión modificado por la carga almacenada en la intercara Q_{SS} y el voltaje de dipolo ϕ_d . Considerando una HU que consiste de un material tipo-p con densidad de aceptores N_{A1} , y otro material tipo-n con densidad de donores N_{D2} . Cuando capas intermedias de ancho W_i y densidad de donores N_{Di} están presentes, el voltaje de difusión modificado V_d' esta dado por:

$$V_d' = V_d + \frac{q(N_{A1} + N_{Di})(N_{D2} - N_{Di})W_i^2}{2\epsilon_s(N_{A1} + N_{D2})} + \phi_d \quad (2.18)$$

Donde $\epsilon_{S1} = \epsilon_{S2} = \epsilon_{Si} = \epsilon_s$ y V_d es el voltaje de difusión sin la capa intermedia. Para una región de espesor cero la carga almacenada en la intercara Q_{SS} se relaciona por la siguiente expresión:

$$V_d' = V_d - \left[\frac{Q_{SS}^2}{2q\epsilon_s(N_{A1} + N_{D2})} \right] + \phi_d \quad (2.19)$$

Entonces cuando la capa de la intercara es delgada todos los estados cerca de la intercara contribuirán como si estuvieran en la intercara, la dependencia espacial se pierde y llega a ser muy difícil (más no imposible) descartar entre estados cargados en la intercara y dipolos sin información adicional. Medidas en función de frecuencia puede ser usada para separar la dependencia del tiempo de la población de estados de la intercara y contribuciones ΔE_C (tiempo-independencia) al desplazamiento V_d , así como la dependencia polarización-voltaje de la ocupación de estados en la intercara.

Considerando los aspectos de recombinación de estados en la intercara otra vez es difícil de medir la distribución espacial. Lo más deseable sería medir con una resolución del 20-50 Å para establecer si existe tunelamiento involucrado en la senda de recombinación, en otras palabras se desea descartar entre la recombinación y la región muy cercana a la intercara (dentro de ≈ 100 Å debido a las dislocaciones por el desacople de redes, la inter difusión y otros efectos en el volumen) y la recombinación en una capa muy delgada cerca de la intercara (de dos a cinco capas atómicas) debido a los defectos de enlaces sueltos activos, óxido en las primeras capas, formación de compuestos entre otros. Algunos métodos experimentales para la determinación de la recombinación en la intercara son resumidos como sigue:

1. *Perdidas de la corriente foto generada:* Las relaciones entre J_{SC} y el campo de la unión que puede ser usado para obtener una velocidad de relación efectiva S_i .
2. *Análisis $1/C^2$ vs V .* Usando el análisis capacitancia-voltaje con variación de la temperatura y/o intensidad de iluminación y longitud de onda, las energías, densidades y sección transversal térmica y óptica de los estados

involucrados pueden ser obtenidos usando los cálculos de recombinación cinética.

3. *Espectroscopia de fotovoltaje superficial*: El decaimiento de las superficies foto excitadas con voltaje en una superficie semiconductor y el decaimiento del V_{OC} en HU puede ser usado para obtener información de perdidas por recombinación muy cercanas a la superficie de interés (en materiales con E_g angosto en la HU). La corriente de recombinación es esquemáticamente $\int U dx + S_i$, donde S_i puede ser obtenida de un análisis cuidadoso, particularmente si se desea compararla con otros dispositivos.

2.5.3 Contactos Óhmicos.

El área de investigación sobre contactos óhmicos es muy importante, sin embargo ha sido muy poco estudiada para su aplicación en celdas solares, a pesar de los recientes adelantos teóricos, su fabricación involucra todavía arte y recetas personales. Hay dos definiciones de contacto óhmico comunes, la primera nos dice que es una unión metal-semiconductor que tiene las siguientes características:

- a) Característica lineal J-V
- b) Resistencia de contacto despreciable
- c) Efecto fotovoltaico también despreciable

La segunda definición necesita que la pérdida de voltaje sea lo suficientemente pequeña comparada con las perdidas en la región activa del dispositivo pero no necesariamente lineal con la corriente, en donde este contacto no lo llamamos óhmico sino contacto de baja resistencia ó cuasi óhmico.

La formación de un contacto óhmico entre un metal y un semiconductor en el cual ϕ_m y χ_s determinan la altura de la barrera de potencial ϕ_b es ilustrada en la Figura 2.18. En el caso de un semiconductor tipo-n, si ϕ_m es mas pequeño que χ_s (Fig.

2.18 a) entonces el contacto podría ser estrictamente óhmico con valores extremadamente pequeños de ρ_C (resistencia específica de contacto). El valor de ρ_C para tales contactos es dependiente de la densidad de portadores en el semiconductor, y fenómenos de dispersión en las regiones metal semiconductor adyacentes a la barrera entre otros.

En muchos casos la producción de un contacto óhmico ideal no es posible. Para semiconductores covalentes el nivel de Fermi es fijado por lo menos parcialmente por estados de superficie, fijando ϕ_b relativamente independiente de ϕ_m . Para algunos semiconductores iónicos, no es posible encontrar un metal con ϕ_m lo suficientemente pequeño (o grande) para poder obtener un contacto óhmico ideal para un semiconductor tipo-n (o tipo-p). En estos casos se debe recurrir a diodos Schottky en los que la barrera es bastante pequeña para permitir corrientes termiónicas grandes y/o bastante delgadas para permitir el fácil transporte por emisión de campo termiónica o procesos de túneleo directos, por ejemplo contactos cuasi-óhmicos.

El procedimiento habitual es dopar fuertemente una capa muy delgada en la superficie del semiconductor que va a estar adyacente al contacto metálico, y por consiguiente se reduce el espesor de la barrera $\leq 100 \text{ \AA}$, esta región tan delgada debe ser altamente impurificada sin la introducción de impurezas compensadoras o imperfecciones que reducirían la densidad de portadores. Entonces las propiedades de este contacto cuasi-óhmico pueden ser muy dependientes de los detalles involucrados en la técnica de preparación.

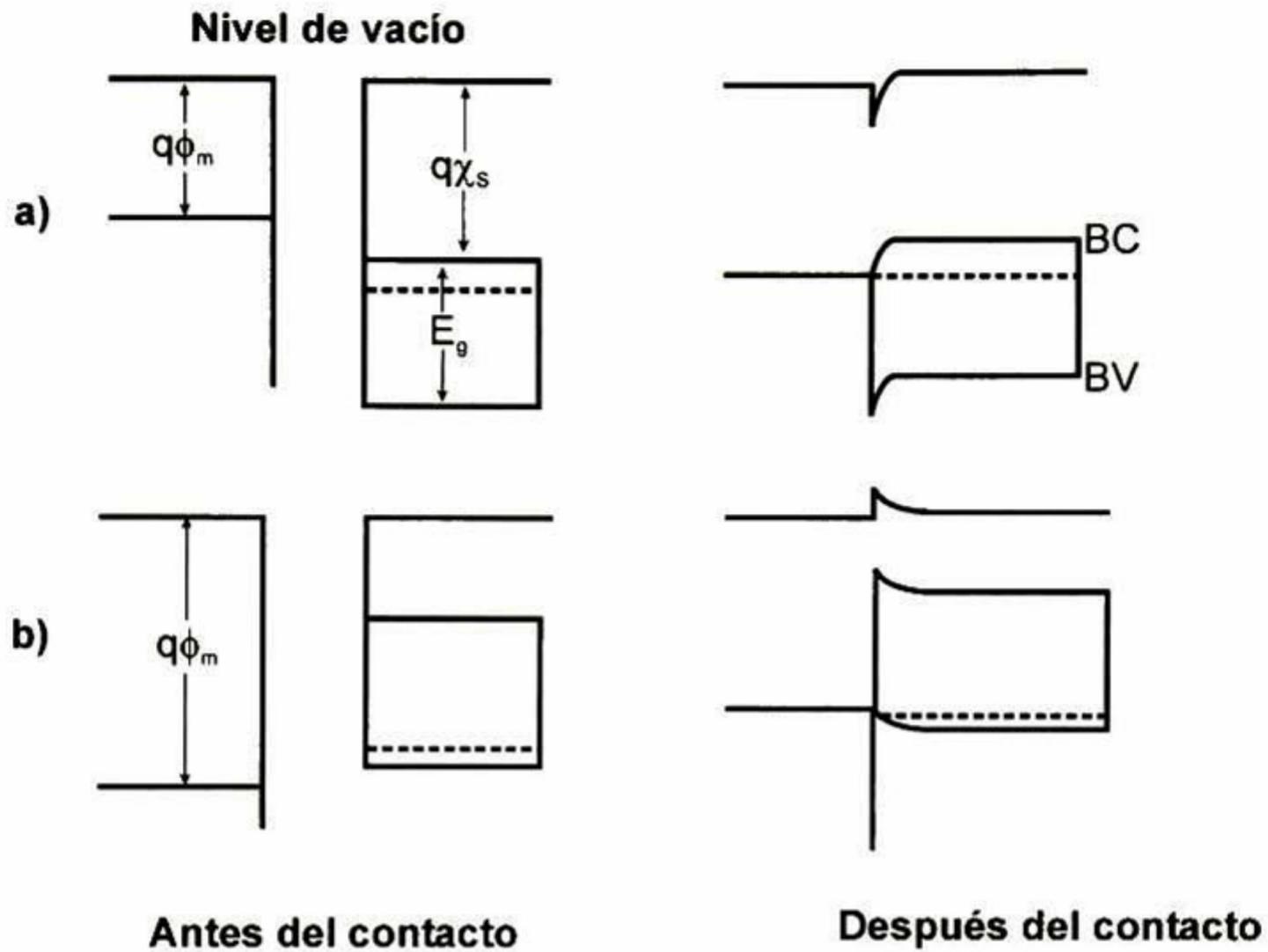


Figura 2.18 Contactos óhmicos ideales para a) semiconductor tipo-n y b) semiconductor tipo-p.

La resistencia específica de contacto que es recíproca a la derivada de la densidad de corriente con respecto a el voltaje es:

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{V=0}^{-1} \quad (2.20)$$

Para contactos metal-semiconductor con baja concentración de impurificación la corriente por emisión termiónica domina el transporte de corriente entonces:

$$\rho_c = \frac{k}{qA^*T} \exp\left(\frac{q\phi_{Bn}}{kT}\right) \quad (2.21)$$

En esta ecuación se desprecia la dependencia de los pequeños voltajes de la altura de la barrera, además muestra que alturas de la barrera pequeña nos dará pequeños valores de R_C . Para contactos con altas concentraciones de impurificación el proceso de tunelamiento dominara y la corriente estará dada por:

$$\rho_C \approx \exp\left(\frac{q\phi_{Bn}}{E_{00}}\right) = \exp\left[\frac{2\sqrt{\epsilon_S m^*}}{\hbar} \left(\frac{\phi_{Bn}}{\sqrt{N_D}}\right)\right] \quad (2.22)$$

La ecuación 2.22 muestra que en el intervalo de tunelamiento la resistencia específica de contacto depende fuertemente del nivel de impurificación.

2.5.3.1 Contacto metal-semiconductor tipo p

Cuando se pone en contacto un metal y un semiconductor tipo-p con $\phi_m > \phi_s$, en la interfase entre ambos materiales se forma una densidad de carga y es debida a que electrones del semiconductor pasan al metal hasta formar una capa de acumulación en donde esta última se entiende como una región en la cual la concentración de portadores mayoritarios es más alta que en el resto del volumen del material (alta concentración de huecos) en la región próxima a la superficie como se ilustra en la Figura 2.19.

Estos portadores (huecos) al pasar del semiconductor al metal pasaran sin tener que vencer ninguna barrera de potencial y los portadores del metal al semiconductor observarán una pequeña barrera, al aplicarse un voltaje de polarización la densidad de corriente es la misma en ambos sentidos y corresponde a lo que se le llamo contacto óhmico.

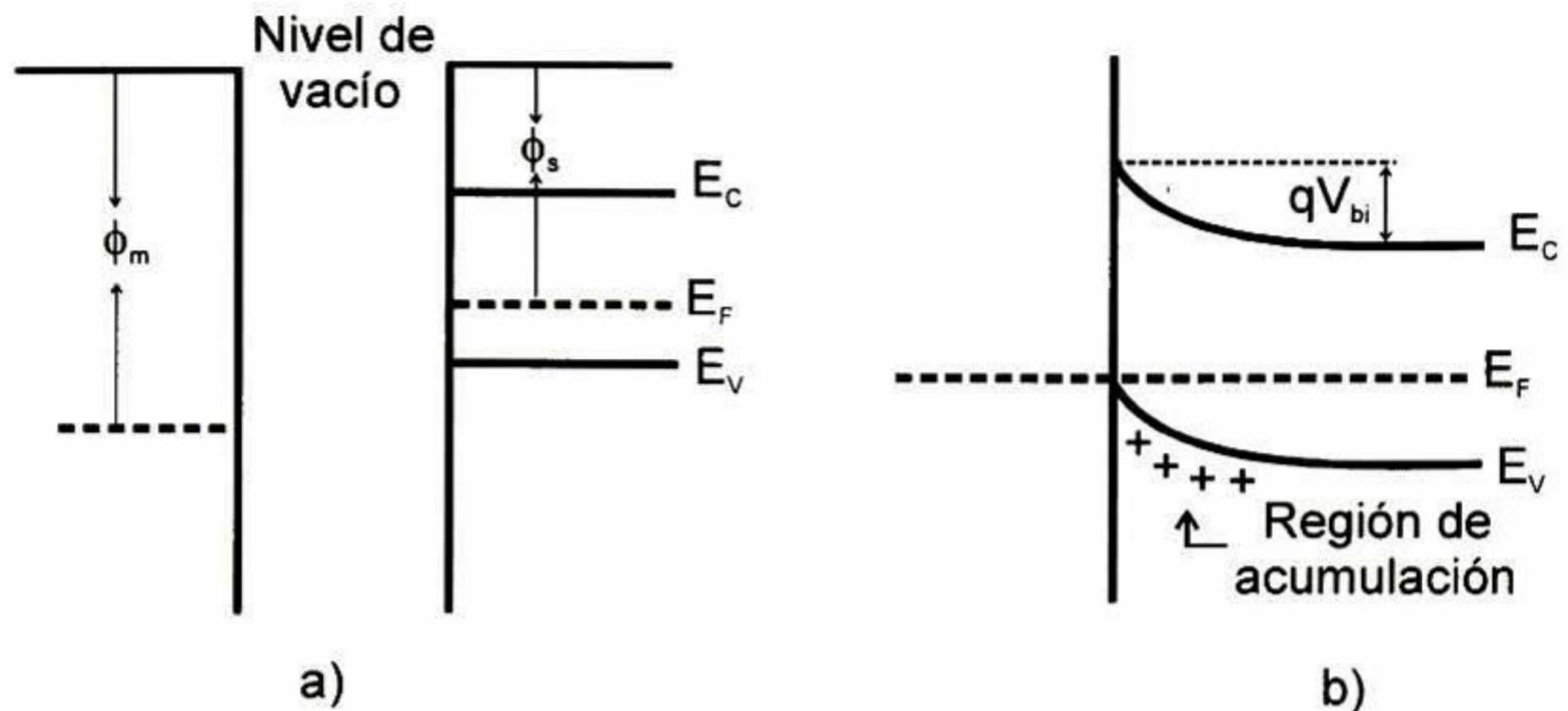


Figura 2.19. Metal y semiconductor tipo-p con $\phi_m > \phi_s$ a) antes del contacto y b) en el equilibrio, provoca una región de acumulación en el semiconductor.

Para el caso de la unión metal-semiconductor tipo-p con $\phi_m < \phi_s$, nuevamente hay un flujo de electrones del metal al semiconductor tipo-p los electrones se recombinan con huecos y producen una zona de vaciamiento de estos, como en el caso donde ($\phi_m > \phi_s$) los portadores mayoritarios del semiconductor para pasar al metal, deben vencer la barrera cuya magnitud es igual a $q\phi_{Bp}$ dada por:

$$q\phi_{Bp} = E_g - q(\phi_m - \chi_s) \quad (2.23)$$

Debido a la formación de la región de vaciamiento el comportamiento de la corriente en función de la polarización aplicada no es lineal, estos contactos se llaman rectificantes [35] ver Figura 2.20.

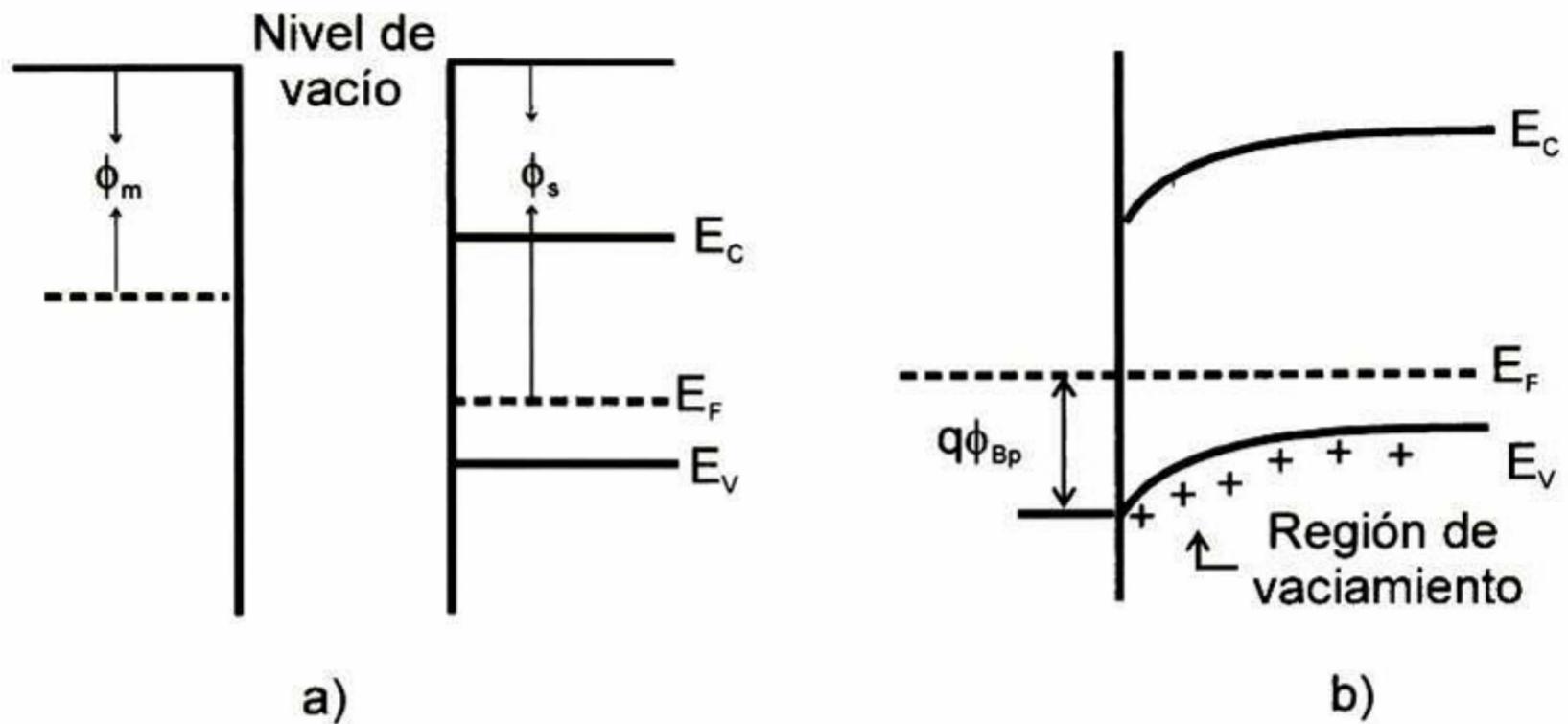


Figura 2.20. Semiconductor tipo-p con $\phi_m < \phi_s$ a) antes del contacto y b) en el equilibrio, provoca una región de vaciamiento en el semiconductor.

En resumen para la formación de un buen contacto óhmico en un semiconductor (tipo-p) se requiere un metal con una función trabajo mayor a la del semiconductor tipo-p, si la situación es inversa entonces una barrera Schottky es formada creando efectos indeseables en el dispositivo. Para el p-CdTe no existen metales conocidos que cumplan con el criterio de la función trabajo ($\phi_{\text{CdTe}} \sim 5.7$ eV [56]), sin embargo contactos cuasi-óhmicos son formados al impurificar fuertemente al CdTe en la vecindad (capa muy delgada) del contacto trasero, esta impurificación forma una capa p^+ , la cual decrece el ancho de la capa de agotamiento en el diodo schottky permitiendo que el tunelamiento de huecos a través de la barrera sea significativo mejorando las propiedades del contacto trasero. La capa p^+ es debida a la formación de una capa rica en Te y la impurificación de Cu llevada a cabo mediante la introducción de iones de Cu^+ en sitios de Cd^{2+} en el CdTe[57, 60 y 61], actuando como impureza aceptora. El Cu es comúnmente usado como agente impurificante y su presencia en el CdTe incrementa la eficiencia de las celdas solares [62-66]. Para producir la región p^+ (superficie rica en Te/rica en vacancias de Cd) hay 3 diferentes métodos como son 1) ataque químico con Br_2 -metanol [51, 56, 64, 67 y 68], 2) ataque con una mezcla de HNO_3 - H_3PO_4 (NP) [69] y 3) el depósito de una capa de Te sobre la superficie del CdTe, todos estos métodos son

generalmente usados antes de la metalización. La presencia de una capa rica en Te combinada con Cu forma una fase Cu_xTe donde $X \leq 2$ en donde Cu_2Te es un buen conductor [64 y 66].

3. Objetivos

1. Obtención de películas delgadas de n-CdO depositadas por la técnica de sol-gel, que presenten alta transparencia y baja resistividad para su uso como óxido conductor transparente (electrodo) en celdas solares.
2. Obtención de películas de p-CdTe por la técnica de erosión catódica con características estructurales, morfológicas y eléctricas apropiadas, para su uso como capa activa tipo-p de la heterounión óxido conductor/semiconductor.
3. Obtención de la heterounión óxido conductor /semiconductor (n-CdO/p-CdTe).
4. Estudio de las propiedades de la heterounión n-CdO/p-CdTe para su optimización como dispositivo fotovoltaico.
5. Fabricación de una celda solar del tipo vidrio/n-CdO:F/p-CdTe/Au-Cu y determinación de sus parámetros.

4. Desarrollo Experimental

4 Desarrollo Experimental

4.1 Limpieza de los substratos (desengrasado)

En la fabricación de dispositivos es bien sabido que la limpieza juega un papel primordial en la obtención de dispositivos de buena calidad, además de que ésta también mejora notablemente la adherencia al substrato. A continuación se presenta la técnica de limpieza realizada a los substratos de vidrio, utilizados en la fabricación de celdas solares del tipo substrato de vidrio/n-CdO/p-CdTe/ Au-Cu.

- ❖ Se lavan los vidrios portaobjetos con una solución de jabón neutro dextrán (el cual no deja residuos) para eliminar polvos y grasa.
- ❖ Se enjuagan con agua corriente y después con agua desionizada.
- ❖ Se colocan en un recipiente cuidando que el agua desionizada los cubra por completo, posteriormente se colocan en ultrasonido por espacio de 15 segundos.
- ❖ Se secan muy bien con pistola de nitrógeno gaseoso.
- ❖ Posteriormente se enjuagan con acetona, en el mismo recipiente ahora se cubren con acetona y se someten a ultrasonido por 5 minutos.
- ❖ Se enjuagan con etanol y se aplica el mismo procedimiento que en el paso anterior.
- ❖ Se secan con la pistola de nitrógeno gaseoso y se almacenan en papel aluminio.

4.1.2 Limpieza de los substratos (ataque químico).

Se prepara una solución 3:1 en volumen de H_2O y HNO_3 . Se colocan los substratos previamente desengrasados de tal modo que esta solución los cubra por completo y se ponen a ebullición lenta por un tiempo de 3 horas. Posteriormente se dejan enfriar y se lavan con agua desionizada para eliminar la

solución que contiene al ácido. Se dejan inmersos en etanol y conforme se utilizan se secan con nitrógeno.

4.2 Obtención de las películas de n-CdO y n-CdO:F.

Las películas de CdO tipo n, sin impurificar e impurificadas con F fueron obtenidas mediante la técnica de sol-gel, a partir de una solución precursora más simple que la previamente reportada [30]. La solución precursora utilizada en la obtención de las películas de CdO se preparó a partir de acetato de cadmio dihidratado (1 mol), metanol (46 moles), glicerol (0.2 moles), trietilamina (0.5 moles) y como impurificante (en el caso de las impurificadas) fluoruro de amonio. Como primer paso se pone a secar la sal de acetato de cadmio dihidratado, una vez seca la sal se pesa y se disuelve con la mitad del metanol en constante agitación magnética, al disolverse la sal en el metanol se le adiciona inmediatamente el glicerol. Posteriormente se adiciona la trietilamina previamente disuelta en la otra mitad de metanol y se mantiene la agitación hasta lograr una mezcla uniforme. El procedimiento es similar para la obtención de la solución precursora impurificada con F (n-CdO:F), excepto que en la segunda mitad de metanol además de adicionar la trietilamina se le adiciona el fluoruro de amonio; las concentraciones atómicas de flúor estudiadas fueron 0, .1, .5, 1, 5, 10, 20 y 30 % at. Al finalizar la preparación de las soluciones precursoras, ambas se dejan reposar por dos horas antes de realizar el primer recubrimiento. Los recubrimientos se llevan a cabo por la técnica de inmersión-remoción con substratos previamente limpios (sección 3.1 y 3.1.2) y utilizando una velocidad de sacado constante de 1.8 cm/min. Una vez hecho el recubrimiento, se somete a un tratamiento de secado de 100 °C por una hora en atmósfera abierta, e inmediatamente después un sinterizado a una temperatura 350 °C por una hora en la misma atmósfera. Las películas se sacan de la mufla solo hasta haber alcanzado una temperatura de 35 °C. El número de recubrimientos es de 16 para obtener un espesor de 420 nm aproximadamente. Para disminuir aún más la resistividad de las películas depositadas, éstas son sometidas nuevamente a un segundo tratamiento de sinterizado en un horno

horizontal, en una atmósfera de N_2/H_2 (96-4%) ó N_2 ó Ar, a una temperatura de 350 °C por una hora. Esta temperatura se alcanza utilizando una rampa de 10 °C/min.

Cabe mencionar que para poder determinar como temperatura de sinterizado, en atmósfera abierta, la de 350 °C, un estudio del efecto de esta temperatura fue hecho a las películas de CdO sin impurificar. Las temperaturas estudiadas se variaron desde 200 a 450 °C en pasos de 50 °C.

4.3 Crecimiento de las películas de p-CdTe:Sb.

4.3.1 Sistema de erosión catódica

Las películas de CdTe impurificadas con Sb fueron depositadas por la técnica de erosión catódica, utilizando un sistema tipo magnetrón marca INTERCOVAMEX modelo V4 con una radiofrecuencia de 13.56 MHz (Figura 4.1). Es importante mencionar que este equipo cuenta con dos cañones de radiofrecuencia y un cañón de iones, por lo que fue necesario modificar la posición del porta-substrato con el fin de tener películas más homogéneas en espesor. El porta-substrato se fijo paralelo al cañón utilizado con el blanco de CdTe:Sb como se muestra en la Figura 4.2



Figura 4.1 Sistema de erosión catódica utilizado en el depósito de las películas CdTe:Sb utilizadas en la fabricación de celdas solares.

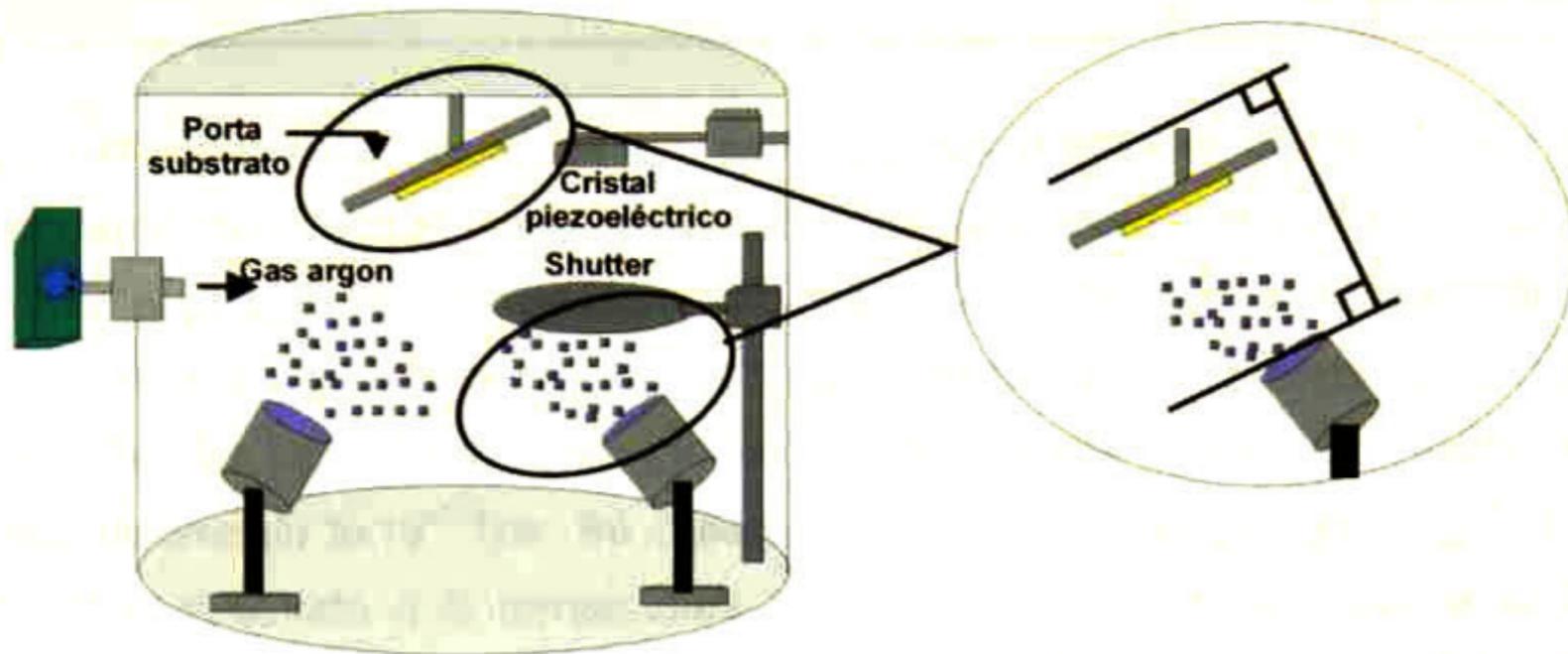


Figura 4.2 Diagrama esquemático de la cámara de crecimiento, se muestra que el sustrato y el cañón de radiofrecuencia son paralelos.

4.3.2 Procedimiento de crecimiento

Como se mencionó, el depósito de las películas de CdTe, se realizó mediante el uso de un solo blanco, el cual fue hecho a partir de la mezcla de polvo de CdTe adquirido de la empresa CERAC con una pureza de 99.999 % y polvo de Sb de la misma pureza. Una vez obtenida la mezcla de estos polvos a la concentración atómica de Sb deseada, se fabrica el blanco mediante una prensa hidráulica utilizando una fuerza en el vástago de 20 Ton. El blanco es de 2 pulgadas de diámetro y 0.125 pulgadas de espesor. Las películas de CdTe impurificadas con Sb a diferentes concentraciones atómicas son obtenidas mediante la elaboración de blancos individuales con la concentración requerida de Sb; se trabajó con cuatro concentraciones, 0, 2.5, 10 y 20 % at., con la finalidad de tener películas de CdTe con las características adecuadas para ser usadas en la fabricación de la celda solar propuesta en el presente trabajo. Las películas de CdTe:Sb se depositaron sobre vidrio portaobjeto y sobre películas de n-CdO/vidrio obtenidas por la técnica de sol-gel (mencionada con anterioridad).

Para dar inicio al depósito de las películas, primeramente en la cámara de crecimiento se coloca el blanco en el cañón de radiofrecuencia y el substrato es fijado en el porta-substrato. Se cierra la cámara y se enciende la bomba mecánica hasta obtener un pre-vacío de 10^{-3} Torr, después se prende la bomba turbomolecular a 27,000 rpm y se espera hasta tener un vacío de aproximadamente 5×10^{-6} Torr. Se conecta el recirculador de agua y enseguida se calienta el substrato a la temperatura requerida. Cuando la temperatura se ha alcanzado y el vacío nuevamente es del orden de 5×10^{-6} Torr se pone la bomba turbomolecular en "standby" hasta que alcance una velocidad de bombeo de 9000 rpm. Posteriormente se introduce el flujo de argón y se prende el cañón rf a una potencia de 30 a 40 Watts, con el obturador (Shutter) puesto por encima del cañón (pre-sputtering) durante 10 minutos, transcurrido este lapso de tiempo se quita el obturador y se da inicio al proceso de crecimiento de la película de CdTe:Sb. Finalizado el crecimiento, se deja enfriar el substrato y únicamente se abre la cámara de crecimiento hasta que la temperatura ambiente se ha alcanzado.

Las temperaturas de substrato estudiadas fueron 200, 275, 350, 450 y 500 °C y las presiones de argón utilizadas fueron de 2.5, 5 y 15 mTorr. Los tiempos de crecimientos fueron de 5 y 2.5 horas, con estos tiempos de crecimiento y las temperaturas y las presiones de trabajo antes mencionadas se obtuvieron películas de 7 a 16 μm de espesor.

4.4 Activación de la heteroestructura vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au.

Con la finalidad de activar como celda solar la heteroestructura vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au, una vez depositada la película de CdTe, se llevaron a cabo varios procesos antes del depósito de la película metálica Cu-Au, como posterior a éste. El procedimiento seguido para la activación, consistió en lo siguiente: i) un tratamiento térmico en atmósfera de argón ó en vacío, posterior al crecimiento de la película de CdTe, ii) un recubrimiento por inmersión en una solución de CdCl₂-metanol saturada al 75 %, iii) tratamiento térmico en argón a una temperatura de

350 °C durante 20 minutos iv) antes de depositar por evaporación térmica el contacto trasero de Cu-Au, se realiza un ataque superficial con una solución de bromo-metanol al 1% en volumen, para disminuir la resistencia de contacto, v) mediante evaporación térmica se depositan 5 nm de Cu y 500 nm de Au, (en un evaporador adaptado por el grupo de trabajo en donde se crecieron estas muestras) y finalmente, iv) se realiza un tratamiento térmico en atmósfera de Ar a 200 °C por un lapso de 20 minutos, con la finalidad de difundir el Cu para la obtención del contacto cuasi-ohmico. En la Figura 4.3 se da un resumen del procedimiento de activación, incluyendo el depósito de la película metálica, Au-Cu.

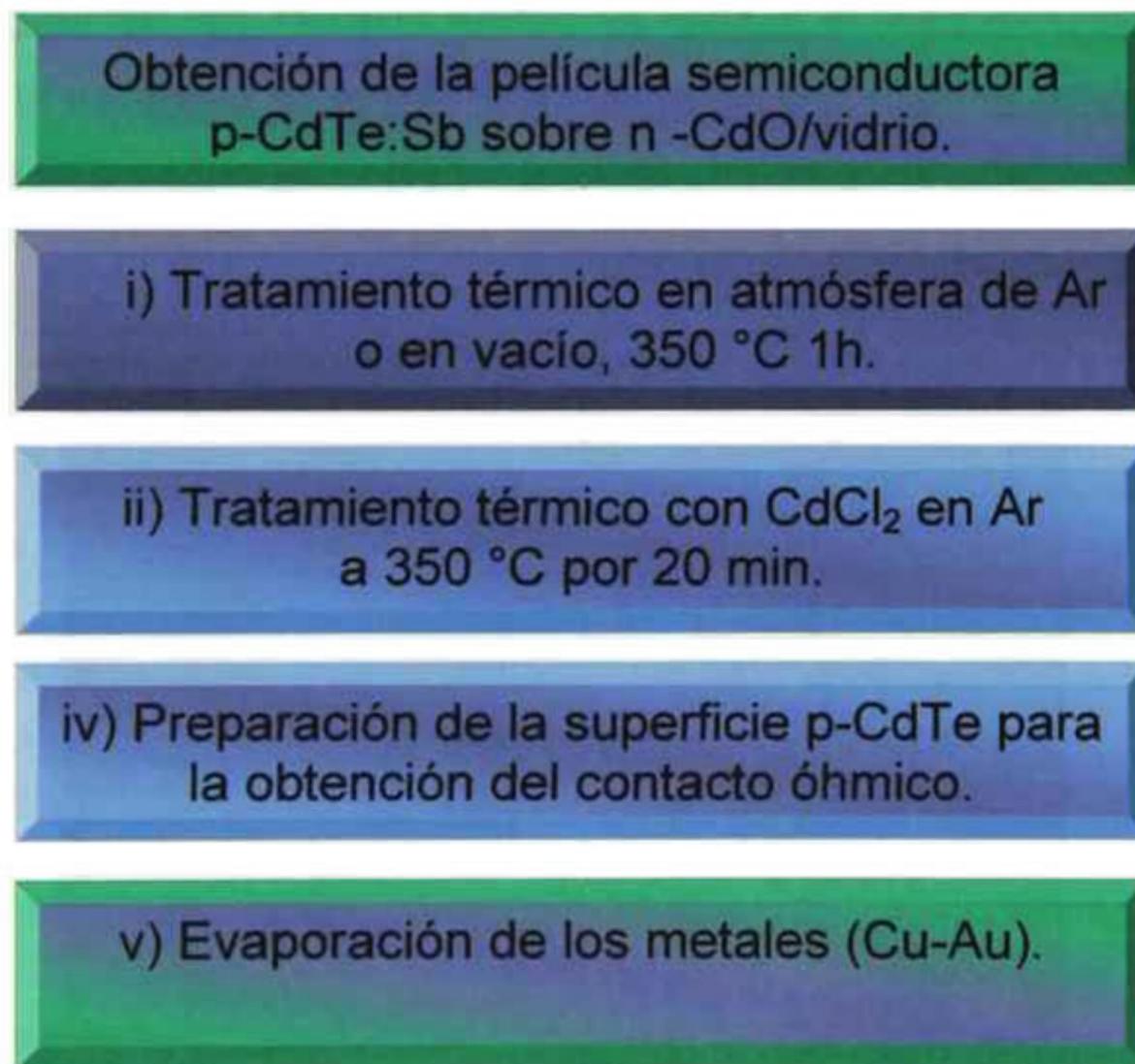


Figura 4.3 Procedimiento de obtención de la heteroestructura fotovoltaica vidrio/n-CdO/p-CdTe/Cu-Au.

4.5 Medición de los parámetros de la celda solar. Voltaje en circuito abierto, densidad de corriente en corto circuito y eficiencia.

Una vez que las celdas son terminadas, estas son sometidas a una caracterización corriente-voltaje (I-V) para conocer la eficiencia de las mismas. Las medidas fueron hechas utilizando un simulador solar, el cual fue construido en nuestro laboratorio (Figura 4.4). El simulador solar consta de una lámpara de halógeno (ELH) la cual simula la intensidad solar en condiciones AM1.5, un circuito el cual permite la aplicación de una rampa de voltaje a la celda en un rango de 0 a 1.5 Volts y la conversión de la corriente de la celda nuevamente a voltaje con la finalidad de que se pueda registrar este dato en el graficador (KIPP & ZONEN Modelo BD 90). De esta grafica se obtiene el valor de voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}) al considerar el área de contacto, el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) de la celda solar.

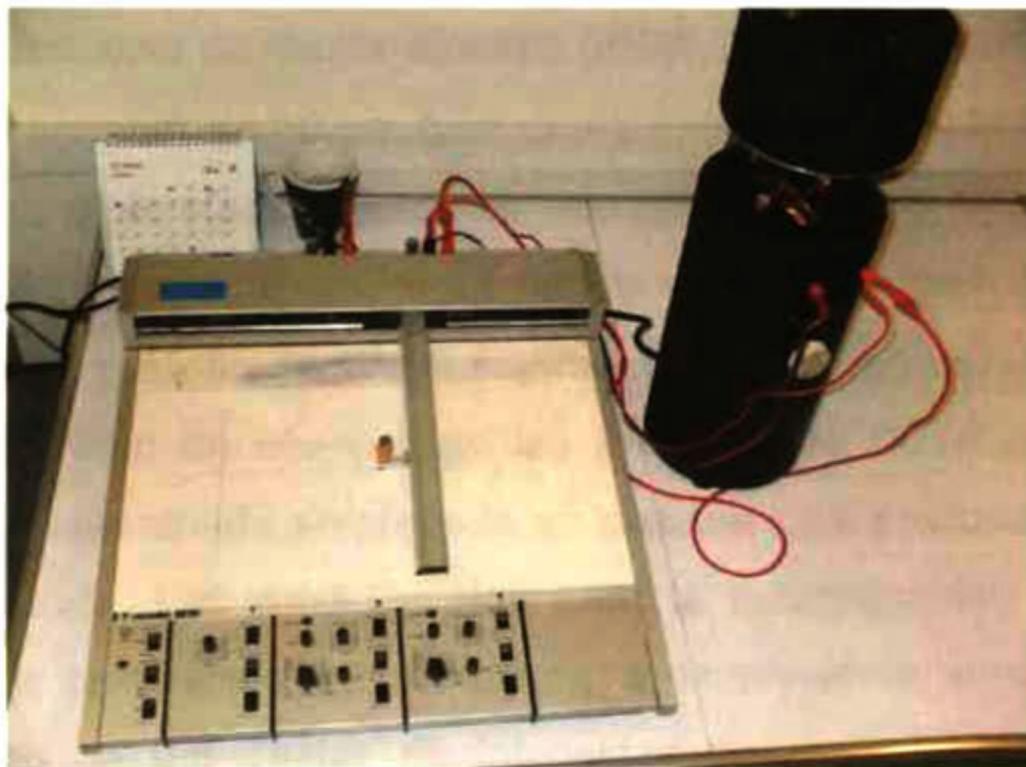


Figura 4.4 Equipo de medición de curvas corriente-voltaje.

4.6 Técnicas utilizadas de caracterización en las propiedades de las películas.

Se utilizaron varias técnicas de caracterización para el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, de las películas de CdO y CdTe, antes de formar parte de la heteroestructura.

La caracterización estructural se realizó a partir de los patrones de difracción de rayos X que se obtuvieron en un difractómetro Rigaku D/max-2100, con fuente de Cu ($\text{Cu } k\alpha_1$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y equipado con un aditamento para películas delgadas. Los espectros de transmisión óptica fueron obtenidos empleando un espectrofotómetro Lambda-2, marca Perkin- Elmer, en el rango de 200 a 1100 nm, la transmisión fue medida usando un vidrio como referencia, el límite de detección es de 2.5 en absorbancia. La morfología superficial de las películas se obtuvo utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) SPC-400, marca Park Scientific Instruments, con scanner de 10 μm (con una ganancia de 100 la resolución es de 0.04 \AA) y un microscopio electrónico de barrido (SEM) XL30, marca Philips con una resolución de 3.5 nm en alto vacío. La resistividad de las películas de CdO fue medida utilizando el método de cuatro puntas, en un equipo Loresta MCP-T600 $\pm 0.5 \%$ y la resistividad en oscuro de las películas de CdTe en función de la temperatura fue determinada empleando un sistema convencional de dos puntas hecho en laboratorio. Las medidas Hall para la determinación de movilidad y concentración de portadores se realizaron a temperatura ambiente, con un campo magnético de 0.5 Teslas de intensidad de acuerdo a la configuración standard de Van der Paw, y para el contacto eléctrico se utilizó indio (In) y encima de éste pintura de plata. El espesor de las películas fue medido con un perfilómetro Sloan Dektak II con una resolución de 10 \AA .

5. Resultados de las películas n-CdO y n-CdO:F

5. Resultados de las películas n-CdO y n-CdO:F

En este capítulo se presentan los resultados de las películas de CdO sin impurificar e impurificadas con flúor, obtenidas por la técnica de sol-gel. Se estudia también el efecto de la temperatura de sinterizado en atmósfera abierta en un primer tratamiento y de la temperatura de sinterizado en atmósfera controlada en un segundo tratamiento. Es importante nuevamente mencionar que en este trabajo las películas se depositaron a partir de una solución precursora más simple que la utilizada en trabajos previamente reportados [30].

5.1 Efecto de la temperatura de sinterizado en atmósfera abierta en las propiedades de las películas de n-CdO.

5.1.1 Microscopía de fuerza atómica (AFM), películas de n-CdO

Primeramente es importante mencionar que las películas son uniformes, están libres de fracturas y presentan buena adherencia al substrato. De la Figura 5.1 donde se presentan imágenes de microscopía de fuerza atómica, se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de sinterizado (T_a) se incrementa el tamaño del agregado y que a partir de 350 °C los agregados presentan forma casi esférica y su tamaño se incrementa ligeramente conforme aumenta la T_a .

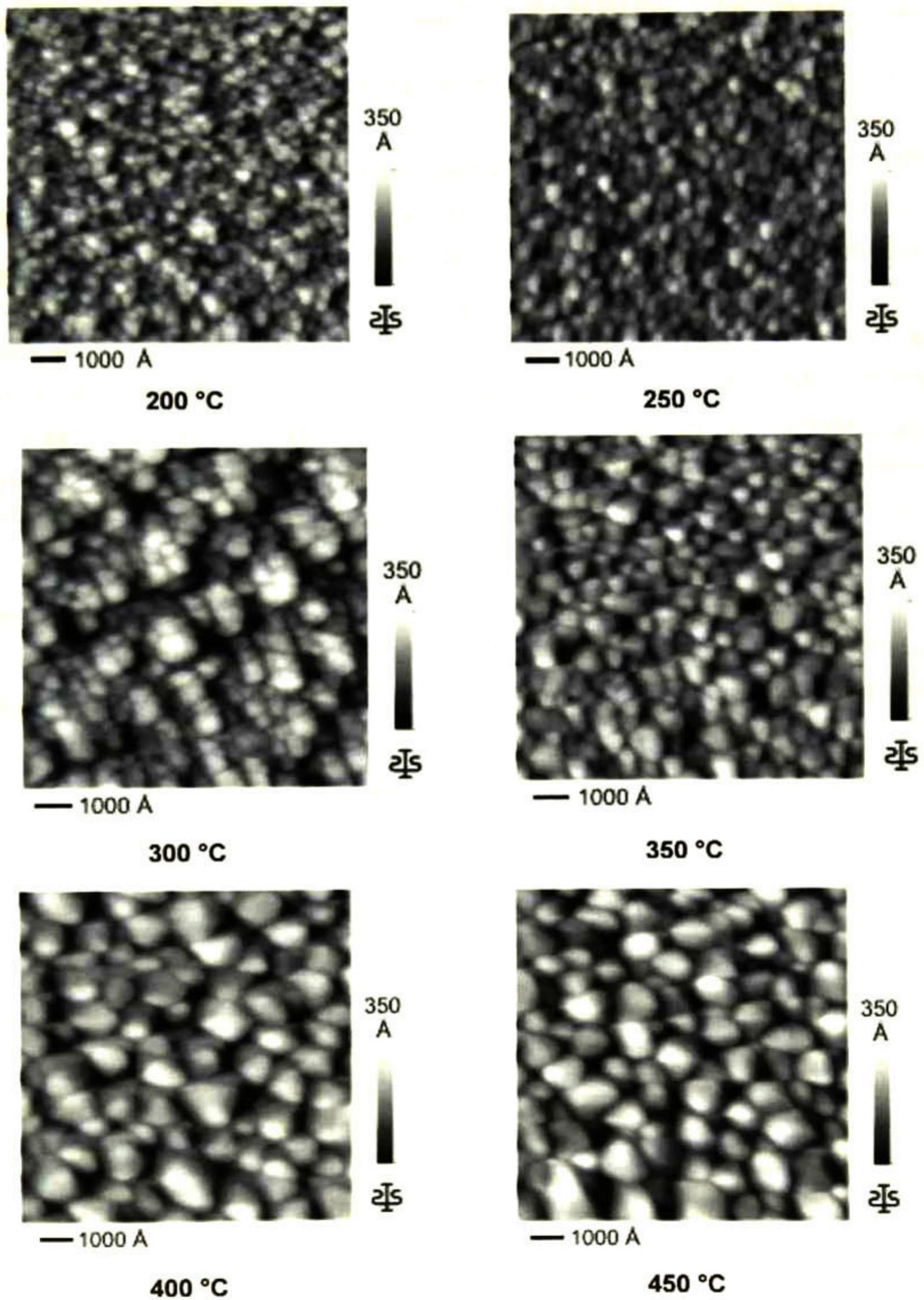


Figura 5.1 Imágenes de AFM de películas de CdO variando la temperatura de sinterizado (en atmósfera abierta).

5.1.2 Difracción de R-X, películas de n-CdO

En la Figura 5.2 se muestran los resultados de R-X de las películas de n-CdO sinterizadas (en atmósfera abierta) a 200, 300 y 450 °C, de estos patrones de difracción se puede observar la presencia de CdO puro y policristalino, con fase cúbica, tipo cloruro de sodio y con una ligera orientación en el plano (111) para todas las temperaturas de sinterizado. Es importante también mencionar que cuando la temperatura de sinterizado se incrementa, la intensidad relativa de los picos se mantiene y su ancho medio a la altura media de los picos (FWHM, del inglés full width at half maximum) decrece. El hecho que esto ocurra es indicativo del mejoramiento en la calidad cristalina del material. Usando la fórmula de Scherrer's [70] y los FWHM de los tres picos de difracción correspondientes a los planos cristalinos (111), (200) y (220), el tamaño de grano se calculó para las diferentes temperaturas de sinterizado. En la Figura 5.3, el tamaño de grano se presenta como función de la temperatura de sinterizado, se puede observar que el tamaño de grano crece desde 200 a 270 Å.

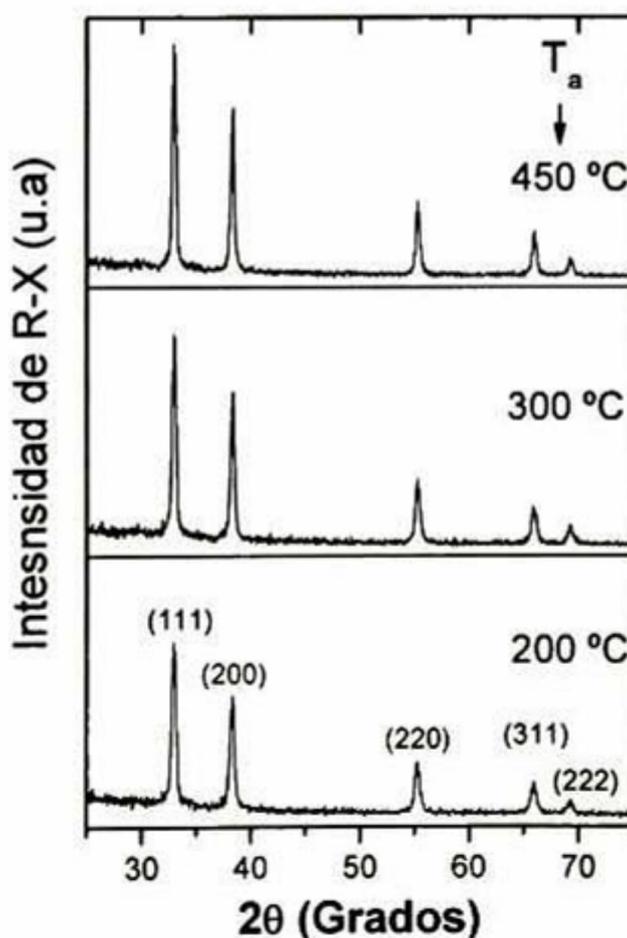


Figura 5.2 Difractogramas de R-X de películas de CdO sinterizadas (en atmósfera abierta) a (T_a) 200, 300 y 450 °C

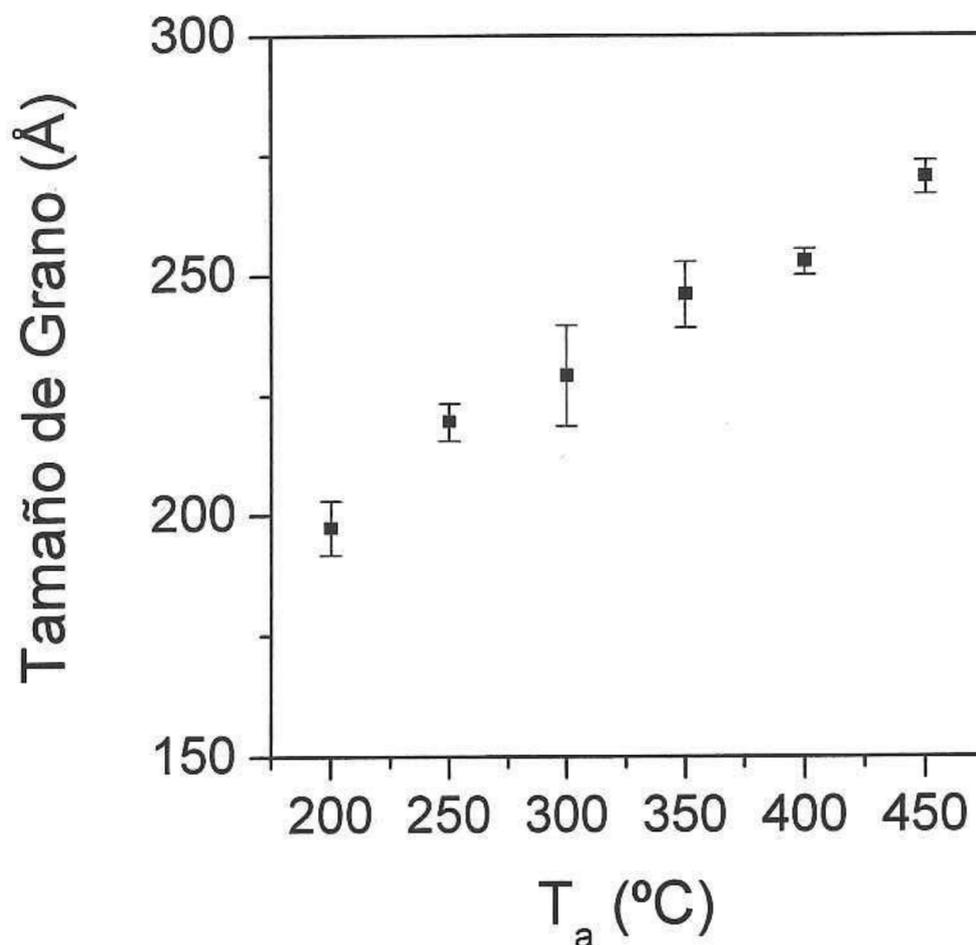


Figura 5.3 Tamaño de grano en función de la temperatura de sinterizado (T_a)

5.1.3 Medidas de transmisión, películas de n-CdO

Todas las películas presentan alta transparencia (de 80 a 90 % a partir de 550-600 nm) en la región visible del espectro electromagnético. Los espectros de transmisión correspondientes a las películas con temperatura de sinterizado de 200 y 300 °C se presentan en la Figura 5.4. Se puede ver un corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda (menores energías) conforme T_a se incrementa. Este corrimiento se presenta hasta la T_a de 350 °C, a mayor temperatura el corrimiento se satura.

El corrimiento es atribuido a la variación en la concentración de portadores (Figura 5.7), siendo máximo cuando la concentración de portadores es mínima (a 350 °C).

El coeficiente de absorción (α) en función de la energía fue determinado de los datos de transmisión óptica [12, 33]

El ancho de banda prohibida directo e indirecto de estas películas se calculó de las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ y $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía respectivamente, por extrapolación de la región lineal de la curva hasta interceptar $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ y $(\alpha h\nu)^2 = 0$ (gráfica insertada en la Figura 5.4) [12].

Los valores de energía de banda prohibida concuerdan con los valores reportados en la literatura para CdO. En la Figura 5.5 se presentan los valores de banda de energía prohibida directa e indirecta en función de la temperatura de sinterizado, se puede ver que estos valores están en el rango de 2.79 a 2.5 eV y de 2.28 a 2.08 eV, para el directo e indirecto respectivamente.

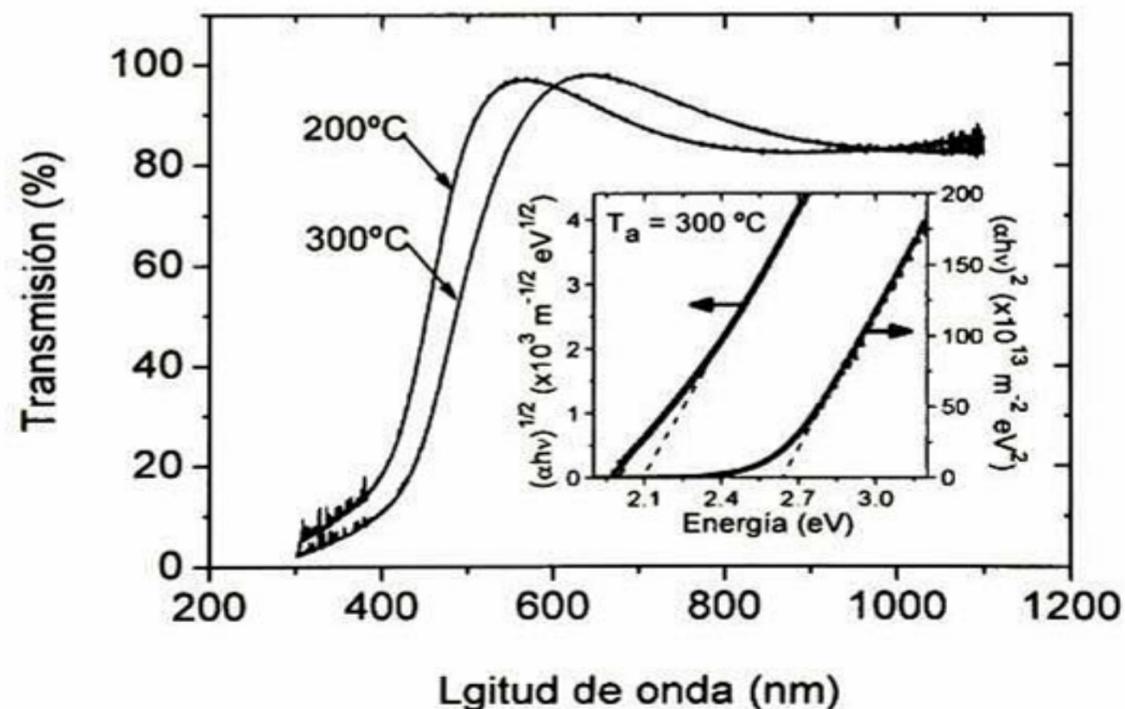


Figura 5.4 Espectro de transmisión de las películas sinterizadas a 200 y 300 °C

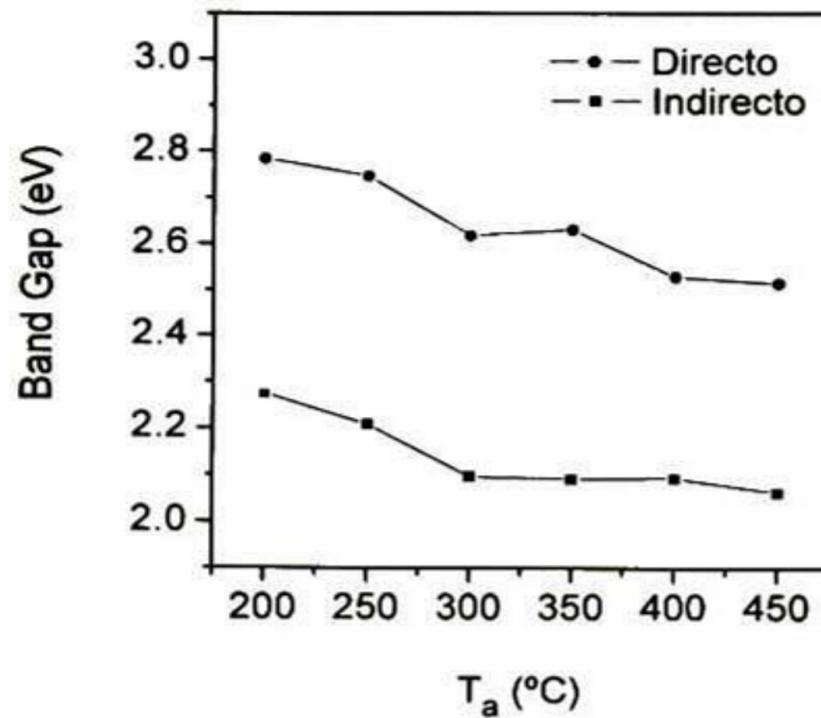


Figura 5.5 Ancho de banda directo e indirecto en función de la temperatura de sinterizado.

5.1.4 Medidas de resistividad, películas de n-CdO

En la Figura 5.6 se muestran los valores de resistividad en función de la temperatura de sinterizado, la resistividad disminuye aproximadamente un orden de magnitud conforme la temperatura se incrementa de 200 hasta 350 °C alcanzando un mínimo de resistividad de $5.9 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, cuando se incrementa la temperatura de sinterizado la resistividad aumenta ligeramente pero su valor es menor a $10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Es importante señalar que hasta donde nosotros sabemos, aún cuando técnicas más sofisticadas han sido usadas $5.9 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ esta dentro de los mas bajos valores reportados en la literatura para películas de CdO impurificadas y sin impurificar [Tabla 2.1]. Todas las películas presentan conductividad tipo n, un resultado esperado, debido a los defectos nativos presentes en películas de CdO sin impurificar (vacancias de oxígeno y cadmio intersticial).

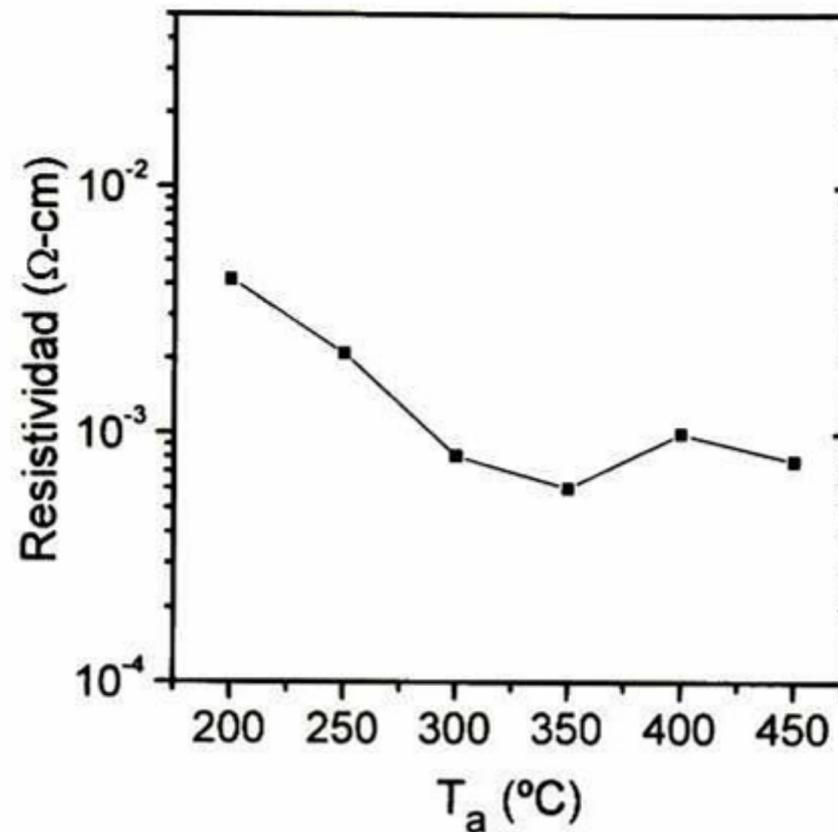


Figura 5.6 Resistividad en función de la temperatura de sinterizado de películas de CdO sin impurificar.

5.1.5 Medidas Hall, películas de n-CdO

En la Figura 5.7 se muestran los resultados de la movilidad y concentración de portadores en función de la temperatura de sinterizado. Se puede observar que la concentración de portadores decrece conforme aumenta la temperatura de sinterizado desde $2.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ hasta $8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ en el intervalo de temperaturas de 200 a 350 °C, este resultado puede ser debido a la eliminación de glicerol el cual tiene un punto de ebullición de 290 °C.

Respecto al ligero incremento observado en la concentración de portadores a altas temperaturas, este puede ser atribuido a la difusión de impurezas desde el substrato de vidrio [71, 72]. En la misma figura es posible observar que la movilidad se incrementa desde $5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ a valores de $130 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ cuando la

temperatura crece desde 200 a 350 °C, este comportamiento puede ser atribuido a una disminución de la concentración de portadores (la cual causa una baja dispersión por impurezas ionizadas) y también a una disminución de las fronteras de grano (causado por el crecimiento del tamaño de grano). Para temperaturas de sinterizado mayores a 350 °C, la movilidad disminuye debido al incremento de la concentración de portadores, originado por la difusión de impurezas provenientes del substrato de vidrio, lo que provoca un incremento en la dispersión de portadores. Es importante resaltar que los valores obtenidos de movilidad en nuestras películas de CdO sin impurificar están dentro de los más altos reportados en la literatura [10].

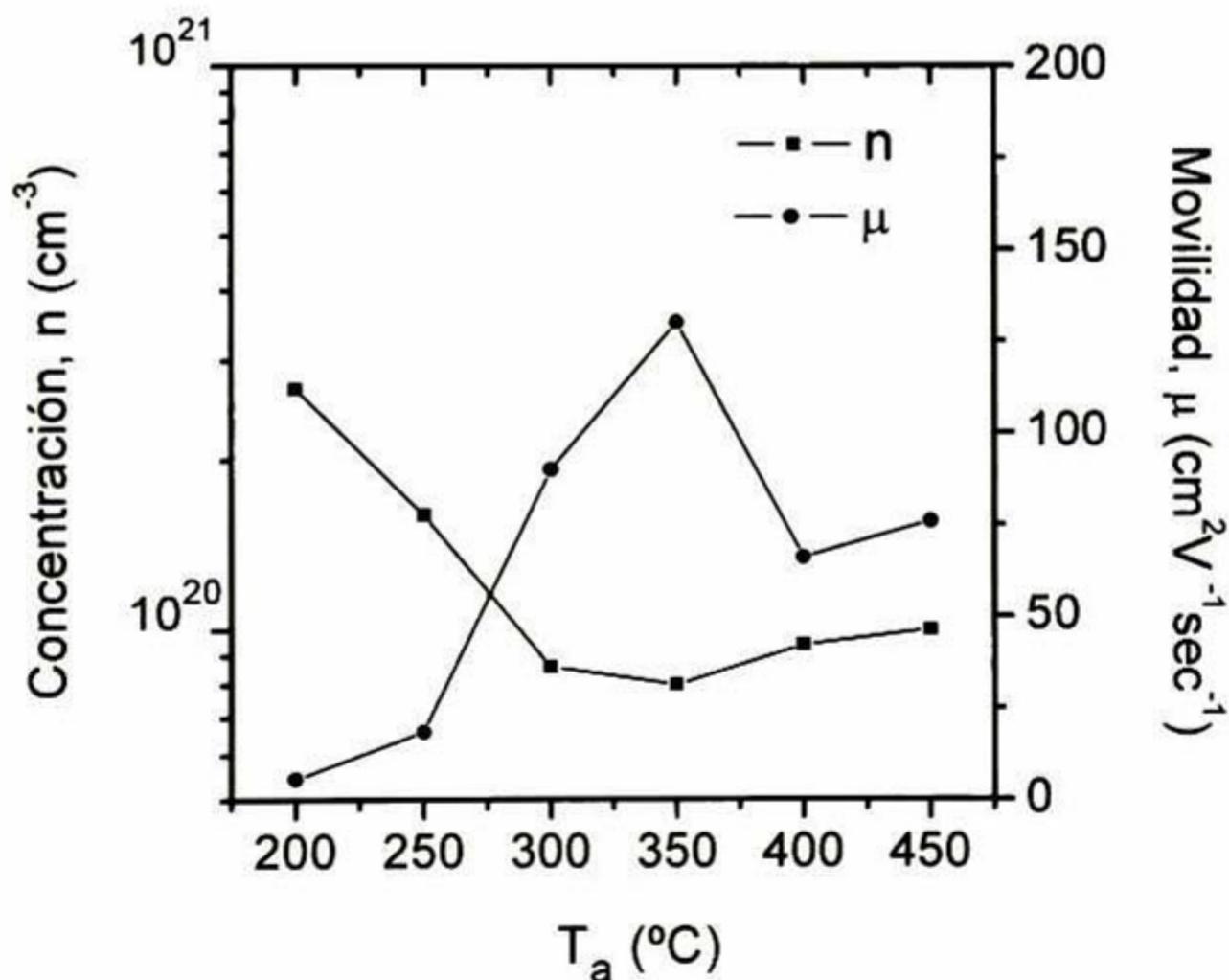


Figura 5.7 Movilidad y concentración de portadores en función de la temperatura de sinterizado.

5.2 Efecto de la concentración de flúor y de un segundo tratamiento de sinterizado en las propiedades de las películas de n-CdO:F

Con la finalidad de disminuir aún más la resistividad de las películas de CdO, éstas se impurificaron con flúor, en esta primera etapa únicamente se estudiaron cuatro concentraciones atómicas 0, 1, 5 y 10 % at. Así también se realizaron las primeras pruebas de la influencia de un segundo tratamiento de sinterizado en diferente atmósfera, seleccionándose una mezcla conocida como formingas (96 % N₂ + 4 % H₂). Este segundo sinterizado se realizó a dos temperaturas de 200 y 350 °C, con la finalidad de determinar si este segundo tratamiento puede ser realizado a la misma temperatura al que se realiza el primer tratamiento de sinterizado en atmósfera abierta (temperatura a la cual se obtuvieron los mejores valores de resistividad (Figura 5.6)).

En la Figura 5.8 se presentan los valores de resistividad en función de la concentración atómica de flúor para las tres series de películas de CdO estudiadas; la primera únicamente con el primer tratamiento de sinterizado, la segunda con un tratamiento adicional en atmósfera de formingas a 200 °C y la tercera con un tratamiento adicional en atmósfera de formingas a 350 °C.

De estos resultados es evidente que un segundo tratamiento de sinterizado en atmósfera de formingas a la temperatura de 350 °C, ayuda a disminuir la resistividad de las películas. Así también que la impurificación con flúor contribuye para tal fin. En la siguiente sección se presenta el estudio del efecto de la impurificación de flúor en un rango de concentración mayor y el efecto del segundo sinterizado en diferentes atmósferas.

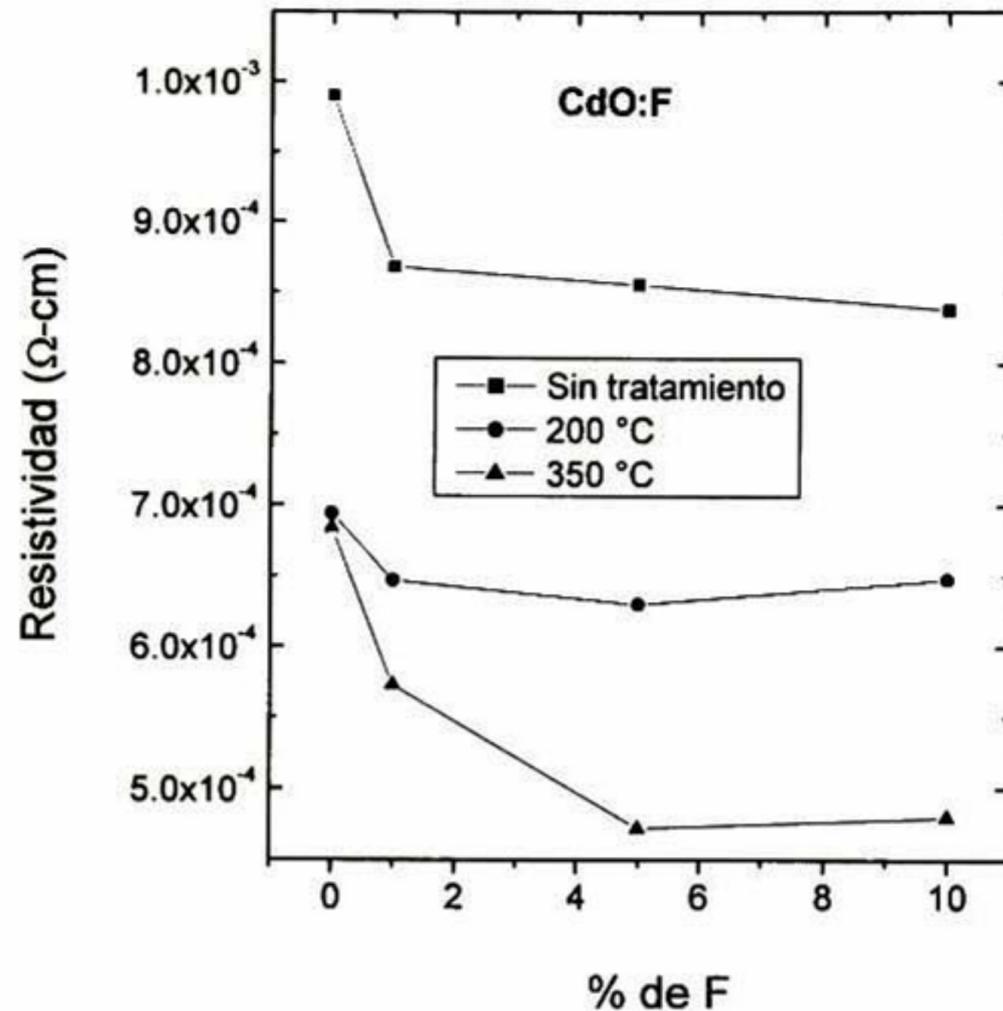


Figura 5.8 Resistividad en función del nivel de impurificación de las películas de CdO:F con un segundo tratamiento de sinterizado en atmósfera de formingas.

5.3 Películas de n-CdO:F con tratamiento térmico en diferentes atmósferas.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de las películas de CdO impurificadas con flúor a diferentes concentraciones en solución 0, 0.1, 0.5, 1, 5, 10, 20 y 30 % at. Las películas se depositaron por la técnica de sol-gel y se les efectuó un segundo tratamiento de sinterizado en atmósferas de nitrógeno (N_2), argón (Ar) y formingas ($\text{H}_2 + \text{N}_2$) a una temperatura de 350 °C.

5.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de n-CdO:F sinterizadas en atmósferas de aire y nitrógeno.

Imágenes SEM de las películas n-CdO:F sinterizadas en aire (solo el primer sinterizado) y nitrógeno (segundo sinterizado) son mostradas en las Figuras 5.9 y 5.10 respectivamente. En las películas sinterizadas en aire se puede observar un cambio en la morfología superficial con una tendencia a disminuir el tamaño del agregado conforme aumenta la impurificación de flúor. A partir de una concentración del 10 % atómico, la forma del agregado cambia a una forma mas alargada.

En las muestras tratadas en atmósfera de nitrógeno el comportamiento es similar al descrito para las muestras sinterizadas en aire; nuevamente al incrementarse la concentración de flúor el tamaño del agregado disminuye y a partir del 10 % at. el agregado cambia su forma. El mismo comportamiento en morfología se observa en las películas de n-CdO:F tratadas en las otras atmósferas estudiadas, razón por la cual no se presentan sus imágenes.

De estos resultados se puede concluir que el flúor tiene un efecto en la morfología de las películas, conforme se incrementa su concentración el tamaño de los agregados que constituyen la película disminuye y se tiene una superficie menos rugosa y pareciera mas densa.

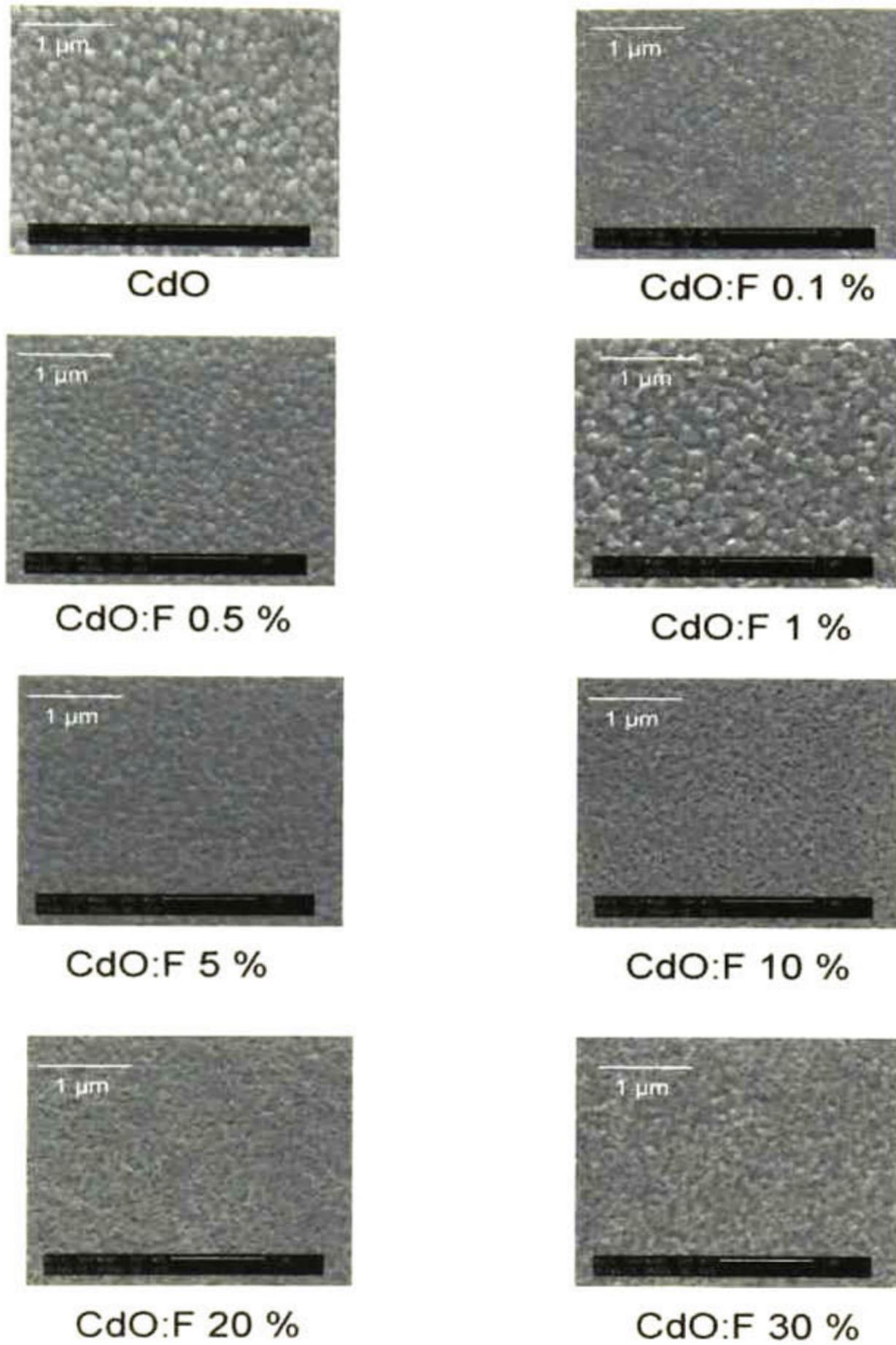


Figura 5.9 Imágenes SEM de películas de CdO:F con tratamiento térmico en atmósfera de aire.

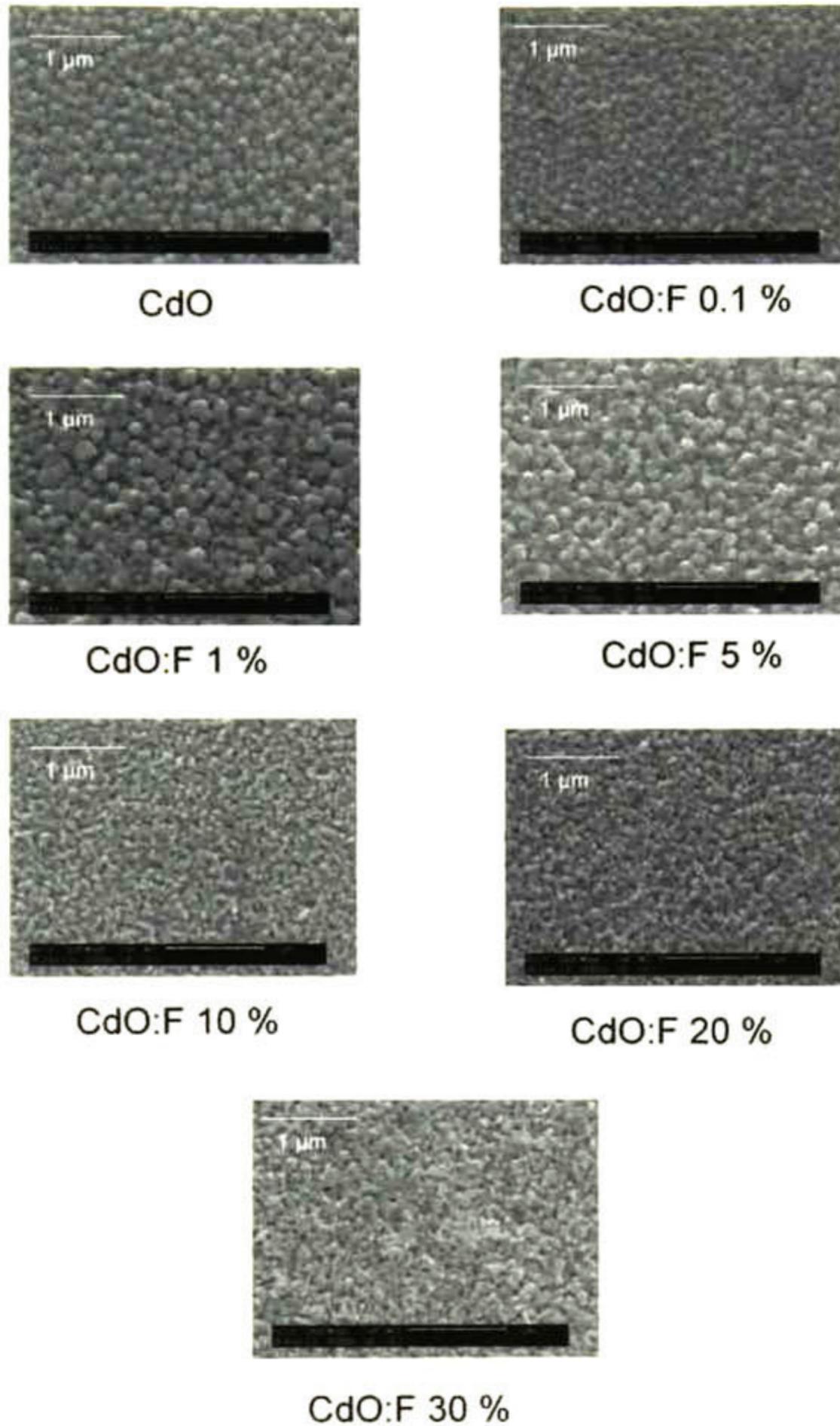


Figura 5.10 Imágenes SEM de películas de CdO:F con tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno.

5.3.2 Medidas de rayos X, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas.

En la figura 5.11 se muestran difractogramas de películas de n-CdO:F con tratamiento de sinterizado en aire. En esta figura se puede observar nuevamente cinco picos de difracción correspondientes al CdO con estructura cúbica tipo cloruro de sodio con una ligera orientación en el plano (111), estos patrones no muestran evidencia de un compuesto de flúor aún en películas con alto contenido de flúor (20 % at.).

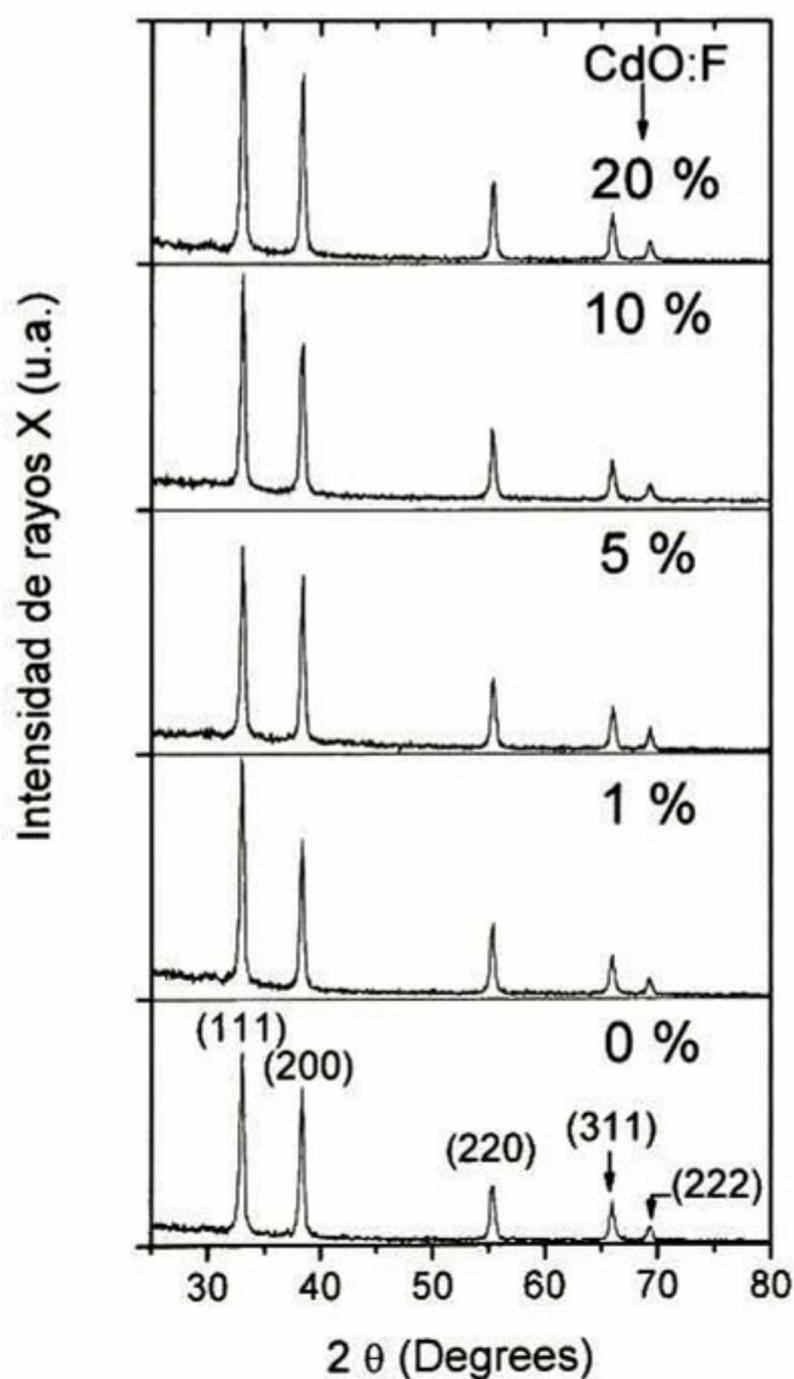


Figura 5.11 Difractogramas de R-X de películas de CdO:F sinterizadas en aire.

En la figura 5.12 se muestran difractogramas de películas de n-CdO:F con tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno. Se observan los planos correspondientes al CdO con estructura cúbica tipo cloruro de sodio con una ligera orientación en el plano (111), estos patrones aún con tratamiento adicional en atmósfera de nitrógeno, nuevamente, no muestran evidencia de compuestos de flúor. Lo antes mencionado fue observado independiente de la atmósfera de sinterizado utilizada.

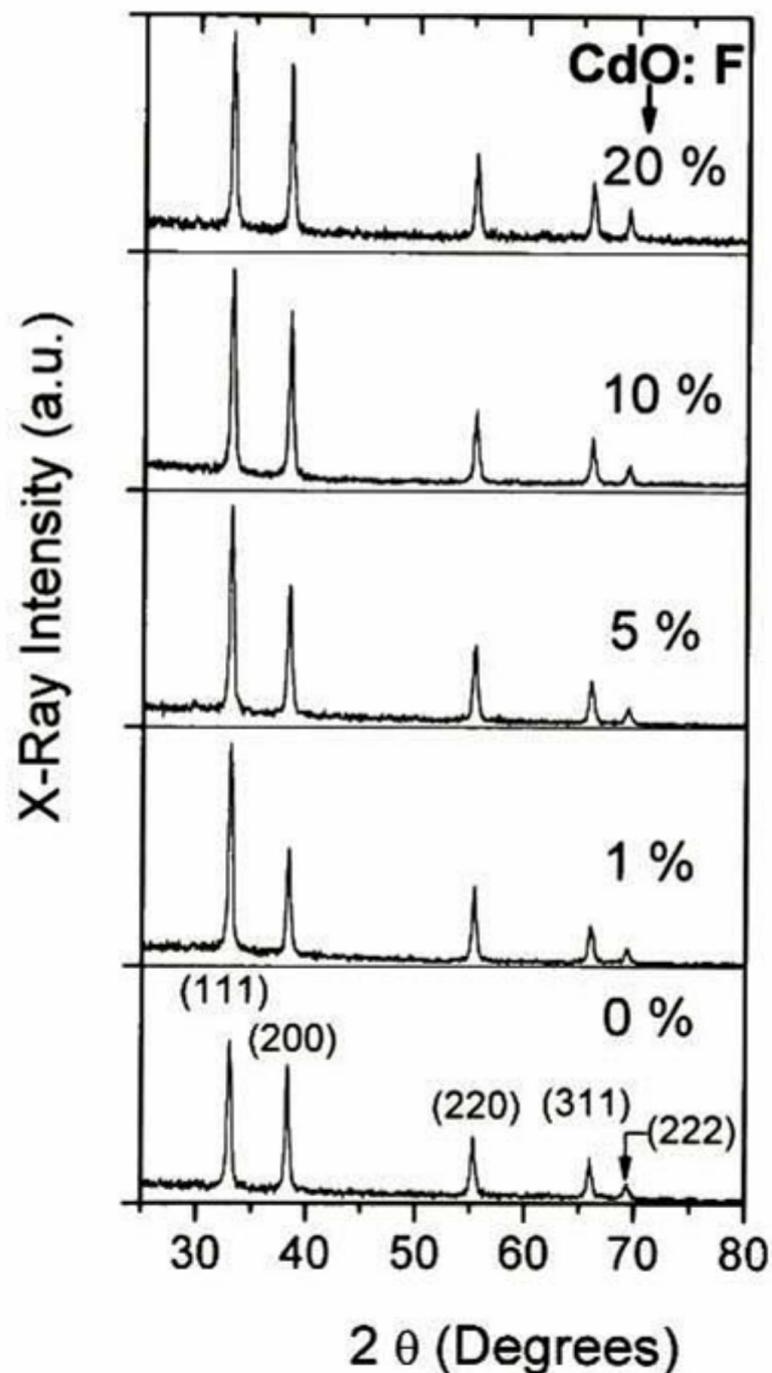


Figura 5.12 Difractogramas de R-X de películas de CdO:F sinterizadas en atmósfera de nitrógeno.

Para los difractogramas de la figura 5.12 se calculo el tamaño de grano usando la formula de Scherrer [70] a partir del FWHM, el tamaño de grano es mostrado en la figura 5.13. El tamaño de grano disminuye (420 a 285 Å) conforme se incrementa la concentración de flúor hasta el 10 % at. y un pequeño incremento se tiene, para la película con el 20 % at.

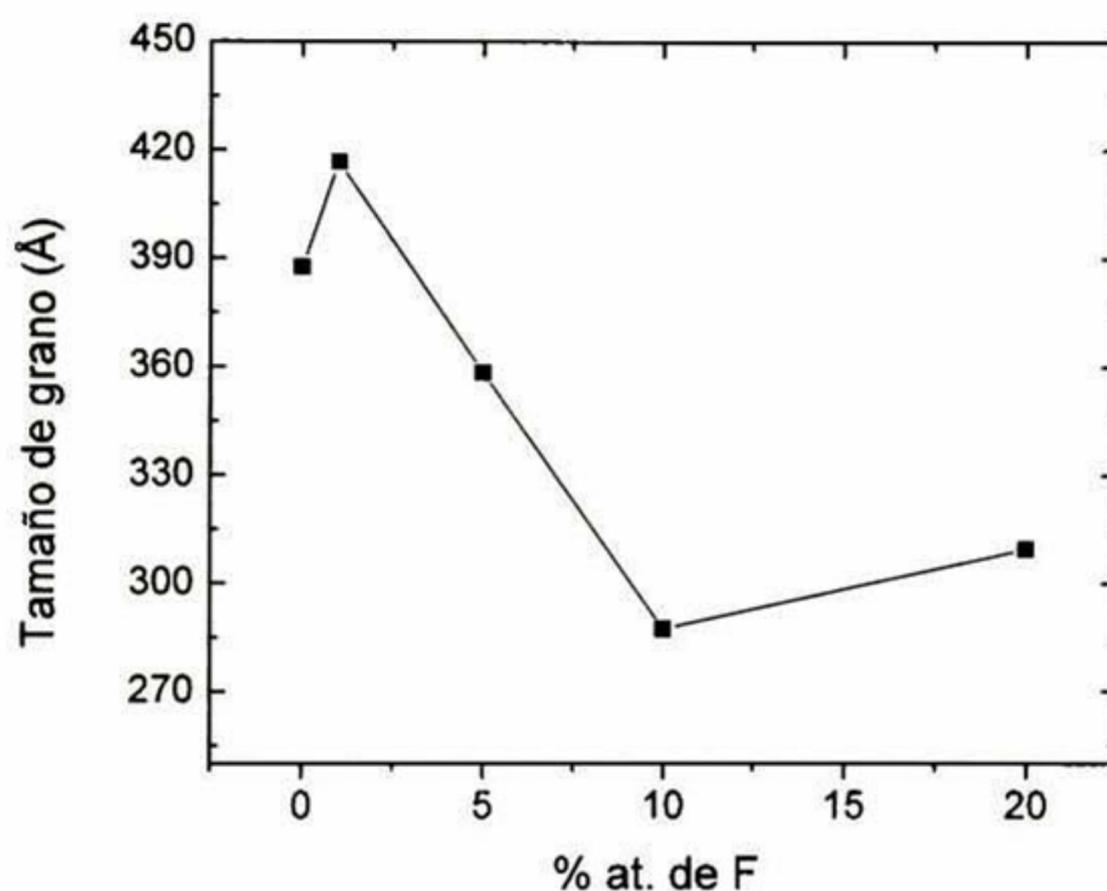


Figura 5.13 Tamaño de grano de películas de CdO:F con tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno

En la figura 5.14 se muestran los patrones de difracción de los polvos provenientes de la solución precursora utilizada en la obtención de las películas; los cuales fueron sinterizados en aire a una temperatura de 350 °C. En esta figura únicamente los polvos con altos contenidos de flúor (20 y 30 % at.), muestran la presencia del compuesto Cd_4OF_6 . El pico de este nuevo compuesto de flúor, ubicado en $2\theta = 28.1$, corresponde a la difracción del plano (201).

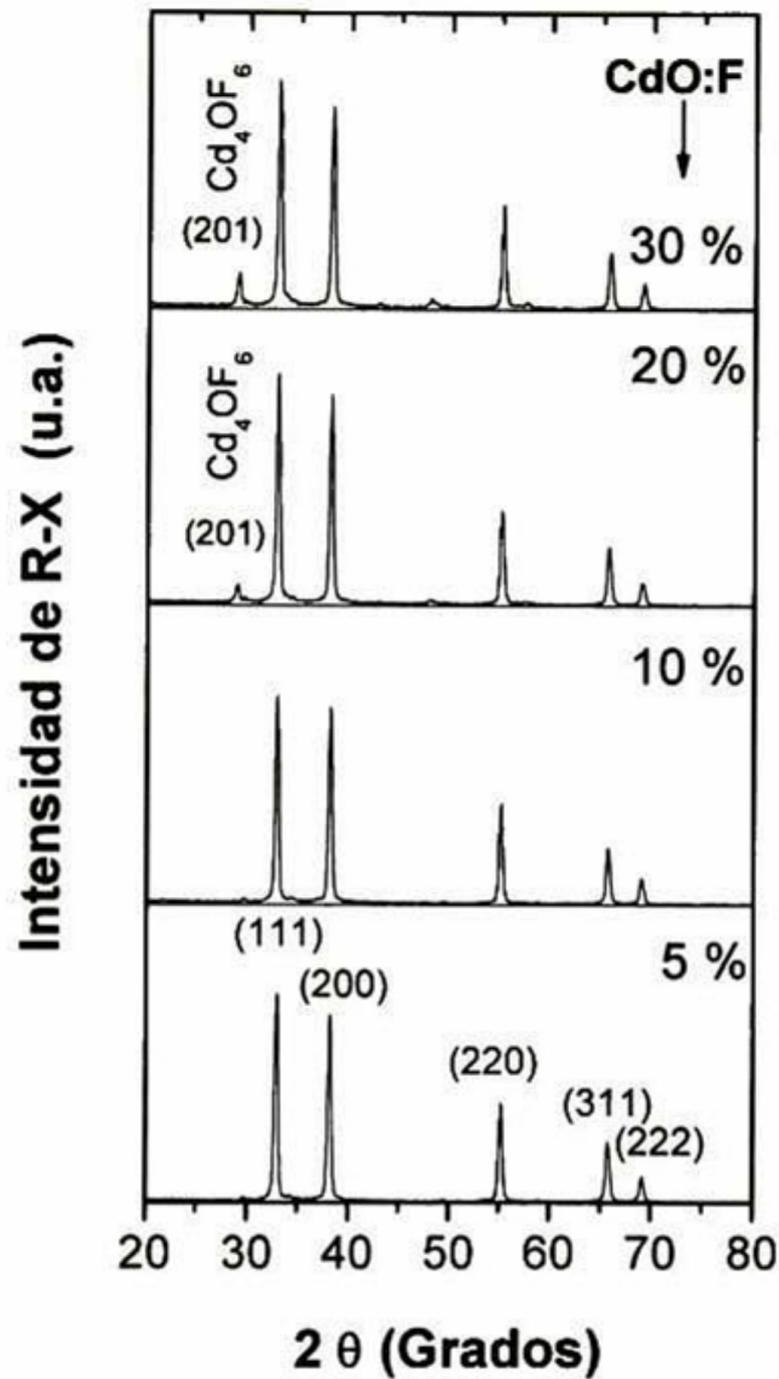


Figura 5.14 Difractogramas de R-X de polvos de CdO:F sinterizados en aire.

5.3.3 Medidas de transmisión, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas.

En la figura 5.15 se muestran los espectros de transmisión de las películas de n-CdO:F con un tratamiento de sinterizado en aire. En esta figura se puede observar

una transmisión mayor al 85 % en todos los espectros, por lo que la impurificación de flúor no degrada la alta transmisión que se tiene en las películas de CdO. Así también conforme se incrementa el nivel de impurificación el borde de absorción se corre hacia menores longitudes de onda (a mayores energías).

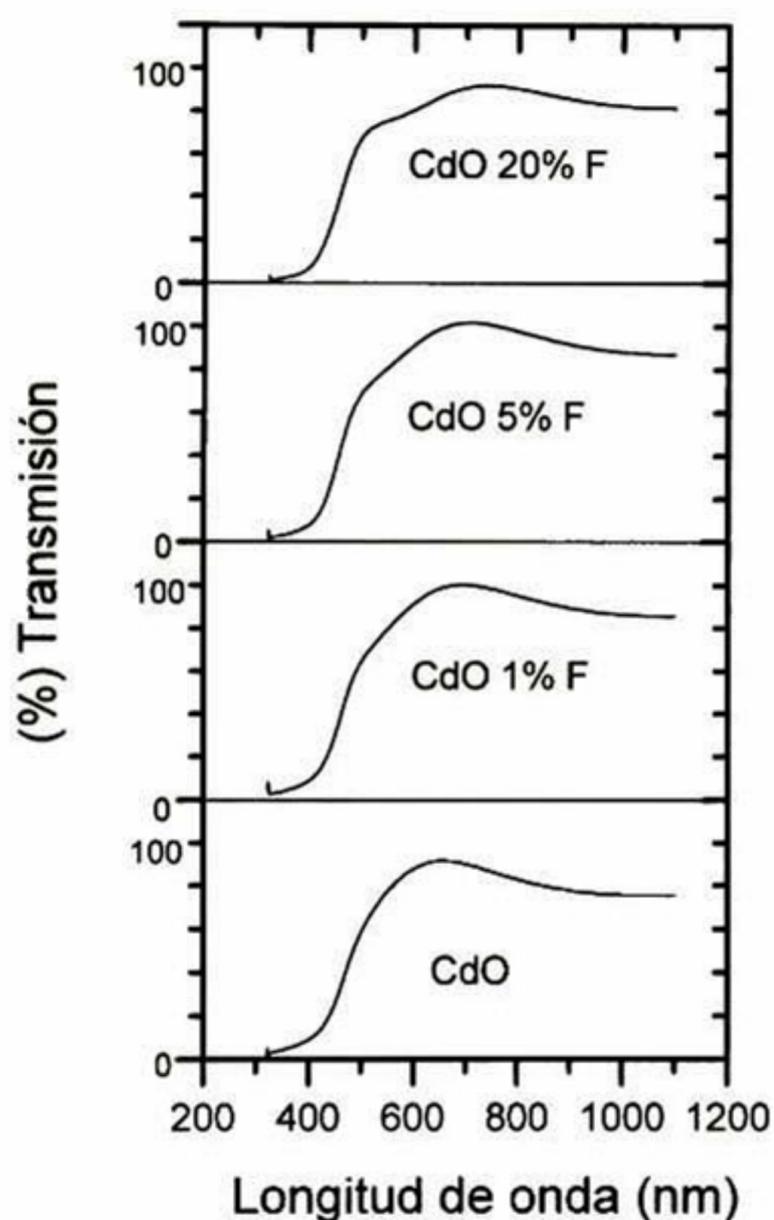


Figura 5.15 Espectros de transmisión de películas de CdO:F con tratamiento térmico en aire.

En la Figura 5.16 se presentan los espectros de transmisión de las películas de n-CdO:F con tratamiento de sinterizado en atmósfera de nitrógeno. El comportamiento es muy similar al discutido anteriormente, solo que estas películas tienen una transmisión mayor que las películas sinterizadas en aire. Esto es

debido a que las películas sinterizadas en N_2 son de menor espesor que las sinterizadas en aire. A las películas sinterizadas en N_2 se les realizó dos tratamientos de sinterizado (el primero en aire y el segundo en N_2) y las sinterizadas en aire (solo un tratamiento en aire); con el sinterizado la película disminuye su espesor (hasta cierto límite) producto de su densificación. De los espectros también puede observarse un corrimiento del borde de absorción hacia mayores energías conforme aumenta el nivel de impurificación.

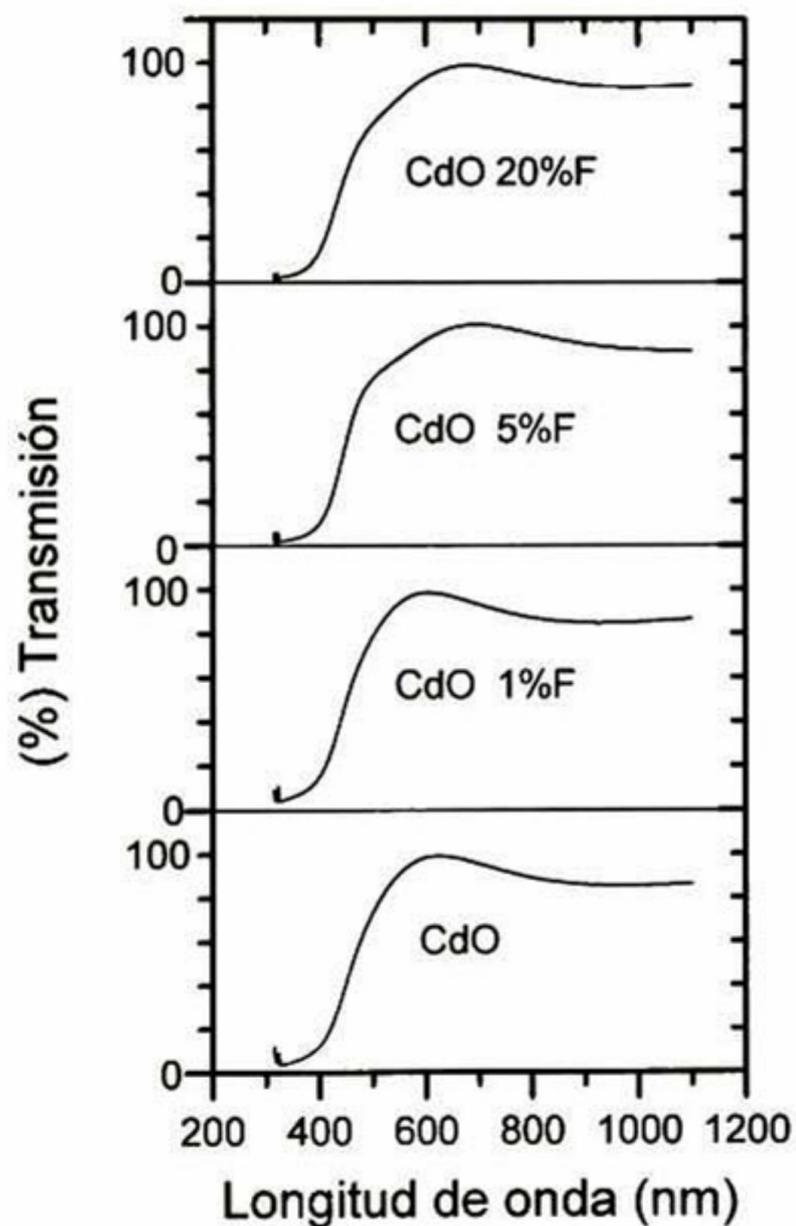


Figura 5.16 Espectros de transmisión de películas de CdO:F con tratamiento térmico en nitrógeno.

El corrimiento hacia mayores energías es más evidente al calcular el ancho de banda prohibida (E_g) de las películas (a partir del coeficiente de absorción en función de la energía, sección 5.1.3). Los valores E_g directo para las películas de

CdO sin impurificar e impurificadas en todo el rango de composición de flúor y sinterizadas en diferentes atmósferas, se muestran en la Figura 5.17.

Es evidente la diferencia entre las muestras sinterizadas en aire y las sinterizadas en otras atmósferas, éstas últimas presentan valores de E_g mayores, así también para todas las películas se tiene un incremento en el valor de E_g conforme aumenta la impurificación de flúor. El incremento en el valor de E_g se puede atribuir a un aumento en la concentración de portadores.

Se puede concluir que las mejores atmósferas de sinterizado son N_2 y formingas (mezcla $H_2 + N_2$ 4:96) debido a que sus valores de E_g son mayores.

Altos valores de E_g son siempre requeridos para películas de óxido conductor transparente utilizadas en celdas solares, ya que una de sus principales características es su uso como material ventana en la celda, con el objetivo que se permita el paso de una mayor cantidad de radiación del espectro solar hacia el material tipo p (CdTe) y esto se traduce en más absorción de fotones de la luz solar en el material absorbente.

Los valores de E_g obtenidos en este trabajo son mayores que los reportados por otros investigadores [14, 15, 20 y 73] y próximo al más alto reportado [3].

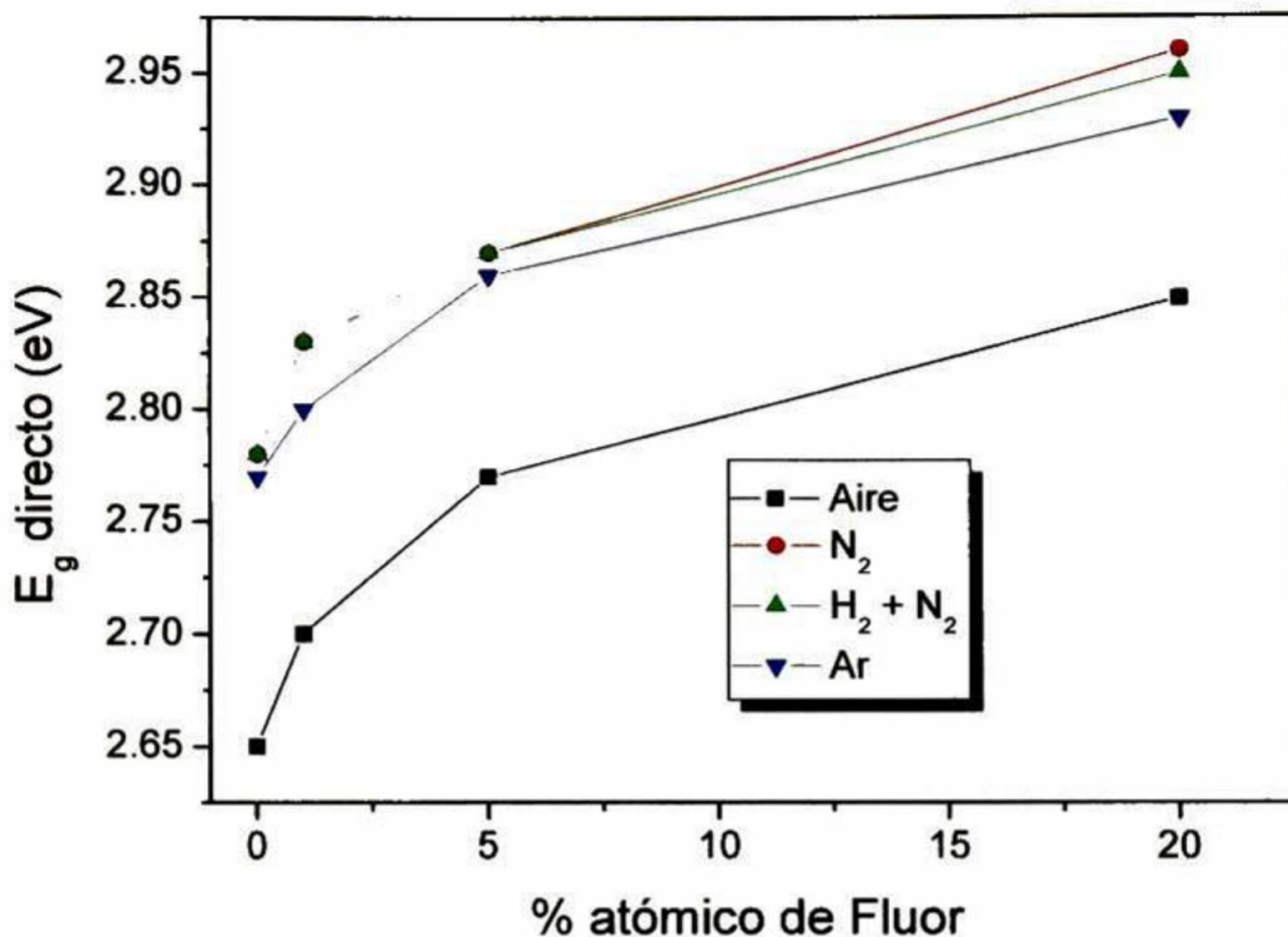


Figura 5.17 Ancho de banda prohibida en función de la concentración de flúor para los diferentes tratamientos térmicos estudiados.

5.3.4 Medidas de resistividad, de películas de n-CdO:F con sinterizado en diferentes atmósferas.

En la Figura 5.18 se presentan los resultados de resistividad en función de la concentración de flúor para las películas n-CdO y n-CdO:F sinterizadas en diferentes atmósferas. En esta figura se puede observar que el sinterizado en atmósfera controlada (N₂, H₂ + N₂ y Ar) es importante para disminuir la resistividad de las películas. Así también se puede ver que las películas sinterizadas en atmósfera controlada, su resistividad tiende a disminuir al incrementarse la concentración de flúor al 20 % at., para la más alta concentración 30 % at., se mantiene constante. La resistividad más baja obtenida es del orden $3.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, este valor cabe resaltar que es uno de los mejores valores obtenidos en

películas delgadas de CdO, con la ventaja que es obtenido por una técnica muy económica y sencilla como lo es sol-gel. [Tabla 2.1].

Es importante mencionar que el tiempo de gelación de la solución precursora de CdO disminuye al aumentar la concentración de flúor, por esta razón se recomienda el uso de la solución precursora de CdO impurificada al 5 % en la obtención de películas de CdO de baja resistividad, con el propósito de que la solución precursora pueda ser usada en un mayor número de recubrimientos.

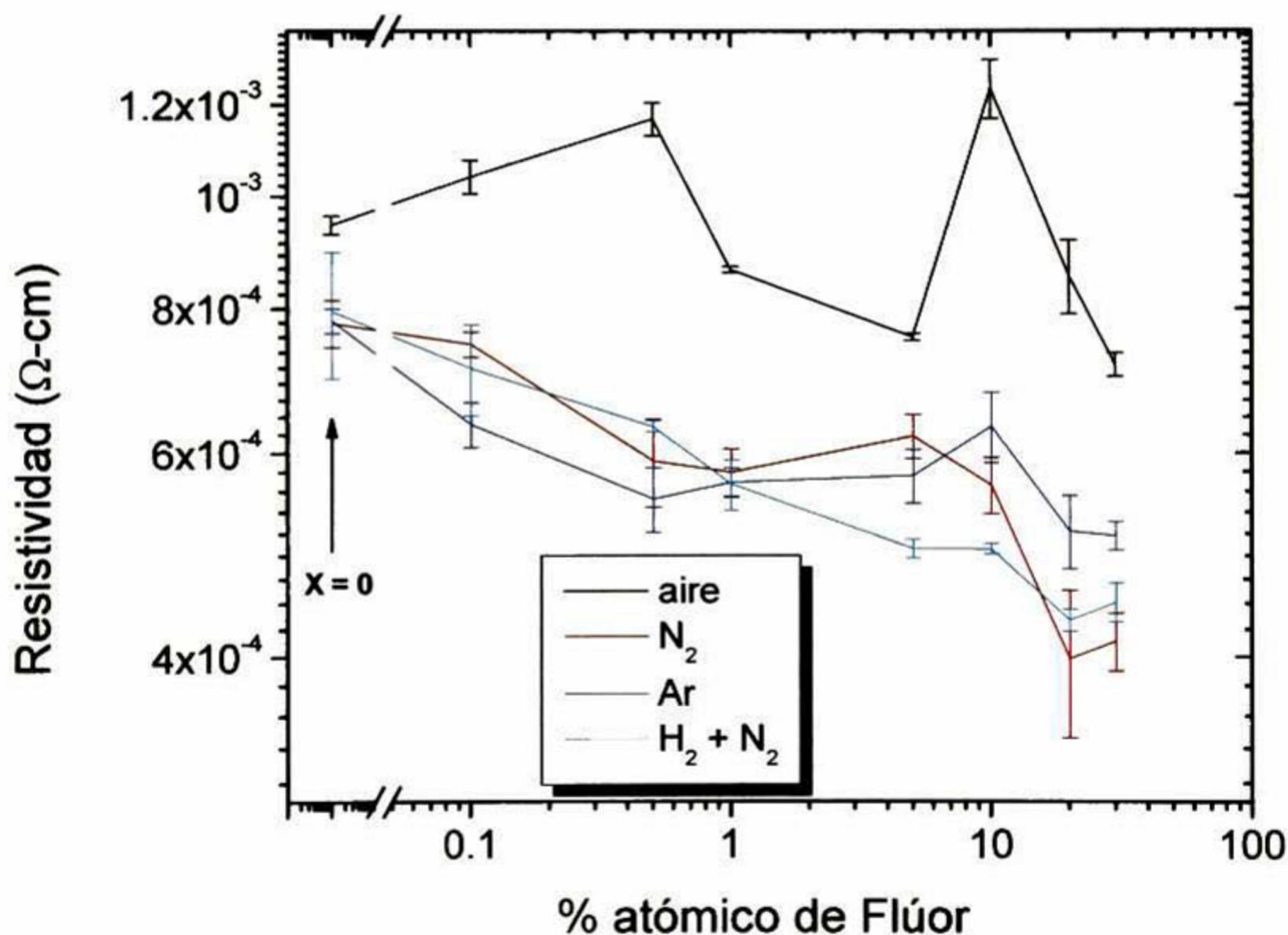


Figura 5.18 Medidas de resistividad en función de la concentración de flúor para las cuatro atmósferas de sinterizado estudiadas.

Como conclusión de esta parte del trabajo se puede decir que películas de n-CdO:F fueron obtenidas por la técnica de sol-gel y que debido a sus características de alta transparencia y alta conductividad pueden ser usadas como ventana óptica y electrodo transparente en dispositivos fotovoltaicos.

6. Resultados de las películas p-CdTe

6. Resultados de las películas p-CdTe

En este capítulo se presentan los resultados de las películas de p-CdTe obtenidas por la técnica de erosión catódica. Primeramente se presenta el estudio realizado a las películas depositadas a alta presión de argón y baja temperatura de sustrato, variando la concentración atómica de Sb, con la finalidad de determinar la concentración de Sb más adecuada. Posteriormente los resultados obtenidos de las películas p-CdTe depositadas variando la temperatura de sustrato y la presión de Argón, con la concentración de Sb determinada como óptima en la primera sección. Y finalmente los resultados obtenidos de las películas depositadas a temperaturas de sustrato mayor e igual a 450 °C y baja presión de Ar (por resultar ser las óptimas), sobre un sustrato n-CdO:F/vidrio con el objeto de evaluar la influencia del sustrato. También en este último punto se evaluó la influencia de un segundo tratamiento térmico en vacío.

6.1 Efecto de la concentración atómica del impurificante en las películas de p-CdTe:Sb crecidas a baja temperatura de sustrato y alta presión de Ar.

6.1.1 Microscopia de fuerza atómica (AFM), películas de p-CdTe:Sb.

En la Figura 6.1 se muestran imágenes de AFM de películas p-CdTe impurificadas a diferentes concentraciones atómicas de Sb (0, 2.5, 10 y 20 % at.) y depositadas a una $T_S = 275$ °C y $P_{Ar} = 15$ mTorr. Se puede observar que al incrementar la concentración de Sb en el CdTe, se forman agregados de mayor tamaño, los cuales están constituidos de agregados muy pequeños.

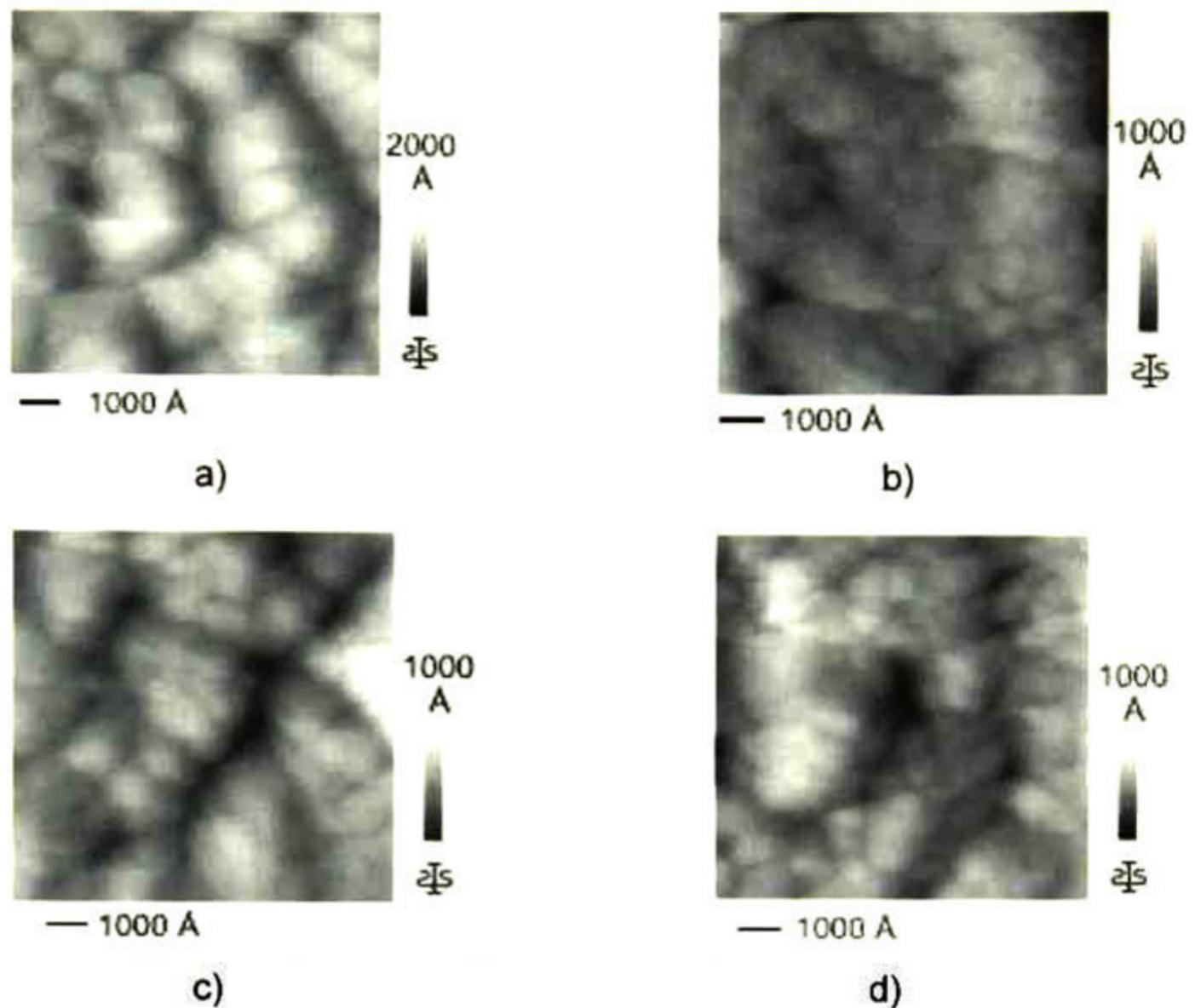


Figura 6.1 Imágenes de AFM de películas de CdTe sin impurificar (a), e impurificadas a diferentes concentraciones atómicas de Sb: 2.5 % at. (b), 10 % at. (c) y 20 % at. (d). Depositadas a $T_S = 275\text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{Ar} = 15\text{ mTorr}$.

6.1.2 Resultados de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb.

En la Figura 6.2 se muestran los difractogramas de las películas crecidas a T_S de $275\text{ }^\circ\text{C}$ y una presión de argón de 15 mTorr. Para el CdTe sin impurificar y para el impurificado con la más baja concentración atómica de Sb (2.5 % at.), la estructura es una mezcla de las fases cúbica de la zinc blenda (ZB) y hexagonal de la wurtzita (W). Un cambio de la fase hexagonal a la cúbica es evidente al incrementarse la impurificación de Sb, la presencia de Sb dentro de la red del CdTe favorece la fase estable ZB (W es considerada la fase cristalina metaestable del CdTe). Así también se tiene una orientación preferencial a lo largo del plano

(111) cuando se tiene la fase zinc blenda, y a lo largo de los planos (111) y (002) cuando ambas fases coexisten.

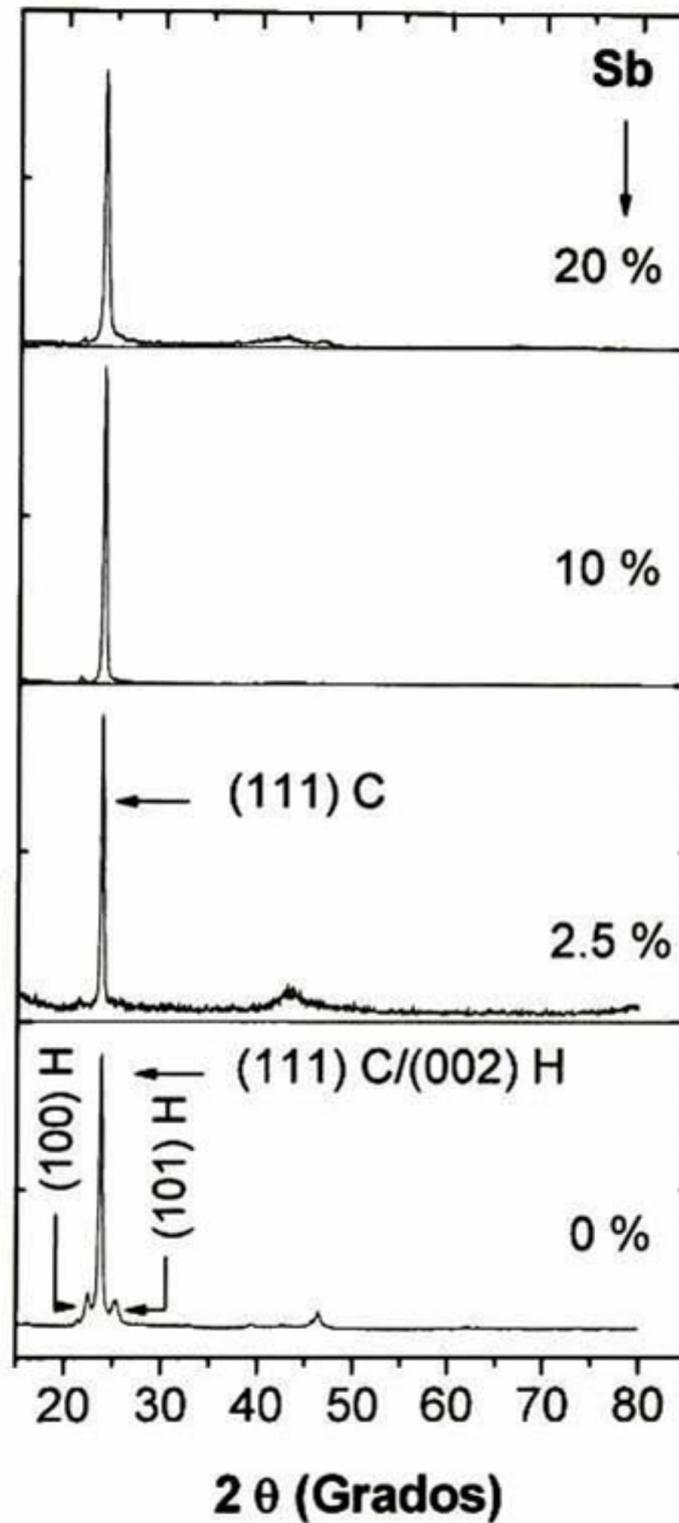


Figura 6.2 Difractogramas de rayos X de películas de CdTe impurificadas con diferentes porcentajes atómicos de Sb y depositadas a $T_S = 275$ °C y $P_{Ar} = 15$ mTorr.

Un análisis del ancho medio a la altura media (FWHM) del pico más intenso de los difractogramas de rayos X, muestran que el FWHM decrece al incrementarse la concentración de Sb, hasta el 10 % at., esto se atribuye a un incremento del tamaño de grano cristalino. Sin embargo, para la concentración de Sb del 20 % at., el FWHM se incrementa, lo que indica que el tamaño de grano cristalino disminuye, posiblemente debido a la segregación de Sb.

6.1.3 Resultados de absorción, películas de p-CdTe:Sb a una concentración nominal del 10 % at.

En la figura 6.3 a) se muestra un espectro típico de absorción de las películas de CdTe:Sb a una concentración nominal del 10 % at. Este espectro corresponde a una película crecida a una presión de trabajo de 2.5 mTorr y una $T_S = 500$ °C, (baja presión de Ar y alta temperatura de sustrato). De esta figura se observa el borde de absorción abrupto, correspondiente a la banda prohibida directa del CdTe, el cual se localiza cercano a 850 nm.

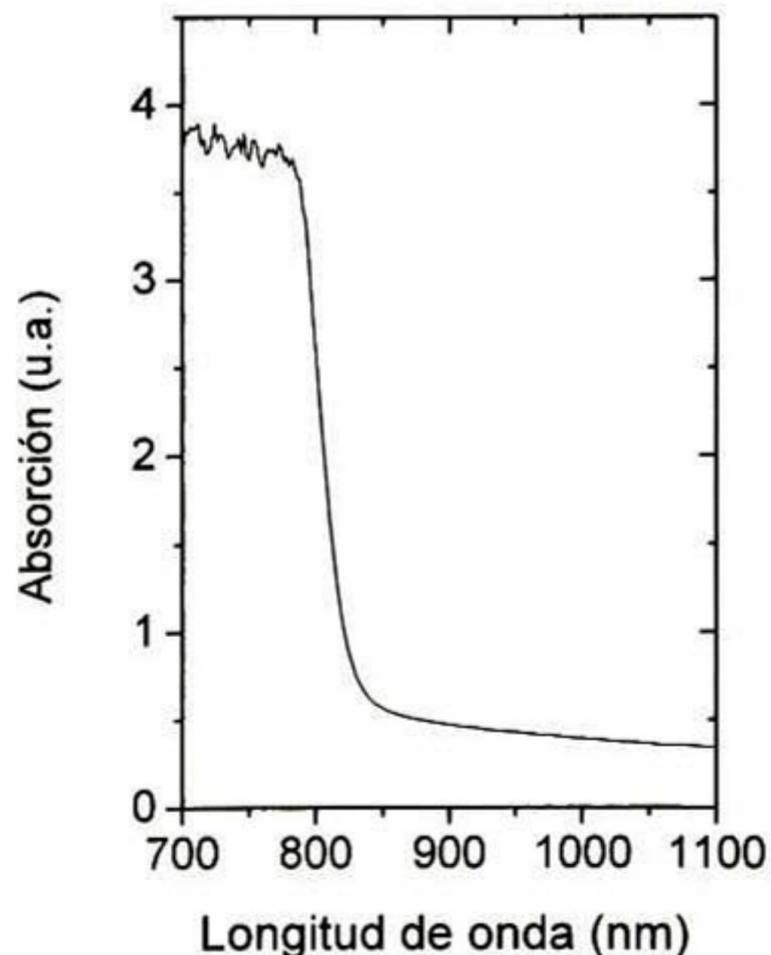


Figura 6.3 a) Espectro de absorción de una película de CdTe:Sb al 10 % at.

A partir de los valores del coeficiente de absorción en función de la energía, es posible graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía (Fig. 6.3 b)) y de la extrapolación de la región lineal al eje de energía se obtiene el valor de la energía de banda prohibida, el cual resultó de 1.52 eV.

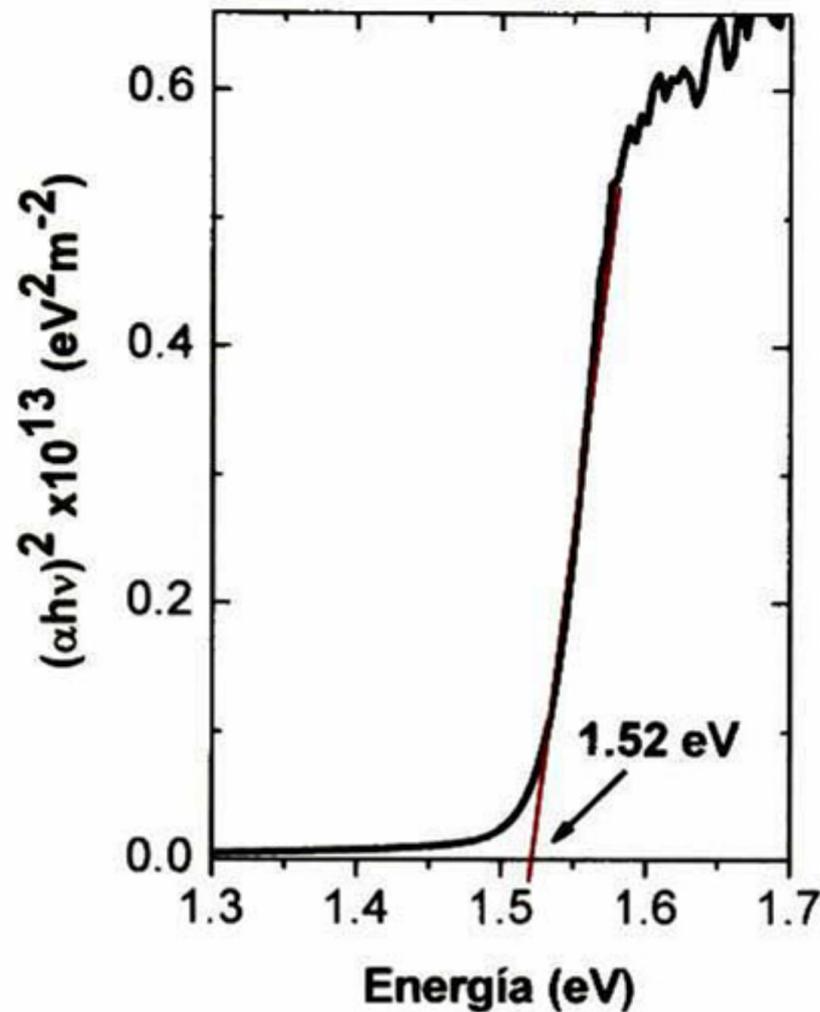
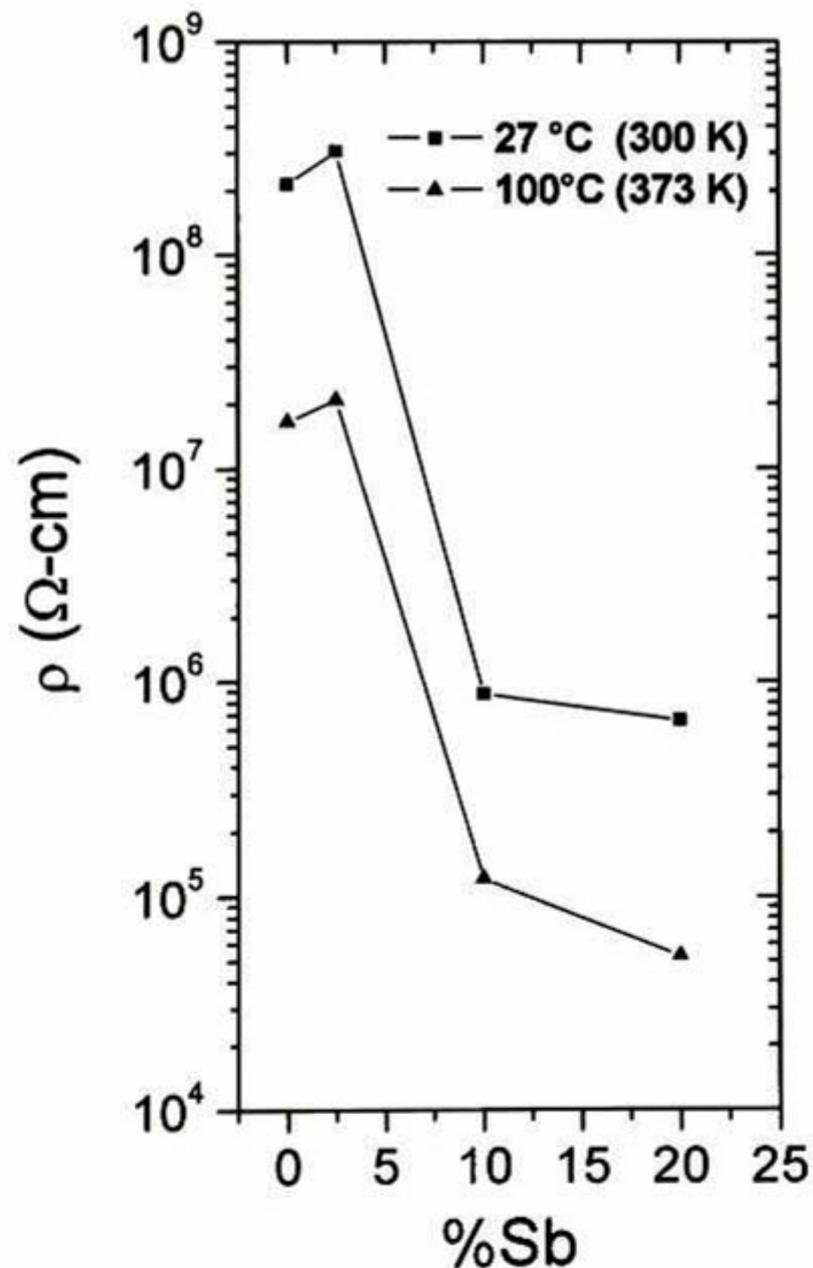


Figura 6.3 b) Cálculo del ancho de banda prohibida a partir de datos de absorción.

6.1.4 Resultados de Resistividad en función de la concentración atómica del impurificante, películas de p-CdTe:Sb.

La resistividad (ρ) de las películas cuyos difractogramas se presentan en la Figura 6.2, son mostrados en la Figura 6.4. Un cambio abrupto de ρ de aproximadamente tres ordenes de magnitud es observado para la concentración atómica de Sb del 10 % at. A mayor concentración, ρ no cambia significativamente. Esto se puede atribuir a que los átomos de Sb no entran en sitios eléctricamente activos en la red del CdTe, sino que son segregados en las fronteras de grano. Las películas de p-CdTe impurificadas con Sb a una concentración atómica del 10 %, resultan ser buenas candidatas en la obtención de la celda solar propuesta en este trabajo, por

presentar una resistividad del orden de $10^5 \Omega\text{-cm}$, tres ordenes de magnitud menor a las películas de CdTe sin impurificar e impurificadas a baja concentración (2.5 % at.). Las películas de CdTe con mayor concentración de Sb, no son convenientes, debido a que cuando a un semiconductor se le introduce mayor cantidad de impurificante, éste ocasiona una mayor tensión en la red, lo que provoca un mayor número de defectos. Por otra parte los resultados de rayos X indican que el tamaño de grano de estas películas es menor que el de las películas de CdTe impurificadas al 10 % at., lo cual no es deseable en el uso de este material como dispositivo fotovoltaico.



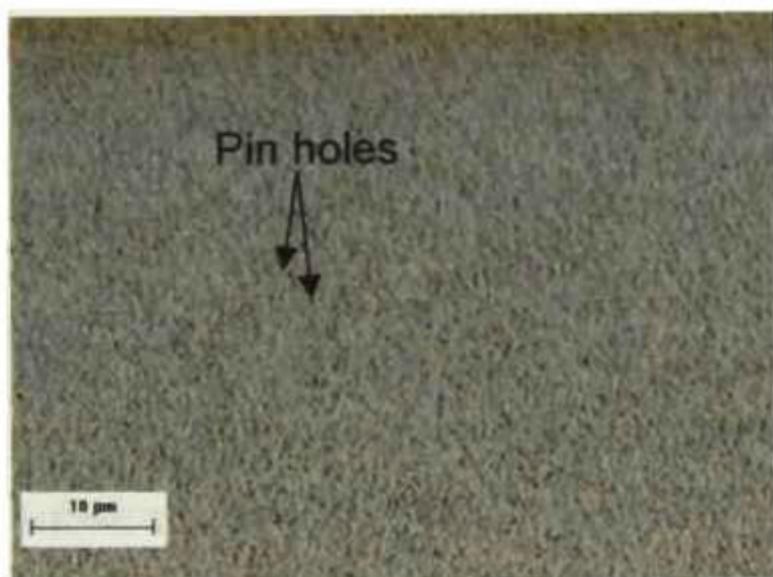
cel

Figura 6.4 Resistividad en función de la concentración de Sb, medida a temperatura ambiente y 100 °C.

6.2 Efecto de la temperatura de substrato y la presión de Ar en las películas de p-CdTe:Sb impurificas al 10 % at.

6.2.1 Imágenes de microscopio óptico, películas de p-CdTe:Sb

En la Figura 6.5 se muestra la morfología superficial de las películas de CdTe:Sb (10 % at.) crecidas a valores extremos de temperatura de substrato y presión de Ar (considerando el rango estudiado). (a) Corresponde a la imagen superficial de las películas de CdTe:Sb depositadas a baja temperatura de substrato ($T_S = 275$ °C) y más alta presión de Ar ($P_{Ar} = 15$ mTorr) y (b) a la imagen superficial de las películas de CdTe:Sb depositadas a la más alta temperatura de substrato ($T_S = 550$ °C) y más baja presión de Ar ($P_{Ar} = 2.5$ mTorr). De estas imágenes se puede observar la diferencia morfológica de ambas películas, en (a) se muestra la presencia de huecos (pin-holes) en el CdTe, lo cual representa un problema bastante fuerte en la fabricación de celdas solares (dispositivos corto circuitados al metalizarse), y en (b) se observa un crecimiento más denso, facetado y sin la presencia de pin-holes, características deseables para un buen funcionamiento y eficiencia de las celdas solares.



a)



b)

Figura 6.5 Imágenes de microscopio óptico de películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas, a) $T_S = 275$ °C y $P_{Ar} = 15$ mTorr, b) $T_S = 550$ °C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.

6.2.2 Microscopia de fuerza atómica (AFM), películas de p-CdTe:Sb

En la Figura 6.6 se muestran las imágenes de AFM obtenidas de las películas mostradas en la Figura 6.5. Estas imágenes permiten observar la morfología con más detalle, ya que en esta figura se puede ver un barrido de $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$. Nuevamente se puede apreciar la diferencia morfológica de las dos películas. La película depositada a mayor temperatura de substrato y menor presión de Ar, resulta ser más densa y presenta un tipo de crecimiento facetado.

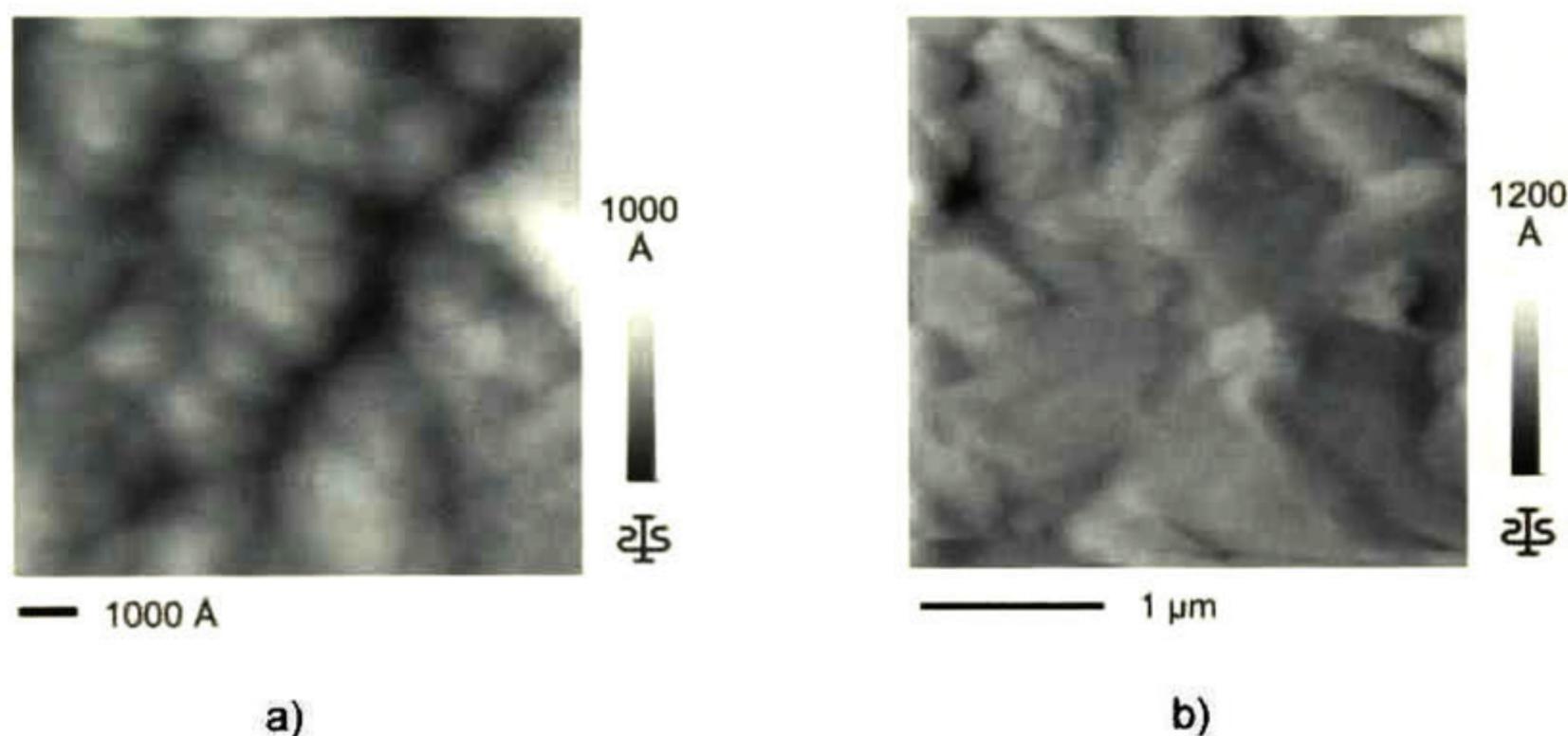


Figura 6.6 Imágenes de AFM a) $T_S = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{Ar} = 15 \text{ mTorr}$, b) $T_S = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P_{Ar} = 2.5 \text{ mTorr}$

Nuevamente en la Figura 6.7 se presentan imágenes AFM de las películas de CdTe:Sb, pero ahora considerando cuatro valores extremos, temperaturas de substrato de 200 y 450 °C y presiones de Ar de 2.5 y 15 mTorr; por ser éstas las más representativas del comportamiento observado de la serie de películas crecidas variando la T_S (200, 275, 350 y 450 °C) y variando también la P_{Ar} (15, 5 y 2.5 mTorr).

En las películas depositadas a una presión de argón de 15 mTorr (Figura 6.7 (c) y (d)) se observa que al aumentar la temperatura de sustrato de 200 °C a 450 °C hay un aumento en el tamaño del agregado. Un comportamiento similar existe para las películas crecidas a una presión de argón de 2.5 mTorr (Figura 6.7 (a) y (b)), en éstas también es evidente un incremento en el tamaño del agregado al aumentar la temperatura de 200 °C a 450 °C. La película crecida a la más baja presión de argón y a la más alta temperatura de sustrato (2.5 mTorr y 450 °C), es la que presenta el tamaño de agregado más grande y por consiguiente resulta ser la película más recomendable (Figura 6.7 b)).

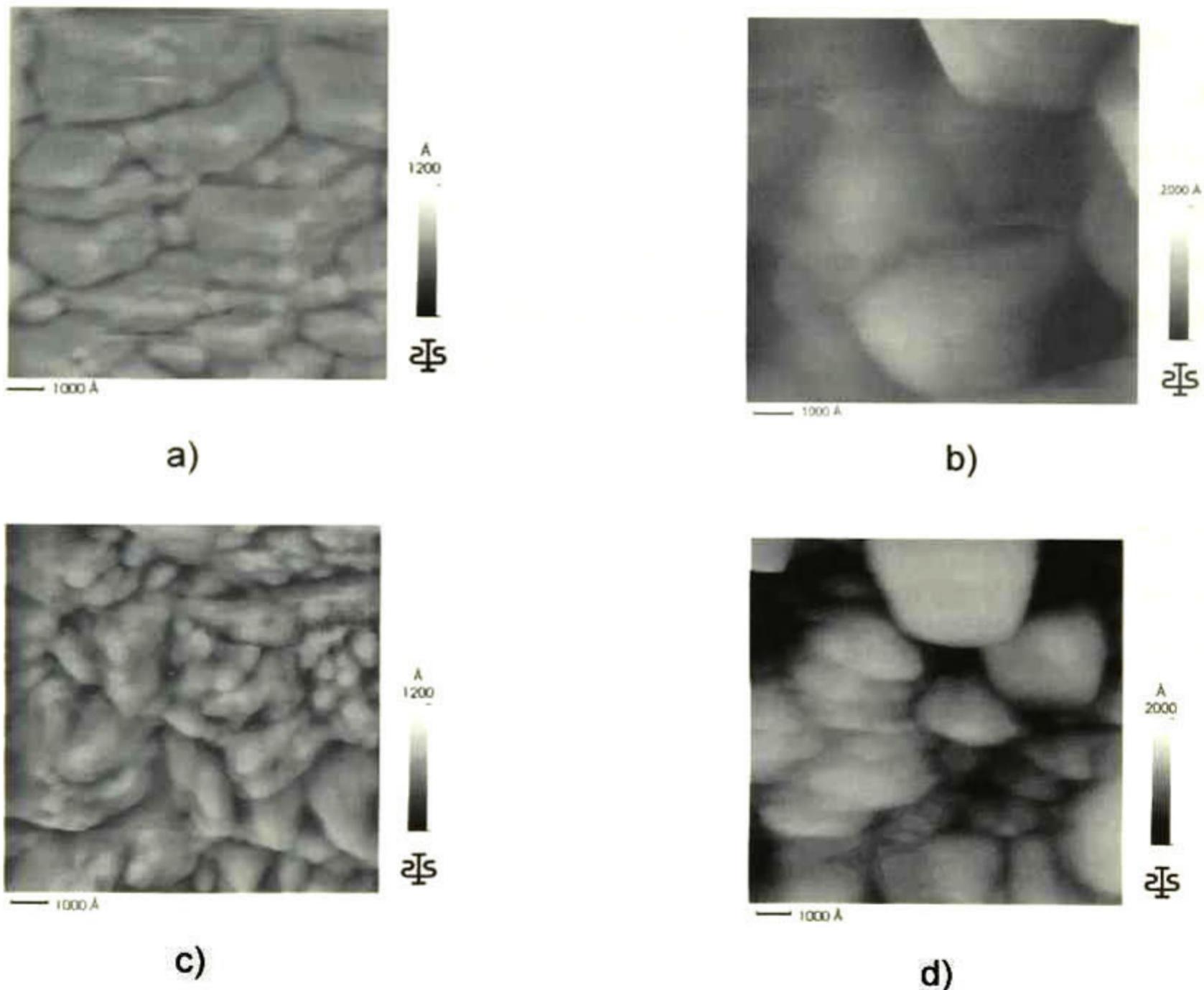


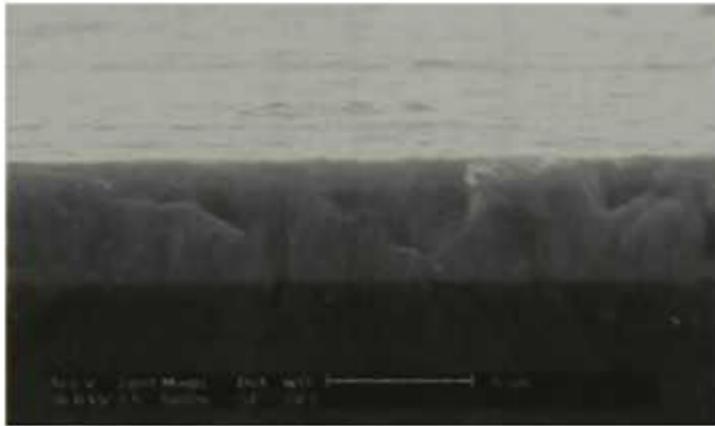
Figura 6.7 Imágenes AFM de películas de CdTe con 10 % de Sb a) 2.5 mTorr a 200 °C, b) 2.5 mTorr a 450 °C, c) 15 mTorr a 200 °C y d) 15 mTorr a 450 °C.

6.2.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de p-CdTe:Sb

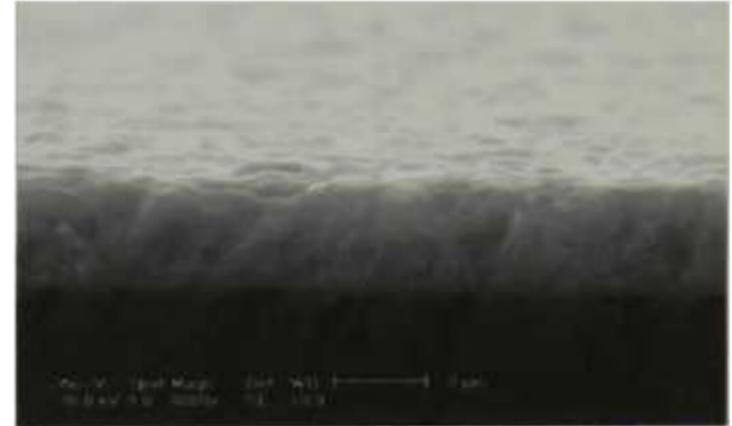
En la Figura 6.8 se presentan imágenes SEM de la sección transversal de las películas de CdTe:Sb, mostradas en la Figura 6.7.

Las películas depositadas a una presión de argón de 15 mTorr y temperatura de sustrato de 200 °C presentan una microestructura tipo columnar (a), conforme la temperatura se incrementa a 450 °C un cambio de la microestructura, a tipo granular es observado (b). Para menor presión de argón 2.5 mTorr y menor temperatura de sustrato 200 °C se tiene un crecimiento de tipo granular, el cual se mantiene cuando la temperatura se incrementa a 450 °C, con el beneficio de que se obtienen películas más densas.

Por lo anteriormente presentado se puede concluir que las películas de p-CdTe:Sb depositadas a alta temperatura de sustrato y baja presiones de argón presentan crecimiento tipo granular y resultan ser mas densas. Este resultado verifica la hipótesis planteada en los antecedentes del trabajo (Sección 2.2).



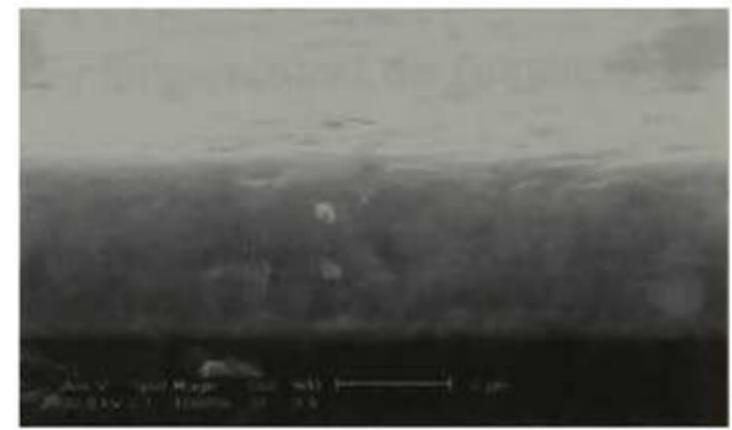
a)



b)



c)



d)

Figura 6.8 Imágenes de SEM más representativas, a) 15 mTorr a 200 °C, b) 15 mTorr a 450 °C, c) 2.5 mTorr a 200 °C y d) 2.5 mTorr a 450 °C.

6.2.4 Resultados de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb.

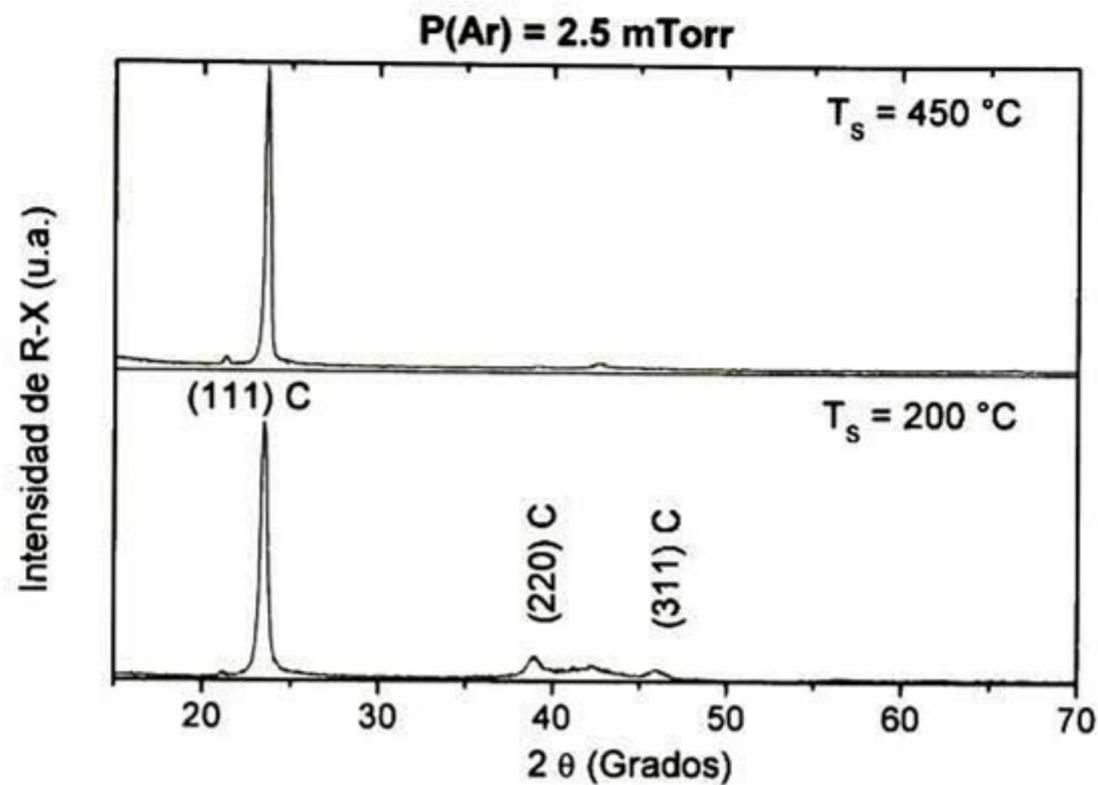


Figura 6.9 (a) Difractogramas de rayos X de películas p-CdTe:Sb impurificadas y depositadas a baja presión de Ar ($P_{Ar} = 2.5$ mTorr) y temperaturas de sustrato de 200 y 450 °C..

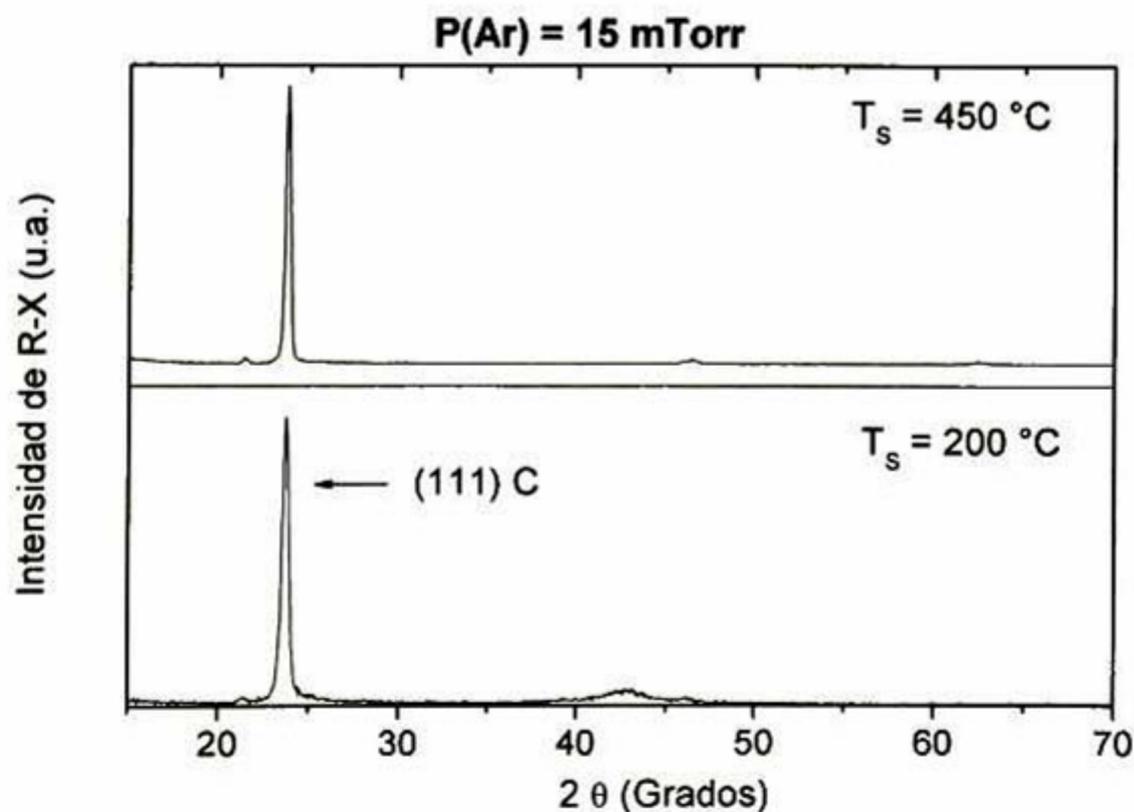


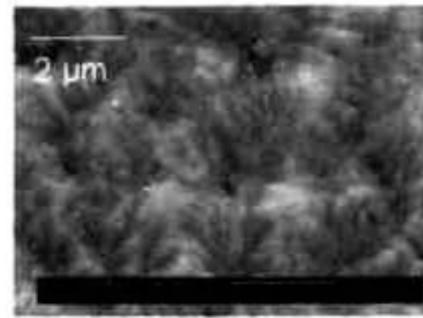
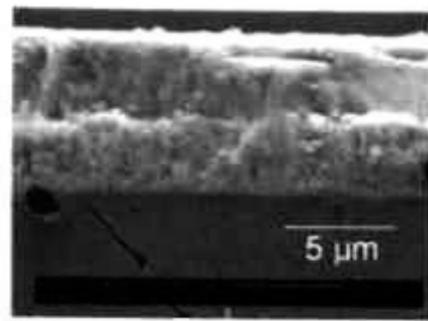
Figura 6. (b) Difractogramas de rayos X de películas p-CdTe:Sb impurificadas y depositadas a alta presión de Ar ($P_{Ar} = 15$ mTorr) y temperaturas de sustrato de 200 y 450 °C..

En la Figura 6.9 a) y b) se muestran los difractogramas de las películas p-CdTe:Sb cuyas imágenes de morfología se presentaron en la Figura 6.8. Todas las películas presentan la fase cúbica de la zinc blenda, independiente de la temperatura de substrato y presión de Ar utilizada en su crecimiento. Parece ser que la impurificación de Sb del 10 % at., favorece la presencia de esta sola fase, como se mostró en la sección 6.1.2.

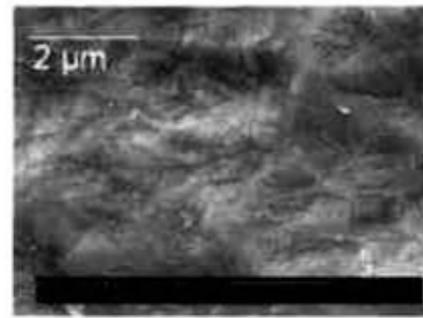
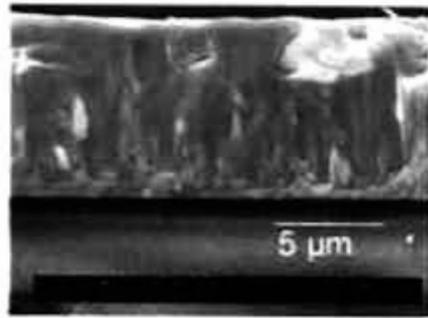
6.3 Películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas sobre n-CdO/vidrio, a baja presión de Ar (2.5 mTorr) y temperatura de substrato ≥ 450 °C. Efecto del substrato y de un segundo tratamiento térmico en vacío (TTV).

6.3.1 Microscopia electrónica de barrido (SEM), películas de p-CdTe:Sb/n-CdO:F

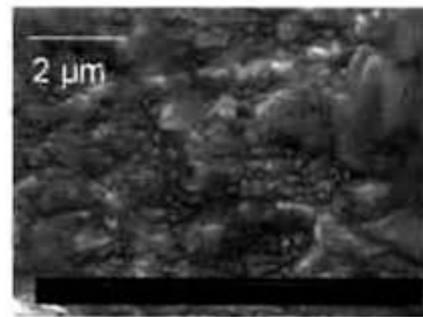
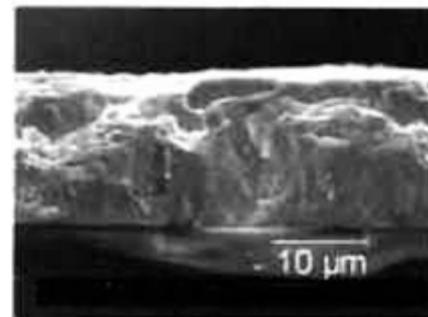
En todas estas películas se observó que el tratamiento térmico en vacío posterior al depósito, mejora la adherencia de la película de CdTe sobre el CdO. Por otra parte se obtuvo que las celdas solares hechas con película de CdTe con tratamiento térmico en vacío presentan mayores voltajes de circuito abierto (resultados presentados en el Cap. 7), esto posiblemente debido a una mejora en la calidad de la interface. En la Figura 6.10 se muestran imágenes SEM de la sección transversal y morfología superficial de las películas de p-CdTe:Sb depositadas sobre película n-CdO:F, a altas temperaturas tanto de substrato como de tratamiento en vacío. (Para poder observar su microestructura transversal y superficial, a las películas se les depositó una capa delgada de oro (50 – 100 Å)). Todas las películas presentan un crecimiento tipo granular, y conforme ambas temperaturas incrementan su valor, el tamaño de grano crece, llegando a ser de aproximadamente 1.5 μm . Hasta donde nosotros conocemos, microestructura granular con este tamaño grande de grano no se ha reportado por la técnica de erosión catódica (Figura 6.10 d)), tamaño de grano de este orden y mayores solo se han obtenido por la técnica CSS [7].



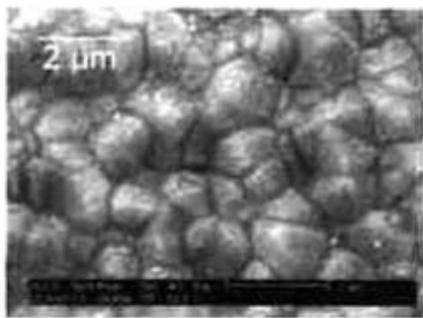
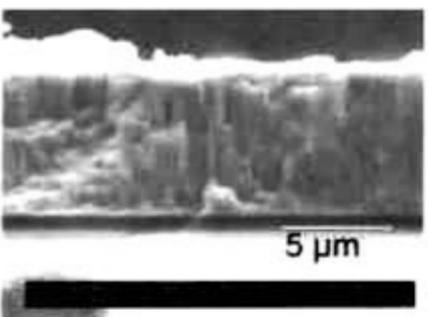
a) $T_S = 450$, $TTV = 350$ °C



b) $T_S = 450$, $TTV = 450$ °C



c) $T_S = 450$, $TTV = 500$ °C



d) $T_S = 550$, $TTV = 550$ °C

Figura 6.10 Imágenes SEM de sección transversal y morfología superficial de las películas de CdTe:Sb (10 % at.), depositadas sobre n-CdO/vidrio a $T_S \geq 450$ °C y con TTV.

6.3.2 Difracción de Rayos X, películas de p-CdTe:Sb/n-CdO:F.

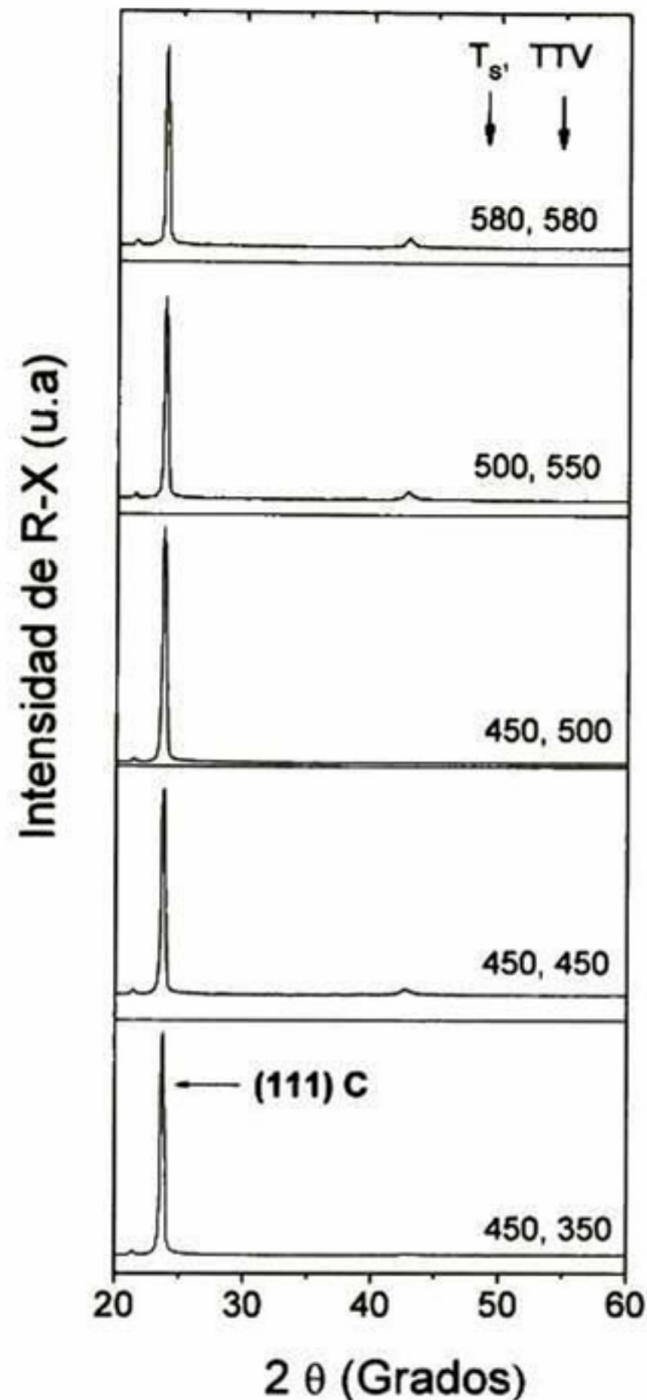


Figura 6.11 Patrones de difracción de rayos X de películas de CdTe:Sb crecidas a $T_S \geq 450$ °C y con tratamiento térmico en vacío (TTV)

En la Figura 6.11 se muestran patrones de difracción de las películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas sobre n-CdO:F, a altas temperaturas de sustrato ($T_S = 450, 500$ y 580 °C) y tratamiento térmico en vacío a diferentes temperaturas (TTV = $450, 500, 550$ y 580 °C). En todos los patrones se puede observar únicamente la fase cúbica tipo zincblenda. Por lo que se puede concluir que las películas p-CdTe:Sb (10 % at.) crecidas a temperaturas sustrato mayores a 450 °C

presentan la fase cúbica tipo zinc blenda, sin importar si las películas se depositaron sobre substrato de vidrio o sobre substrato n-CdO:F/vidrio. Así también que el tratamiento en vacío no cambia el tipo de estructura del material CdTe.

De los patrones de difracción de la Figura 6.11, también se puede ver que conforme se incrementa T_s y TTV, el FWHM del pico principal disminuye, lo cual es indicativo del aumento del tamaño de grano en las películas de p-CdTe:Sb, resultado también observado en las imágenes de SEM, mostradas en la Figura 6.10.

Como conclusión importante de este capítulo, se tiene la obtención de películas p-CdTe:Sb crecidas por la técnica de erosión catódica que presentan las características apropiadas para ser usadas como material semiconductor tipo p, en la celda solar propuesta en este trabajo, vidrio/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/Au-Cu.

**7. Resultados de la celda solar
de heteroestructura
vidrio / CdO:F / CdTe:Sb / Cu-Au y
Cu₂Te-Au**

7. Resultados de la celda solar de heteroestructura vidrio/n-CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au.

En este capítulo se presenta la influencia de los parámetros involucrados en el proceso de obtención de la celda en su eficiencia (η). Los parámetros estudiados están relacionados con: i) las condiciones de obtención de la película de p-CdTe:Sb (10 % at.), presión de argón, temperatura de sustrato, temperatura del tratamiento térmico en vacío y espesor de la película de CdTe. ii) el tratamiento de pasivación con CdCl₂, temperatura de tratamiento. iii) Optimización del contacto Cu-Au, espesor de la película de Cu.

Respecto a la película de CdO, el procedimiento de obtención fue el mismo para todas las celdas que se fabricaron. Se depositó la película de CdO impurificada con F al 5 % at., siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 4, para tener una película con $\rho \sim 6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ y alta transmisión.

7.1 Resultados de V_{oc} y J_{sc} , películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas a baja $P(\text{Ar})$ y $T_s \leq 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

En las Figuras 7.1 y 7.2 son mostrados los valores obtenidos de V_{oc} y J_{sc} de nuestras celdas solares, obtenidas a partir de películas de p-CdTe:Sb depositadas a diferentes temperaturas de sustrato y a las menores presiones de argón estudiadas, 2.5 y 5.0 mTorr. Es evidente el incremento de ambos parámetros de la celda solar, cuando la temperatura de sustrato es incrementada para las dos presiones. Los valores más altos de V_{oc} y J_{sc} fueron de 275 mV y 21 mA/cm² respectivamente. Los valores de V_{oc} y J_{sc} correspondientes a la más alta presión de argón estudiada (15 mTorr), no son mostrados debido a que éstos fueron comparativamente bajos. Estos resultados están de acuerdo con lo observado en las imágenes de SEM y AFM, debido que las películas de CdTe con estructura más densa y crecimiento tipo granular obtenidas a baja $P(\text{Ar})$ y alta temperatura de sustrato, resultan ser las mejores en la fabricación de la celda solar propuesta en este trabajo.

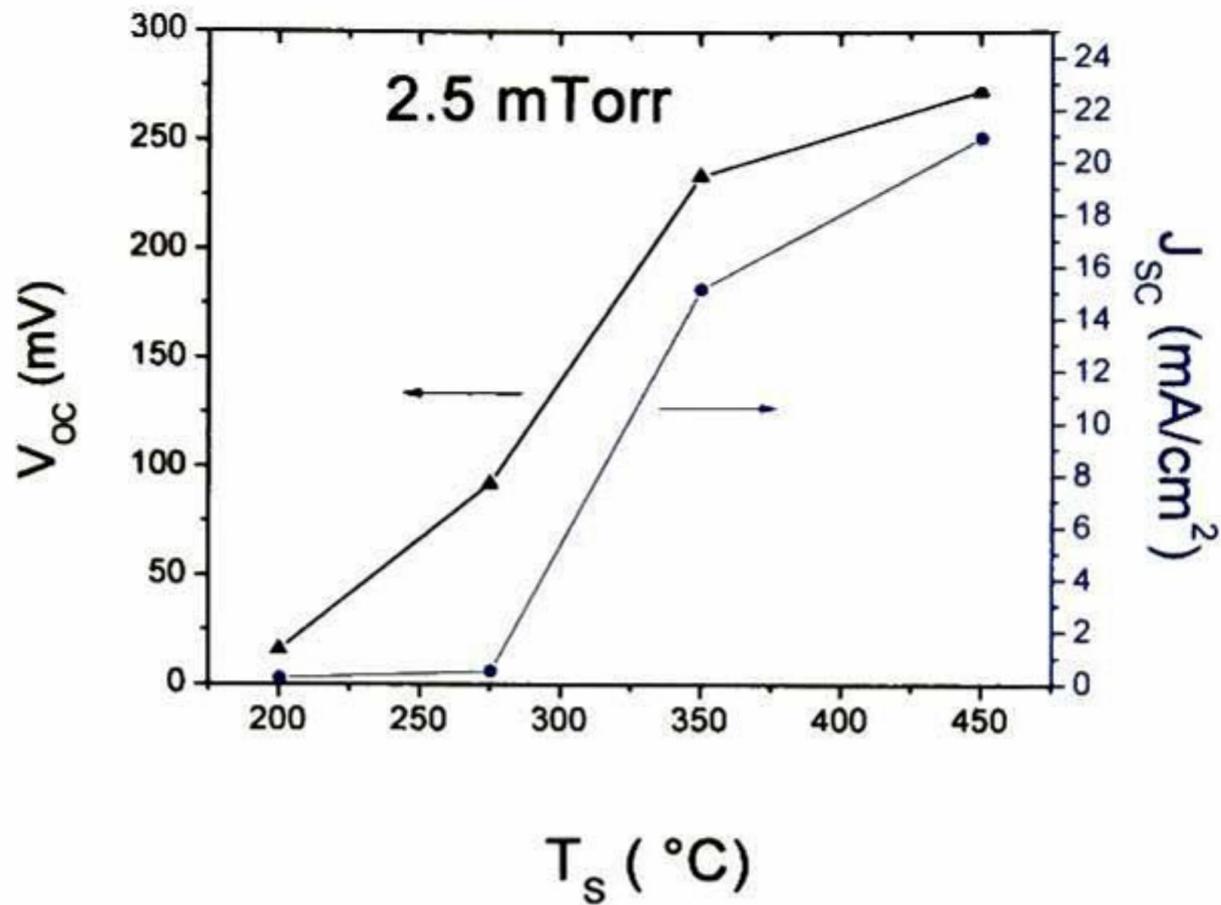


Figura 7.1 Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de T_S para crecimientos a 2.5 mTorr de presión de argón.

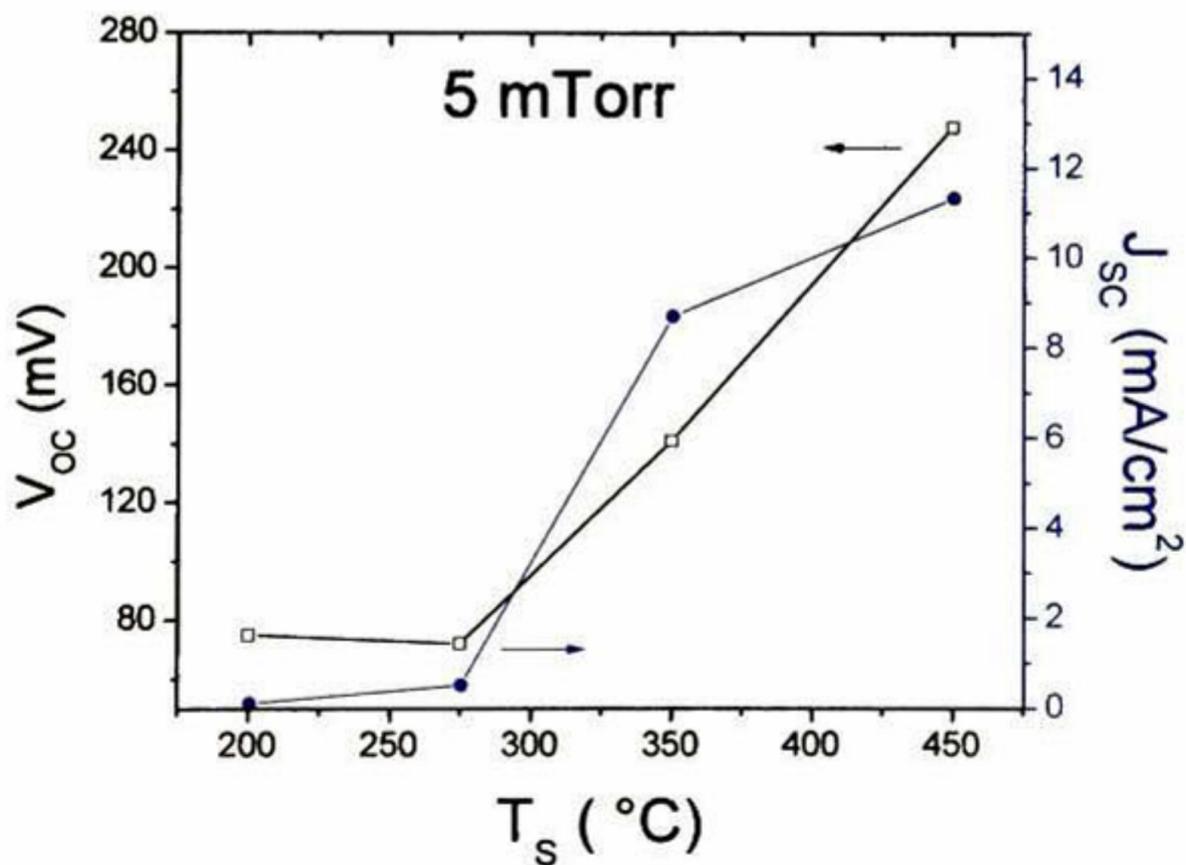


Figura 7.2 Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de T_S para crecimientos a 5 mTorr de presión de argón.

Para esta serie de celdas, los mejores valores tanto de V_{OC} y J_{SC} fueron obtenidos cuando la película p-CdTe:Sb se crece a una presión de Ar de 2.5 mTorr (la presión más baja) y una temperatura de sustrato de 450 °C

7.2 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , películas p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas a $T_s = 450$ °C y TTV en el intervalo de 350 °C a 550 °C.

En la Figura 7.3 se presentan los resultados de V_{OC} y J_{SC} de las celdas solares desarrolladas en este trabajo, obtenidas a partir de películas de p-CdTe:Sb depositadas a 450 °C y con tratamiento térmico en vacío, posterior al depósito de la misma. Se puede ver que conforme se incrementa la temperatura del TTV, ambos valores de V_{OC} y J_{SC} aumentan, este resultado está en concordancia con lo discutido en el capítulo 6, a mayor temperatura del TTV la estructura granular presenta mayor tamaño de grano, lo cual es deseable en estos dispositivos.

El incremento en el V_{OC} debe estar asociado al mejoramiento de la "interface" CdO/CdTe, posiblemente debido a la liberación de esfuerzos entre ambas redes ocasionado por la interdifusión de especies a alta temperatura.

Los mejores valores de V_{OC} y J_{SC} para esta serie de celdas son de 480 mV y 21 mA/cm² respectivamente y corresponden a las celdas obtenidas a partir de películas de CdTe:Sb depositadas a $T_s = 450$ °C y con tratamiento térmico en vacío de 550 °C (Figura 7.3).

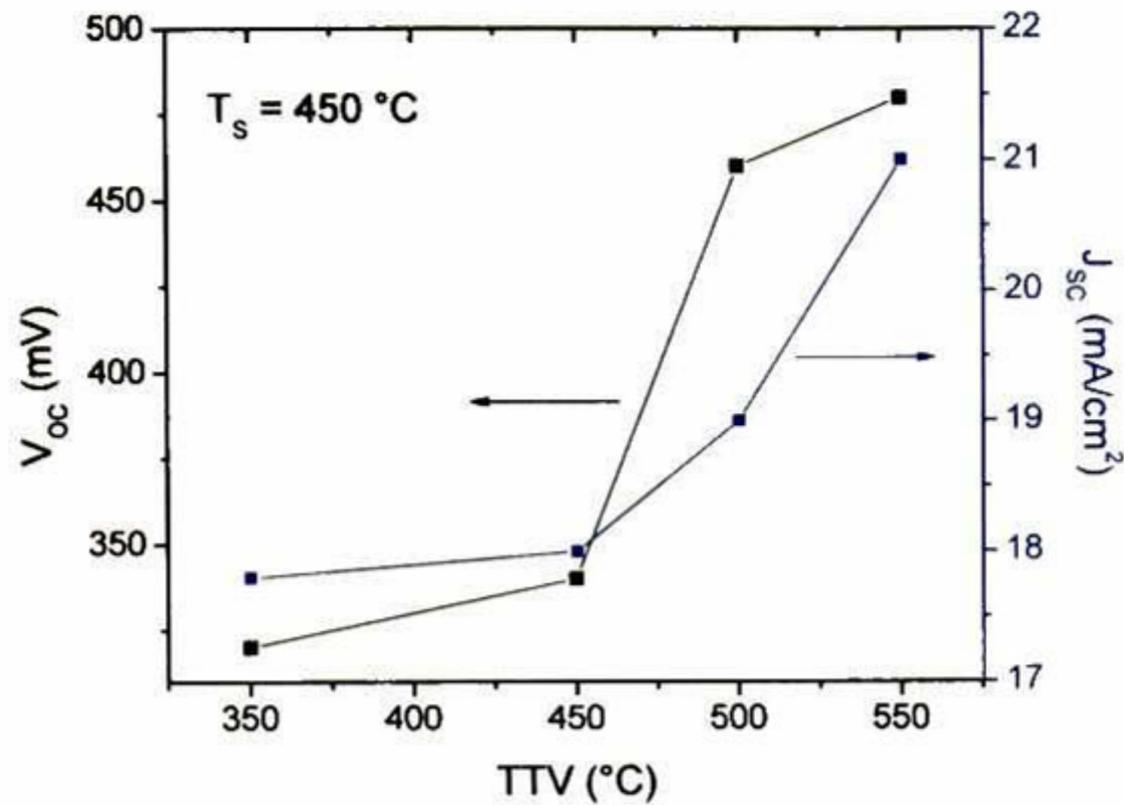


Figura 7.3 Valores de V_{OC} y J_{SC} en función de la temperatura del TTV, para crecimientos en condiciones de $P_{Ar} = 2.5$ mTorr y $T_S = 450$ °C.

7.3 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , efecto de la temperatura de tratamiento con $CdCl_2$.

En la fabricación de celdas solares un paso crítico en su activación, es el concerniente al tratamiento de la heteroestructura con $CdCl_2$, antes del depósito del metal. En la obtención de nuestras celdas solares del tipo p-CdTe:Sb/n-CdO:F, se dedico mucho esfuerzo y tiempo a dicho tratamiento, debido a que prácticamente no existe bibliografía al respecto. La mayoría de los investigadores que se dedican al estudio de celdas solares (generalmente del tipo CdTe/CdS/ITO) coinciden en que el tratamiento con $CdCl_2$ ayuda a la activación del dispositivo, pasivando defectos en el CdTe por la introducción de iones Cl^- a la red de CdTe y en algunos casos recristalizando al CdTe [38, 74]. En nuestro trabajo encontramos que existen temperaturas de tratamiento térmico con $CdCl_2$ críticas para que el dispositivo incremente sus valores de V_{OC} y J_{SC} . En la Figura 7.4 se puede ver que al aumentar la temperatura de tratamiento térmico con $CdCl_2$ ambos valores V_{OC} y J_{SC} se incrementan. La temperatura de 460 °C resultó ser la

óptima, al realizar el tratamiento en atmósfera de Ar, obteniéndose valores de V_{oc} y J_{sc} de 557 mV y 20 mA/cm² respectivamente. En los resultados con temperaturas más altas de 460 °C se observa una disminución de los valores de V_{oc} y J_{sc} .

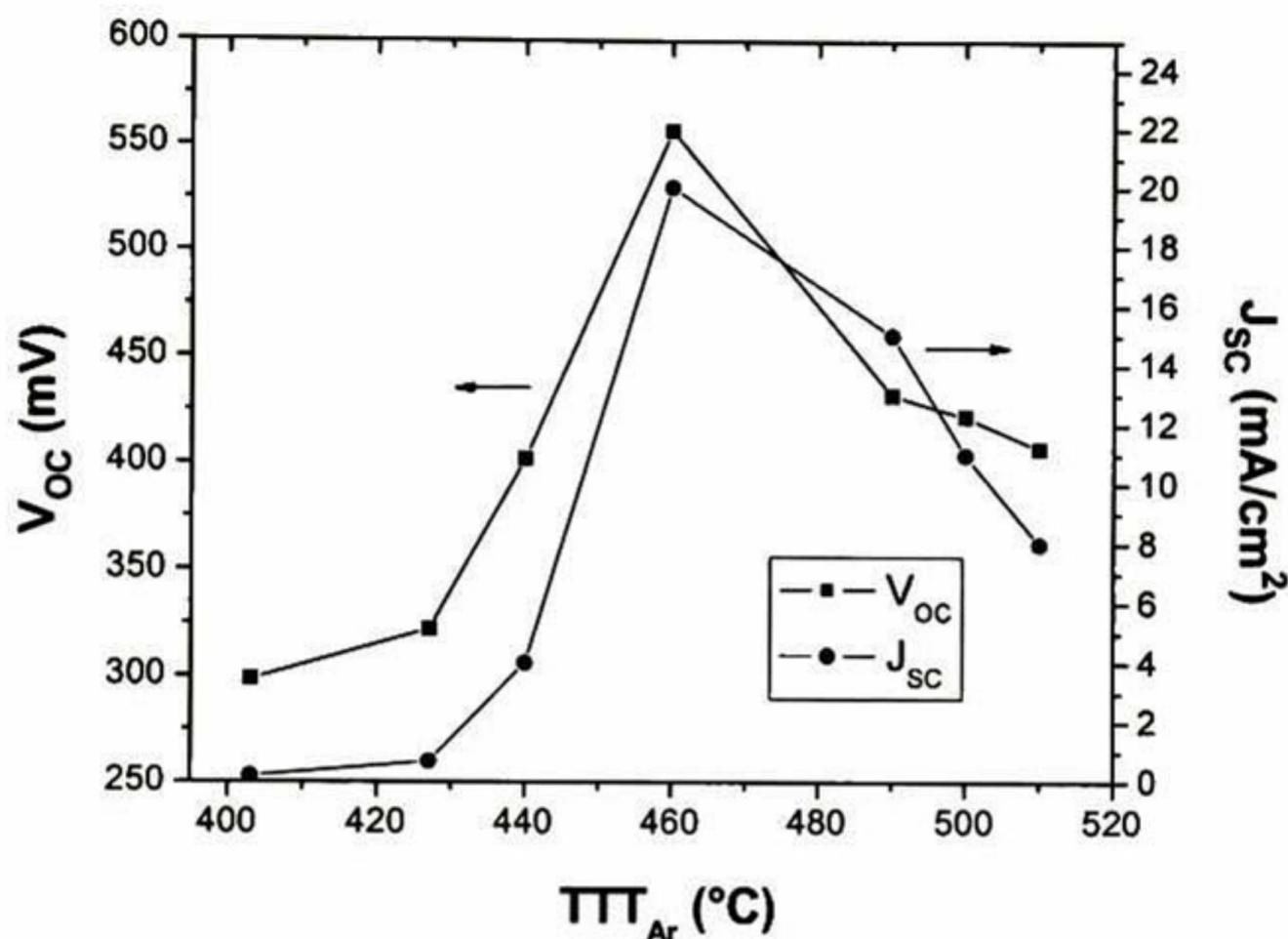


Figura 7.4 Dependencia del V_{oc} y J_{sc} con la temperatura de tratamiento térmico con $CdCl_2$ en atmósfera de argón. Condiciones $T_s = 450$ ° C y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.

7.4 Resultados de V_{oc} y J_{sc} , estudio de la variación del espesor de Cu en el contacto Cu-Au.

Como se mencionó en capítulos anteriores, el contacto metálico en el CdTe es muy crítico ya que no se puede formar un contacto óhmico, se ha encontrado que la formación de contactos cuasi-ohmicos es una buena alternativa para solventar este problema. En este trabajo se realizaron contactos metálicos Cu-Au atacando previamente la superficie del CdTe con una solución al 1 % de Br-metanol,

inmediatamente después se evaporó una película de Cu a diferentes espesores y una película de Au de 300 Å de espesor.

Se observó que el espesor de la película de Cu es crítico, ya que éste se difunde en atmósfera inerte para la formación del contacto cuasi-ohmico. En la Figura 7.5 se presentan los resultados de V_{OC} y J_{SC} resultantes al variar el espesor de cobre. El mejor resultado se tiene para un espesor de Cu de 84 nm, donde los valores de V_{OC} y J_{SC} resultaron de 504 mV y 30.84 mA/cm² respectivamente.

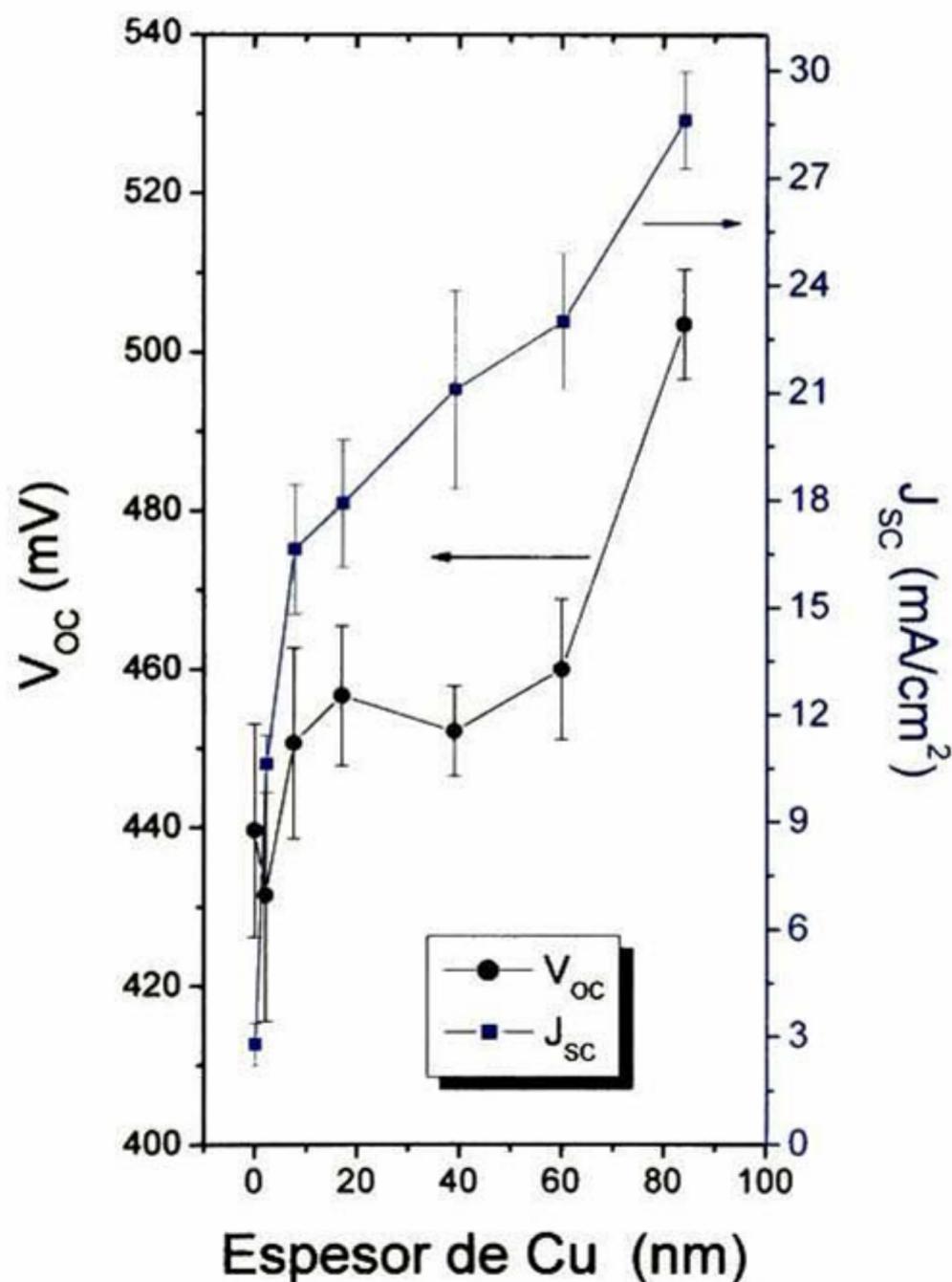


Figura 7.5 Valores de V_{OC} y J_{SC} en función del espesor de cobre (Cu). Condiciones $T_s = 450^\circ \text{C}$ y $P_{Ar} = 2.5 \text{ mTorr}$.

7.5 Resultados de V_{OC} y J_{SC} , estudio de la variación del espesor de CdTe en la celda solar del tipo vidrio/CdO/CdTe/Cu-Au.

Se presentan los resultados obtenidos al variar el espesor de la película de p-CdTe:Sb, en la celda solar estudiada, con la finalidad de encontrar el espesor adecuado en la optimización de nuestro dispositivo como celda solar.

Esta optimización fue necesaria debido a que en la unión de los dos semiconductores (n-p) se tiene el CdO con baja resistividad (tipo-n $\sim 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) y el CdTe con alta resistividad (tipo-p $\sim 10^5 \Omega\text{-cm}$), provocando que la región de agotamiento se extienda hacia el semiconductor más resistivo (CdTe) y por lo tanto es necesario un espesor mayor para que esta región de agotamiento no sea mayor al espesor de la película de CdTe.

En la Figura 7.6 se presentan resultados de V_{OC} y J_{SC} respectivamente en función del espesor del CdTe para un espesor de Cu fijo de 39 nm. Así también en la Figura 7.7 se presentan resultados de V_{OC} y J_{SC} respectivamente en función del espesor del CdTe para un espesor de Cu fijo de 84 nm.

De los resultados presentados en estas figuras se concluyó, que la celda solar fabricada con una película de CdTe de espesor de 8 μm y un espesor de Cu de 84 nm, presenta los mejores valores de V_{OC} y J_{SC} , 510 mV y 32.3 mA/cm² respectivamente.

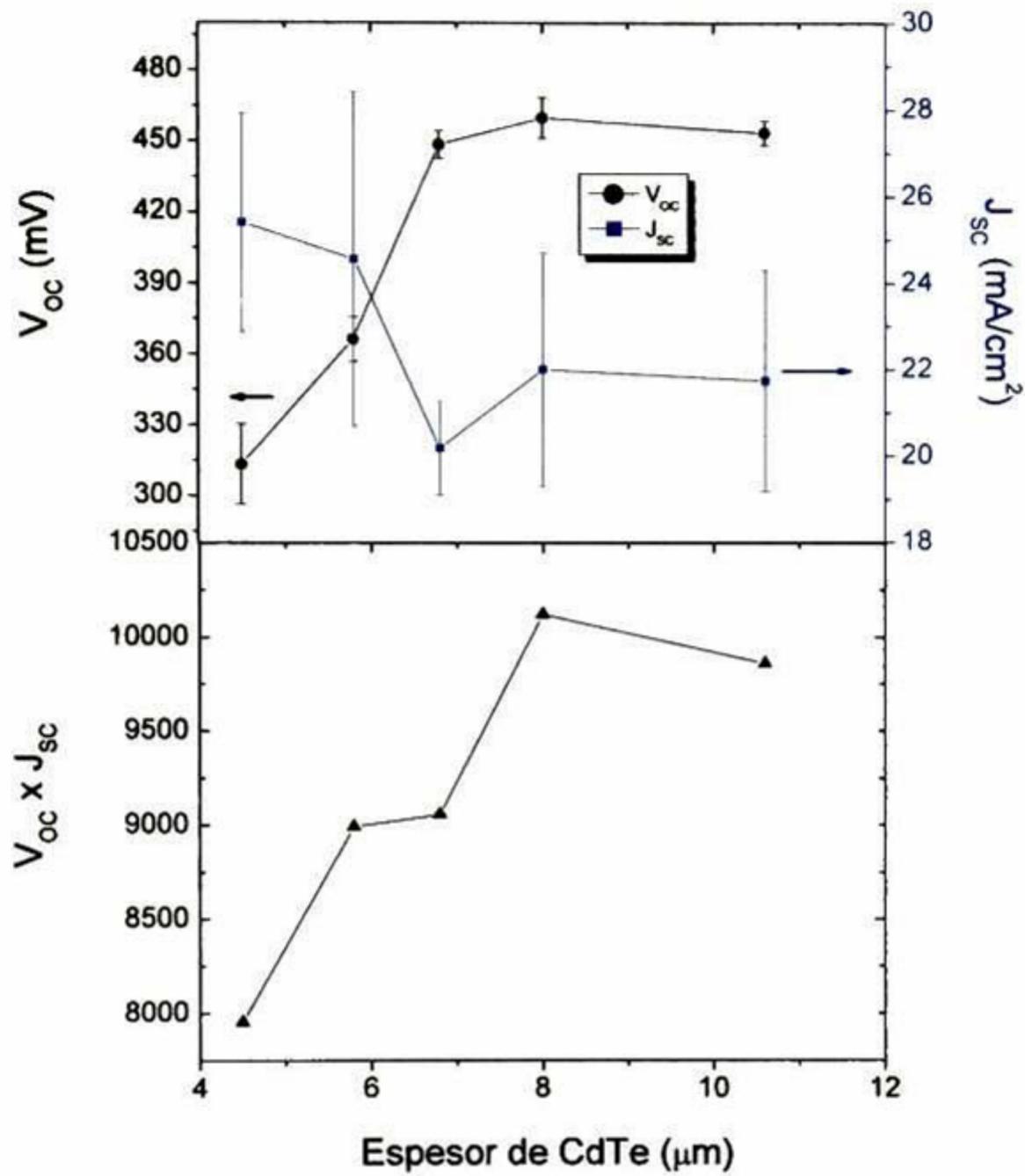


Figura 7.6 Valores de V_{oc} y J_{sc} en función del espesor del CdTe, todas las celdas tienen un espesor de Cu de 39 nm. Condiciones $T_s = 450^\circ \text{C}$ y $P_{Ar} = 2.5$ mTorr.

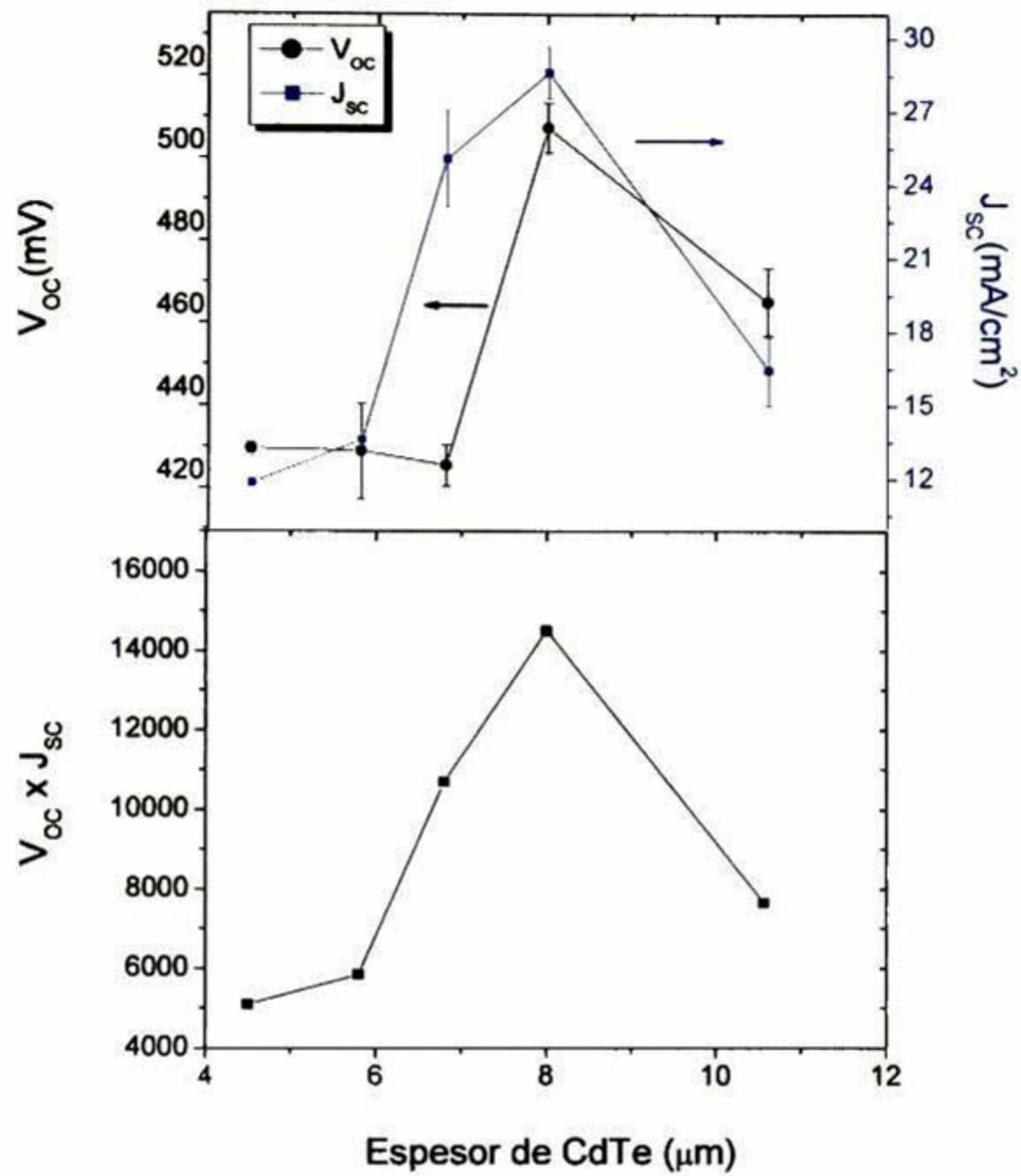


Figura 7.7 Valores de V_{oc} y J_{sc} en función del espesor del CdTe, todas las celdas tienen un espesor de Cu de 84 nm. Condiciones $T_s = 450^\circ \text{C}$ y $P_{Ar} = 2.5 \text{ mTorr}$.

7.6 Mejores resultados de V_{OC} y J_{SC} en la celda solar del tipo V/CdO/CdTe/Cu-Au.

En la tabla 7.1 se muestran los mejores resultados de V_{OC} (642 mV) y J_{SC} (28.61 mA/cm²) obtenidos de la celda solar desarrollada en este trabajo. Como se puede ver de la tabla en estas celdas la temperatura de substrato fue de 500 °C así también el tratamiento en vacío se realizó a mayor temperatura (550 y 580 °C).

Tabla 7.1 Mejores valores de V_{OC} y J_{SC} en las celdas solares obtenidas.

Celda	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)	T_s (°C)	TTV (°C)	t (TTV)
HTX23A	560	23	500	550	60 min.
HTX24E	642	28.61	500	580	60 min.

7.7 Determinación de la eficiencia de la celda solar del tipo vidrio/CdO/CdTe/Cu-Au y vidrio/CdO/CdTe/Cu₂Te/Au

En la Figura 7.8 se presenta la característica I-V de una de nuestras mejores celdas con eficiencia del 5.48 %. Esta celda tiene un $V_{OC} = 522$ mV, una $J_{SC} = 28.6$ mA/cm² y en el punto de máxima potencia un $V_{max} = 324$ mV y $J_{max} = 14.9$ mA/cm²; con estos valores y utilizando la (ec. 2.5), se calculó el factor de llenado, resultando un valor de 0.33. Este factor de llenado es muy importante en la eficiencia de la celda, debido a que su dependencia es proporcional a la eficiencia del dispositivo (ec. 2.6).

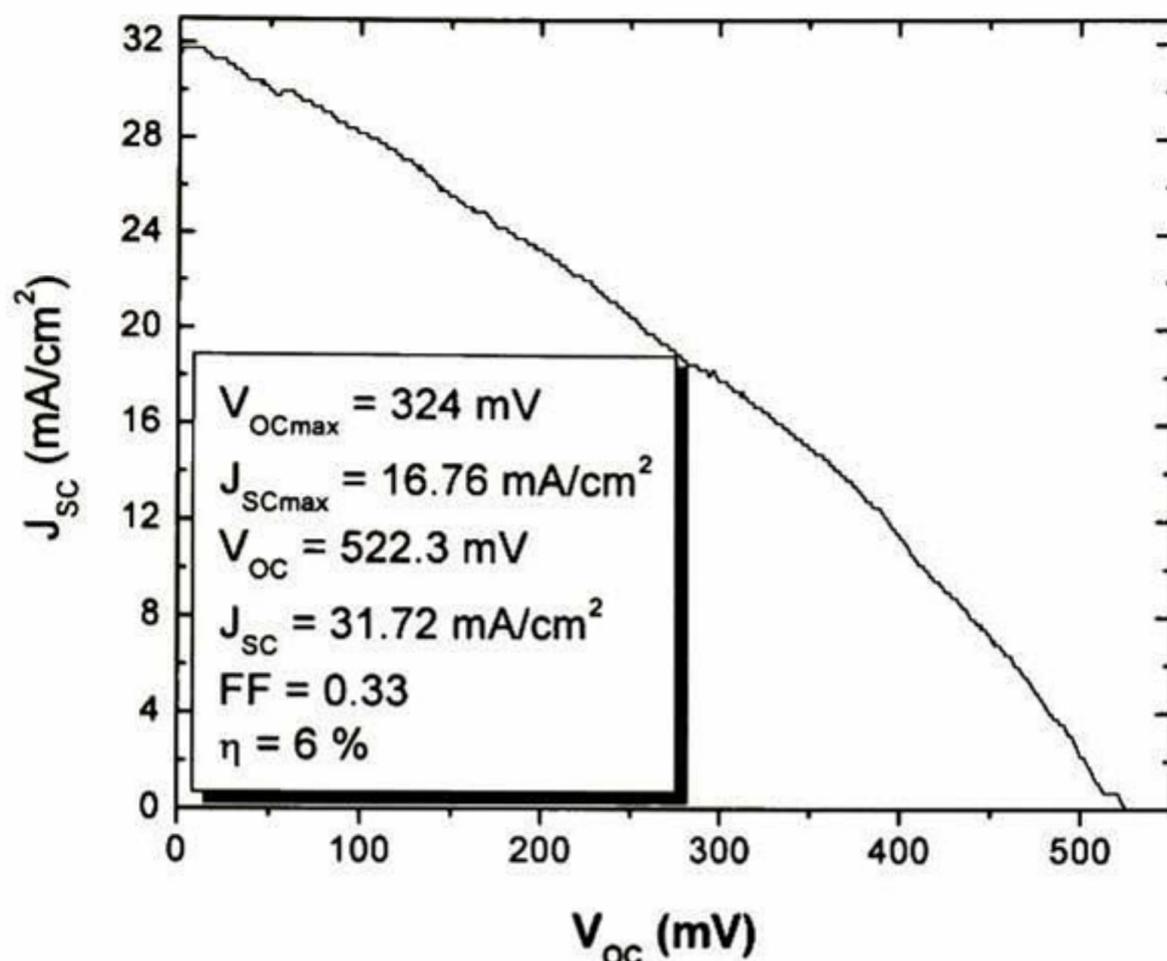


Figura 7.8 Curva I-V de nuestra mejor celda del tipo V/CdO:F/CdTe:Sb/Cu-Au

En los resultados presentados en la tabla 7.1, se mostraron valores de V_{OC} y J_{SC} de 642 mV y 33.4 mA/cm² respectivamente; valores muy buenos para este tipo de celdas, sin embargo de su curva I-V se obtuvo un factor de llenado inferior a 0.33 (0.21), y esto daba como resultado eficiencias menores al 5.48 %.

En la Figura 7.9 se presenta la característica I-V de una de nuestras mejores celdas con eficiencia del 6.5 % con contacto de Cu₂Te-Au. Esta celda tiene un V_{OC} = 551 mV, una J_{SC} = 23.5 mA/cm² y en el punto de máxima potencia un V_{max} = 370 mV y J_{max} = 15.53 mA/cm²; con estos valores y utilizando la (ec. 2.5), se calculó el factor de llenado, resultando un valor de 0.451.

Uno de los factores que limitan incrementar el factor de llenado son los contactos cuasi-óhmicos, se requiere que éstos sean de baja resistencia para poder disminuir la resistencia en serie del dispositivo. Se trabajará en el mejoramiento de

este factor de llenado ya que en la medida de que éste se incremente, manteniendo los mismos resultados de V_{OC} y J_{SC} se podrán alcanzar eficiencias de hasta el 10 %.

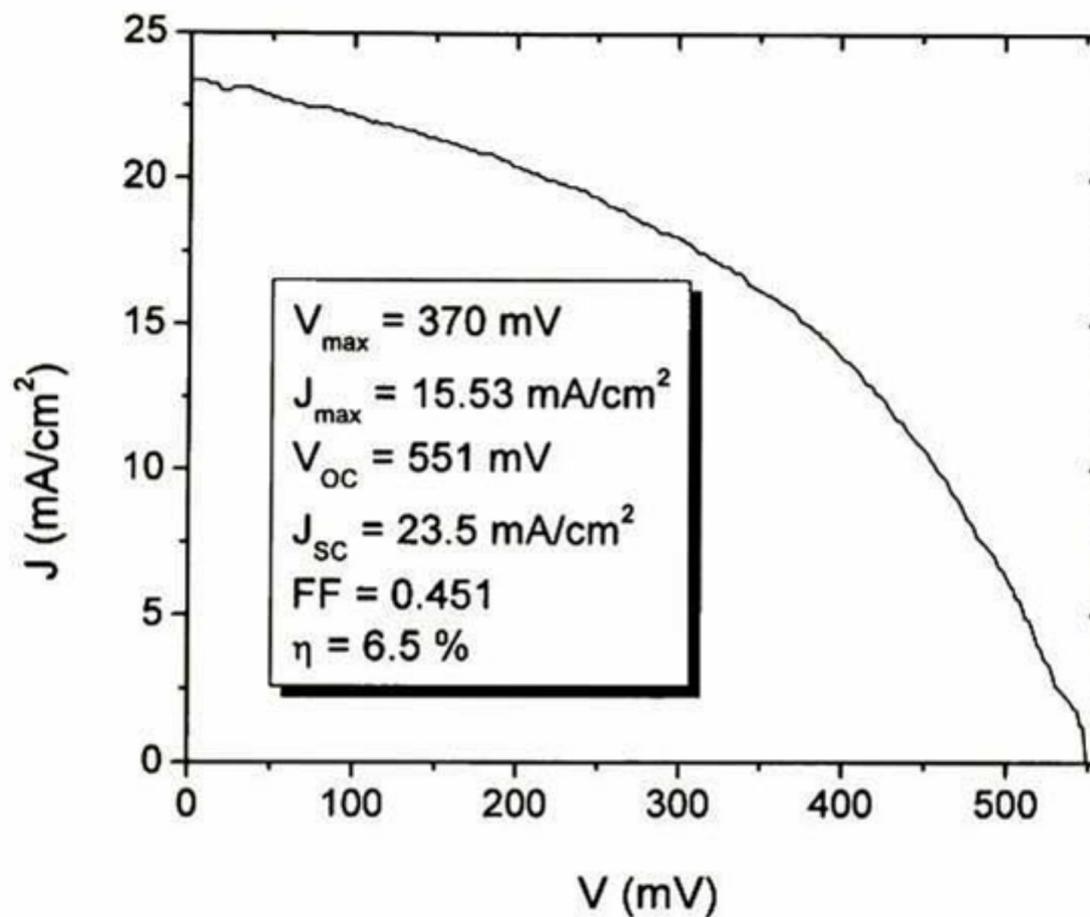


Figura 7.9 Curva I-V de nuestra mejor celda del tipo V/CdO:F/CdTe:Sb/Cu₂Te-Au

Es importante resaltar que la celda solar desarrollada en este trabajo aunque su eficiencia es del 6.5 %, es un celda sencilla, novedosa y más económica si se compara con celdas de heteroestructura más sofisticada del tipo ITO/CdS/CdTe/metal estudiadas desde hace unos 30 años, donde la eficiencia máxima a nivel de laboratorio es 16 %.

8. Conclusiones

8. CONCLUSIONES

Películas de n-CdO sin impurificar e impurificadas con F fueron obtenidas por la técnica de sol-gel a partir de una solución precursora novedosa y simple. Las películas de CdO impurificadas con F a una concentración atómica del 5 %, y sinterizadas a 350 °C, primeramente en aire y posteriormente en una atmósfera de N₂ presentan un valor de resistividad $\sim 4.5 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y una transmisión óptica mayor al 85 % a partir de una longitud de onda de 600 nm, las cuales resultan apropiadas en la fabricación de celdas solares.

Películas de p-CdTe:Sb (10 % at.) depositadas sobre película de CdO presentan una mejor adherencia al substrato, cuando después de ser depositadas son tratadas térmicamente en vacío, a altas temperaturas. Así también se presenta un incremento en su tamaño de grano hasta de 1.5 μm , este tamaño de grano no se ha reportado por la técnica de erosión catódica. Películas de CdTe con tamaño de grano del orden de micras, se recomiendan para incrementar la eficiencia de las celdas solares.

Los valores más altos de V_{OC} y J_{SC} se obtienen en las celdas solares donde la película de p-CdTe:Sb, se creció a alta temperatura de substrato, baja presión de Ar y con tratamiento térmico en vacío posterior al depósito de la película. Así también cuando el tratamiento en CdCl₂ se realiza a la temperatura de 460 °C. Este resultado esta en concordancia con el tipo de crecimiento granular y denso que se presenta en estas películas.

Se determinaron como espesores óptimos 8 μm y 84 nm, para la película de CdTe y Cu respectivamente.

Los valores de V_{OC} y J_{SC} son altos, sin embargo la resistencia en serie limita el FF y como resultado de esto no se logra obtener mayores eficiencias en nuestra celda. Uno de los factores que limitan el factor de llenado es el contacto quasi-

óhmico, el cual requiere una resistencia baja para disminuir la resistencia en serie del dispositivo. Trabajo adicional en esta dirección será requerido para mejorar el contacto cuasi-óhmico y así poder alcanzar celdas con mayor eficiencia. Creemos que seremos capaces de aumentar la eficiencia de nuestra celda solar al menos al 10 %.

Es importante puntualizar que aunque la eficiencia de la celda solar desarrollada en este trabajo es del 6.5 % la cual es menor que la celda solar estudiada y en continuo desarrollo desde hace 30 años con eficiencia máxima ~ 16 %, nuestra celda solar resulta ser más innovativa, simple y económica de producir.

9. Bibliografía

-
- [1] http://www.nrel.gov/clean_energy/future.html.
- [2] Tomas Markvart., "Solar Electricity". Second Edition, Wiley., (2003), 1
- [3] Zhiyon Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides, *Thin Solid Films* **413** (2002) 203-211.
- [4] T. K. Subramanyam, S. Uthanna, B. Srinivasulu Naidu, *Physica Scripta* **57** (1998) 317-320.
- [5] C. Sravani, K. T. R. Reddy, P. Jayarama Reddy, *Journal of Alloys and Compounds*, **215** (1994) 239-243.
- [6] C. Sravani, K. T. R. Reddy, O. M. Hussain, P. Jayarama Reddy, *Thin Solid Films*, **253** (1994) 339-343.
- [7] C.S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel., *Thin Solid Films*, **361- 362** (2000) 520-526.
- [8] Su, L. M., Grote, N. and Schmitt, F., *Electron Lett.* **20**, 716 (1984).
- [9] Kondo, R., Okhimura, H. and Kasai, Y., *Jpn. J. Appl. Phys.* **10**, 1547(1971).
- [10] Benko, F. A. and Ko.yberg, F. P., *Solid State Commun.* **57**, 901 (1986).
- [11] Shiori, A., *Jpn. Patent* 7.909, 995 (1979).
- [12] D. M. Carballeda Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, G. Torres Delgado, C. I. Zúñiga Romero, *Thin Solid Fims* **371** (2000) 105-108.

-
- [13] R. Ferro, J. A. Rodríguez., *Solar Energy Mater. Solar Cells* **64** (2000) 363-370.
- [14] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Nayarandass., *J. Electrón. Mater.*, **25** (1996) 765.
- [15] T. L. Chu, S. S. Chu, *J. Electrón. Mater.*, **19** (1990) 1003.
- [16] C. Sravani, K. T. R. Reddy, P. S. Reddy, P. Jayarama Reddy., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13** (1994) 1045.
- [17] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Nayarandass, K. Sekar, C. P. Girija Vallabhan., *Semicond.. Sci. Tech.* **9** (1994) 1827.
- [18] G. Phatak, R. Lal., *Thin solid Films.*, **245** (1994) 17.
- [19] A. J Varkey, A. F. Fort., *Thin Solid Films.*, **239** (1994) 211.
- [20] M. Ocampo, P. J. Sebastian, J. Campos., *Phys. Status. Solidi A.*, **143** (1994) K29.
- [21] M. Ortega López, A. Morales Acevedo, Bokhimi, *Rev. Mex. Fís.* **42** (1996) 776.
- [22] Y. S. Choi, C. G. Lee, S. M. Cho., *Thin Solid Films.*, **289** (1996) 153.
- [23] Gerardo Torres-Delgado, Cynthia I. Zúñiga-Romero, Omar Jiménez-Sandoval, Rebeca Castanedo-Pérez, Benjamín Chao and Sergio Jiménez-Sandoval., *Adv. Funct. Mater.*, **12** (129-133) 2002.
- [24] G. Phatak, R. Lal, *Thin Solid Films*, **245** (1994) 17.

-
- [25] N. Ueda, H. Maeda, H. Ozono, H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 6174.
- [26] D. M. Carballada, R. Castanedo, O. Jiménez, S. Jiménez, G. Torres, C. Zúñiga, *Thin Solid Films*, **317** (2000) 105.
- [27] P. K. Lakshmanan, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 548.
- [28] R. Ferro, J. A. Rodríguez, *Thin Solid Films*, **347** (1999) 297.
- [29] Zhyong Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides, *Thin Solid Films*, **413** (2002) 203.
- [30] D. M. Carballada Galicia, Tesis de licenciatura, Facultad de Química U.A.Q. (2000).
- [31] Delia Cristina Altamirano Juárez, Tesis de Maestría, CINVESTAV-IPN Unidad Querétaro, Junio 2001.
- [32] M. Aven and J. S Prener., eds. *Physics and Chemistry of II-VI compounds*. Wiley, New York (1967).
- [33] Santos Cruz José., *Tesis de Maestría., CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro, junio de 2002.*
- [34] M.Nishitani, K. Hisamoto, M. Ikeda and T. Hirao. *J. J. Appl. Phys.* **29**, 1376-1378 (1990).
- [35] K Zanio, *Semiconductor and semimetals*, Vol. 3, edited by A.K. Willardson and A.C. Beer (Academic press) (1978)
- [36] Jones E.D., Steward N.M. and Mulin J.B., *J. of crystal Growth* **117**, 244-248 (1992).

-
- [37] S López López., G Torres Delgado, S. Jiménez Sandoval, O. Jiménez-Sandoval., R. Castanedo-Pérez and M. Meléndez-Lira *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (A) (1999), pp. 1958-1962.
- [38] Lee Jae Hyung, textsLee Ho Yeol, Park Yong Kwan, Shin Sung Ho and Park Kwang Ja., *J. Appl. Phys.* **37** (1998) 3357-3362.
- [39] M. D. G. Potter, D. P Halliday, M. Cousins, K. Durose., *Thin Solid Films*, **361-362** (2000) 248-252.
- [40] Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton., *Solar Energy*, **77** (2004) 815-822.
- [41] Joel Pantoja Enríquez, Xavier Mathew., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **81** (2004) 363-369.
- [42] B. B. Ismael, R. D. Gould., *Phys. Stat. Sol. (a)* **115** (1989) 237-245.
- [43] S. A. Ringel, A. W. Smith, M. H. MacDougall, A. Rohatgi., *J. Appl. Phys.*, **70**(2) (1991) 881-889.
- [44] J. Britt, C. S. Ferekides., *Appl. Phys. Lett.*, **62** (22) (1993) 2851.
- [45] R. Wendt, A. Fisher, D. Grecu, A. D. Compaan; *J. Appl. Phys.*, **84**, 5 (1988) 2920-2925.
- [46] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol*, **11** (1974) 666.
- [47] O. Isaiyah Oladeji!, Lee Chow, Christos S. Ferekides, Vijay Viswanathan, Zhiyong Zhao., *Solar Energy Materials & Solar Cells* **61** (2000) 203-211.

-
- [48] M. Therheggen, H. Heinrich, G. Kostorz, A. Romeo, D. Baetzner, A. N. Tiwari, A. Bosio, N. Romeo., *Thin Solid Films*, **431-432** (2003) 262-266.
- [49] X. Li, T. A. Gessert, R. J. Matson, J. F. Hall, and T. J. Coutts., *J. Vac. Sci. Technol A.*, **12** (1994) 1608-1613.
- [50] J. Fritsche, S. Gunst, E. Golusda, M. C. Lejard, A. Thißen, T. Mayer, A. Klein, R. Wendt, R. Gegenwart, D. Bonnet, W. Jaegermann., *Thin Solid Films*, **387** (2001) 161-164.
- [51] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, A. Romeo, V. Canevari., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **58** (1999) 209-218.
- [52] Sh. A. Mirsagatov, P. I. Knigin, M. A. Makhmudov, S. A. Muzafarova., *Geliotekhnika*, **27** (1991) 45-47.
- [53] T. Okamoto, Y. Harada, A. Yamada, M. Konagai., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **67** (2001) 187-194.
- [54] A. Hanafusa, T. Aramoto, M. Tsuji, T. Yamamoto, T. Nishio, P. Veluchamy, H. Higuchi, S. Kumazawa, S. Shibutani, J. Nakajima, T. Arita, H. Ohyama, T. Hibino, K. Amura., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **67** (2001) 21-29.
- [55] Martin A. Green, "Solar Cells", University of New South Wales Australia, Prentice-Hall, (1982) 79-82.
- [56] D. L. Bätzner, A. Romeo, H. Zogg, R. Wendt, A. N. Tiwari., *Thin Solid Films*, **387** (2001) 151-154.
- [57] Jae Ho Yun, Ki Hwan Kim, Doo Youl Lee, Byung Tae Ahn., *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **75**(2003) 203-210.

-
- [58] Donald A. Neamen, "*Semiconductor Physics and Devices*" Second Edition, (1997) 71-76.
- [59] Rebeca Castanedo Pérez, Tesis de Maestría: Contactos óhmicos en AsGa (n y p), CINVESTAV-IPN, Unidad Zacatenco, México D. F. diciembre 1983.
- [60] D. Grecu and D. Compaan., *Appl. Phys. Lett.*, **75** (1999) 361-363.
- [61] H. C. Chou, A. Rohatgi, E. W. Thomas, S. Kamra and A. K. Bhat., *J. Electrochem. Soc.*, **142**, (1995) 254-259.
- [62] T. Okamoto, A. Yamada, M. Konagai., *Thin Solid Films.*, **387** (2001) 6-10.
- [63] C. Jenkis, A. Pudov, M. Gloeckler, S. Demtsu, T. Nagle, A. Fahrenbruch, and J. Sites., *NCPV and Solar Program Review Meeting 2003*, 900-903.
- [64] Kevin D. Dobson, Iris Visoly Fisher, Gary Hodes and David Cahen., *Adv. Mater.*, **13**, **19**, (2001) 1495-1499.
- [65] Hiroshi Uda, Seiji Ikegami, Hajimu Sonomur., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, **50** (1998) 141-146.
- [66] Kevin D. Dobson, Iris Visoly-Fisher, Gary Hodes, David Cahen., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell.*, **62** (2000) 295-325.
- [67] B. E. McCandless, S. S. Hegedus, R. W. Birkmire, D. Cunningham., *Thin Solid Films*, 431-432 (2003) 249-256.
- [68] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thißen, T. Meyer, A. Klein, W. Jaegermann., *Thin Solid Films*, 403-404 (2002) 252-257.

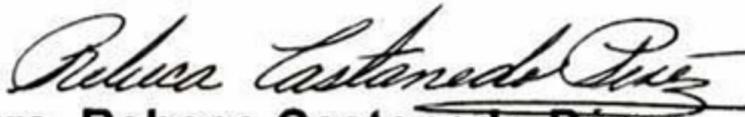
- [69] Juha Sarlund, Mikko Ritala, Markku Leskelä, Eija Siponma, Riitta Zilliacus., Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **44** (1996) 177-190.
- [70] Mayén Hernández Sandra A., *Tesis de Maestría., CINVESTAV-IPN, Unidad Querétaro, junio de 2002., p. 65.*
- [71] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya, A. P. Thakoor, Phys. Thin Films, **12** (1982) 168.
- [72] J. L. Vossen, Phys. Thin Films, **9** (1977) 1.
- [73] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, Sa. K. Nayarandass, C. Balasubramanian., Phys. Stat. Sol. (a) **143** (1994) 85.
- [74] A. Romeo, D. L. Bätzner, H. Zogg, A. N. Tiwari., Thin Solid Films., **361-362** (2000) 420-425.

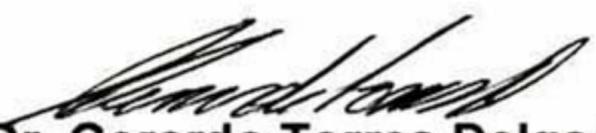
Anexo: Trabajo a futuro

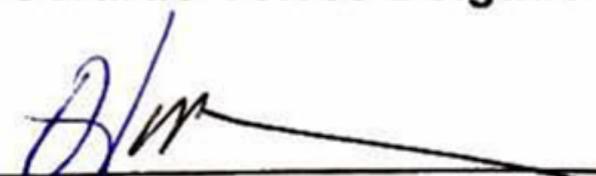
El trabajo a futuro que se puede implementar para obtener una celda solar con mayor eficiencia sería en la siguiente dirección:

- ❖ Tratamiento con CdCl_2 por vía seca.
- ❖ Probar otros contactos p. e. Sb_2Te_3 , Te, Mo, etc.
- ❖ Ataque superficial con NP.
- ❖ Tratamiento con CdCl_2 y contacto metálico sin romper el vacío.
- ❖ Probar con otros tipos de TCO (In_2O_3 , ZnO , SnO_2 , etc.).
- ❖ Probar con CdO:F ($\rho \sim 10^{-4}$)/ CdO ($\rho \sim 10^{-2}$).
- ❖ Crecimiento por Sputtering CdO:F y CdTe:Sb (sin romper el vacío).
- ❖ Tratamiento térmico con CdCl_2 con mezcla (oxígeno-Ar).

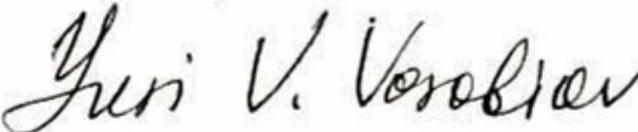
EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DEL C. José Santos Cruz TITULADA: "Celdas solares de heteroestructura: Au-Cu/p-CdTe/n-CdO/vidrio", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS ONCE DIAS DE OCTUBRE DE 2005.

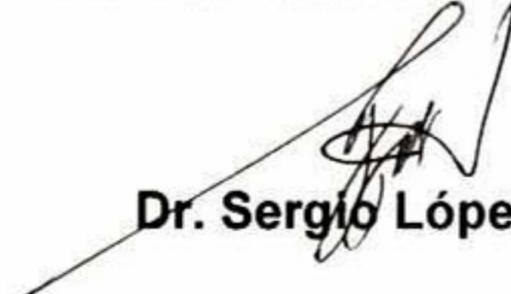

Dra. Rebeca Castanedo Pérez


Dr. Gerardo Torres Delgado


Dr. Orlando Zelaya Angel


Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval


Dr. Yuri Vorobiev Vasilievitch


Dr. Sergio López López



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008275