

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

UNIDAD QUERETARO

***OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA
OBTENCIÓN DE CELDAS SOLARES DEL TIPO VIDRIO/n-
CdO:F/p-CdTe:Sb/METAL PARA INCREMENTAR SU
EFICIENCIA.***

Tesis que presenta

ARTURO MARTÍNEZ AYALA

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales



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

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICIÓN
DE LIBROS**

Director de la Tesis: **Dr. GERARDO TORRES DELGADO.**

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre 2010.

CLASIF.	TA404.2 M37 2010
ADQUIS	SEL 175
FEC.	18 Agosto 2011
PROCEL	Don. 2011
	\$

10:174516-1001

AGRADECIMIENTOS.

A Dios por permitirme llegar hasta aquí y nunca abandonarme en los momentos de necesidad y que me sigue enseñando cada día, a pesar de mis errores.

A mi familia. Mis padres, la Sra. Margarita Ayala Medina y al Sr. Arturo Martínez Pérez por darme los valores necesarios para cumplir con todas mis metas, por su amor incondicional, comprensión y apoyo en todo momento. A mis hermanos, Samantha y Roberto Martínez Ayala por su apoyo, alegría, regaños y consejos que me han ayudado a salir adelante. A mis sobrinos Daniel e Ian que me han mostrado otra parte de la vida, y que han venido a mi vida a dar más alegría y esperanza en el futuro. A mi Jaqueline que es una parte esencial de mi familia.

A mis amigos que han sido unos hermanos para mí, Hazael Sáenz Hernández, Oswaldo Bautista Zarate, Josafat Angelito Baños cuyas enseñanzas y apoyo me han acompañado durante los momentos difíciles y a sus familias que han sido para mí como una segunda familia.

A aquellas personas que me han enseñado en la vida, que lo realmente valioso no tiene precio, que me convirtieron en la persona que soy ahora y que me han ayudado a mejorar día con día con sus enseñanzas

A mi segunda familia en Querétaro Joaquín, Cynthia y Daisy, que sin su amistad y apoyado no hubiera sido posible terminar este trabajo de tesis, quienes me han apoyado en los momentos más difíciles y no me han abandonado a pesar de lo cabeza hueca que soy.

A mis compañeros y amigos que me han apoyado durante mi estancia en el Cinvestav. Josefina, Abril, Eunice, Edgar, Lorena, Alejandro, Xavier, Vicky, Rosaura, Israel, Cinves Héroes, Miguel, Gaby y a Doña Elvia.

AGRADESCO Y DOY RECONOCIMIENTO.

Al CONACYT por el apoyo en el desarrollo de la presente tesis. A CONACYT y CONCYTEQ por el apoyo brindado en el desarrollo de los distintos trabajos presentados durante distintos congresos internacionales.

Al Dr. Gerardo Torres Delgado, investigador adscrito al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Gracias por guía, su amistad, apoyo y aportaciones en el desarrollo de este trabajo mas allá de sus responsabilidades como asesor.

A la Dra. Rebeca Castanedo, investigadora adscrito al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Por su amistad, guía y apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Orlando Zelaya Ángel, al departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Zacatenco. Por sus aportaciones y colaboración al presente trabajo.

Al Dr. Sergio Joaquín Jiménez Sandoval, investigador adscrito al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro. Por su amistad, guía y apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. José Santos Cruz, Profesor investigador de tiempo completo adscrito a la facultad de Química de la Universidad Autónoma de Querétaro. Por su guía y apoyo en el desarrollo del presente trabajo.

Al Dr. Xavier Mathew, Profesor investigador, adscrito al Centro de Investigación de Energía de la Universidad Autónoma de México. Por su guía y apoyo en el desarrollo del presente trabajo

A los auxiliares de investigación; M. en C. Joaquin Marquez, por su apoyo y contribuciones, a la colaboración de la Q. en A, Cynthia Zúñiga Santillán, adscritos al Centro de investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro.

SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS.	I
INDICE DE FIGURAS	III
INDICE DE TABLAS	IX
RESUMEN	X
ABSTRACT	XII
INTRODUCCIÓN.	1
OBJETIVOS	8
CAPITULO I ANTECEDENTES.	
1.1 Óxidos conductores transparentes.	9
1.1.1 Oxido de cadmio (CdO)	10
1.2 El telururo de cadmio (CdTe)	12
1.2.1 Celdas solares de CdTe.	16
1.3 Fundamentos básicos de las celdas solares.	18
1.3.1 Unión p-n	18
1.3.2 Heterouniones	23
1.3.2.1 Heterounión n^+ -CdO/p: CdTe.	27
1.3.3 Característica I-V de una celda solar.	30
1.3.4 Pérdidas de eficiencia.	33
1.3.4.1 Pérdidas en la corriente en corto circuito.	33
1.3.4.2 Pérdidas de voltaje en circuito abierto y el factor de llenado.	34

<i>1.3.5 Métodos ocupados para determinar la resistencia en serie.</i>	35
<i>1.3.5.1 Método de ajuste de la ecuación de los dos diodos de la curva I-V.</i>	35
<i>1.3.5.2 Comparación de la curva I-V en iluminación y la curva en oscuro</i>	37
<i>1.3.5.3 Calculo del área bajo la curva I-V en iluminación</i>	39

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.

<i>2.1 Proceso de fabricación de una celda solar del tipo vidrio/n-CdO:F/p-CdTe/Cu₂Te-Au.</i>	43
<i>2.1.1 Obtención de las películas de n-CdO:F</i>	44
<i>2.1.1.1 Sol – gel.</i>	44
<i>2.1.1.2 Proceso sol-gel.</i>	44
<i>2.1.1.3 Proceso de fabricación de las películas de n-CdO:F</i>	46
<i>2.1.2 Crecimiento de las películas de CdTe:Sb</i>	48
<i>2.1.2.1 Técnica de erosión catódica.</i>	48
<i>2.1.2.2 Proceso de fabricación de las películas de p-CdTe.</i>	50
<i>2.1.3 Activación de la heteroestructura Vidrio/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/Cu₂Te.</i>	52
<i>2.1.4 Evaporación del contacto trasero Cu₂Te – Au.</i>	53
<i>2.1.5 Medición de los parámetros de la celda solar.</i>	54

CAPITULO III OPTIMIZACION DE LAS PELICULAS DE n-CdO:F.

<i>3.1 Resultados de las películas de Cd sin impurificar.</i>	57
<i>3.1.1 Resultados de espesor.</i>	57
<i>3.1.2 Resultados de rayos X.</i>	58
<i>3.1.3 Resultados de microscopio electrónico de barrido.</i>	60
<i>3.1.4 Medidas de transmisión</i>	61
<i>3.1.5 Resultados de resistividad</i>	62
<i>3.2 Resultados de las películas de CdO:F impurificadas al 5%</i>	63

3.2 Resultados de las películas de CdO:F impurificadas al 5%	63
3.2.1 Resultados de rayos X	63
3.2.2 Resultados de espesor.	64
3.2.3 Resultados de microscopio electrónico de barrido.	66
3.2.4 Medidas de transmisión de las películas n-CdO.	66

CAPITULO IV OPTIMIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE p-CdTe:Sb.

4.1 Resultados de la películas p-CdTe:Sb	70
4.1.1 Optimización del sistema de crecimiento (calefactor).	70
4.1.2 Variación de la presión de crecimiento.	71
4.1.3 Variación de la potencia de erosión.	72
4.1.4 Resultados de la variación de la temperatura de sustrato.	73
4.1.5 Resultados de microscopia óptica.	73
4.1.6 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico.	74
4.2 Resultados de la películas p-CdTe:Sb	76

CAPITULO V RESULTADOS DE LA CELDA SOLAR DE HETEROESTRUCTURA VIDRIO/n-CdO/p-CdTe/Cu₂Te

5.1 Efecto del CdCl ₂ en las características I-V de la celda y su relación con el espesor	79
5.1.1 Modificación de la solución CdCl ₂ y su relación en las características I-V de la celda.	79
5.1.2 Tiempo de difusión en función del espesor de CdTe	81
5.1.3 Características I-V en función del espesor de CdTe.	85
5.1.4 Preparación de la superficie para el depósito del contacto trasero	87

<i>difusión del contacto trasero en las características I-V de la celda</i>	89
<i>5.1.6 Medidas de resistencia en serie de la celda, por dos diferentes métodos de medición en obscuro e iluminación.</i>	94
<i>5.1.7 Características I-V de la mejor celda obtenida del tipo Vidrio/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/Cu₂Te.</i>	96
CONCLUSIONES.	97
REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFIA.	100

SIMBOLOGIA Y ABREVIATURAS.

E_g	Ancho de banda prohibida.
X_n	Ancho de la región de vaciamiento del lado n
X_p	Ancho de la región de vaciamiento del lado p.
W	Ancho de la zona de agotamiento.
q	Carga del electrón.
n_i	Concentración de portadores intrínsecos.
N_A	Concentración de aceptores.
N_D	Concentración de donadores.
k	Constante de Boltzman.
I_{sc}	Corriente en corto circuito.
J_{sc}	Densidad de corriente en corto circuito.
eV	Electrón volt.
e^-	Electrón.
FF	Factor de llenado.
h^+	Hueco.
u.a	Unidades arbitrarias.
E_F	Nivel de Fermi.
nm	Nanómetro.
%	Porcentaje.
R_s	Resistencia en serie.
R_p	Resistencia en paralelo.
T	Temperatura.

Voc	Voltaje en circuito abierto.
θ	Ángulo de difracción.
η	Eficiencia.
μ	Movilidad.
μm	Micrómetro.
ϵ	Permitividad.
ψ	Potencial electrostático.
ρ	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$).

LISTA DE FIGURAS.

CAPITULO I

Figura. A Demanda del uso de dispositivos fotovoltaicos en 2008.	3
Figura 1.1 Estructura cristalina del CdO tipo cloruro de sodio (NaCl)	10
Figura 1.2 Representación esquemática de distintas técnicas empleadas en el depósito de películas delgadas de CdTe. Se muestra también el espesor típico obtenido por dicha técnica y la razón de depósito.	13,14
Figura 1.3 Diagrama de Thorton para películas de CdS depositadas por la técnica de erosión catódica	15
Figura 1.4 Diagrama esquemático de la celda de Xuanzhi Wu.	16
Figura 1.5 Diagrama esquemático de la celda solar a optimizar.	17
Figura 1.6 a) Diagrama de bandas de los semiconductores tipo p y tipo n antes de formar la unión pn. b) Diagrama de bandas en equilibrio térmico para la unión pn.	18
Figura 1.7 a) Representación esquemática utilizada para analizar la operación de una celda solar. b) Grafica del logaritmo natural de la concentración de electrones y huecos.	21

Figura 1.8 (a) Densidad de carga del espacio correspondiente a la figura 1.7. La línea punteada muestra la distribución actual, mientras que la línea sólida representa la distribución cuando se asume la distribución en la aproximación de agotamiento. (b) y (c) Comportamiento del campo y potencial eléctrico.	22
Figura 1.9 Diagrama de bandas de energía para dos semiconductores aislados en la cual se asume la neutralidad de la carga a lo largo de ambos semiconductores, uno tipo n y el otro tipo p.	24
Figura 1.10. Diagrama de bandas de energía para una heterounión anisotipo en equilibrio térmico.	26
Figura 1.11 Diagrama de bandas de energía para una heterounión n-CdO/p-CdTe	28
Figura 1.12 Heterounión p-n bajo iluminación. a) Bajo condiciones de corriente de corto-circuito. Dado que el voltaje de salida es cero, los niveles de Fermi son casi iguales en cada lado de la unión. b) Bajo iluminación y condiciones de voltaje circuito abierto. La banda de conducción es vista casi en la condición de banda plana y el voltaje de salida es algo menor que el gap de energía del material con el gap más pequeño	29
Figura 1.13 Celda solar modelada como un circuito eléctrico.	31
Figura 1.14 Característica corriente voltaje de una celda solar.	31
Figura 1. 15 Celda solar modelada como circuito eléctrico (modelo de dos diodos), en el se pueden observar incluyen la resistencia en serie y la resistencia en paralelo.	34

Figura 1.16 Curva I - V en obscuro y el ajuste de la función del modelo de dos diodos.	37
Figura 1.17 Comparación de la curva I - V en iluminación contra la curva I - V en obscuro.	38
Figura 1.18 Efecto de las resistencias parasitas en las caracterizas corriente-voltaje de una celda solar (a) Efecto de la resistencia en serie R_s . (b) Efecto de la resistencia en paralelo R_p	38
Figura 1.19 Grafica voltaje-corriente que ilustra la extracción de la resistencia en serie y resistencia en paralelo.	39

CAPITULO II

Figura 2.1 Proceso de fabricación de una celda solar de heterounión del tipo Vidrio/ $CdO:F/p$ - $CdTe/Cu_2Te$ - Au	43
Figura 2.2 Sistema de erosión catódica.	49
Figura 2.3 Horno horizontal utilizado para los tratamiento en atmosfera controlada.	53
Figura 2.4 Sistema de evaporación térmica.	54
Figura 2.5 Equipo de medición de curvas corriente voltaje.	55

CAPITULO III

- Figura 3.1** Espesor contra números de recubrimiento para películas sin impurificar de CdO obtenidas con diferentes contenidos molares de metanol en la solución precursora. 57
- Figura 3.2** Difractogramas de rayos X para películas sin impurificar, con diferentes contenidos de metanol en la solución precursora. 58
- Figura 3.3** Tamaño de grano para películas de CdO sin impurificar contra contenido de metanol en la solución precursora (películas con 7 recubrimientos) 59
- Figura 3.4** Imágenes de MEB para películas de CdO sin impurificar para los cuatro contenidos de metanol estudiados 60
- Figura 3.5** Espectros de transmisión para las películas de CdO sin Impurificar para los diferentes contenidos de metanol estudiados 61
- Figura 3.6** Valores de resistividad de películas de CdO sin impurificar como una función (a) del número de recubrimientos (b) espesor de la película. 62
- Figura 3.7** Difractogramas de rayos X para películas impurificas con flúor, con contenidos de metanol de 33 y 46 moles. 63

Figura 3.8 Espesor como una función del número de recubrimientos para películas de CdO impurificado y sin impurificar para películas con contenidos de metanol de 33 y 46 moles, con sinterizado (WA) y sin sinterizar (NA) 65

Figura 3.9 Imágenes de MEB para películas impurificadas de CdO con un contenido de metanol de 33 moles con (a) 1 recubrimiento y (b) 7 recubrimientos. 66

Figura 3.10 Espectros de transmisión de las películas de CdO impurificadas y sin impurificar, sin sinterizar (NA) y con sinterizado (WA) en una mezcla de gas 96/4N₂/H₂ 67

CAPITULO IV

Figura 4.1 Calefactor empleado en el depósito de las películas de CdTe:Sb 70

Figura 4.2 Películas de CdTe, crecidas a distintas presiones. 71

Figura 4.3 Imágenes de microscopio óptico (100x) para películas de p-CdTe:Sb (10% at.) depositadas, (a) T_S=525 °C (b) T_S = 550 °C . El resto de los parámetros de crecimiento permanecieron constantes. 74

Figura 4.4 Imágenes de microscopio óptico (100x) para películas de p - CdTe : Sb (10 % at.) con diferentes tiempos de tratamiento térmico (a) t_{TT} = 0, (b) t_{TT} =15 min. (c) t_{TT}= 30min y (d) t_{TT} =45 min. 75

Figura 4.5 Espesor del p-CdTe en función del tiempo de depósito. 76

Figura 4.6 (a) 1 mm, (b) 3 mm y (c) 4mm. Grafica del espesor de las películas en las direcciones del sustrato. 77

Figura 4.7 Difractogramas correspondientes a películas de p-CdTe:Sb crecidas a diferentes tiempos de tratamiento. 78

CAPITULO V

Figura 5.1 (a) Corrientes J_{SC1} y J_{SC2} en función tiempo de residencia de la HU en la solución de activación (b) Voltajes V_{OC1} y V_{OC2} en función del tiempo de residencia. Los subíndices 1 y 2 corresponden al número de solución. 80

Figura 5.2 Dependencia de la eficiencia contra tiempo de tratamiento térmico posterior al depósito de $CdCl_2$. 83

Figura 5.3 Dependencia de la eficiencia contra tiempo de tratamiento térmico posterior al depósito de $CdCl_2$. 84

Figura 5.4 Dependencia de la corriente y voltaje con tiempo de tratamiento post deposito del $CdCl_2$ espesor de CdTe, tomado a un tiempo fijo 85

Figura 5.5 Dependencia de la corriente y voltaje con tiempo de tratamiento post deposito del $CdCl_2$ espesor de CdTe, tomado a un tiempo fijo 86

Figura 5.6 Dependencia de la J_{SC} , V_{OC} y η con distintos tipos de tratamientos para obtener una superficie tipo p^+ 88

Figura 5.7 Dependencia del V_{OC} con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero. 90

Figura 5.8 Dependencia del J_{sc} con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.	91
Figura 5.9 Dependencia del η con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.	92
Figura 5.10 Dependencia del η con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.	93
Figura 5.11 Dependencia de la R_s con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero, medida en iluminación.	94
Figura 5.12 Dependencia de la R_s con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero, medida en oscuro.	95
Figura 5.13 Curva I-V de la mejor de las celdas del tipo vidrio/ n^+ -CdO:F/p-CdTe:Sb/ Cu_2Te	96

INDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1 <i>Propiedades optoelectrónicas y físico-químicas del CdTe</i>	12
Tabla 5.1 <i>Parámetros de la celda en función del espesor de CdTe contra tiempo de difusión del $CdCl_2$</i>	82
Tabla 5.2 <i>Parámetros de la celda en función del espesor de CdTe contra tiempo de difusión del $CdCl_2$</i>	82

RESUMEN.

En el presente trabajo se muestran los resultados obtenidos de la optimización de los procesos involucrados en la fabricación de la celda solar del tipo vidrio/ n^+ -CdO/ p -CdTe/Metal, cuya estructura es más sencilla que la generalidad de las celdas fabricadas de heteroestructuras que tienen al CdTe como capa huésped. Para ello se realizaron varios trabajos con el fin de optimizar el estado del arte de la fabricación de la celda. En el caso de las películas de n^+ -CdO, se varió el contenido de metanol en la solución precursora (variando el número de moles de metanol), con el fin de obtener en un menor número de recubrimientos el espesor encontrado como óptimo en trabajos previos, sin el detrimento de sus propiedades eléctricas y ópticas

En el caso de las películas de p -CdTe, uno de los aspectos más importantes fue la obtención de un espesor uniforme a lo largo de todo el sustrato con las características anteriormente encontradas como óptimas. Para lo cual se variaron distintos parámetros, desde la presión de trabajo, potencia de erosión, temperatura de sustrato, temperatura de tratamiento térmico así como los tiempos de tratamiento térmico. En lo que respecta a la construcción de la celda, se estudió el efecto que tiene el tratamiento de activación de la heterounión en las características I - V de la celda. Primero se modificó la solución de activación ($CdCl_2$ - metanol), después se estudió el efecto que tiene dicho tratamiento a distintos tiempos de tratamiento térmico y espesores de CdTe. Además se estudió el uso de Cu_2Te como contacto trasero. Para ello se varió su espesor a distintos intervalos así como el tiempo de tratamiento térmico y se observó el efecto que tiene en las características I-V. Finalmente celdas solares con una estructura del tipo vidrio/ n^+ -CdO/ p -CdTe/ Cu_2Te -Au con eficiencia del 7% fueron obtenidas, es importante mencionar que este valor fue obtenido en el 90 % de las celdas medidas en un área de 25 mm X 15 mm ($A_{Celda} = 0.00196 \text{ cm}^2$), lo cual nos hace pensar que efectivamente es posible obtener celdas de área grande.

ABSTRACT

In the present work, the results obtained from the optimization of the processes involved in the manufacture of a solar cell of the type glass-slide/ n^+ -CdO/p-CdTe/Metal are shown. The structure is simpler than the heterojunction cells that have the CdTe as host layer. Several works were realized in order to optimize the manufacture of the cell. In case of the films of n^+ -CdO, the methanol content was varied in the precursor solution (changing the number of mol of methanol in the solution) in order to obtain in a smaller number of coatings the thickness found like ideal, without the detriment of their electrical and optical properties.

With respect to the p-CdTe films, one of the most important aspects was to obtain a uniform thickness along the whole substrate with the characteristics previously found like ideal. Different parameters were changed: the pressure of work, power of erosion, substrate temperature, temperature of thermal treatment as well as the times of this treatment. With respect to the manufacture of the cell, the effect of the activation treatment of the heterojunction on the current-voltage (I-V) of the cell was studied. First the solution of activation was modified (CdCl_2 - Methanol), after that, the effect of the treatment was studied with different times of treatment and with different CdTe thicknesses. In addition there was studied the use of Cu_2Te as back contact. The thickness of Cu_2Te was varied as well as the times of the thermal treatment. It was determined the effect of these changes on the characteristics I-V of the cell.

Finally glass/ n^+ -CdO/p-CdTe/ Cu_2Te -Au type solar cells with efficiency of 7 % were obtained, this value was obtained in 90% of the cells measured in an area of 2.5 mm X 1.5 cm (the area of the cell is of 3.75 cm^2).

INTRODUCCIÓN.

La electricidad es la forma de energía más versátil que tenemos, el consumo y el acceso a la electricidad está relacionado con la calidad de vida. En la actualidad existe una creciente preocupación por el agotamiento de los recursos naturales no renovables como es el caso del petróleo y sus derivados, que son, actualmente la principal fuente para la generación eléctrica, junto con el carbón y el gas.

Se estima que las reservas mundiales del petróleo cubrirán nuestras necesidades por cerca de 45 años más, el gas alcanzara cerca de 65 años y el carbón durará cerca de 235 años. Aunado a esto, está el hecho de que estos materiales contribuyen a la contaminación atmosférica debido a la combustión de los mismos, los cuales generan gases altamente tóxicos como son el monóxido de carbono, el dióxido de carbono y compuestos de azufre, entre otros; que repercuten en la calidad de vida de las personas.

Por lo tanto, es necesario utilizar fuentes alternativas para satisfacer la cada vez más grande demanda energética y que tenga el mínimo impacto sobre el medio ambiente. En la actualidad se están empezando a utilizar fuentes alternativas de energía, las cuales contribuyen a la generación de la misma con un 20% del consumo mundial. De este 20 %, el 90 % es de origen hidráulico, 5.5 % biomasa, 1.5 % geotérmica, 0.5% eólica y solar el 0.05 %.

En muchos casos, algunas de estas fuentes alternativas de energía están limitadas por las condiciones geográficas en donde se quieren implementar; sin embargo la conversión de energía solar es casi independiente de esas condiciones por lo que la hace una de las formas más prometedoras para satisfacer el consumo actual y futuro de la energía.

La conversión fotovoltaica, se basa en el uso de dispositivos fotovoltaicos ó celdas solares. Aun cuando la tecnología para la fabricación de celdas solares en base a silicio cristalino o policristalino está bien establecida, actualmente el costo por kW-h es casi el doble que el convencional.

De aquí la importancia de investigar nuevos materiales fotovoltaicos o también los ya conocidos, así como nuevas heteroestructuras, con objetivos bien establecidos tales como: i) el uso de técnicas de preparación de materiales sencillas y económicas ii) la implementación de procedimientos más sencillos y también más económicos para la fabricación de las celdas, iii) el uso de materiales con poco o nula contaminación después de terminada la vida útil de la celda; entre otros. Todo esto, con la finalidad de disminuir los costos de fabricación y lograr más rápidamente la implementación a gran escala de esta forma "limpia" de generación de energía.

La producción a gran escala de las celdas solares se ha ido incrementando en los últimos años. Aun cuando esta producción se basa (como se menciona recientemente) principalmente en celdas monocristalinos y policristalinas de silicio, también se utilizan, en menor escala, tecnologías de película delgada. Estas consisten heterouniones formadas de películas delgadas de silicio amorfo ó compuestos policristalinos en donde una de las películas es de CdTe o de CuInSe_2 , entre otras.

En la figura A se muestra la cantidad de energía (en GW) generada por año usando dispositivos fotovoltaicos; en diferentes países y/o regiones en el mundo en el año de 2008.

**Demanda de Dispositivos
Fotovoltaicos en 2008
Total: 5.95 GW**

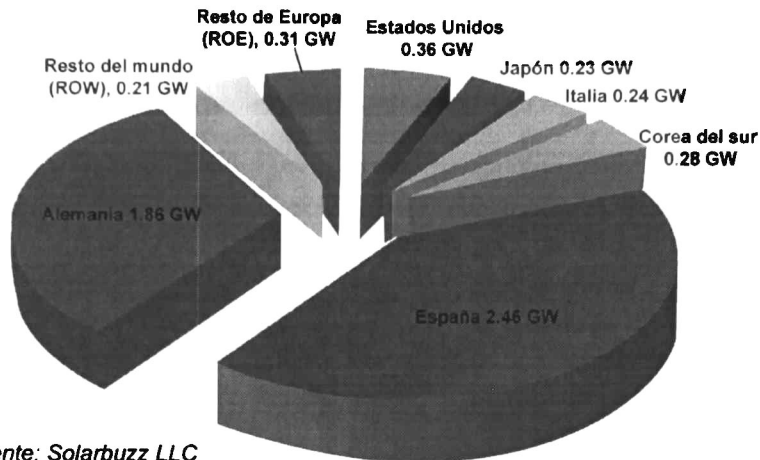


Figura. A Demanda del uso de dispositivos fotovoltaicos en 2008.

Como se puede ver en la figura, países con mayor generación de energía y también de producción de dispositivos fotovoltaicos son Alemania y España. Actualmente ambos países generan energía fotovoltaica por arriba de los 5 GW por año. Adicionalmente estos países coordinan esfuerzos conjuntos, La Universidad Politécnica de Madrid y el Instituto Fraunhofer de Energía Solar, para establecer en Marruecos y Egipto celdas solares con concentrador aprovechando la condiciones climáticas ideales de ambos países africanos con el aval de la Oficina Nacional de Electricidad de Marruecos (ONE) y el Ministerio de Recursos Hídricos de Egipto.

La visión a futuro de Alemania y España se centra en hacer toda la investigación y desarrollo posible, para que la conversión fotovoltaica de la energía solar llegue a ser la fuente de electricidad más importante en sus países.

Todos estos esfuerzos también son parte del objetivo de la unión Europea para el año 2020; de que las energías renovables constituyan el 20% del consumo de energía. México ocupa el tercer lugar en el mundo en radiación solar, motivo por el cual debería ser aprovechada esta condición para la conversión de energía fotovoltaica, sin embargo es importante notar que la mayoría de los sistemas utilizado a nivel comercial son fabricados o construidos mediante tecnologías extranjeras. Aun cuando existen desarrollos importantes en el campo de la investigación científica en México, el apoyo a dichas tecnologías por parte de la industria y el gobierno han hecho imposible su implantación a mediana y gran escala en el país.

Sin embargo el panorama en México ha empezado a cambiar en lo que respecta al uso de energías alternativas, dado que se ha aprobado un programa especial para el aprovechamiento de energías renovables, que tiene como sustento la reforma energética de 2008. Este plantea el incremento del uso de energías renovables que en la actualidad es del 3.3 % (1.9 GW) de la producción de electricidad en el país al 7.6 % para el 2012. Sin embargo todos estos tipos de programas enfocan sus esfuerzos al uso de fuentes de energías renovables diferentes a las fotovoltaicas dado que se ha hecho muy poco en lo que respecta al uso de tecnologías propias como ya se menciono anteriormente.

En general tanto en México como en el resto mundo se ha despertado el interés del uso de las energías renovables, ya sea por cuestiones ecológicas o económicas, sin embargo la mayoría de los esfuerzos se han concentrado principalmente en el uso de la conversión de energía fotovoltaica ya que en la mayoría de los países se cuenta con las condiciones necesarias para su aprovechamiento; contrario a otras tecnologías no renovables que tiene más restricciones para su aprovechamiento.

A pesar de los últimos avances en la tecnología fotovoltaica, el incremento del uso de paneles solares y la disminución en el costo de producción, el costo aún es, como para competir con otras fuentes generación de energía eléctrica convencionales. Uno de los factores más importantes que eleva el costo de los paneles fotovoltaicos, es la fabricación de obleas de silicio; estas representan más del 50% del costo total del modulo. El problema del alto costo del silicio grado electrónico fue reconocido desde el inicio (década de los 70's), por lo que se vinieron realizando un sin número de esfuerzos tecnológicos para disminuir el costo de producción; entre estos, el uso de silicio policristalino con eficiencias por abajo del silicio grado electrónico pero a un costo global menor.

Otro punto a considerar es el tiempo en el que un panel fotovoltaico se hacen auto rentables. Esto se refiere al número de años en el cual la energía eléctrica generada por el dispositivo sea igual a la energía que se necesita para producir dicho dispositivo dando un resultado negativo.

Es por estas razones que el interés se ha centrado en dispositivos cuya construcción no incluya al silicio como parte esencial de la estructura de la celda solar. Se ha puesto especial interés en las películas delgadas de CdTe y CuInSe₂, pero principalmente en las celdas solares construidas de varias capas de películas delgadas en donde el CdTe es la capa huésped (la más importante).

Entre los compuestos binarios más importantes para aplicaciones fotovoltaicas son los formados por los grupos II-VI de la tabla periódica; compuesto al que pertenece el CdTe. Por sus propiedades físicas tales como su ancho de banda prohibida, su alto coeficiente de absorción, el CdTe es uno de los mejores candidatos para producir celdas solares de película delgada; además de su relativamente fácil manera de fabricar^[1].

Las celdas solares que usan como huésped una película delgada policristalina de CdTe (heteroestructura n-CdS/p-CdTe) han mostrado una eficiencia del orden del 16.5%^[2] bajo iluminación AM1.5. Por estas características aunado a otras como estabilidad/robustez y un diagrama de fase simple para la formación del compuesto, hacen del CdTe uno de los materiales más importantes para producir módulos solares de área grande a gran escala.

La alta eficiencia mencionada anteriormente se ha alcanzado mediante la técnica de crecimiento llamada sublimación en espacio cerrado (SEC) y otras técnicas en donde al igual que en la SEC se requiere que el sustrato alcance altas temperaturas (~ 550 ° C)^[3]. Sin embargo el uso de métodos basados en plasma tales como la erosión catódica pueden proveer ventajas significativas como el uso de partículas de alta energía que provienen del blanco (CdTe) que permite obtener películas de CdTe de buena calidad aún a temperaturas de depósito relativamente bajas. En la literatura se ha reportado celdas solares con CdTe usando la erosión catódica con eficiencias del 11.6% sobre sustratos de vidrio comerciales con recubrimiento comercial de SnO₂:F^[4].

Por otra parte, las celdas solares fotovoltaicas que usan películas delgadas de CdO tienen mucho interés. Hoy en día el CdO es uno de los óxidos conductores transparente (OCT) más importante dado que presenta propiedades como: i) su baja resistividad eléctrica (óxido conductor), ii) su alta transmisión óptica en la región visible (transparencia) y iii) su tipo de conductividad eléctrica (tipo n). Estas tres características permiten fabricar celdas solares de heterounión n-p muy sencillas y económicas no solo del tipo n-CdO/p-CdTe sino otras como n-CdO/p-CuInSe₂ y n-CdO/p-Cu₂O.^[3]

La eliminación de la capa intermedia de CdS en las heteroestructuras OCT/n-CdS/p-CdTe y utilizar solamente una heteroestructura OCT/CdTe puede ser importante para la fabricación de celdas solares de bajo costo.

Pocos esfuerzos se han hechos en esta dirección^[5] ya que para lograr altas eficiencias no solo es importante la heterounión n-p sino también la formación de un contacto trasero cuasi-ohmico sobre películas altamente resistivas como es el caso del CdTe. Es por ello que el trabajo aquí presentado; y que es, en parte una continuación de varios trabajos desarrollados en nuestro grupo de trabajo, puede ser considerado novedoso ya que basado en una estructura sencilla se buscaron las condiciones experimentales para alcanzar altas eficiencia de una celda solar del tipo vidrio/n-CdO/p-CdTe/contacto trasero. Para ello se llevaron a cabo varios trabajos a fin de mejorar el estado del arte de la fabricación de una celda de este tipo y consecuentemente su reproducibilidad y eficiencia. Dentro de estudios estuvieron: i) la modificación del estado del arte de las películas de CdO:F para obtener el espesor requerido en un tiempo menor, utilizando menor cantidad de material y por tanto eficientar el uso de recursos sin la consecuente pérdida de sus características óptica y eléctricas, ii) La modificación del estado del arte de las películas de CdTe, incrementado su uniformidad y por tanto incrementar la reproducibilidad de la celda iii) El estudio del efecto de los tratamientos post-deposito en la heterounión que son utilizados para mejorar las características de la celda iv) y finalmente el uso de un contacto metálico diferente al Cu para obtener un mejor contacto cuasiohmico.

En los capítulos siguientes se ampliará la información sobre el funcionamiento básico de las celdas solares, los parámetros que las caracterizan y como se mide su calidad y funcionamiento; esto se detalla en el capítulo 1. En el capítulo 2 se detalla el procedimiento experimental para obtención de la celda solar. En el capítulo 3 se detallan los resultados experimentales para optimizar las películas de CdO:F. En el capítulo 4 se detallan los resultados para las películas de CdTe:Sb después de su optimización y finalmente en el capítulo 5 se presentan los resultados de las celdas obtenidas.

OBJETIVOS.

OPTIMIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE n^+ -CdO Y n^+ -CdO:F.

OPTIMIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE p -CdTe:Sb.

OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCESOS POST-CRECIMIENTO DE LA HETEROUNIÓN PARA INCREMENTAR LA EFICIENCIA Y REPRODUCIBILIDAD DE UNA CELDA SOLAR DEL TIPO VIDRIO/ n^+ -CdO/ p -CdTe/ Cu_2Te

CAPITULO I ANTECEDENTES.

1.1 ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES.

Actualmente hay un interés creciente en la investigación de óxidos conductores transparentes (OCT) debido a su importancia tecnológica. La mayoría de estos, son compuestos binarios o ternarios que contienen uno o dos elementos metálicos. Los OCT están clasificados como semiconductores de banda prohibida (E_g) ancha ($E_g > 3 \text{ eV}$), con una baja resistividad, ρ (ρ puede ser tan baja como $10^{-4} \Omega\text{-cm}$), además de tener una alta transmisión óptica en la región visible del espectro (con un coeficiente de extinción, k tan bajo como 1×10^{-4})^[6].

Por naturaleza la combinación de alta conductividad y transparencia sería imposible de encontrarla si los óxidos semiconductores fueran estequiométricos e intrínsecos. Sin embargo esta combinación se da cuando el óxido es ligeramente no estequiométrico o por la introducción de un impurificante adecuado (Badeker observó que el CdO posee esta característica^[7]). En general, independientemente de la técnica de crecimiento utilizada, cuando los óxidos se preparan en película delgada son no estequiométricas. Esta característica debida a las vacancias de oxígeno, da lugar a un óxido semiconductor tipo n degenerado ($n \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$); de aquí su alta conductividad sin detrimento de sus propiedades ópticas.

Entre las películas delgadas de OCT más importantes están el ZnO, In_2O_3 , SnO_2 y el CdO así como los compuestos ternarios Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$, $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{O}_6$, In_2SnO_4 , CdSnO_3 además los óxidos multicomponentes resultantes de las combinaciones de ZnO, In_2O_3 , SnO_2 . Actualmente los dos OCT mas empleados en la mayoría de las aplicaciones tecnológicas son el $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$; también llamado ITO (del inglés: Indium tin oxide) y el $\text{SnO}_2\text{:F}$ ^[6].

Las aplicaciones potenciales para estas películas incluyen: a) electrodos transparentes para paneles de pantallas planas, electrodos transparentes para celdas fotovoltaicas, ventanas de baja emisividad, transistores transparentes de película delgada, diodos emisores de luz y láseres semiconductores. Los OCT en película delgada pueden ser preparados por varios métodos tales como erosión catódica, spray pirolisis, evaporación reactiva, depósito químico y sol gel. Aun cuando sus propiedades tanto eléctricas como ópticas son importantes, no son los únicos parámetros a ser considerados en la elección de un OCT, es importante también observar la compatibilidad con el sustrato, la técnica de crecimiento (costo de producción), resistencia a la abrasión (si fuera necesario) y la estabilidad en el medio de aplicación, entre otros.

1.1.1 ÓXIDO DE CADMIO (CdO)

Aun cuando el CdO fue uno de los primeros OCT reportados en la literatura^[5] no ha sido estudiado tan extensivamente como otros OCT, debido a que tiene un ancho de banda relativamente más pequeño; Un E_g directo e indirecto de 2.6 y 2.06 eV respectivamente^[8]; comparado con otros OCT. El CdO es un semiconductor tipo n del grupo II-VI con una estructura del tipo cloruro de sodio (NaCl) mostrada en la figura 1.1.

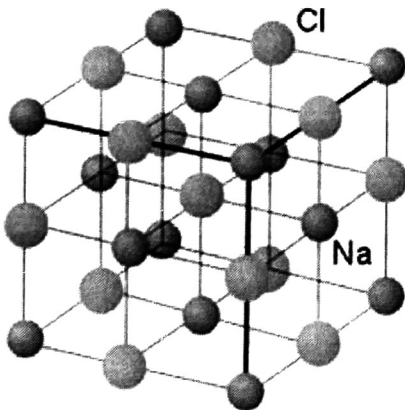


Fig. 1.1 Estructura cristalina del CdO tipo cloruro de sodio (NaCl)

Las propiedades eléctricas de las películas de CdO dependen de la microestructura y consecuentemente del tamaño de grano cristalino logrado durante el proceso de crecimiento. Asociado a esto deben ser estudiados múltiples mecanismos de transporte para comprender su contribución de las fronteras de grano, así como la difusión de vacancias en el volumen del grano. Igualmente importantes son el efecto de los impurificantes en diferentes ambientes de sinterizado.

Como ya se menciona (sección 1.1), los OCT más utilizados son aquellos que están impurificados. Las películas de CdO impurificadas y no estequiométricas usualmente presentan valores bajos de resistividad ($\rho < 10^{-3} \Omega\text{-cm}$) como ya se mencionó esto es debido a los defectos nativos generados por las vacancias de oxígeno y también a los átomos intersticiales de cadmio. Estas películas tienen una movilidad electrónica, μ_n moderada ($20 \leq \mu_n \leq 120 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$)^[9] y una alta concentración de portadores, n ($10^{18} \leq N \leq 10^{20} \text{ cm}^{-3}$)^[10]. Adicionalmente estas películas presentan un alto porcentaje de transmitancia de alrededor del 85 % a partir de los 600nm y hasta cerca de 90% en el rango de los 700 a los 1100 nm^[8].

Todas estas características hacen del CdO un candidato para ser usado como sustituto tanto del CdS, como del SnO₂, en celdas solares con heteroestructura del tipo SnO₂/CdS/CdTe^[11], debido a que el CdO presenta propiedades físicas similares al CdS junto con el SnO₂.

Las películas delgadas de CdO también han sido depositadas por diferentes técnicas, tales como erosión catódica^[12], spray pirolisis^[13,14], evaporación reactiva activada^[15] y baño químico^[16]. Sin embargo solamente Choi^[17], Ilican y colaboradores^[18] y nuestro grupo de trabajo^[8,19] ha reportado la obtención de películas de CdO por la técnica de sol-gel, con muy buenas propiedades eléctricas y ópticas; un hecho sorprendente dado las ventajas que presenta esta técnica respecto a las otras.

1.2 EL TELURURO DE CADMIO (CdTe)

El CdTe es uno de los materiales más promisorios para la producción de películas delgadas utilizadas en aplicaciones fotovoltaicas terrestres. Debido a su óptimo ancho de banda prohibido, E_g ($E_g \sim 1.5$ eV a temperatura ambiente) para la conversión de la energía solar y su alto coeficiente de absorción óptica, α ($\alpha > 6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$) el CdTe puede absorber el 99% de los fotones con energía mayor al ancho de la E_g en tan solo $2 \mu\text{m}$ de espesor del material^[2]. A continuación se muestra una tabla con las propiedades generales del CdTe, y reportadas en la literatura^[20]

<i>Propiedad</i>	<i>Valor o rango</i>
Ancho de banda prohibida, E_g	1.5 eV \pm 0.01 eV
Afinidad electrónica, χ_e	4.82 eV
Coefficiente de absorción, α (600 nm)	$6 \times 10^4 / \text{cm}$
Índice de refracción, n (600 nm)	~ 3
Constante dieléctrica estática, $\epsilon(\theta)$	9.4, 10
Constante dieléctrica a alta frecuencia $\epsilon(\infty)$	7.1
Masa efectiva de los electrones, m_e	0.096
Masa efectiva de los huecos, m_h	0.35
Movilidad de los electrones μ_e	500-1000
Movilidad de los huecos, μ_h	50-80
Grupo espacial.	F - 43 m
Parámetro de red: a_0 (300K)	6.481 Å
Longitud del enlace Cd-Te	2.806 Å
Densidad	$\sim 5.3 \text{ g/cm}^3$
Calor de fusión: H_f^0 (300 K)	24 kcal/mol
Entropía: S^0 (300 K)	23 cal/deg-mol
Reacción de sublimación	$\text{CdTe} \rightarrow \text{Cd} + \frac{1}{2} \text{Te}_2$
Presión de sublimación	$\text{Log}(P_s/\text{bar}) = -10650/T \text{ (K)} - 2.56$ $\text{log}(T) + 15.8$
Punto de fusión.	1365 K

Tabla 1.1 Propiedades optoelectrónicas y físico-químicas del CdTe^[20].

El telururo de cadmio es el único compuesto estable en el diagrama de fases Cd-Te y funde congruentemente, esta propiedad permite depositar el material cerca de la estequiometría con una gran variedad de técnicas. A continuación se muestra un esquema que ilustra 8 distintos procesos que son empleados en el depósito del CdTe. También se muestra, en la parte inferior de cada esquema el espesor típico obtenido y la razón de depósito para cada una de las técnicas.

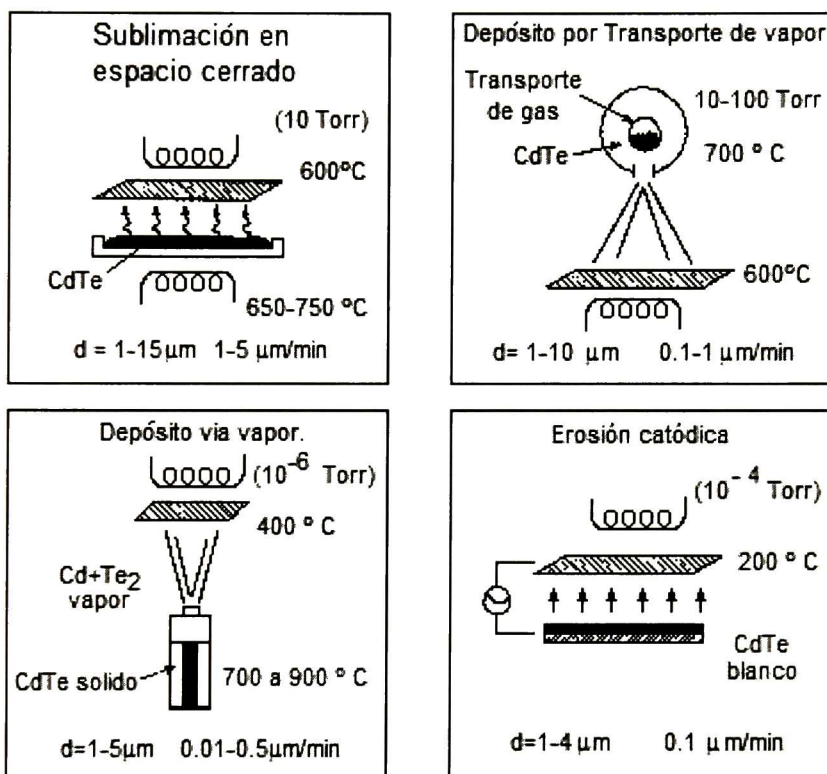


Figura 1.2 Representación esquemática de distintas técnicas empleadas en el depósito de películas delgadas de CdTe. Se muestra también el espesor típico obtenido por dicha técnica y la razón de depósito^[20].

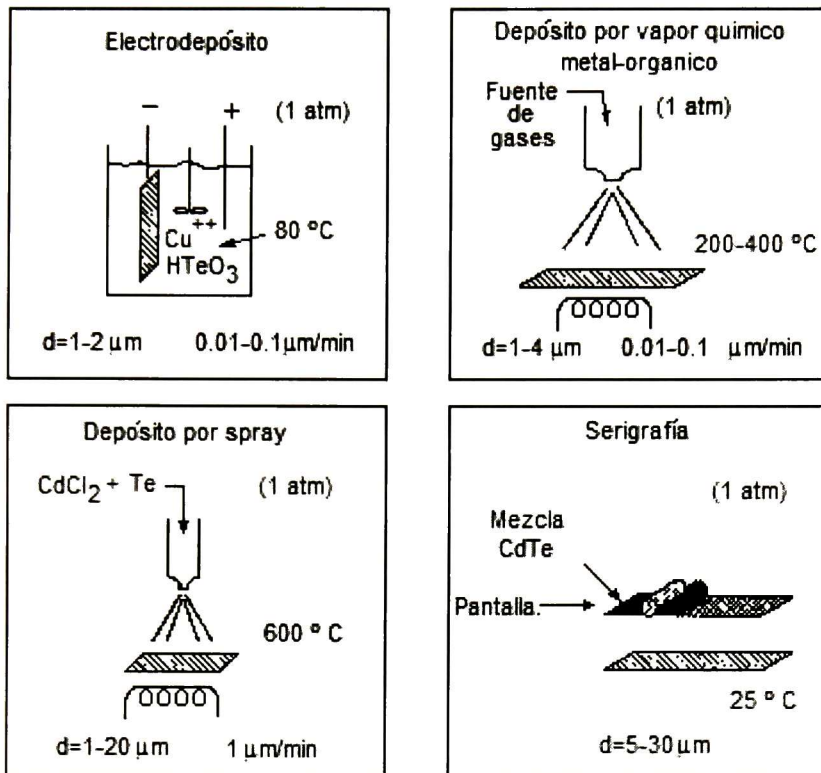


Figura 1.2 (Cont.) Representación esquemática de distintas técnicas empleadas en el depósito de películas delgadas de CdTe. Se muestra también el espesor típico obtenido por dicha técnica y la razón de depósito^[20].

Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y desventajas. Entre los métodos más empleados para el depósito de películas de CdTe está la técnica de sublimación en espacio cerrado (CSS)^[21] (debido a su alta razón de depósito y tamaño cristalino $> 2\ \mu\text{m}$) y la técnica de erosión catódica^[22]. Como se mencionó anteriormente el uso de los métodos basados en plasma tal como el de la erosión catódica, permite obtener películas de buena calidad a temperaturas de depósito relativamente bajas, además de permitir el uso de impurificantes en fase gaseosa o también por erosión (co-sputtering) para mejorar el dopaje durante el crecimiento. Otras propiedades del material son menos ventajosas. Dado que es un compuesto binario que presenta la existencia de defectos nativos, esto representa una dificultad para dopar adecuadamente el material.

La interacción entre los defectos nativos y los elementos externos puede disparar las reacciones de compensación, dificultando en gran medida el dopaje del CdTe. La dificultad para obtener un alto dopaje tipo p en películas delgadas de CdTe es una desventaja distintiva de este material. En trabajos previos realizados en nuestro grupo de trabajo se observó la influencia de la variación de la presión del gas argón y la temperatura de sustrato en las características del CdTe así como la influencia del impurificante^[23].

En dichos trabajos se observó que lo predicho por el diagrama de Thorton (fig. 1.3) para películas de CdS depositadas por la técnica de erosión catódica^[24] es aplicable en las películas de CdTe depositadas por la misma técnica. En la figura 1.3 se presenta esquemáticamente la dependencia de la estructura y tamaño de grano de las películas de CdS, como función de la presión de trabajo (presión de Argón) y la temperatura de sustrato (T_s). En la figura se pueden observar cuatro zonas; en la primera (Zona 1) se observan granos fibrosos densamente empacados, en la segunda (Zona 2) se tienen granos columnares facetados y más grandes que en la Zona 1; en la tercera (Zona 3) se tiene el mayor tamaño de grano y finalmente en la zona T se tiene la transición entre la Zona 1 y la Zona 2.

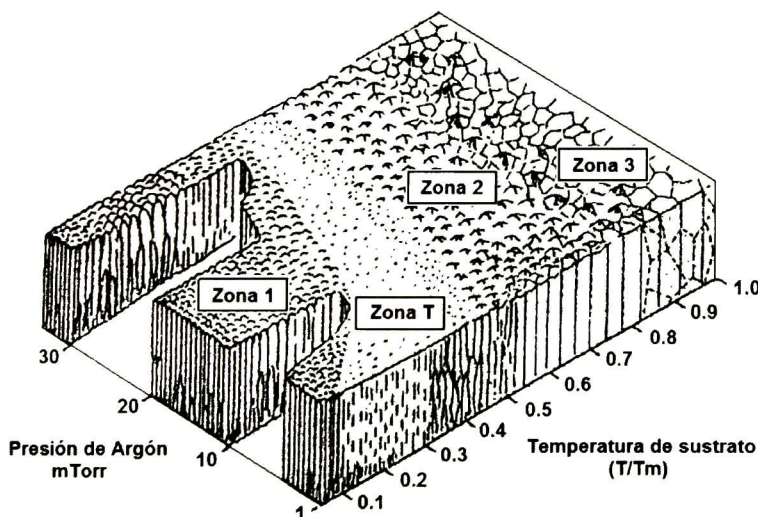


Figura 1.3 Diagrama de Thorton para películas de CdS depositadas por la técnica de erosión catódica^[24]

Otro procedimiento comúnmente empleado para incrementar el tamaño de grano son los tratamientos postdeposito^[25], uno de los más comúnmente utilizado es el tratamiento en CdCl_2 ya sea vía húmeda, vapor o de otro tipo. Sin embargo un entendimiento completo de los cambios microestructurales asociados al tratamiento térmico en CdCl_2 aun no ha establecido.

Todas las propiedades mencionadas anteriormente deben tomarse en cuenta cuando se seleccionen los distintos materiales que se han de utilizar junto con el CdTe para la fabricación de la celda solar, con la finalidad de alcanzar el máximo de eficiencia posible del dispositivo.

1.2.1 CELDAS SOLARES DE CdTe.

Desde su inicio el desarrollo de las celdas solares de película delgada basadas en el Telururo de Cadmio (CdTe) ha sido largo y exitoso. Comenzó con una eficiencia del 6% para una celda de CdS/CdTe en 1972 por Bonnet y Rabenhorst hasta la celda que en el presente ostenta la máxima eficiencia del 16.5 % desarrollada por Xuanzhi Wu y colaboradores^[19] en 2004 (Figura 1.4).

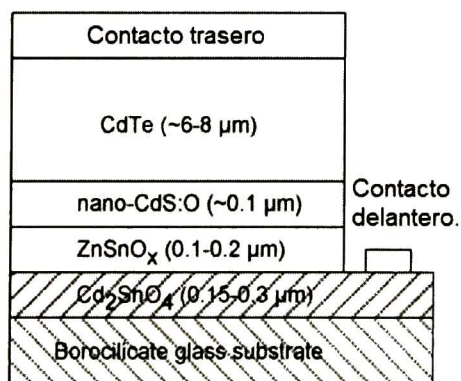


Figura 1.4 Diagrama esquemático de la celda de Xuanzhi Wu^[19]

Durante este periodo de tiempo, el conocimiento de la física de la celda y sus principios de operación que utilizan al CdTe como capa huésped, han estado creciendo a la par con las tecnologías aplicadas para la fabricación y depósito de tales dispositivos.

Diferentes tipos de celdas solares de CdTe se han investigado exhaustivamente, a saber: Barrera Schottky, homounión, heterounión y p-i-n. De todas las variantes anteriores, la celda de heterounión o heteroestructura es la que ha alcanzado eficiencias más altas, sin embargo las heteroestructuras empleadas así como las técnicas de fabricación son mucho más complejas.

La celda solar que se presenta en este trabajo es una celda del tipo de heterounión y su estructura es más simple que la antes mencionadas. Trabajos previos en nuestro grupo de trabajo, se obtuvo una eficiencia aproximada del 6 % ^[4]. En la figura 1.5 se presenta su diagrama esquemático de la celda solar a optimizar en este trabajo. La celda está constituida: *a*) de una película de óxido conductor transparente (CdO:F) impurificada al 5 % sobre un sustrato de vidrio, depositada por la técnica sol gel *b*) una película de (CdTe:Sb) aleada al 10 % at con antimonio, crecida por la técnica de erosión catódica y *c*) el contacto trasero, constituido de una película delgada de Cu₂Te/Au, depositada por evaporación térmica. En las siguientes secciones se hablará a detalle del funcionamiento y operación de una celda solar.



Figura 1.5
Diagrama
esquemático de la
celda solar a
optimizar

1.3 FUNDAMENTOS BÁSICOS DE LAS CELDAS SOLARES.

Las celdas solares operan convirtiendo directamente la luz en electricidad usando las propiedades eléctricas de una clase de material conocido como semiconductor. Las celdas solares dependen del así llamado efecto fotovoltaico para su operación. Cuando la luz incidente del sol llega a la superficie de una celda solar, esta crea pares electrón-hueco (e^-h^+), estos pares son generados debido a la estructura electrónica asimétrica del semiconductor, creando un flujo de corriente entre las terminales de la celda.

1.3.1 UNIÓN P-N

El requerimiento básico para la conversión de energía fotovoltaica en un semiconductor, es que posea una estructura electrónica asimétrica, La figura 1.6 se presentan los semiconductores tipo p y n con sus diagramas de banda respectivos; antes y después de ponerse en contacto.

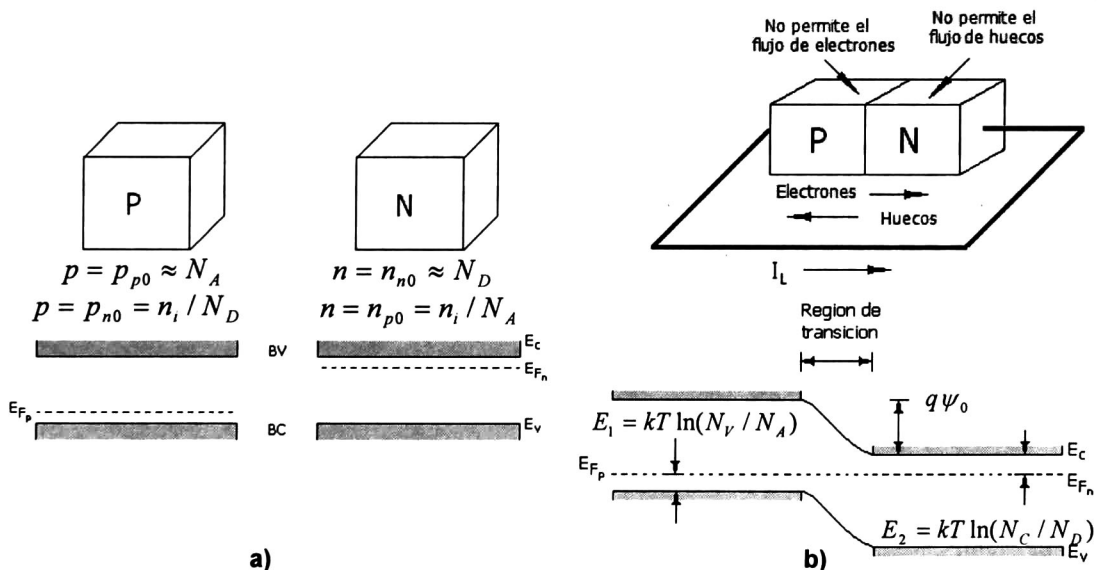


Figura 1.6 a) Diagrama de bandas de los semiconductores tipo p y tipo n antes de formar la unión pn b) Diagrama de bandas en equilibrio térmico para la unión pn.

donde p_{p0} p_{n0} son las concentraciones de huecos y electrones en el lado p, n_{n0} n_{p0} son las concentraciones de electrones y huecos en el lado n, n_i es la concentración intrínseca del semiconductor, N_A N_D son las densidades de aceptores y donadores respectivamente, N_V N_C densidad de estados efectiva de la banda de valencia y conducción respectivamente, E_C es la energía de la banda de conducción, E_V es la energía de la banda de valencia, E_{Fp} y E_{Fn} son la energía del nivel de fermi del material p y n respectivamente.

La región tipo n tiene una gran densidad de electrones (N_D) pero pequeñas densidades de huecos (N_A). Por lo tanto cuando ambos semiconductores entran en contacto, los electrones fluyen fácilmente a través de todo el material, pero los huecos lo encuentran muy difícil. Exactamente lo opuesto sucede para la región tipo p. Este flujo de cargas forma un campo eléctrico (E) entre los dos semiconductores que se oponen a la tendencia natural de difusión de electrones y huecos, hasta que se alcanza un estado de equilibrio (hasta que se igualan ambos niveles de Fermi

Cuando la unión es iluminada se genera un exceso de pares electrón-hueco debido a la absorción de la luz por el material. La asimetría inherente en las propiedades de transporte de carga facilita el flujo de los electrones generados desde la región tipo p hasta la región tipo n y que los huecos fluyan en la dirección opuesta. Cuando la unión iluminada esta eléctricamente en corto, una corriente fluirá en el circuito. Las características de este estado de equilibrio puede ser encontrado considerando los niveles de Fermi mostrados en la figura 1.6.

El valor del potencial electrostático (ψ_0) puede ser encontrado desde la figura:

$$q\psi_0 = E_F - E_1 - E_2 \quad (1.1)$$

donde q es el valor de carga del electrón, E_g es el ancho de banda prohibido, E_1 es la diferencia entre el nivel de Fermi en equilibrio y el borde de la banda de valencia en el lado p y E_2 es la diferencia entre el nivel de Fermi en equilibrio y el borde de la banda de conducción del lado n. Como se puede observar de la figura E_1 se puede poner en términos de la concentración de aceptores (N_A) y la densidad de estados efectiva de la banda de valencia (N_V) mientras que E_2 se puede poner en términos de la concentración de donadores (N_D) y la densidad de estados efectiva de la banda de conducción (N_C). Sustituyendo los valores de E_1 y E_2 en la expresión (1.1) se tiene:

$$q\psi_0 = E_g - kT \ln\left(\frac{N_V}{N_A}\right) - kT \ln\left(\frac{N_C}{N_D}\right) \quad (1.2)$$

$$= E_g - kT \ln\left(\frac{N_V N_C}{N_A N_D}\right) \quad (1.3)$$

Dado que la concentración de portadores intrínsecos, n_i está dada por ^[42]:

$$n_i^2 = N_C N_V \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right) \quad (1.4)$$

Podemos reducir la ecuación (1.3) a:

$$\psi_0 = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (1.5)$$

Un voltaje aplicado a la unión, V_a , cambiará la diferencia de potencial a $(\psi_0 - V_a)$.

Un sistema en equilibrio térmico únicamente posee un nivel de Fermi como puede verse de la figura 1.6. Ahora bien, esto significa que debe de haber una zona de transición (llamada región de agotamiento o región de carga del espacio) cerca de la unión en la cual el potencial cambia como puede observarse en la figura 1.7

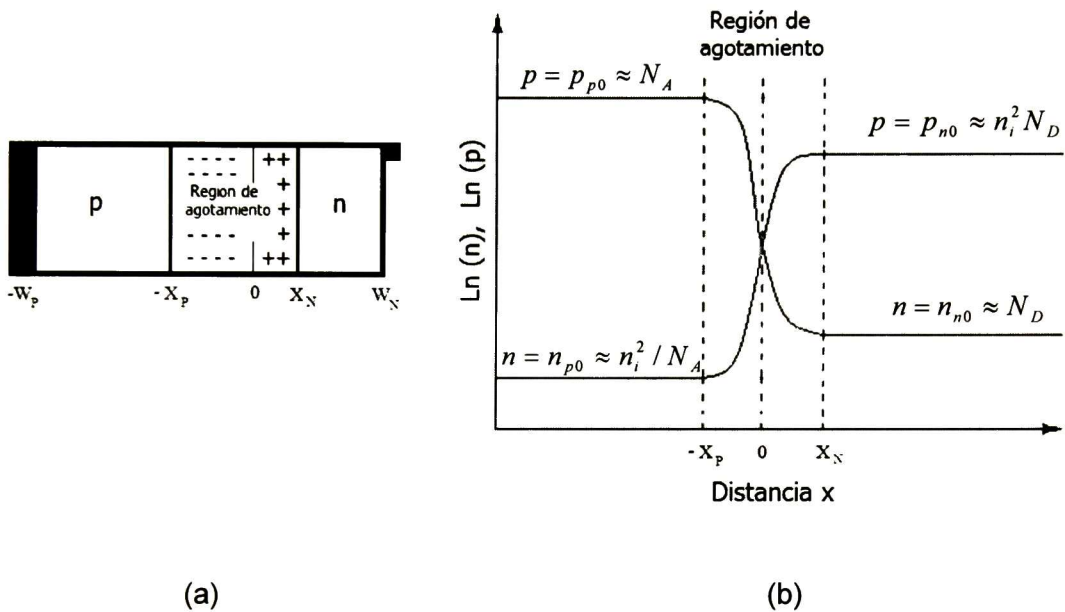


Figura 1.7 a) Representación esquemática utilizada para analizar la operación de una celda solar. b) Grafica del logaritmo natural de la concentración de electrones y huecos.

donde X_p y X_n es el ancho de la región de agotamiento en el lado p y n respectivamente

La densidad de carga volumétrica (ρ) de la región de agotamiento está dada por la ecuación:

$$\rho = q(p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (1.6)$$

Esta densidad se representa en la figura por la línea punteada de la figura 1.8 (a). El cambio rápido de ρ cerca del límite de la región de agotamiento lleva a la aproximación de agotamiento. En esta aproximación el dispositivo es dividido en dos tipos de regiones: la región cuasi-neutra donde el valor de la densidad de carga se asume que es cero y la región de agotamiento donde la concentración de portadores de carga son tan pequeñas que la única contribución a la densidad de carga del espacio proviene de los dopantes ionizados. Esta aproximación solamente ajusta la distribución de la carga como lo indica la línea sólida de la figura 1.8 (a)

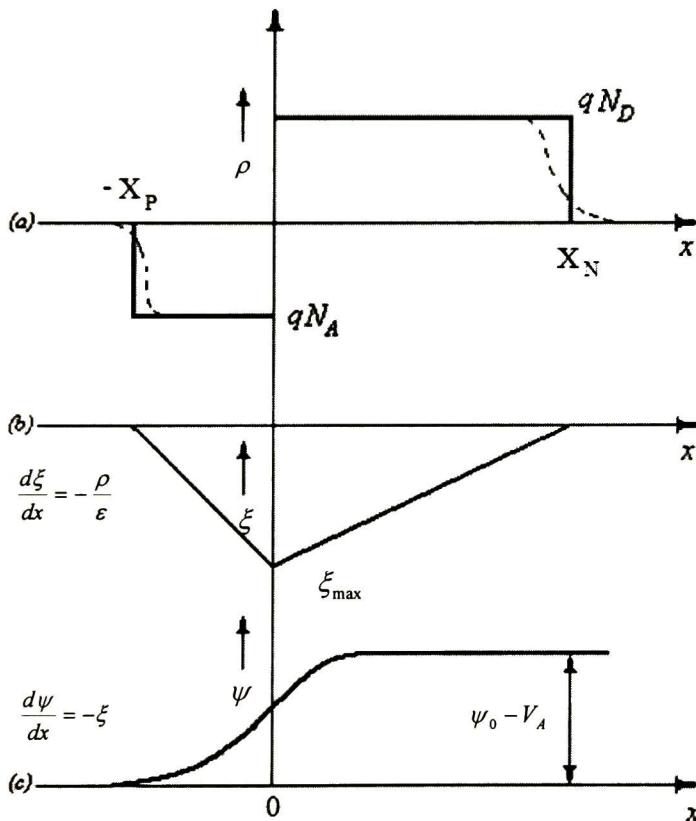


Figura 1.8 (a) Densidad de carga correspondiente a la figura 1.7. La línea punteada muestra la distribución actual, mientras que la línea sólida representa la distribución cuando se asume la distribución en la aproximación de agotamiento. (b) y (c) Comportamiento del campo y potencial eléctrico.

Con esta aproximación, es fácil encontrar el campo eléctrico y la distribución del potencial a través de la región de agotamiento, como se muestra en la figura 1.8 (b) y (c). El resultado para el campo eléctrico máximo en la zona de agotamiento ξ_{\max} , el ancho de la región de agotamiento, W y la distancia que se extiende esta región de agotamiento a ambos lados de la unión, X_n y X_p ; se presentan a continuación:

$$\xi_{\max} = - \left[\frac{2q}{\varepsilon} (\psi_0 - V_a) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (1.7)$$

$$W = X_n + X_p = \left[\frac{2\varepsilon}{q} (\psi_0 - V_a) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_D} \right) \right]^{1/2} \quad (1.8)$$

$$X_n = W \frac{N_D}{N_A + N_D} \quad X_p = W \frac{N_A}{N_A + N_D} \quad (1.9)$$

1.3.2 HETEROUNIONES.

En la sección anterior consideramos la unión p-n y se asumió que el material semiconductor era el mismo a través de toda la estructura. Este tipo de unión se le conoce como homounión. Una heterounión es una unión de dos semiconductores diferentes. Cuando dos semiconductores tienen el mismo tipo de conductividad (n ó p), la unión es llamada heterounión isotipo. Cuando la conductividad es de diferente tipo la heterounión se llama anisotipo.

Las heterouniones han sido extensamente estudiadas y muchas aplicaciones importantes han sido obtenidas a partir de ésta; tales como: la inyección laser a temperatura ambiente, el diodo emisor de luz, el fotodetector y la celda solar, entre otras. Además formando capas periódicas de heterouniones, las cuales tienen un espesor del 100 Å por capa, se han obtenido las llamadas estructuras de súper red.

Se han desarrollado varios modelos para el flujo de corriente en heterouniones de semiconductores p-n y n-p. El modelo básico es el modelo desarrollado por Anderson, este considera una heterounión en la cual la corriente fluye enteramente por inyección sobre la banda de conducción o sobre las barreras de la banda de valencia. Además se puede considerar que dicho modelo nos permite explicar la mayoría de los procesos de transporte requiriéndose solo unas pocas modificaciones para representar distintos casos en los que no existe idealidad tal como cuando existen trampas en la interface. Considere el perfil de las bandas de energía para dos semiconductores diferentes aislados, mostrados en la figura 1.9. Cada uno de los semiconductores tiene su propio (diferente) ancho de banda (E_g), constante dieléctrica (ϵ), función de trabajo (ϕ) y afinidad electrónica (χ).

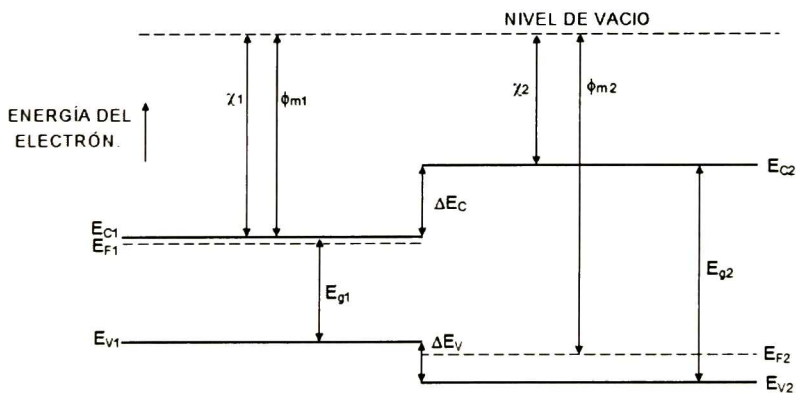


Figura 1.9 Diagrama de bandas de energía para dos semiconductores aislados en la cual se asume la neutralidad de la carga a lo largo de ambos semiconductores, uno tipo n y el otro tipo p.

La función de trabajo y la afinidad electrónica están definidas como la energía requerida para remover un electrón del nivel de Fermi (E_F) y de la banda de conducción (E_C) al nivel de vacío, respectivamente.

En la figura 1.9 los bordes de energía de las bandas de los semiconductores son mostrados como horizontales, esto equivale a asumir que en toda la región del semiconductor existe neutralidad de carga. La diferencia de energía entre los límites de las bandas de valencia y conducción entre los semiconductores que forman la heteroestructura se representa por ΔE_V y ΔE_C respectivamente.

Se puede observar de la figura 1.9 que el nivel de Fermi E_{F1} es mayor que E_{F2} , sin embargo, esta situación deja de existir al formarse la heterounión en equilibrio (un solo nivel de Fermi).

El diagrama de bandas de la heterounión en equilibrio se muestra en la figura 1.10. Para alcanzar el equilibrio en la heterounión ambos niveles de Fermi deben ser uno solo; y esto se logra cuando los electrones del semiconductor 1 pasan al semiconductor 2.

Esto da como resultado un agotamiento parcial de electrones cerca de la unión del semiconductor 1 y por lo tanto un doblamiento de los bordes de la banda de conducción (BC) y de la banda de valencia (BV) hacia arriba. A su vez también hay una correspondiente redistribución de la carga positiva (huecos) en el semiconductor 2. Esto es, los huecos del semiconductor 2 pasan al semiconductor 1 y por lo tanto hay un doblamiento hacia abajo de los bordes de la BV y la BC del semiconductor 2; como se observa en la figura 1.10

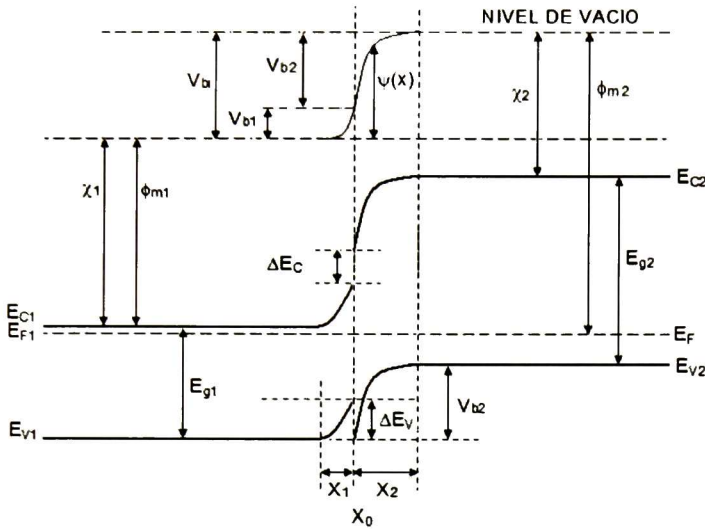


Figura 1.10. Diagrama de bandas de energía para una heterounión anisótropa en equilibrio térmico.

Dentro de cualquier semiconductor, la diferencia del potencial electrostático entre cualesquiera dos puntos se representa mediante un desplazamiento vertical de los bordes de las bandas entre estos dos puntos; así mismo existe un campo electrostático formado que es igual a la pendiente de los bordes del diagramas de banda entre esos puntos; como se muestra en la figura 1.10. Entonces la diferencia en las funciones de trabajo de los dos materiales es el voltaje interconstruido (V_{bi}). Este voltaje es igual a la suma de los voltajes $V_{b1} + V_{b2}$ donde V_{b1} y V_{b2} que son los potenciales electrostáticos en equilibrio para los semiconductores 1 y 2 respectivamente (ver figura 1.10).

En ancho de la zona de agotamiento W ($W = X_1 + X_2$) y la capacitancia (C) se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson para cada lado de la heterounión (en el semiconductor 1 y en el semiconductor 2) Aplicando la condición a la frontera (en la interface) del vector desplazamiento ($\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$); esto es que $\epsilon_1 E_1 = \epsilon_2 E_2$ en la interface; se obtiene:

$$X_1 = \left[\frac{2N_{A2}\varepsilon_1\varepsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_{D1}(\varepsilon_1N_{D1}+\varepsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2} \quad (1.10)$$

$$X_2 = \left[\frac{2N_{D1}\varepsilon_1\varepsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_{A1}(\varepsilon_1N_{D1}+\varepsilon_2N_{A2})} \right]^{1/2} \quad (1.11.)$$

y

$$C = \left[\frac{qN_{D1}N_{A2}\varepsilon_1\varepsilon_2}{2(\varepsilon_1N_{D1}+\varepsilon_2N_{A2})(V_{bi}-V)} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

donde:

q es la magnitud de la carga del electrón (1.6×10^{-19} Coulomb). ε_1 y ε_2 son las permitividades del semiconductor 1 y el semiconductor 2, respectivamente. N_{D1} , N_{A1} y N_{D2} y N_{A2} son la concentración de donadores y aceptores del semiconductor 1 y el semiconductor 2, respectivamente.

El voltaje relativo en cada semiconductor satisface:

$$\frac{V_{b1}-V_1}{V_{b2}-V_2} = \frac{N_{A2}\varepsilon_2}{N_{D1}\varepsilon_1} \quad (1.13)$$

donde $V = V_1 + V_2$. Es evidente que dichas expresiones pueden ser reducidas para una unión p-n (homounión) discutidas en la sección anterior

1.3.2.1 HETEROUNIÓN n^+ -CdO/p-CdTe.

En la figura 1.11 se muestra el diagrama de bandas de energía en equilibrio de la heterounión n^+ -CdO/p-CdTe. Esta heterounión corresponde a la estructura que se investigó en este trabajo para la obtención de celdas solares.

Como se ve de la figura, los anchos de la banda prohibida son 2.44 eV y 1.5 eV para el óxido de cadmio (CdO) y el telururo de cadmio (CdTe), respectivamente. Los valores de las afinidades electrónicas se indican en la misma figura.

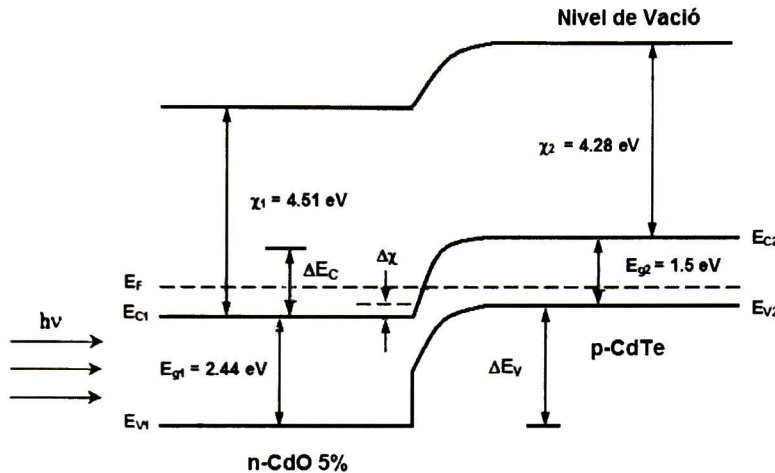


Figura 1.11
Diagrama de
bandas de
energía para una
heterounión n-
CdO/p-CdTe

Como se ve de la figura, el CdO es un semiconductor degenerado ya que el nivel de Fermi está por arriba de la BC; mientras que en el CdTe el nivel de Fermi está más cerca de la BV (semiconductor tipo p) pero con una concentración de huecos baja; ya que el nivel de Fermi está "algo" alejado del borde de la BV.

También se puede ver de la misma figura que la diferencia en el escalón ΔE_C en la banda de conducción es menor que el escalón ΔE_V en la banda de valencia, como en la mayoría de los pares de semiconductores^[20] utilizados para la fabricación de heterouniones. Es deseable tener un semiconductor tipo n con un gap más ancho tal que los electrones inyectados dentro del material de gap más pequeño, fluya sin que sea impedido por un pico de energía grande que incremente la recombinación de la interfase.

Es oportuno mencionar aquí, que los parámetros de red del CdTe y CdO son de 6.481 Å y 4.725 Å respectivamente lo cual no es deseable para la fabricación de dispositivos ya que esta diferencia produce un desacople en la interface que da lugar a defectos cristalinos que se traducen en trampas electrónicas en dicha interface y que van en detrimento de la calidad de la celda solar. Sin embargo como se verá, la concentración de estos defectos se disminuye haciendo tratamientos post- depósito^[25] del CdTe mediante el uso de CdCl₂ tanto en vía seca como húmeda.

En general en una heterounión el más pequeño de los dos anchos de banda prohibida determina el voltaje de salida que puede ser alcanzado en la celda. La figura 1.12 muestra una heterounión bajo iluminación para las condiciones de cortocircuito (a) y circuito abierto (b).

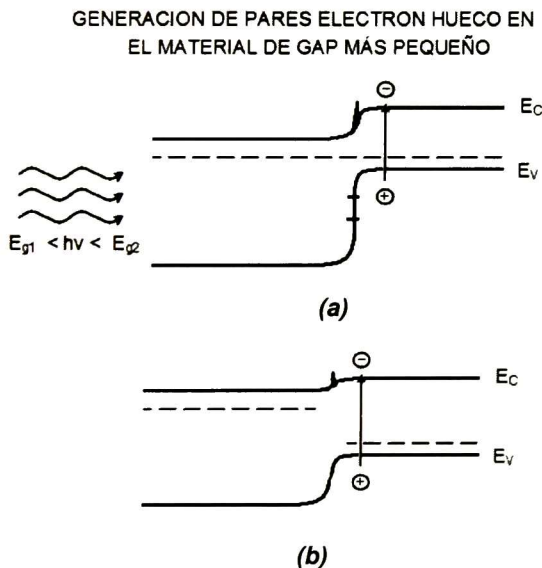


Figura 1.12 Heterounión p-n bajo iluminación. a) Bajo condiciones de corriente de corto-circuito. Dado que el voltaje de salida es cero, los niveles de Fermi son casi iguales en cada lado de la unión. b) Bajo iluminación y condiciones de voltaje circuito abierto. La banda de conducción es vista casi en la condición de banda plana y el voltaje de salida es algo menor que el gap de energía del material con el gap más pequeño

En nuestro caso el CdTe tiene el gap más pequeño de 1.5 eV por tanto el máximo voltaje posible a obtener de la celda será un poco menor a 1.5 V, cabe mencionar que con heterouniones de CdTe/CdS el máximo V_{OC} alcanzado oscila alrededor de los 900 mV, la limitante para la obtención de voltajes, más altos se debe principalmente a las pérdidas por recombinación en la unión y a los efectos de la resistencia en serie ^[43].

La corriente en corto circuito que puede ser colectada corresponde al número de fotones en el rango de energía $E_{g2} - E_{g1}$. La principal ventaja de la celda de heterounión por lo tanto no está básicamente en el desempeño de la corriente o el voltaje sino mas bien en la reducción de las pérdidas por recombinación y las pérdidas también por la resistencia en paralelo ya que el efecto ventana nos permite que la unión sea llevada más alejada de la superficie a diferencia de una celda de homounión. La magnitud de estas ventajas depende en particular del diseño geométrico y otros factores prácticos de fabricación. El funcionamiento por supuesto es afectado si hay una razón de recombinación alta en la interface de la unión.

1.3.3 CARACTERÍSTICA I-V DE UNA CELDA SOLAR.

La ecuación que rige la corriente producida por una celda solar se muestra a continuación:

$$I = I_{SC} - I_{o1}(e^{qV/kT} - 1) - I_{o2}(e^{qV/2kT} - 1) \quad (1.14)$$

donde I_{SC} es la corriente en corto circuito, I_{o1} es la corriente de saturación en oscuro debida a la recombinación en la región cuasi neutral, I_{o2} es la corriente de saturación en oscuro debida a la recombinación en la región de agotamiento, V es el voltaje, k es la constante de Boltzman y T es la temperatura absoluta.

Un entendimiento completo del funcionamiento de la celda solar requiere de un análisis completo de cada término de la ecuación 1.14. Para alcanzar un mayor entendimiento acerca de una celda solar, esta se puede modelar como un circuito eléctrico, con una fuente ideal de corriente (I_{SC}) en paralelo con dos diodos; uno con un factor de idealidad igual a 1 el cual representa la corriente de recombinación en la región cuasi-neutral ($\propto e^{qV/kT}$) y el otro con un factor de idealidad igual a 2 que representa la recombinación en la región de agotamiento ($\propto e^{qV/2kT}$) como se muestra en la figura 1.13.

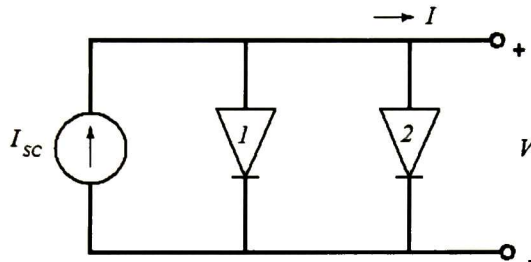


Figura 1.13 Celda solar modelada como un circuito eléctrico.

La característica corriente voltaje (I - V) de una celda solar típica (Silicio) bajo iluminación es graficada en la figura 1.14.

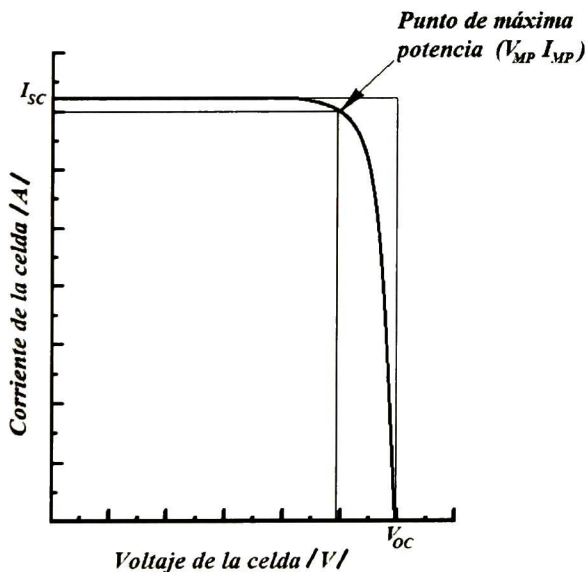


Figura 1.14
Característica corriente
voltaje de una celda
solar.

Por simplicidad, la corriente en oscuro debida a la región de agotamiento (diodo 2) ha sido ignorada (una suposición común para una buena celda de silicio, especialmente a grandes voltajes cuando la celda esta polarizada en directo). La figura ilustra varios parámetros importantes de una celda solar (la corriente en corto circuito I_{SC} , el voltaje en circuito abierto V_{OC} y el factor de llenado FF).

A voltajes pequeños la corriente de diodo es despreciable y la corriente únicamente es la corriente de I_{SC} como se puede observarse en la grafica y la ecuación 1.14. Cuando el voltaje es suficientemente grande, la corriente de diodo (corriente de recombinación) es significativa y la corriente de la celda solar cae rápidamente.

A circuito abierto ($I=0$), toda la corriente generada por la luz, I_{SC} , está atravesando el diodo 1, así el V_{OC} puede ser escrito como:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC}}{I_{o1}} \quad (1.15)$$

donde $I_{SC} \gg I_{o1}$.

Un punto de interés en la curva I-V, es el punto en donde se produce la máxima potencia. Este es referido como punto de máxima potencia con $V=V_{MP}$ y $I=I_{MP}$. Como puede observarse de la figura 1.14, este punto define un rectángulo cuya área es igual a $P_{MP}=V_{MP}I_{MP}$, el cual es el rectángulo más grande para cualquier punto en la curva I-V. El rectángulo definido por el V_{OC} y I_{SC} provee el medio conveniente para caracterizar el punto de máxima potencia. El factor de llenado, se determina de la razón de la potencia máxima que nos entrega nuestro dispositivo ($V_{MP}I_{MP}$) y la potencia obtenida por el producto V_{OC} y I_{SC} .

$$FF = \frac{V_{mp} I_{mp}}{V_{oc} I_{sc}} \quad 1.16$$

Tanto el FF , V_{OC} , I_{SC} son parámetros utilizados para describir el funcionamiento y la calidad de una celda solar. Otro parámetro importante para describir la calidad de una celda solar es la eficiencia (η), la cual está dada por:

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{IN}} = \frac{V_{MP} I_{MP}}{P_{IN}} = \frac{V_{OC} I_{SC} FF}{P_{IN}} \quad (1.17)$$

donde P_{in} es la potencia total de la luz incidente en la celda. Los valores de eficiencia típicos para una celda solar comercial son del 12 a 14 %. Existen varios factores que disminuyen la eficiencia de una celda, los cuales serán analizados en secciones posteriores.

1.3.4 PÉRDIDAS DE EFICIENCIA.

1.3.4.1 PÉRDIDAS EN LA CORRIENTE EN CORTO CIRCUITO.

Existen tres tipos de pérdidas en celdas solares, las cuales son de naturaleza óptica y que contribuyen a las pérdidas asociadas a la densidad de corriente en corto circuito:

1. Pérdidas debidas a la reflexión de la luz en la superficie del semiconductor.
2. Pérdidas debidas a la necesidad de tener un contacto eléctrico, en ambas regiones tanto en la región tipo p como en la región tipo n, generalmente este requerimiento resulta en una rejilla de contactos en la región donde la celda es iluminada. Esta obstrucción bloquea del 5 al 15 % de la luz que llega a la celda solar.
3. Finalmente si la celda no tiene el espesor necesario la luz con la energía apropiada no será aprovechada al pasar a través del semiconductor.

Estos tipos de pérdidas determinan el espesor mínimo que se requiere en un semiconductor para la construcción de una celda solar. Los semiconductores con ancho de banda prohibida indirecta, (E_g indirecta) requieren de una mayor cantidad de material que aquellos que tienen un ancho de banda prohibida directa.

Otra fuente de pérdidas en la densidad de corriente en corto circuito es la recombinación debida al volumen del semiconductor y en la superficie. Esto es debido al hecho que todos aquellos portadores generados lejos de la unión tienen una alta probabilidad de recombinación antes de completar su viaje desde su punto de generación hasta las conexiones del dispositivo

1.3.4.2 PÉRDIDAS DE VOLTAJE EN CIRCUITO ABIERTO Y EL FACTOR DE LLENADO.

Uno de los efectos más importantes que pueden limitar el valor del voltaje en circuito abierto (V_{oc}) es la recombinación a través de niveles de trampas en la región de agotamiento, este mecanismo de recombinación es particularmente efectivo en tales regiones y puede asociarse a los efectos de las resistencias parasitas de la celda.

Estas resistencias parasitas son de dos tipos: la resistencia en serie y la resistencia en paralelo. La de mayor contribución es la resistencia en serie (R_s), la cual es debida al volumen del semiconductor del cual está fabricada la celda solar, la resistencia debida al volumen de los contactos metálicos y las interconexiones y finalmente la resistencia debida al contacto entre los contactos metálicos y las interconexiones.

Es importante distinguir dos tipos de resistencia en serie, primero la resistencia en serie bajo iluminación (R_{Sllum}), y segundo la resistencia en obscuro (R_{SObs}), esto es importante debido a que el patrón de flujo de corriente es distinto para ambos casos, para la R_{Sllum} , los electrones son generados uniformemente sobre toda el área de la celda y así mismo se difunden de igual manera, esta es la razón por la cual el valor de R_{Sllum} tiene un valor mayor que el valor de la R_{SObs} , motivo por el cual la resistencia en iluminación es más significativa que la resistencia en oscuridad

1.3.5 MÉTODOS USADOS PARA DETERMINAR LA RESISTENCIA EN SERIE.

1.3.5.1 MÉTODO DE AJUSTE DE LA ECUACIÓN DE LOS DOS DIODOS DE LA CURVA I-V.

Este método se basa en la descripción analítica de una celda solar basada en el modelo de dos diodos, como se ha mencionado anteriormente, la celda solar se puede modelar como un circuito eléctrico (fig. 1.15).

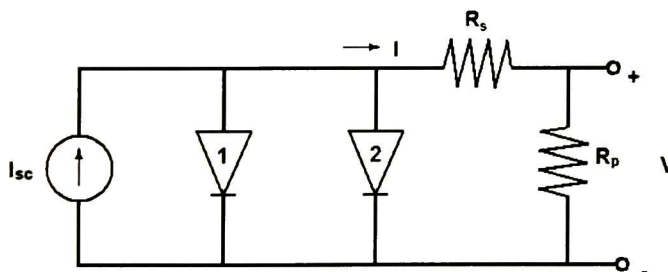


Figura 1. 15 Celda solar modelada como circuito eléctrico (modelo de dos diodos), en el se pueden observar incluyen la resistencia en serie y la resistencia en paralelo.

Este modelo nos permite separar la corriente debida a la difusión y es representada por el diodo con factor de idealidad igual a 1, mientras que la corriente debida a la recombinación se representa con el factor de idealidad con un valor igual a 2.

La expresión analítica del circuito se muestra a continuación:

$$J = J_{01} \left(\exp \left(\frac{q(V - JR_{SObs})}{n_1 k_B T} \right) - 1 \right) + J_{02} \left(\exp \left(\frac{q(V - JR_{SObs})}{n_2 K_B T} \right) - 1 \right) + V - \frac{JR_{SObs}}{R_p} - J_{ph} \quad (1.18)$$

donde J_{01} y J_{02} son las densidades de corriente de recombinación de la base emisora y la región de agotamiento respectivamente y J_{ph} es la corriente foto generada. R_p es la resistencia en paralelo y $n_1 = 1$ y $n_2 = 2$ son los factores de idealidad.

La extracción de los parámetros de la ecuación no es analíticamente posible, y un método de iteraciones debe ser utilizado para obtener dichos valores. El procedimiento para determinar la resistencia en serie es la siguiente, después de medir la curva corriente-voltaje ($I-V$) en oscuro, la ecuación de dos diodos es ajustada a los puntos medidos de $I-V$, entonces la resistencia en serie es extraída de la parte superior del voltaje (fig. 1.16 de 0.6 a 0.8 V) donde las pérdidas de poder debida a la resistencia en serie son más significativas.

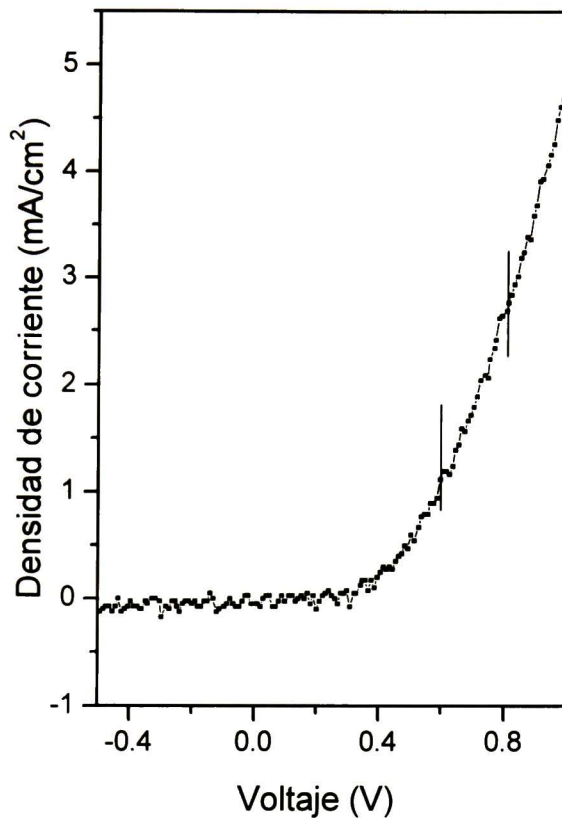


Figura 1.16 Curva I-V en oscuro y el ajuste de la función del modelo de dos diodos

1.3.5.2 COMPARACIÓN DE LA CURVA EN ILUMINACION Y EN OBSCURO

Este método se ocupa para la determinación de la resistencia en serie, se basa en la diferencia de voltaje entre el punto de máxima potencia (*PMP*) de la curva I-V en iluminación y la curva en oscuro I-V, la cual es desplazada hasta el valor de J_{SC} como se observa en la figura 1.17, este modelo fue propuesto por A. Aberle^[23].

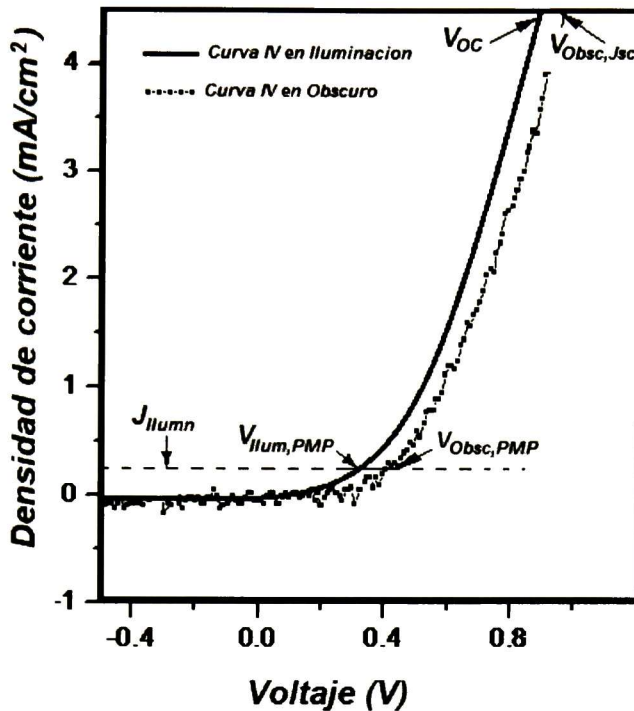


Figura 1.17 Comparación de la curva IV en iluminación contra la curva IV en oscuro.

La ecuación para dicho comportamiento se muestra a continuación:

$$R_{SIllum,Obs} = \frac{V_{Obspmp} - V_{Illumpmp}}{|J_{pmp}|} \quad (1.19)$$

donde $R_{SIllum,Obs}$ se refiere a una resistencia en serie llamada de iluminación-obscuridad. V_{obsmp} y $V_{illummp}$ es el voltaje medido en oscuro e iluminación en el punto de máxima potencia respectivamente y J_{pmp} es la densidad de corriente medida en iluminación

En esta expresión se asume que la resistencia en serie activa en oscuro puede ser despreciada y dado que la densidad de corriente en este punto ($J_{sc} - J_{pmp}$) tiene

un valor muy pequeño, se puede hacer dicha suposición, sin embargo el error relativo para el promedio en general de dichas celdas es del 5%. Sin embargo Dicker^[29] propuso una manera de tomar en cuenta las pérdidas debidas a la resistencia en serie en obscuro la cual se muestra en la siguiente ecuación:

$$R_{S\text{Illum,Obsc}} = \frac{V_{\text{obs,pmp}} - V_{\text{Illum,pmp}} - (|J_{\text{sc}}| - |J_{\text{pmp}}|)R_{s,\text{Obsc}}}{|J_{\text{pmp}}|} \quad (1.20)$$

donde $R_{s,\text{Obsc}}$ representa la resistencia en serie en obscuro la cual está calculada por:

$$R_{s,\text{Obsc}} = \frac{V_{\text{obs,Jsc}} - V_{\text{oc}}}{|J_{\text{sc}}|} \quad (1.21)$$

Dado que el voltaje en circuito abierto V_{oc} es libre de resistencia en serie, la diferencia de voltaje entre V_{oc} y V_{obs} es causado por la resistencia en serie, con un $V_{\text{obs,Jsc}}$ que representa el voltaje en la curva en obscuro I-V a una densidad de corriente de J_{sc} .

1.3.5.3 CÁLCULO DEL ÁREA BAJO LA CURVA IV EN ILUMINACIÓN

La resistencia en paralelo R_p es causada por fugas a través de la unión p-n alrededor del borde de la celda, esto es debido a la presencia de defectos cristalinos e impurezas en la interface. Ambos tipos de resistencias parásitas actúan para reducir el factor de llenado como se indica en la figura 1.18

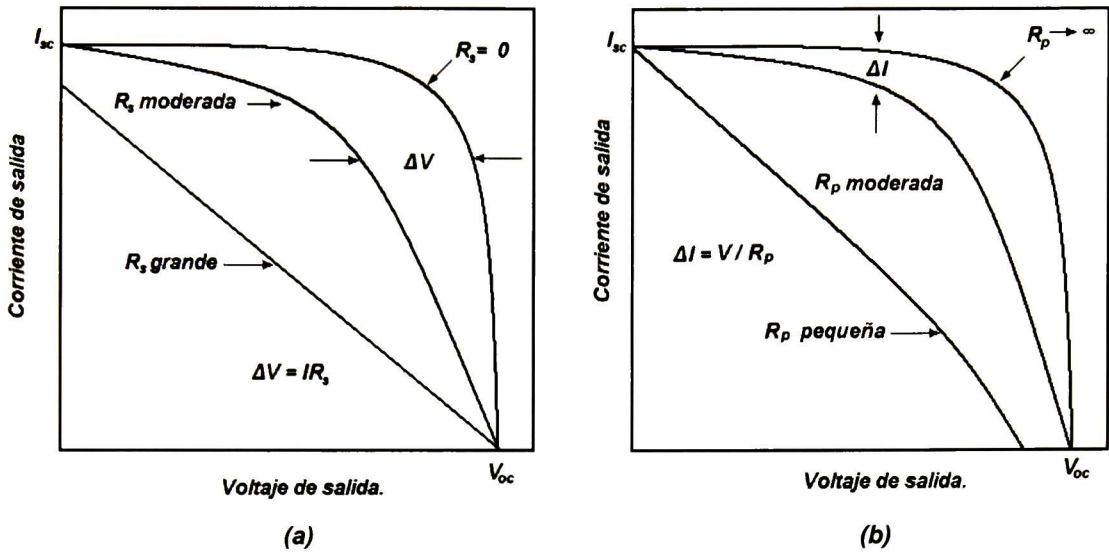


Figura 1.18 Efecto de las resistencias parasitas en las características corriente-voltaje de una celda solar (a) Efecto de la resistencia en serie R_s . (b) Efecto de la resistencia en paralelo R_p

La expresión general utilizada para modelar la corriente producida por una celda solar, desprecia los efectos generados por las resistencias parasitas que generalmente están asociadas con una celda solar real. Incorporando estas resistencias como se muestra en el circuito modelo (fig. 1.15) obtenemos la expresión

$$I = I'_{SC} - I_{01} \left(e^{q(V+IR_S)/kT} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{q(V+IR_S)/2kT} - 1 \right) - \frac{(V + IR_S)}{R_p} \quad (1.22)$$

El efecto de estas resistencias se muestra en las figuras 1.18 (a) y (b), como se puede ver de las figuras y de la expresión, la resistencia en paralelo no tiene efecto en la corriente en corto circuito, pero si reduce el voltaje en circuito abierto. Inversamente, la resistencia en serie, no tiene efecto sobre el voltaje en circuito abierto, pero si disminuye la corriente en corto circuito.

Podemos reescribir la ecuación 1.32 de la siguiente forma:

$$I = I'_{SC} - I_{01} \left(e^{q(V+IR_S)/nkT} - 1 \right) - \frac{(V + IR_S)}{R_p} \quad (1.23)$$

En corto circuito podemos reducir la ecuación (1.32) a:

$$I_{SC} = I'_{SC} - I_0 \left(e^{qI_{SC}R_s/nkT} - 1 \right) - I_{SC}R_s / R_p \quad (1.24)$$

y a circuito abierto esta ecuación se convierte

$$0 = I'_{SC} - I_0 \left(e^{V_{oc}/nkT} - 1 \right) - V_{oc} / R_p \quad (1.25)$$

Cuando graficamos el log (I_{sc}) contra V_{oc} (donde I_{sc} y V_{oc} fueron obtenidos a diferentes intensidades luminosas), hay un régimen donde ni la resistencia en serie y la resistencia en paralelo son significativas como se observa en la figura 1.18

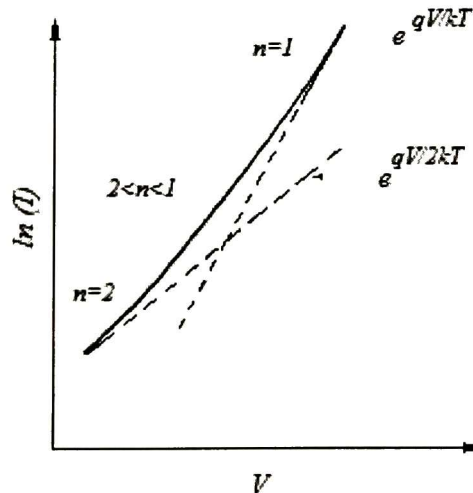


Figura 1.19 Grafica voltaje-corriente que ilustra la extracción de la resistencia en serie y resistencia en paralelo.

La pendiente de esta gráfica nos da el factor de idealidad, mientras que la intercepción con el eje y nos da el valor de I_0 . Si tomamos en cuenta únicamente el régimen donde la resistencia en serie es importante y combinamos las ecuaciones anteriores podemos obtener una expresión para obtener la resistencia en serie:

$$I_{sc} R_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{I_0 e^{qV_{oc}/nkT} - I_{sc}}{I_0} \right] \quad (1.26)$$

Si graficamos I_{sc} contra el logaritmo de $[I_0 e^{qV_{oc}/nkT} - I_{sc}]$ podrá extraerse la R_s de la pendiente tal como se obtuvo la corriente en saturación. De igual manera en el régimen donde únicamente la R_p es importante podemos combinar las ecuaciones 1.24 y 1.25 para obtener la expresión:

$$\frac{V_{oc}}{R_p} = I_{sc} - I_0 e^{qV_{oc}/nkT} \quad (1.37)$$

y R_p puede ser determinada de la pendiente de la grafica del V_{oc} contra $[I_{sc} - I_0 e^{qV_{oc}/nkT}]$. Si la resistencia en serie y en paralelo es tal que no existe región en la cual puedan ser despreciados, los valores de estos pueden ser determinados por prueba y error.

CAPITULO II DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE UNA CELDA SOLAR DEL TIPO Vidrio/n-CdO:F/p-CdTe/Cu₂Te-Au.

El proceso de fabricación de la celda de heterounión (HU) estudiada en este trabajo se resume en el siguiente diagrama esquemático. Cada elemento de éste se detalla en las siguientes secciones.

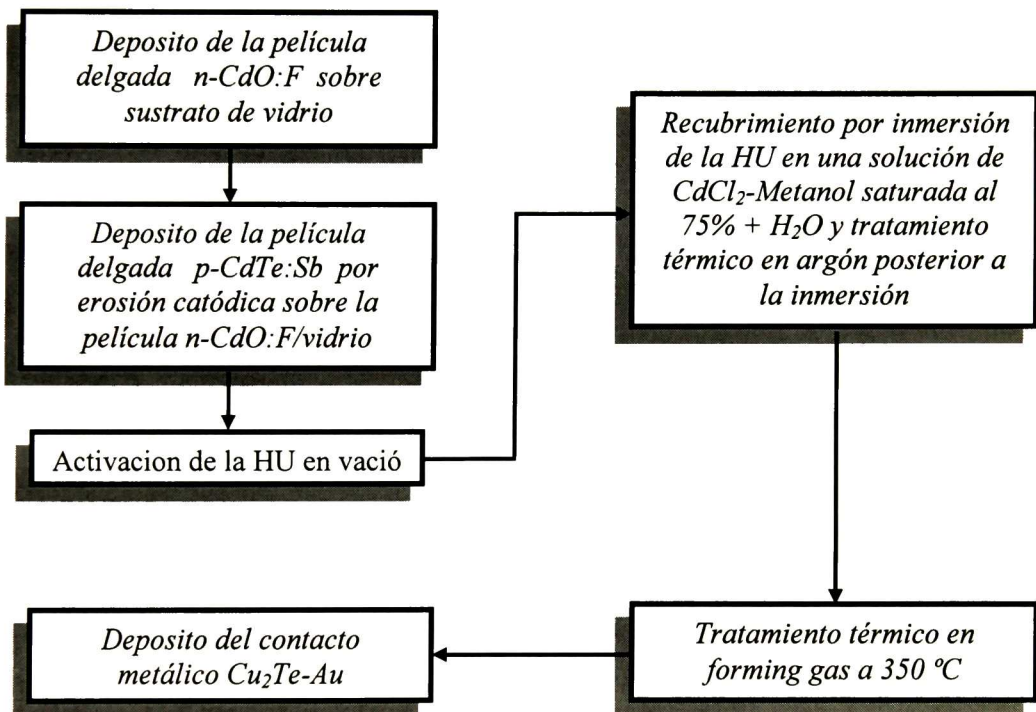


Figura 2.1. Proceso de fabricación de una celda solar de heterounión del tipo Vidrio/CdO:F/p-CdTe/Cu₂Te-Au.

2.1.1 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE n -CdO:F

2.1.1.1 SOL – GEL.

A continuación se detallan las generalidades del proceso sol-gel. Con el objetivo de hacer más rentable la fabricación de celdas solares es necesario encontrar métodos alternativos que den lugar a películas reproducibles y de gran calidad (cristalina, conductividad apropiada, homogeneidad, uniformidad, etc.) y bajo costo. Una técnica que cumple con estos requisitos es la técnica para la elaboración de películas delgadas llamada sol-gel que consiste en la obtención de óxidos metálicos por medio de reacciones de precursores orgánicos metálicos. El proceso químico se basa principalmente en dos reacciones: la hidrolización y la condensación de dichos precursores^[24].

2.1.1.2 PROCESO SOL-GEL.

Un coloide es una suspensión en la cual las fases dispersas son tan pequeñas (~ 1~1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las únicas interacciones son dominadas por fuerzas de corto rango, tales como las fuerzas de atracción de Van der Waals y las cargas superficiales.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un aerosol es una suspensión coloidal de partículas en un gas (la suspensión puede ser llamada niebla si las partículas son líquidas y humo si son sólidas) y una emulsión es una suspensión de gotas de un líquido en otro líquido.

Todos estos tipos de coloides pueden ser usados para generar polímeros o partículas a través de las cuales se puede obtener un cerámico. También se incluyen todos los óxidos metálicos, nitruros y carbonatos, tanto los cristalinos como no cristalinos.

Un gel es una sustancia que contiene una estructura sólida continua encerrando una fase líquida continua, la continuidad de la estructura sólida da elasticidad al gel. Los geles también son formados a partir de soles cuando las fuerzas de dispersión causan que estas permanezcan juntas de tal forma que generen una red. En el proceso sol-gel, los precursores (compuestos de inicio) usados para la preparación de un coloide, consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios elementos ligantes (no incluye otro átomo metálico o metaloide). Las propiedades reológicas de los soles y geles permiten la formación de materiales en forma de fibras, película delgada o en volumen.

Las ventajas de esta técnica sobre otros procesos para la obtención de películas delgadas son las siguientes:

- Se pueden obtener películas de óxidos 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 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 que serían imposibles en otros procesos convencionales usados para el depósito de películas delgadas.

Las desventajas del proceso sol-gel son pocas, una de ellas es que, en general, el material obtenido es de menor densidad que el logrado por algunas otras técnicas (comúnmente más costosas). Sin embargo esta característica se puede aprovechar en otras aplicaciones importantes; como por ejemplo, sensores de gas, películas fotocatalíticas entre otras.

2.1.1.3 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE *n*-CdO:F

Las películas de óxido de cadmio impurificadas al 5 % con flúor (CdO:F), fueron obtenidas mediante la técnica sol-gel usando una solución precursora muy sencilla de preparar. Estas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, los cuales fueron sometidos a un proceso químico de limpieza antes del depósito. El proceso de limpieza del sustrato se describe a continuación:

- El primer paso es la limpieza de los sustratos con un detergente neutro, con el objeto de retirar cualquier contaminante orgánico que pudiera estar adherido al mismo, enseguida se enjuagan los mismos con agua destilada para eliminar completamente el detergente.
- Una vez realizada esta etapa, los vidrios son almacenados en cajas coplin (durante 24hrs) en una solución de mezcla crómica con el objeto de asegurar la eliminación de cualquier contaminante orgánico residual de la superficie del sustrato.
- La mezcla crómica es retirada enjuagando los sustratos con agua destilada. Posteriormente los sustratos son acomodados en un vaso de precipitado para llevar a cabo el ataque químico; el cual consiste en sumergirlos en una solución 3:1 en volumen de H₂O:HNO₃ y dejarlos por un tiempo de 3 horas a la temperatura de ebullición.
- Una vez terminado este proceso se deja enfriar la solución a temperatura ambiente y se enjuagan los sustratos con agua destilada. Finalmente se retira el agua destilada con etanol y los vidrios son almacenados en un recipiente lleno de etanol.

Una vez listos los sustratos, el siguiente paso para la obtención de las películas de CdO:F es preparar la solución precursora. Esta se obtiene a partir de un mol de acetato de cadmio dihidratado, metanol (33 moles), glicerol (0.2 moles), trietilamina (0.5 moles) y como impurificante se utiliza el fluoruro de amonio.

El proceso de obtención de la solución precursora se describe a continuación:

- Se seca la sal de acetato de cadmio en una estufa (a 90°C) hasta eliminar la humedad adsorbida por la misma.
- Como segundo paso, se disuelve la sal de acetato de cadmio (previo pesaje) en metanol (50% del volumen total), se agrega el total de glicerol y se agita manualmente hasta disolver la sal.
- Una vez disuelta la sal se agrega una segunda solución que contiene la otra mitad del volumen de metanol y el volumen total de trietilamina además del fluoruro de amonio. Ya mezcladas ambas soluciones se agitan manualmente para homogeneizar la solución completa.

Una vez preparada la solución, se deja "reposar" una hora a temperatura ambiente y después se "guarda" bien sellada en refrigeración (~ 5°C) por 24 hrs. Antes de iniciar el recubrimiento de los sustratos la solución se saca de la refrigeración y se deja que alcance la temperatura ambiente.

Los sustratos de vidrio fueron recubiertos por la técnica de inmersión-remoción, utilizando una velocidad de sacado es de 6 cm/min. Enseguida el sustrato recubierto se somete a un proceso de secado a una temperatura de 100 °C en atmósfera abierta por una hora, posterior a este tratamiento, se realiza un proceso de sinterizado a una temperatura de 350 °C en la misma atmósfera por el mismo lapso de tiempo.

Cabe mencionar que el tiempo de vida de la solución es de 7 días por lo cual se puede emplear para recubrir tantos sustratos como se deseen pero con la limitante de una sola capa por día para cada sustrato. Así es posible obtener 7 capas por sustrato al final del tiempo de vida de la solución (antes de que la solución alcance su punto de gelación). El alcanzar el espesor apropiado para su aplicación práctica también dependerá tanto de la viscosidad de la solución precursora y la velocidad de sacado.

Con el objeto de disminuir aun más la resistividad de las películas (a un valor $\sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$), estas son sometidas a un segundo tratamiento de sinterizado a una temperatura de 350 °C durante una hora (esta temperatura se alcanza con una rampa de 10 °C/min) en un horno horizontal en una atmósfera controlada (94 % de N_2 /6% de H_2).

2.1.2 CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE CdTe:Sb

2.1.2.1 TÉCNICA DE EROSIÓN CATÓDICA.

La erosión catódica es un método controlado de obtención de películas delgadas, en el cual casi cualquier material puede ser depositado sobre prácticamente cualquier sustrato plano; como por ejemplo: películas metálicas o cerámicas sobre silicio, metales sobre plástico o viceversa y cerámicos o metales sobre vidrio, entre otros.

La erosión catódica es un proceso que involucra el transporte de casi todos los materiales desde una fuente (llamada blanco) hacia el sustrato. El proceso es realizado en una cámara cerrada a la cual se le hace vacío por debajo de la presión atmosférica, antes de que el depósito de inicio. Una vez alcanzada la presión de trabajo, se introduce un gas (argón) a la cámara. El gas es ionizado por radiofrecuencia y erosiona el blanco que está compuesto con el material que se quiere depositar.

El material es erosionado y es depositado en el sustrato que se encuentra en la vecindad. En la figura 2.2 se muestra el proceso de forma esquemática.

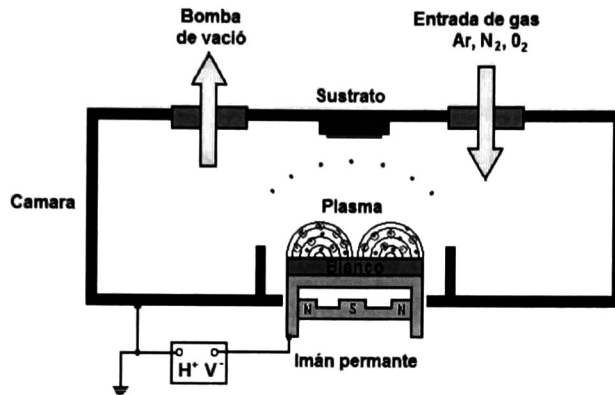


Figura 2.2 Sistema de erosión catódica.

Existen otras técnicas físicas y/o químicas para depositar películas delgadas de material semiconductor tales como abrasión laser^[25], evaporación térmica reactiva^[26], depósito por vapores químicos^[27], entre otras. Sin embargo la técnica de erosión catódica tiene un buen número de ventajas sobre las otras. Las más importantes son:

- Buena adhesión: la energía cinética de los átomos o moléculas erosionadas son órdenes de magnitud más grandes que en otros procesos de depósito.
- Reproducibilidad de la estequiometría: Es fácil depositar los compuestos y mantener la misma composición que del blanco. (En algunas otras técnicas esto también es posible).
- Buen recubrimiento: Debido a que los átomos erosionados tienen una alta energía cinética, y llegan al sustrato en prácticamente a cualquier ángulo de incidencia, es posible la producción de películas sobre sustratos con diferentes geometrías.
- Flexibilidad: la naturaleza del proceso permite pasar de la investigación en el laboratorio a su aplicación en gran escala.

2.1.2.2 PROCESO DE FABRICACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE p-CdTe.

Las películas de telururo de cadmio impurificadas con antimonio (CdTe: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.

El sistema cuenta con dos fuentes de radiofrecuencia que nos permiten crecer dos materiales distintos. Adicionalmente cuenta con un cañón de iones. Es importante señalar que todos los crecimientos se realizaron en un calefactor de diseñado propio durante mi trabajo de tesis el cual asegura la uniformidad de las películas en su espesor y estequiometría en una área de al menos de 2.5 cm x 5.5 cm.

El calefactor diseñado permite mantener la temperatura constante a lo largo y ancho del sustrato sin que la superficie de contacto sustrato-calefactor sufra deformaciones, además de conservar el paralelismo entre el sustrato y el cañón (o blanco).

Otra aportación importante se refiere a la electrónica de control de temperatura del calefactor. En el laboratorio se diseñó una fuente-controlador de temperatura que nos permitió alcanzar temperatura de 22°C a 550 °C en un tiempo de 90 segundos con una estabilidad de ± 1 °C. Estas características de la fuente-controlador permitieron una reproducibilidad muy alta de las heteroestructuras CdO/CdTe utilizadas en este trabajo.

El procedimiento del crecimiento es el siguiente, el depósito de películas se inicia fabricando una pastilla de CdTe:Sb a partir de la mezcla de polvo de CdTe de la empresa CERAC (PROCHEM) con una pureza de 99.999 % y polvo de antimonio de la misma pureza, aplicándole una fuerza de 20 toneladas mediante una prensa hidráulica.

El porcentaje de impurificación fue del 10 % y éste se tomo de trabajos previos, reportados por nuestro grupo de trabajo^[22]. La película de p-CdTe:Sb es depositada sobre las película de n-CdO:F previamente depositada por la técnica de sol-gel sobre el substrato de vidrio.(ver sección 2.1).

Para dar inicio al crecimiento se carga el sistema con la pastilla de CdTe:Sb en uno de los cañones de radiofrecuencia, previamente posicionado de forma paralela con el calefactor que contiene el substrato; se enciende la bomba mecánica hasta alcanzar un vacío aproximado de 1×10^{-2} Torr, y una vez alcanzado este vacío se enciende la bomba turbomolecular hasta alcanzar vacío aproximado de 5×10^{-6} Torr.

En este momento, se conecta el recirculador de agua que enfría el cañón y simultáneamente se calienta el calefactor hasta alcanzar la temperatura de 550 °C. Después se disminuye la velocidad de la bomba turbomolecular hasta las 12000 rpm y en enseguida se introduce el flujo de argón hasta alcanzar una presión aproximada de 2.0 mTorr.

Se enciende la fuente de radiofrecuencia a una potencia de 30 Watts con el obturador puesto (shutter) encima del cañón (o blanco), después de un minuto se quita el obturador y se inicia el crecimiento. Al finalizar el crecimiento se hace un tratamiento térmico en vacío (5×10^{-5} Torr) durante un tiempo de 30 min a la misma temperatura del crecimiento.

El tiempo de crecimiento se varió desde 1 hora hasta 4 hr para obtener una curva de calibración tiempo vs espesor de la película. El espesor utilizado para la fabricación de las heteroestructuras (HU) fue de 2 μm que correspondió a un tiempo de crecimiento de 1.5 hrs.

2.1.3 ACTIVACIÓN DE LA HETEROESTRUCTURA VIDRIO/*n*-CdO:F/*p*-CdTe:Sb/Cu₂Te

La fabricación de celdas de alta eficiencia requiere que el tamaño de grano del CdTe sea mayor que 1 μm , esto es para evitar la recombinación en volumen, la densidad de defectos en la interface y una alta resistencia. Sin embargo, las películas preparadas por debajo de la presión atmosférica, tienen tamaños de grano pequeños por ende la cantidad de fronteras de grano se incrementa dando lugar a tiempos cortos de vida de los portadores y una alta resistividad eléctrica.

Un proceso comúnmente usado para incrementar el tamaño de grano es el tratamiento de la capa del CdTe con CdCl₂ después del crecimiento. El tratamiento de las películas de CdTe se hizo por la técnica de inmersión remoción, a una temperatura constante de 65 °C en una solución de CdCl₂-metanol saturada al 75 % más H₂O destilada (10% en volumen).

La velocidad de sacado permaneció constante en un valor de 6 cm/min. Posterior a este proceso se realizó un tratamiento en atmósfera controlada de Argón a una temperatura de 460 °C en un horno horizontal marca Lindberg/Blue (Fig. 2.3), durante un periodo tiempo el cual está determinado por el espesor de película de CdTe (esto se detallará en el capítulo 5, de resultados experimentales).

Una vez terminado este proceso se enfría el horno hasta una temperatura de 350 °C, y se cambia el flujo de argón a forming gas. La muestra se mantiene a esta temperatura durante 10 min y después se vuelve a cambiar el flujo de forming gas a argón y se deja enfriar el horno hasta la temperatura ambiente.

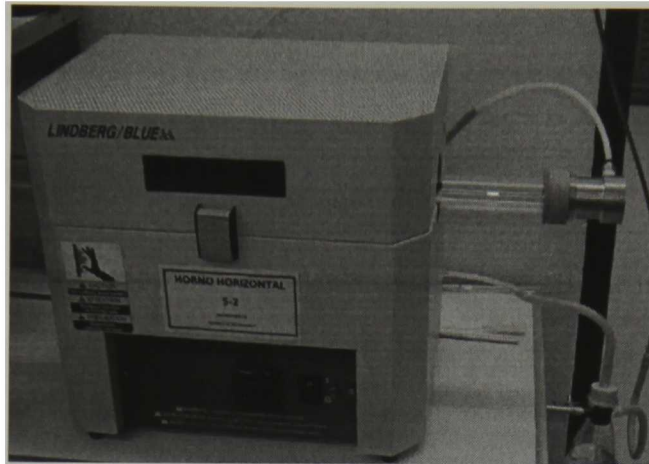


Figura 2.3 Horno horizontal utilizado para los tratamiento en atmosfera controlada.

2.1.4 EVAPORACIÓN DEL CONTACTO TRASERO $Cu_2Te - Au$.

Un contacto trasero que no es significativamente rectificante y que tiene baja resistencia es esencial para un buen funcionamiento y desempeño de una celda solar. Dado que el CdTe es un material tipo p con una alta afinidad electrónica ($\chi = 4.5\text{eV}$) y ancho de banda prohibido de 1.5 eV, se requiere de un material con una función de trabajo alta ($\sim 6\text{ eV}$) para formar un buen contacto óhmico; además es conveniente utilizar un elemento químico que impurifique (tipo p) a la superficie del CdTe a concentraciones por arriba de la obtenida en la película; esto es, lograr en la superficie del CdTe una impurificación p^+ .

Es común utilizar al cobre como contacto eléctrico en CdTe. En nuestro caso se uso el compuesto al Cu_2Te más Au como contacto trasero en la HU de la celda solar. Estos fueron depositados mediante evaporación térmica en un evaporador de diseñado en nuestro laboratorio (ver Fig. 2.4).

Los espesores del contacto Cu_2Te y del Au fueron de aproximadamente de 44 nm y 300 nm respectivamente. Posterior al depósito se hace un tratamiento térmico en atmosfera de Argón a 180 °C por un tiempo de 20 minutos. Esto último es con el fin de difundir el cobre en el CdTe para disminuir la resistencia de contacto entre ellos (contacto cuasi-ohmico).



2.4 Sistema de evaporación.

2.1.5 MEDICIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA CELDA SOLAR.

Una vez terminada la fabricación de la celda solar, éstas son caracterizadas a partir de mediciones corriente-voltaje (I-V) para conocer los parámetros que nos sirven para describir la calidad y funcionamiento de la misma. Estos parámetros, discutidos en el capítulo 1 (secciones 1.3.3, 1.3.4) son: el voltaje en circuito abierto (V_{OC}), la densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), el factor de llenado (FF), la eficiencia (η), la resistencia en serie (R_S) y resistencia en paralelo (R_P).

Estas mediciones fueron hechas en un simulador solar construido en nuestro laboratorio, que consta de una lámpara de halógeno (ELH), la cual simula la intensidad solar en condiciones AM1.5 y un sistema de adquisición el cual está conectado a una computadora (Figura 2.4), controlado mediante el software LabVIEW versión 7.5. El sistema de adquisición de datos está conectado a una caja metálica (que actúa como una jaula de Faraday) que contiene un arreglo electrónico que permite variar el voltaje desde un valor mínimo de -1 V hasta un límite máximo de + 1 V.

En estas condiciones es posible obtener la curva I-V en obscuro, midiendo la corriente en la celda para cada valor de voltaje externo aplicado; mientras que la curva I-V bajo iluminación es obtenida desde su límite máximo de voltaje V_{oc} hasta un valor mínimo de 0 volts. Esto se hace variando una resistencia interna en el sistema de adquisición de datos obteniéndose un valor de corriente para cada valor de voltaje aplicado.

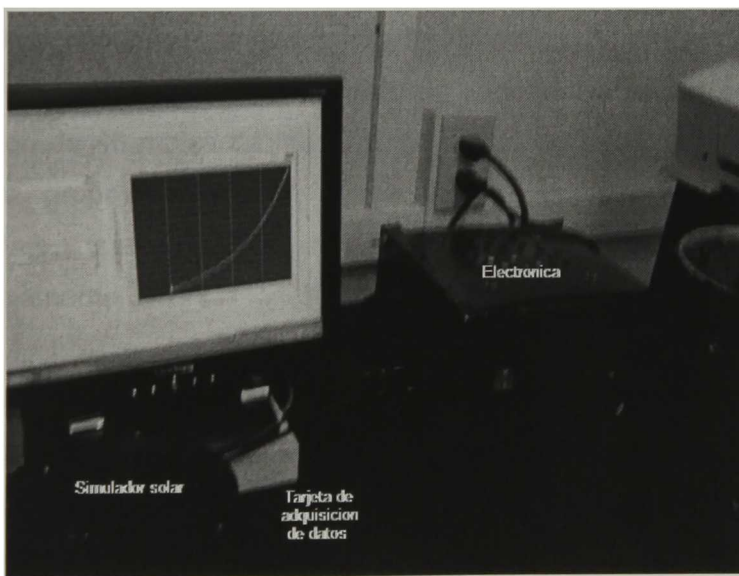


Figura 2.4 Equipo de caracterización corriente - voltaje.

CAPITULO III OPTIMIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE n^+ -CdO:F.

Películas de CdO:F fueron obtenidas previamente en nuestro grupo de trabajo ^[23]. Estas películas presentaron una resistividad de ($5.14 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$) y alta transparencia en la región UV-Vis. Por sus características fueron usadas como óxido conductor transparente y capa n en la celda solar del tipo Vidrio/ n^+ -CdO:F/p-CdTe:Sb. La película de CdO debería tener un espesor de aproximadamente $0.4 \mu\text{m}$ lo cual se lograba mediante 16 recubrimientos. Con la finalidad de disminuir el número de recubrimientos para alcanzar espesores similares se hicieron modificaciones en la solución precursora a través de la variación del contenido de metanol y su efecto en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas resultantes.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos para películas del tipo n-CdO impurificadas al 5 % con flúor y no impurificadas. Para las soluciones precursoras sin impurificar se usaron cuatro contenidos de metanol 33, 37, 41 y 46 moles con respecto a un mol de acetato de cadmio. Es importante notar que la concentración de 46 moles de metanol fue usada en trabajos previos realizados por nuestro grupo de trabajo con buenos resultados^[4]. Las razones de glicerol/acetato y trietilamina/acetato permanecieron fijas con los valores de 0.2 y 0.5 respectivamente.

Únicamente se impurificaron la solución de 33 moles la cual mostro la más alta razón de depósito y la de 46 moles que mostro la más baja razón de depósito con el contenido de flúor antes mencionado usando como fuente el fluoruro de amonio. Todas las películas fueron obtenidas bajo el procedimiento descrito en la primera sección, cada una de ellas cuenta con siete capas

3.1 RESULTADOS DE LAS PELÍCULAS DE CdO SIN IMPURIFICAR.

3.1.1 RESULTADOS DE ESPESOR.

Todas las películas mostraron uniformidad y buena adherencia al sustrato en la figura 3.1 se muestra el espesor promedio de las películas contra el número de recubrimientos, para cada contenido de metanol estudiado. Las películas desde 1 a 7 recubrimientos fueron preparadas con el objeto de obtener la razón de depósito. El espesor de las muestras fue obtenido por perfilometría. Como se ve de la figura, la solución precursora que muestra la razón de depósito más alta fue aquella con 33 moles; así, películas con 400 nm pueden ser obtenidas a partir de esta solución con 9 recubrimientos, otras composiciones con un contenido de metanol menor fueron preparadas sin embargo no presentan buenas propiedades ópticas (resultaron con opacidad).

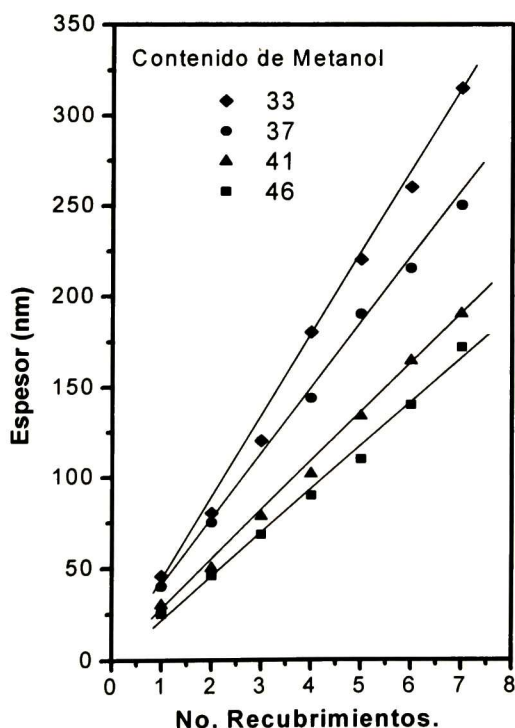


Figura 3.1 Espesor contra número de recubrimiento para películas sin impurificar de CdO obtenidas con diferentes contenidos molares de metanol en la solución precursora.

El hecho de que las soluciones con mayor contenido de metanol presenten una razón de depósito más baja probablemente se deba al hecho de que estas soluciones contengan menor cantidad de acetato en la solución de crecimiento y por lo tanto exista menor cantidad de CdO-reactivo en la solución; aunado a la menor viscosidad de la solución a medida que aumenta el contenido de metanol.

3.1.2 RESULTADOS DE RAYOS X

Los difractogramas de rayos X de las películas de CdO con 7 recubrimientos se muestran en la figura 3.2. Todas las películas son policristalinas con fases cubica del tipo NaCl.

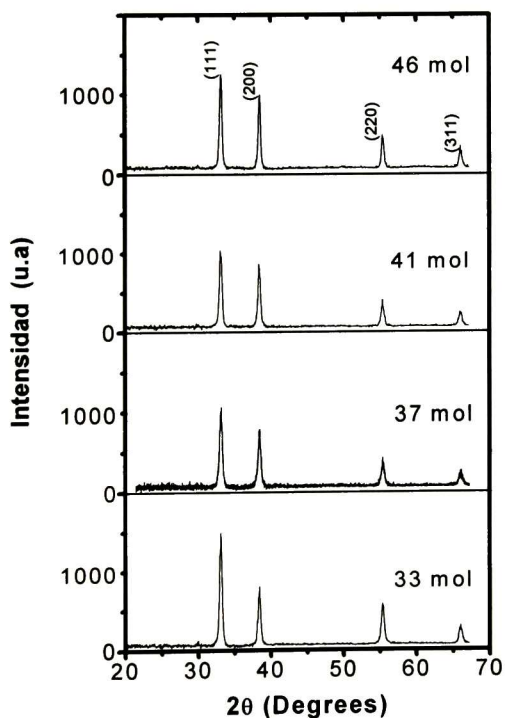


Figura 3.2 Difractogramas de rayos X para películas sin impurificar, con diferentes contenidos de metanol en la solución precursora.

Los cuatro picos observados pertenecen a los planos (111), (200), (220) y (311). Se puede observar una ligera orientación preferencial en el plano (111) para películas con menor contenido de metanol en la solución precursora (33 moles).

El tamaño de grano fue calculado del ancho medio a la altura media del pico, de la posición θ para cada uno de los cuatro picos principales y usando la formula dada en la referencia 27. El tamaño de grano promedio de las películas como una función del contenido de metanol es mostrado en la figura 3.3.

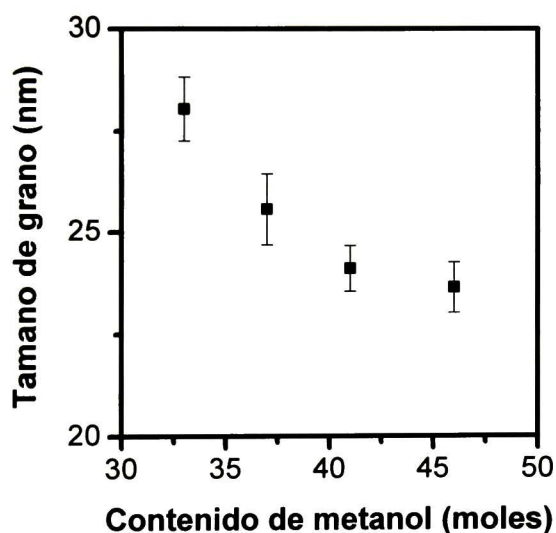


Figura 3.3 *Tamaño de grano para películas de CdO sin impurificar contra contenido de metanol en la solución precursora (películas con 7 recubrimientos)*

Puede ser visto que el mayor tamaño de grano (~ 28 nm) es obtenido para las películas depositadas a partir de la solución precursora con más alta razón depósito esto es con un contenido de metanol de 33 moles.

3.1.3 RESULTADOS DE MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

Las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de las películas de CdO sin impurificar (todas con 7 capas) se muestran en la figura 3.4. Estas revelan como películas densas y agregados tipo esférico son obtenidos para todos los contenidos de metanol. Las películas con un contenido de metanol de 33 moles muestran el tamaño de agregado más grande, mientras las películas con mayor contenido de metanol muestran tamaños de agregado más uniforme.

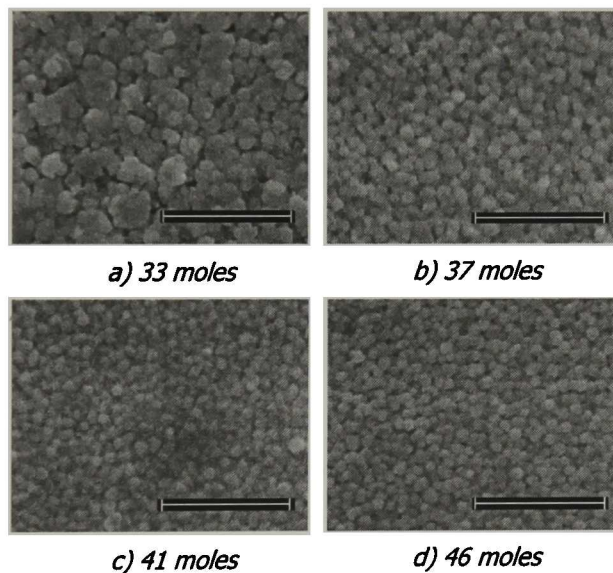


Figura 3.4 Imágenes de MEB para películas de CdO sin impurificar para los cuatro contenidos de metanol estudiados

Es evidente que de los resultados obtenidos para el tamaño de grano de DRX y el tamaño de agregado obtenido a partir de las imágenes de MEB, que los agregados están formados por varios granos cristalinos y que la película con 33 moles de metanol tiene la más alta cantidad de granos cristalinos.

Por otro lado, pensamos que el tamaño de agregado juega un rol muy importante en el tamaño del grano cristalino, esto es, para películas con un tamaño de agregado grande se espera que tengan un tamaño de grano cristalino mayor en comparación con aquellas que tienen un tamaño de agregado pequeño. Un grano cristalino puede incrementar su tamaño cuando tiene un mayor número de granos cristalinos vecinos. El incremento en el tamaño de los granos cristalinos también se ha observado con el incremento de la temperatura de sinterizado^[32].

3.1.4 MEDIDAS DE TRANSMISIÓN

Los espectros de transmisión para las películas sin dopar con diferente contenido de metanol se muestran en la figura 3.5, todas las películas mostraron una alta transmisión de prácticamente del alrededor del 80% para longitudes de onda mayores o iguales a 500 nm, en cuanto al borde de absorción tampoco se observó un cambio significativo. El pequeño cambio observado en la transmisión de las películas puede atribuirse a pequeños cambios en el espesor de las películas alrededor de 200 Å.

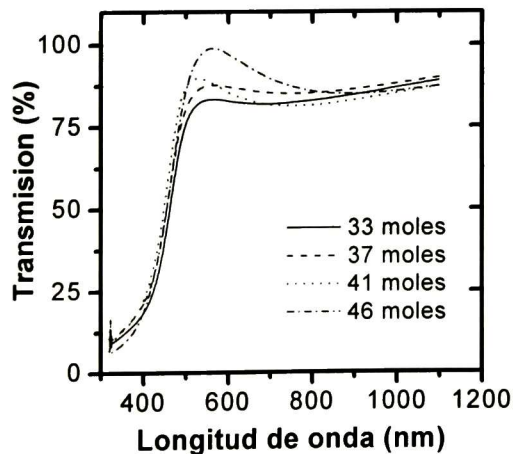


Figura 3.5 Espectros de transmisión para las películas de CdO sin impurificar para los diferentes contenidos de metanol estudiados

3.1.5 RESULTADOS DE RESISTIVIDAD

La resistividad de las películas como una función del contenido de metanol y el número de recubrimientos se muestra en la figura 3.6(a). La resistividad disminuye conforme se incrementa el número de recubrimientos y tiende a un valor constante después de un espesor crítico, lo cual es característico de los materiales en película delgada.

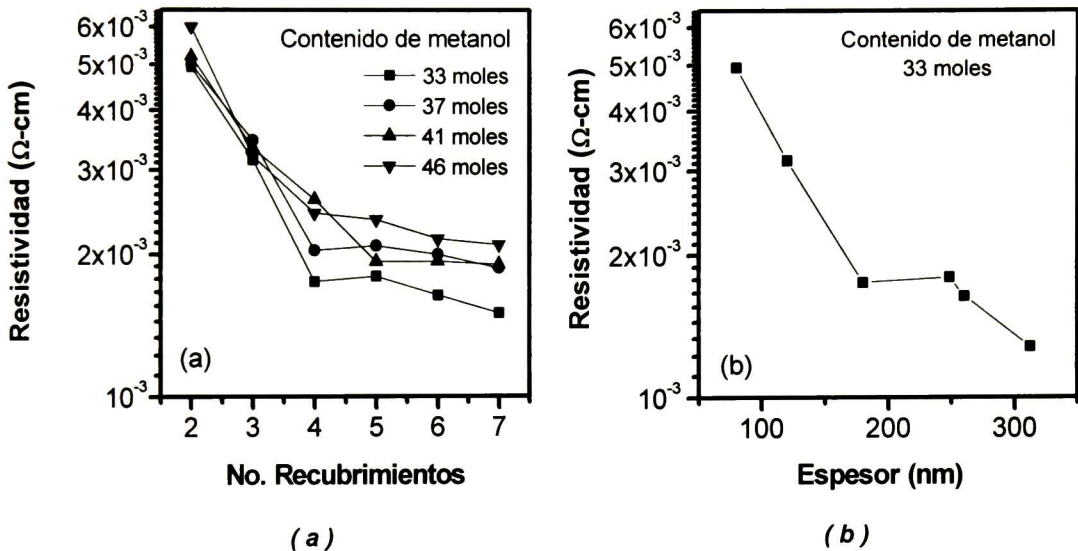


Figura 3.6 Valores de resistividad de películas de CdO sin impurificar como una función (a) del número de recubrimientos (b) espesor de la película.

De esta figura puede ser visto, que el contenido de metanol no tiene un efecto significativo en la resistividad, los valores se encuentran en el mismo orden de magnitud. Sin embargo como se puede observar de la misma figura 3.6 (b) el valor de resistividad disminuye conforme aumenta el espesor. Este mismo comportamiento se ha observado en películas de ITO ^[33].

La resistividad promedio de las películas con 7 recubrimientos para los distintos contenidos de metanol es de $1.5 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$. Es importante notar que las películas no han sido sinterizadas en ningún tipo de atmosfera inerte o reactivas ni tampoco impurificadas, con ambos procedimientos valores menor de resistividad pueden ser obtenidos^[32].

3.2 RESULTADOS DE LAS PELICULAS DE n^+ -CdO:F IMPURIFICADAS AL 5%

3.2.1 RESULTADOS DE RAYOS X

Los difractogramas de rayos X para la películas de CdO:F (se estudiaron dos contenidos de metanol 33 y 46 moles), se muestran en la figura 3.7. Los difractogramas son muy similares a los obtenidos para películas de CdO sin impurificar. Estos no muestran la presencia de ningún compuesto de flúor en concordancia con lo anteriormente reportado^[32].

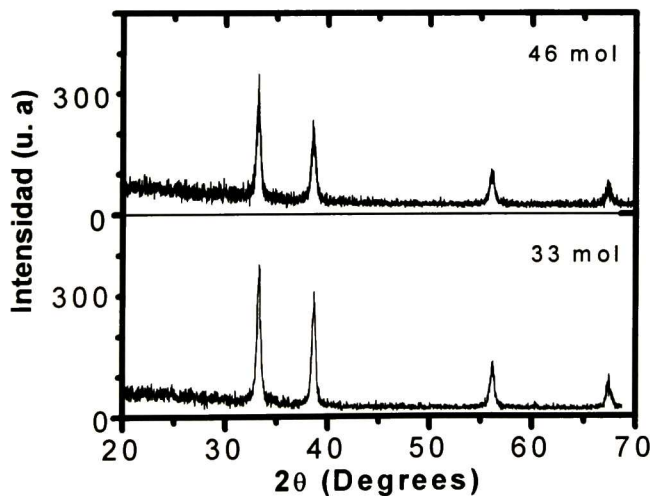


Figura 3.7 Difractogramas de rayos X para películas impurificas con flúor, con contenidos de metanol de 33 y 46 moles.

El tamaño de grano cristalino para ambas composiciones fue calculado utilizando el mismo procedimiento que se uso en las películas impurificadas. El tamaño de grano cristalino disminuye en un 0.8 % para ambos contenidos de metanol respecto al obtenido en películas sin impurificar. El valor de la resistividad de las películas puede ser disminuido cuando las películas son impurificadas con flúor [32].

Se impurificaron únicamente las composiciones que mostraron el más alto (33 moles) y la más baja razón de depósito (46 moles), el porcentaje de impurificación es del 5 % y sinterizadas en una mezcla de gas 96/4N₂/H₂, dichas condiciones se habían encontrado como optimas en otros trabajo realizados en nuestro grupo de trabajo.

3.2.2 RESULTADOS DE ESPESOR.

La figura 3.8 muestra el espesor promedio para las películas de CdO:F, sin tratamiento térmico en atmosfera controlada (NA) y con tratamiento térmico en atmosfera controlada (WA), así como el espesor promedio de las películas de CdO sin impurificar y sin tratamiento en atmosfera controlada, como función del número de recubrimientos de las soluciones precursora (33 y 46 moles).

En el caso de las películas con 33 moles, las películas impurificadas mostraron una disminución en la razón de depósito, la cual puede ser asociada al hecho de que películas más densas y con menor tamaño de grano cristalino y agregado son obtenidas, como consecuencia de la impurificación [32].

Así también el tratamiento de sinterizado en atmósfera controlada da lugar a una disminución del espesor de las películas, en el caso de las películas de CdO sin impurificar e impurificadas con contenido de metanol de 46 moles (la más baja razón de depósito) puede ser visto que las películas impurificadas con el más bajo contenido de metanol (33 moles) mantienen la más alta razón de depósito lo cual es similar a las películas de CdO sin impurificar.

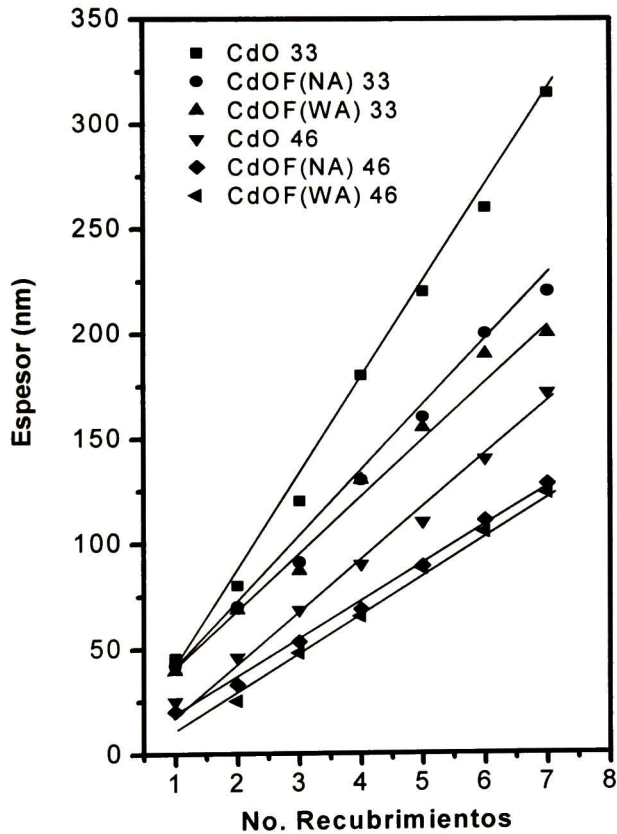


Figura 3.8 Espesor como una función del número de recubrimientos para películas de CdO impurificado y sin impurificar para películas con contenidos de metanol de 33 y 46 moles, con sinterizado (WA) y sin sinterizar (NA)

3.2.3 RESULTADOS DE MICROSCOPIO ELECTRONICO DE BARRIDO.

Las imágenes de MEB para las películas impurificadas de CdO se muestran en la figura 3.9, para películas con 1 y 7 recubrimientos (a) y (b) respectivamente. Las películas que tienen el número de recubrimientos más bajo mostraron un tamaño de agregado menor que aquellas que tienen un mayor número de recubrimientos, en concordancia con lo observado en las películas sin impurificar. Así mismo el efecto del flúor en la disminución del tamaño de agregado puede ser observado de la figura 3.9 (b) y 3.4.

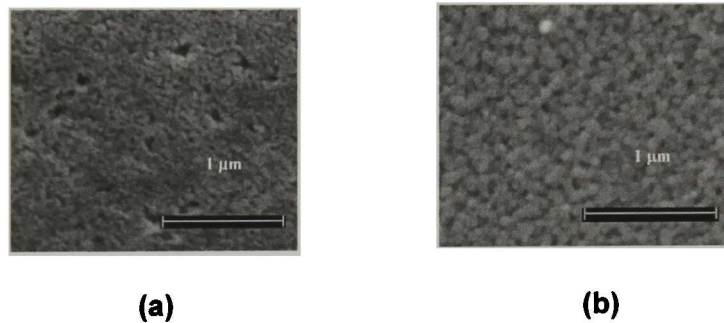


Figura 3.9 Imágenes de MEB para películas impurificadas de CdO con un contenido de metanol de 33 moles con (a) 1 recubrimiento y (b) 7 recubrimientos.

3.2.4 MEDIDAS DE TRANSMISIÓN DE LAS PELICULAS, n^+ -CdO:F

Los espectros de transmisión de las películas tanto impurificadas como sin impurificar se muestran en la figura 3.10 como puede observarse de la figura la presencia de flúor no influencia negativamente la transmisión de las películas.

El corrimiento observado en el borde de absorción a longitudes de onda más bajas debido a la presencia del flúor, ha sido reportado anteriormente por nuestro grupo de trabajo^[32] y es atribuido al efecto Moss-Burstein.

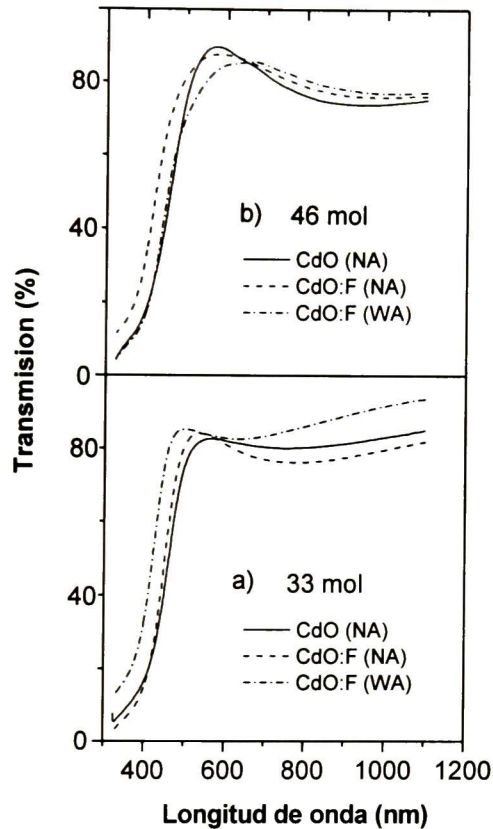


Figura 3.10 Espectros de transmisión de la películas de CdO impurificadas y sin impurificar, sin sinterizar (NA) y con sinterizado (WA) en una mezcla de gas 96/4N₂/H₂

Aunque las razones de depósito disminuyen debido a la presencia del flúor, las películas obtenidas a partir de la solución precursora con el contenido de metanol 33 moles tienen una mayor razón de depósito con respecto a las películas obtenidas para otros contenidos de metanol.

Estas películas mantienen su alta transmisión (Fig.3.5) y su baja resistividad con un valor de $5.14 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. Con estos resultados es posible obtener películas de $n^+\text{-CdO:F}$ con un espesor de 0.42 micras a partir de únicamente 7 recubrimientos y una velocidad de sacado de 6 cm/min. Las películas son uniformes transparentes libres de fractura y tienen buena adherencia al sustrato.

CAPITULO IV OPTIMIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CdTe:Sb.

En el presente capítulo se muestran los resultados obtenidos en la optimización de películas de p-CdTe obtenidas por la técnica de erosión catódica. Es importante hacer notar que uno de los requisitos más importantes para la fabricación de celdas, es la uniformidad de las películas que forman la HU, lo cual nos posibilita obtener celdas de área grande que es uno de los requerimiento más importantes para su comercialización en la actualidad y que ha limitado la utilización de las celdas obtenidas a nivel laboratorio.

Películas de CdTe habían sido obtenidas previamente en nuestro grupo de trabajo, sin embargo el espesor de estas no era uniforme por lo que se decidió realizar un estudio, con la finalidad de obtener películas de espesor uniforme en una área que cubriera toda el área de la película previamente depositada de CdO:F (5.5 X 2.5 cm). Para lograr este objetivo primeramente se diseñó un calefactor que permitiría tener un mejor control de la temperatura, dado que este parámetro tiene un efecto fuerte en la razón de depósito del material. Una vez alcanzado este objetivo se realizó el estudio de la uniformidad en el espesor de las películas variando los parámetros de crecimiento, tomando como punto de partida los parámetros óptimos encontrados en los trabajos previos ^[4].

Estos parámetros son una presión de 2.5×10^{-3} Torr, una potencia de 30 Watts, una temperatura de sustrato de 550 ° C y un tratamiento térmico posterior en vacío en un tiempo aproximado de 30 min.

4.1 RESULTADOS DE LA PELÍCULAS p -CdTe:Sb

4.1.1 OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE CRECIMIENTO (CALEFACTOR).

Con el objeto de obtener películas uniformes en la totalidad del sustrato se diseñó un calefactor, que proporcionase una temperatura uniforme a lo largo de toda su superficie, sin presentar el inconveniente de la mayoría de los calefactores, los cuales son fabricados de elementos metálicos.

Dichos calefactores sufren deformación debido al efecto de la temperatura, esto es debido al calentamiento y enfriamiento de los mismos, bajo esta premisa se utilizó un material que no sufriera dicha deformación, asegurando así que durante todo el tiempo la película mantenga un buen contacto con el calefactor, de esta manera se logra que el sustrato mantenga una temperatura constante lo cual posibilita el depósito de películas uniformes. En la siguiente figura se muestra una imagen del calefactor antes mencionado hecho de grafito y acero inoxidable.

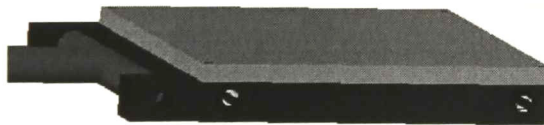


Figura 4.1 Calefactor empleado en el depósito de las películas de CdTe:Sb

4.1.2 VARIACIÓN DE LA PRESIÓN DE CRECIMIENTO.

De acuerdo al diagrama de Thornton que muestra la dependencia del tamaño de grano para películas de CdS crecidas por erosión catódica en función de presión y temperatura (Capítulo 1), películas con mayor tamaño de grano pueden ser obtenidas a temperaturas elevadas y bajas presiones, basándonos en este resultado se decidió trabajar con presiones bajas. Las presiones de trabajo en la cámara fueron de 2.5×10^{-3} , 2×10^{-3} y un valor mínimo de 1.5×10^{-3} Torr. Presiones más bajas no pudieron ser alcanzadas debido a la inestabilidad del plasma. Es importante mencionar que los otros parámetros de crecimiento se mantuvieron constantes, esto es: $T_s = 550^\circ \text{C}$; $P_{ot} = 30 \text{ W}$ y $T_{TT} = 550^\circ \text{C}$ y $t_{TT} = 30 \text{ min}$.

En la figura 4.2 se muestran fotografías de la superficie de las películas obtenidas a las diferentes presiones de trabajo estudiadas. En dichas imágenes se muestra el efecto que tiene la presión en la apariencia de la muestra, la cual está determinada por el tamaño de agregado y consecuentemente el tamaño de grano como ya se ha discutido en secciones previas.



Figura 4.2 Películas de CdTe, crecidas a distintas presiones.

En el grupo de muestras se pudo observar que aquellas crecidas a menor presión muestran una apariencia más rugosa, posiblemente con tamaño de agregado mayor, lo cual da lugar a una coloración más grisácea. Las películas crecidas a presiones mayores presentan una apariencia menos áspera y lisa, posiblemente con tamaño de agregado menor. Lo observado en estas muestras esta en concordancia en lo que predice Thorton.

Es importante mencionar que las películas de mayor tamaño de grano presentan efecto fotovoltaico sin requerir ningún proceso de activación, lo cual pone de manifiesto que películas de mejor calidad cristalina y tamaño de agregado son obtenidos a la menor presión de trabajo de 1.5×10^{-3} Torr.

4.1.3 VARIACIÓN DE LA POTENCIA DE EROSIÓN.

Otros de los parámetros que afecta fuertemente las características del crecimiento de las películas son: la potencia de erosión, temperatura del sustrato y la temperatura de tratamiento posterior al crecimiento. La potencia de erosión determina la razón de depósito de la película, es por ello que es importante encontrar la potencia que nos permita obtener una película con buenas características en el menor tiempo posible. Se varió la potencia de erosión desde 30 a 50 W en pasos de 5W.

Los resultados fueron los siguientes: se observó que a potencias mayores de 30 W, existía inestabilidad en el plasma, esto probablemente se deba al hecho de que la presión de la cámara sea muy pequeña para controlar eficazmente el plasma. Por otra parte a potencias mayores de 30 W se obtiene una baja razón de depósito de las películas de p-CdTe, la cual no es deseable para su aplicación práctica. Por lo anterior la mejor potencia resultó ser la de 30 W.

4.1.4 RESULTADOS DE LA VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA DE SUSTRATO.

La temperatura de sustrato se varió desde una temperatura de 500 ° C hasta una temperatura de hasta 650 ° C en pasos de 25 ° C. Al igual que en los procedimientos anteriores los parámetros restantes se mantuvieron fijos; $P = 1.5 \times 10^{-3}$ Torr, $Pot = 30W$, $T_{\text{TT}} = 550$ ° C y $t_{\text{TT}} = 30$ min

Conforme la temperatura de sustrato se incrementa el tamaño de grano de las películas también se incrementa, sin embargo se encontró como optima la temperatura de sustrato de 550 °C. A temperaturas superiores a 550 °C las películas de CdTe muestran un incremento en la rugosidad y por tanto aumento en el tamaño de agregado, sin embargo a estas temperaturas tanto el n-CdO como el p-CdTe se re-evaporan, provocando que el depósito no sea uniforme en toda la superficie.

4.1.5 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ÓPTICA.

En la figura 4.3 se muestran imágenes de dos películas crecidas bajo condiciones similares, a excepción de la temperatura de sustrato, en las cuales se puede observar que morfológicamente la muestra con menor temperatura presenta una rugosidad menor debido a que el tamaño agregado es menor. A mayor temperatura la superficie es más rugosa y por lo tanto el tamaño de agregado es mayor.

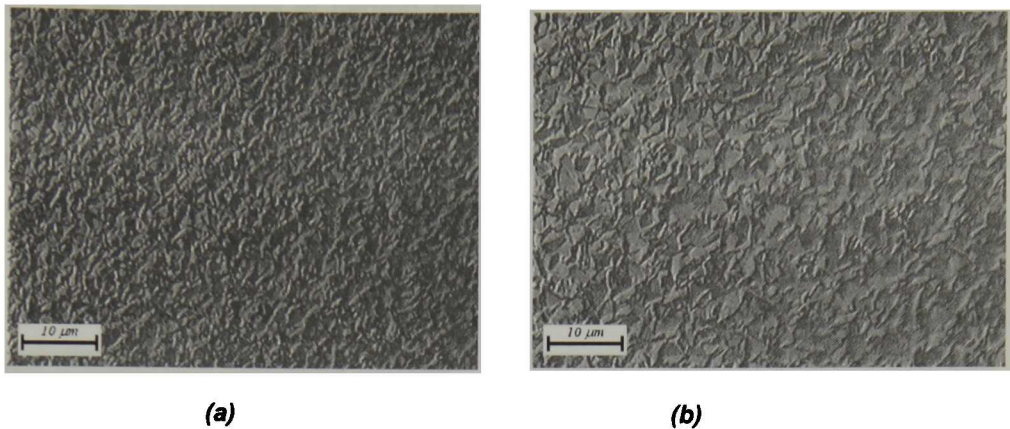


Figura 4.3 *Imágenes de microscopio óptico (100x) para películas de p-CdTe:Sb (10% at.) depositadas, (a) $T_S=525$ °C (b) $T_S = 550$ °C . El resto de los parámetros de crecimiento permanecieron constantes.*

4.1.6 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE TRATAMIENTO TÉRMICO.

El tratamiento térmico posterior al crecimiento (realizado en atmosfera de vacío) el cual tiene el fin de incrementar el tamaño de grano de las películas de CdTe al recristalizar el material, se varió desde 10 a 45 minutos, en pasos de 5 minutos.

Fue observado que a tiempos mayores a 30 minutos, la disminución del espesor de la película de CdTe es bastante significativa, por lo que se determinó como óptimo un valor de 30 minutos. En la figura 4.4 se observan un grupo de películas en las que se varió el tiempo de tratamiento térmico.

Conforme se incrementa el tiempo de tratamiento, la morfología se vuelve más rugosa como se ha venido mencionado a lo largo de todo el capítulo, esta característica es evidencia de un tamaño de agregado grande. Así también de la misma figura se puede observar que a tiempos mayores de 30 minutos no existe un cambio significativo en la morfología de la muestra.

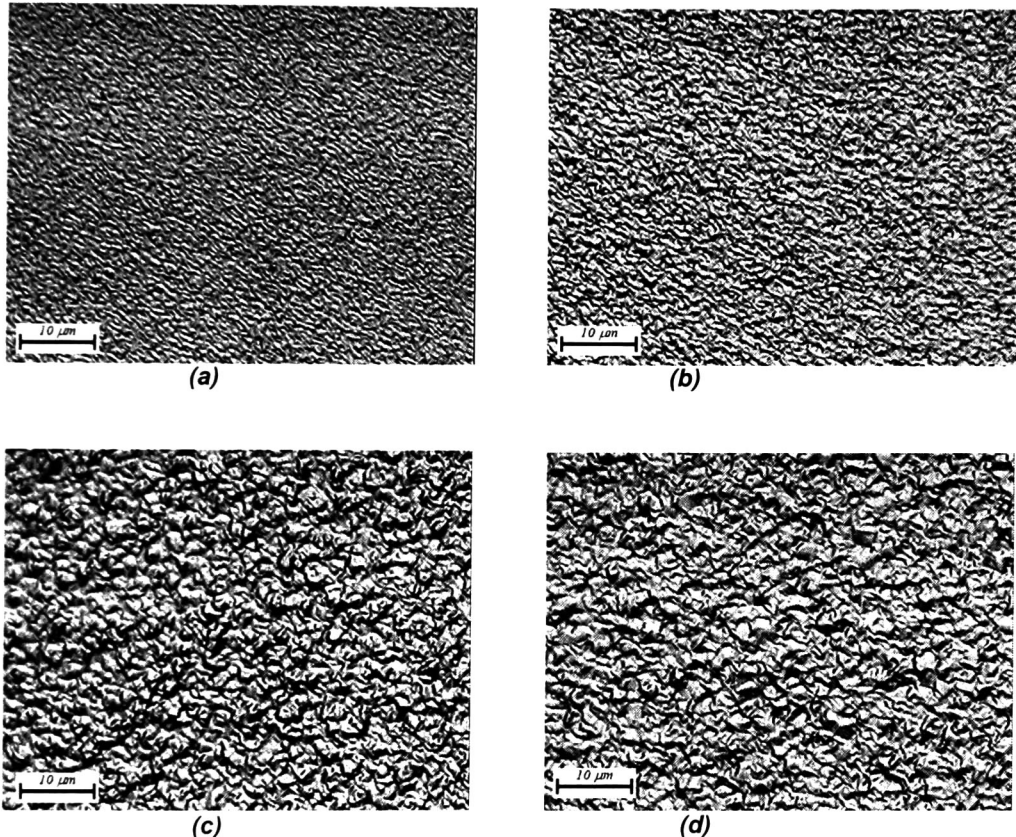
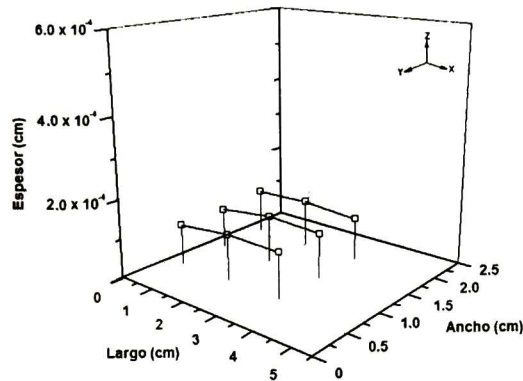
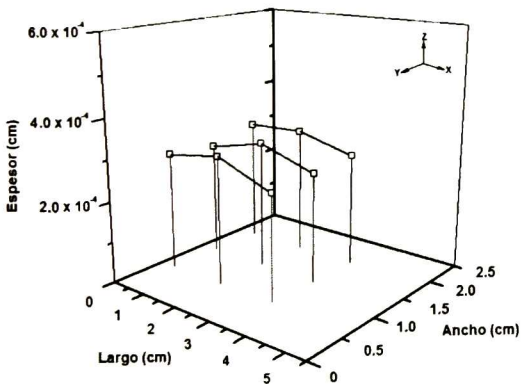


Figura 4.4 Imágenes de microscopio óptico (100x) para películas de p - CdTe : Sb (10 % at.) con diferentes tiempos de tratamiento térmico (a) $t_{TT} = 0$, (b) $t_{TT} = 15$ min. (c) $t_{TT} = 30$ min y (d) $t_{TT} = 45$ min.

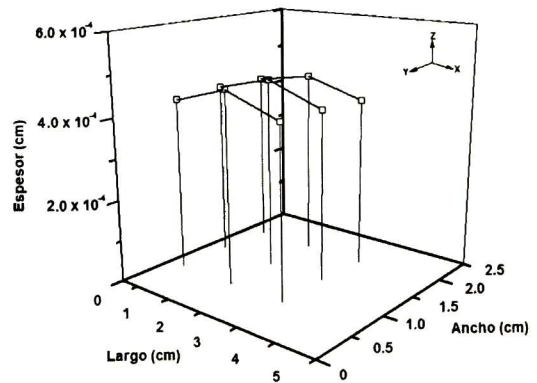
En las figura 4.6 (a), (b) y (c) se muestra la diferencia de espesor de las películas de CdTe en las tres direcciones X, Y y Z. La diferencia en el espesor de las películas es menor al 4 % desde el centro de la muestra a las orillas de la misma en la dirección Y. En la dirección X la diferencia es menor del 1 %. Ambas variaciones se pueden atribuir a la forma esférica del plasma. Dados estos valores podemos pensar que es posible obtener celdas de área grande.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.6 (a), (b) y (c) Gráfica del espesor de las películas en las direcciones del sustrato.

En la figura 4.7, se muestran los difractogramas correspondientes a una muestra de CdTe a diferentes tiempos de tratamiento térmico en vacío en los que se muestra que la fase predominante es la fase cúbica del tipo zinc-blenda (ZB) en este caso se pueden observar los planos (111), (220) y (311) que pertenecen a esta fase, mientras que el plano (103) pertenece a la fase hexagonal del tipo wurtzita (W), todo estos resultados están en concordancia con los resultados obtenidos anteriormente en nuestro grupo de trabajo.

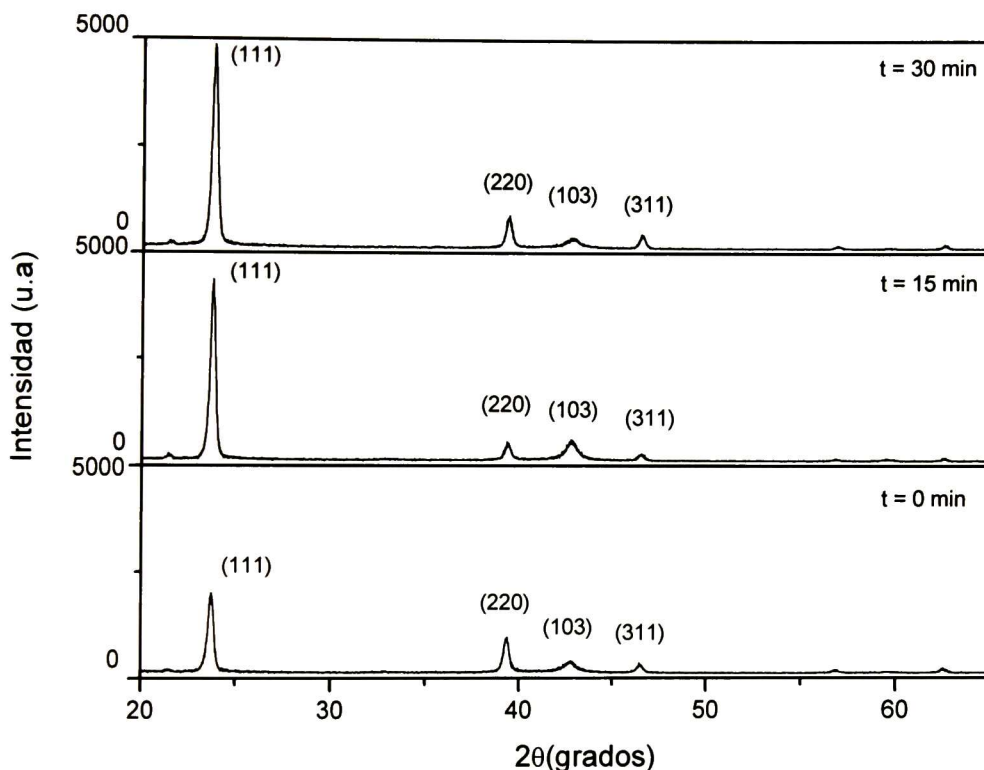


Figura 4.7 Difractogramas correspondientes a películas de p-CdTe:Sb crecidas a diferentes tiempos de tratamiento.

Es importante notar que el trabajo realizado para optimizar estas películas no pretendía modificar las propiedades básicas del material obtenidas anteriormente, el objetivo principal era uniformizar el depósito de dichas películas a lo largo de todo el sustrato con el fin de obtener celdas de área grande.

CAPITULO V RESULTADOS DE LA CELDA SOLAR DE HETEROESTRUCTURA VIDRIO/n-CdO/p-CdTe/Cu₂Te

5.1 EFECTO DEL CdCl₂ EN LAS CARACTERÍSTICAS I-V DE LA CELDA Y SU RELACIÓN CON EL ESPESOR.

Uno de los procesos más críticos en la fabricación de la celda solar, es el tratamiento de activación de la heterounión, el método más empleado comúnmente consiste en un tratamiento de CdCl₂, el cual es empleado para mejorar las propiedades electrónicas del CdTe. Dicho tratamiento tiene por objeto incrementar el tamaño de grano de la película de CdTe y adicionalmente mejora las características de la celda tales como el V_{OC} y el FF [34]. Existen diferentes técnicas utilizados para dar dicho tratamiento, el método más empleado para la activación de la celda es por vía húmeda, el cual consiste en preparar una solución de CdCl₂ - Metanol saturada al 75 %^[35] para generar una capa de cloruro, seguida de un tratamiento térmico en aire o en otra atmosfera. En la presente sección se detallan los resultados obtenidos 1) modificación de las solución de inmersión, 2) tiempo de difusión en función del espesor.

5.1.1 MODIFICACIÓN DE LA SOLUCIÓN CdCl₂ Y SU RELACION EN LAS CARACTERÍSTICAS I-V DE LA CELDA.

En la figura 5.1 (a) y (b) se presentan los resultados para el V_{OC} y J_{SC} para dos grupos de muestras en función del tiempo de residencia en la solución de activación. Ambos grupos tienen características idénticas, tanto el espesor de CdO, CdTe y los contactos metálicos se mantuvieron constantes, la única diferencia entre ambos grupos son los componentes de la solución y la temperatura de la solución.

El grupo 1 corresponde a una solución de CdCl_2 en metanol (saturada al 75%) a 60°C (Solución 1), el segundo grupo corresponde a una solución CdCl_2 en metanol a la cual se le adiciono H_2O (Solución 2) para incrementar la temperatura de la solución a 65°C . A temperaturas mayores la razón de evaporación de la solución es significativa y se requerirían volúmenes más grandes para mantener la película inmersa. Posterior a la inmersión se realizo un tratamiento de difusión a 460°C en un horno horizontal en atmosfera de argón durante 20 minutos para ambos grupos.

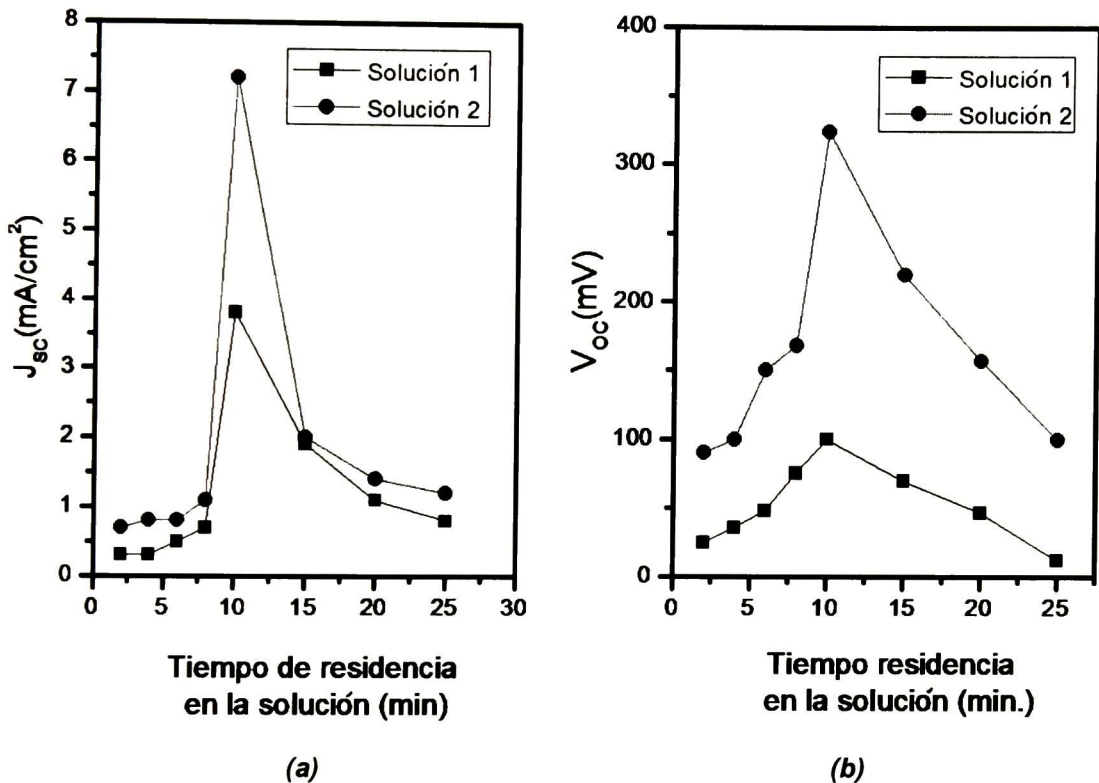


Figura 5.1 (a) Corrientes en función tiempo de residencia de la HU en la solución de activación (b) Voltajes en función del tiempo de residencia de la HU en la solución de activación.

Se puede observar de la figura 5.1 que a tiempos mayores a 10 minutos tanto el V_{oc} como la J_{sc} disminuyen para ambas soluciones, esto puede atribuirse a la excesiva difusión del Cl en CdTe provocando compensación.

Este efecto ha sido observado en celdas de CdS/CdTe^[36] o el consumo de CdO, dicho comportamiento también ha sido reportado para celdas de CdS/CdTe donde el CdS es consumido^[37] como consecuencia del tratamiento. De la misma figura se puede observar que la diferencia en el voltaje de la sol. 1 y sol. 2 es mayor que la diferencia observada entre la corriente de la sol.1 y sol.2, tal diferencia en el voltaje puede ser atribuida a que exista una mayor concentración de O y radicales $\cdot\text{OH}$, los cuales probablemente se generen al incrementarse la temperatura en la sol. 2 mejorando así el voltaje, tales radicales generan óxidos nativos de CdTe tales como CdTeO₃, CdTe₂O₅, que es un material altamente resistivo con un ancho de banda prohibido de 4 eV el cual hace que la colección de foto portadores sea reducida, como ha sido observado por David W. Niles y colaboradores^[35]. La formación de tales óxidos tienen una participación importante en las características de la celda, aun cuando no ha sido completamente entendido el papel que juega el oxígeno durante el tratamiento de CdCl₂^[39], ha sido reportado que la presencia de O₂ mejora las características de la celda. El mejor resultado para ambos grupos se obtuvo para la muestra inmersa en la sol. 2 en un tiempo igual a 10 min donde los valores de V_{OC} y J_{SC} resultaron de 320 mV y 7.2 mA/cm² respectivamente, aun cuando los valores son relativamente bajos sirvieron de punto de partida para optimizar la celda.

5.1.2 TIEMPO DE DIFUSIÓN EN FUNCIÓN DEL ESPESOR DE CdTe.

A continuación se muestran los resultados obtenidos para cuatro grupos de celdas agrupadas por tiempo de tratamiento térmico posterior al tratamiento de CdCl₂ y tabulados por separado en dos grupos divididos por espesor del CdTe. La tabla 5.1 muestra las características de la celda para los espesores más delgados manejados en este trabajo de 1.6 y 2 μm mientras que la tabla 5.2 se muestran las características para los espesores de 4 y 6 μm .

Tabla 5.1 Parámetros de la celda en función del espesor de CdTe contra tiempo de difusión del CdCl₂

Tiempo	V_{OC}		J_{SC}		FF		η		R_s	
hrs	mV		mA/cm ²		%		%		$\Omega\text{-cm}^2$	
Espesor	1.6 μm	2 μm	1.6 μm	2 μm	1.6 μm	2 μm	1.6 μm	2 μm	1.6 μm	2 μm
0.5	353	365	18.65	15.01	0.2764	0.2484	2.27	1.7	18.92	16.21
0.75	331	282	25.86	19.95	0.3027	0.3136	3.23	2.20	12.78	6.775
1	333	350	28.61	29.36	0.2985	0.3039	3.55	3.9	11.63	6.559

Tabla 5.2 Parámetros de la celda en función del espesor de CdTe contra tiempo de difusión del CdCl₂

Tiempo	V_{OC}		J_{SC}		FF		η		R_s	
hrs	mV		mA/cm ²		%		%		$\Omega\text{-cm}^2$	
Espesor	4 μm	6 μm	4 μm	6 μm	4 μm	6 μm	4 μm	6 μm	4 μm	6 μm
1	365	285	29.6	14.2	0.3	0.3	3.78	1.52	12.33	20.07
1.5	405	330	30.5	16.2	0.33	0.2798	5.1	1.87	13.277	17.69
2	300	340	13	23	0.287	0.2746	1.4	2.6	23.07	14.48
2.5	287	195	11.4	1.35	0.267	0.2589	1.04	0.085	25.175	30

De la tabla 5.1 se puede observar que cada parámetro llega a un valor máximo, que no necesariamente corresponde al máximo de eficiencia, con excepción de la J_{SC} la cual sigue la misma tendencia, esto puede ser atribuido al hecho de que los espesores son relativamente delgados y es bien conocido que el efecto del tratamiento tiene primordialmente un efecto sobre el V_{OC} y FF , así al tener un volumen de semiconductor relativamente bajo se tiene un R_s baja lo que permite la obtención de una mejor J_{SC} . En cuanto a las discrepancias del voltaje y factor de llenado puede deberse a que aun cuando el tratamiento en CdCl₂ esta estandarizado, el espesor del CdCl₂ depositado en la superficie del CdTe no sea uniforme y sea más significativo para espesores delgados. En la figura 5.2 se muestra la eficiencia para ambos espesores contra el tiempo de tratamiento posterior al depósito de CdCl₂.

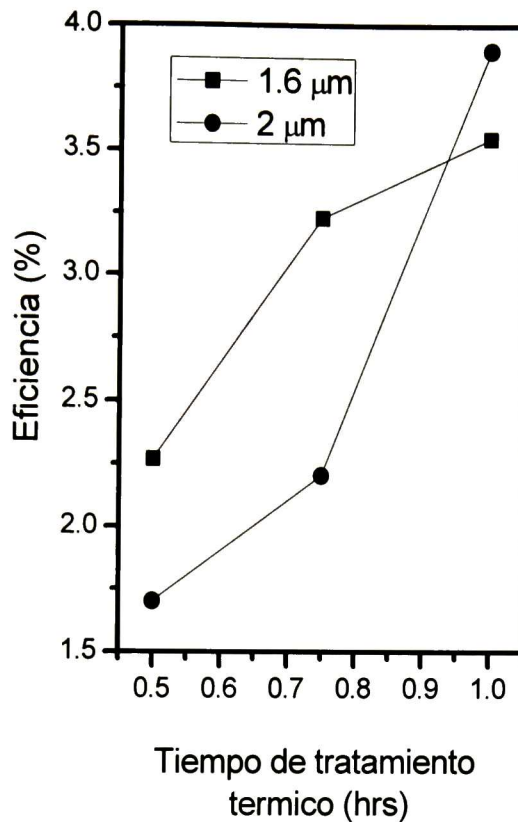


Figura 5.2 Dependencia de la eficiencia contra tiempo de tratamiento térmico posterior al depósito de CdCl_2 .

Se puede ver de la figura 5.2 que a tiempos menores a una hora la eficiencia se incrementa más rápidamente para las muestras de $1.6 \mu\text{m}$ que para las muestras de $2 \mu\text{m}$ esto probablemente se deba al hecho el Cl se difunda más rápidamente en este espesor que en el espesor de $2 \mu\text{m}$, sin embargo al incrementarse el tiempo puede verse que la eficiencia disminuye esto probablemente se deba al consumo del CdO provocando que el V_{OC} disminuya, este hecho fue corroborado experimentalmente, por esta razón a tiempos mayores a una hora no se incluyen resultados para esos espesores. Los mejores resultados para este grupo fueron encontrados en un tiempo de 1hr para la celda que posee un espesor de CdTe de 2 mm, los valores fueron; $V_{OC} = 350 \text{ mV}$, $J_{SC} = 29.36 \text{ mA/cm}^2$ $FF = 0.3039$ y una $\eta = 3.9\%$

De la tabla 5.2 se puede observar que el comportamiento para este grupo de celdas es similar al observado para películas con menor espesor, sin embargo se puede ver de la misma que el máximo para cada parámetro de la celda corresponde al máximo de eficiencia mostrada en la figura 5.3. Esto puede ser atribuido al hecho de que la difusión de los átomos de Cl en estos espesores no provoque un excesivo consumo del CdO como lo observado a espesores menores a $2\mu\text{m}$, y la formación de compuestos beneficiosos para la interface CdO/CdTe.

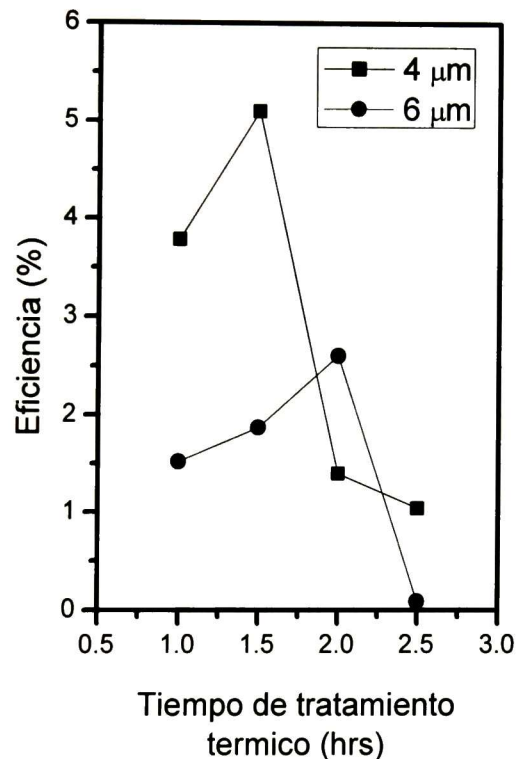


Figura 5.3 Dependencia de la eficiencia contra tiempo de tratamiento térmico posterior al depósito de CdCl_2 .

De la figura 5.3 se puede ver que el máximo para ambos espesores se desplaza de izquierda a derecha, dicho comportamiento se ha reportado en la literatura por distintos autores, conforme se incrementa el tiempo de tratamiento se llega a un máximo después del cual disminuyen todas las características de la celda^[38].

Los mejores valores obtenidos para este grupo fueron encontrados a un tiempo de 1.5 hrs para un espesor de 4 μm de CdTe, los valores fueron; $V_{OC} = 405$ mV, $J_{SC} = 30$ mA/cm² $FF = 0.33$ y una $\eta = 5.1\%$. Es importante mencionar que los valores de eficiencia máximos obtenidos para 2 y 4 μm corresponden a un área pequeña del total de la muestra, esto debido a que el método de activación de la HU por vía húmeda daña la superficie de la muestra, lo que limita en muchas de las ocasiones la repetitividad.

5.1.3 CARACTERÍSTICAS I-V EN FUNCIÓN DEL ESPESOR DE CdTe.

Para ilustrar de una manera más clara el efecto del tiempo de tratamiento postdeposito al CdCl₂ y la influencia que tiene en las características de la celda se tomaron los datos tabulados en las tablas 5.1 y 5.2 para un tiempo de una hora con fines comparativos y se graficaron contra el espesor respectivo. En la figura 5.4 se muestra el V_{OC} y J_{SC} , mientras que en la figura 5.5 se muestra el FF y la η .

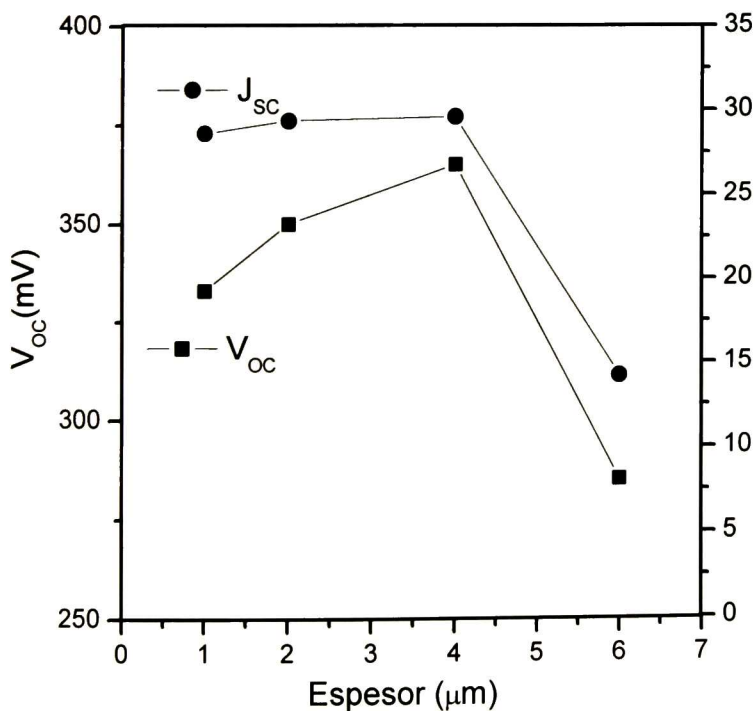


Figura 5.4
Dependencia de la corriente y voltaje con tiempo de tratamiento post deposito del CdCl₂ espesor de CdTe, tomado a un tiempo fijo

Se puede ver de la figura 5.4 que el V_{OC} aumenta conforme se incrementa el espesor, este comportamiento puede ser atribuido al consumo del CdO y la modificación de la interface CdO/CdTe, este efecto es más pronunciado en la películas con un espesor $< 2\mu\text{m}$ como puede verse de la figura, debida a la rápida difusión del Cl a través del CdTe, a espesores mayores el tiempo de tratamiento no es tan significativo como puede observarse de la figura. En lo que respecta a la J_{SC} , se puede observar de la figura que no existe cambio significativo con excepción del espesor de $6\mu\text{m}$ donde el volumen del semiconductor es más significativo que para el resto de las películas elevando la R_s y por tanto disminuyendo la J_{SC} .

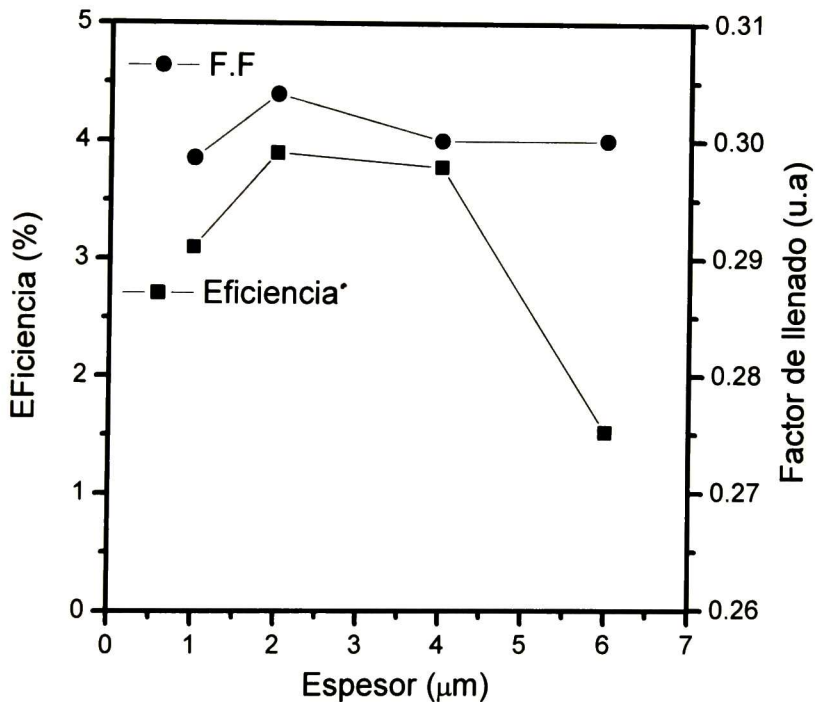


Figura 5.5 Dependencia de la corriente y voltaje con tiempo de tratamiento post deposito del CdCl_2 espesor de CdTe, tomado a un tiempo fijo

De la figura 5.5 se puede observar que el mejor factor de llenado de 0.3030 % lo mostro la celda con un espesor de 2 μm y por tanto mostro la mejor eficiencia del 3.9% del grupo de celdas, dado que los valores de V_{OC} y J_{SC} son similares para la mayoría de las celdas. En conclusión se puede observar de ambas graficas que el tiempo tratamiento posterior al tratamiento de CdCl_2 modifica en gran medida los parámetros de la celda, dado que los átomos de Cl se difunden rápidamente a través de la frontera de grano provocan la recristalizando de los granos de CdTe, la modificación de la interface CdTe/CdO con la formación de distintos óxidos nativos del CdTe o provocando el consumo del $\text{CdO}^{[39]}$, por estas razones es importante elegir el tiempo para obtener los mejores parámetros de la celda en cuanto a V_{OC} , J_{SC} , FF y η .

5.1.4 PREPARACIÓN DE LA SUPERFICIE PARA EL DEPÓSITO DEL CONTACTO TRASERO

Los contactos traseros han sido preparados por distintas técnicas. En general antes de la formación del contacto, la superficie del CdTe es tratada para producir una capa rica en telururo tipo p^+ , ya sea por medio de una solución (vía húmeda) o por vía seca. El método más empleado es el de vía húmeda, empleando una solución de Br-Metanol al 1%, sin embargo muchas de las veces este tipo de tratamiento limita la repetitividad, se han reportado mejores resultados con tratamientos en seco^[41]. Con el fin de producir una capa rica en telurio, sin los inconvenientes generados por empleos de un método en vía húmeda, se diseñaron un ataque posterior al tratamiento de CdCl_2 en atmosfera controlada de (N_2/H_2 94-6 %), dado que este reacciona con el CdTe, descomponiéndolo.

Se mantuvieron fijos todos los parámetros de la celda a excepción del tratamiento térmico posterior al depósito de CdCl_2 , para este experimento se uso una celda con un espesor estándar de CdTe igual a 2 μm todos los demás parámetros de la celda se mantuvieron fijos.

T1 corresponde a la celda de referencia, T2 corresponde a un tratamiento térmico (TT) a 350 °C en atmosfera de forming-gas durante 10 min, posterior al tratamiento en CdCl₂ y T3 corresponde a una tratamiento térmico con características similares al tratamiento anterior el procedimiento completo se describe en el capítulo 2. Los resultados de V_{OC} , J_{SC} y eficiencia se muestran en la figura 5.6

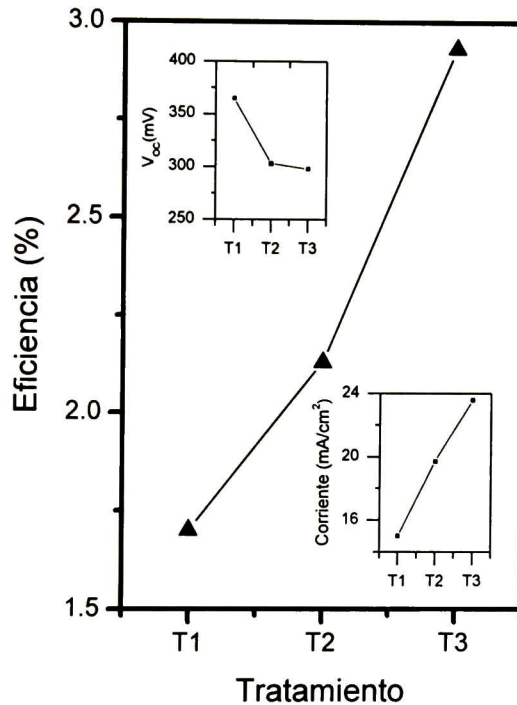


Figura 5.6 Dependencia de la J_{SC} , V_{OC} y η con distintos tipos de tratamientos para obtener una superficie tipo p^+

Se puede observar de la figura 5.5 que aun cuando existe una disminución en el V_{OC} , tanto la corriente como la eficiencia de la celda se incrementan en un porcentaje del 40 % para T3, y dado que las condiciones son prácticamente idénticas, se puede hablar de que se obtuvo el efecto esperado, pues al crear una superficie rica en telurio se incrementan la cantidad de portadores favoreciendo así la formación de un contacto cuasióhmico que resulta en un aumento de la J_{SC} de la celda, al disminuir la resistencia en serie del contacto trasero.

5.1.5 EFECTO DE LA VARIACIÓN DEL ESPESOR DE CONTACTO Y TIEMPO DE DIFUSIÓN DEL CONTACTO TRASERO EN LAS CARACTERÍSTICAS I-V DE LA CELDA

En la presente sección se muestran los resultados obtenidos de la variación en el espesor de Cu_2Te en el contacto trasero así como el efecto que tiene el tiempo de difusión del contacto trasero en las características I-V de la celda. Es importante mencionar que los resultados mostrados en la presente sección corresponde a una muestra de 2.5 cm x 2 cm que contiene un número N de celdas, de las cuales el 90 % de las mismas tienen los mismos valores de η , este resultado es consecuencia de la modificación de la preparación de la superficie para el depósito del contacto trasero, el cual tenía por propósito disminuir la cantidad de CdCl_2 excedente en la superficie y evitar el daño a la superficie de la muestra así como favorecer la formación de superficie del tipo p^+ . Todos los parámetros de la celda se mantuvieron fijos a excepción del espesor de Cu_2Te el cual se varió desde 6.4, 12, 19, 25, 31, 38, 44, 50, 57 y 63 nm, que corresponden a una variación del peso del contacto desde 0.5 mg a 5 mg en pasos de 0.5 mg. Se usaron dos tiempos de difusión 20 y 40 min. Las características generales de la celda son: un espesor de CdO 0.4 μm , un espesor de CdTe 2 μm y un espesor de Au de 30nm.

En la figura 5.7 se muestra la dependencia del voltaje al modificar los dos parámetros anteriormente descritos. El mejor valor de V_{OC} (450 mV) se obtuvo a un espesor de 31 nm y para un tiempo de difusión igual a 40 min. Se puede observar de la figura que los mejores voltajes son obtenidos en el rango de los 25 a 44 nm de Cu_2Te , para los dos distintos tiempos de difusión del contacto, adicionalmente se puede observar una variación en el rango de los 31 a 50 nm sin tiempo de difusión, este efecto puede ser atribuido a que el V_{OC} está ligado en gran medida al tratamiento de CdCl_2 , y en concordancia con lo observado anteriormente, esta disminución podría reflejar un consumo del CdO dado el espesor de CdTe que se está manejando .

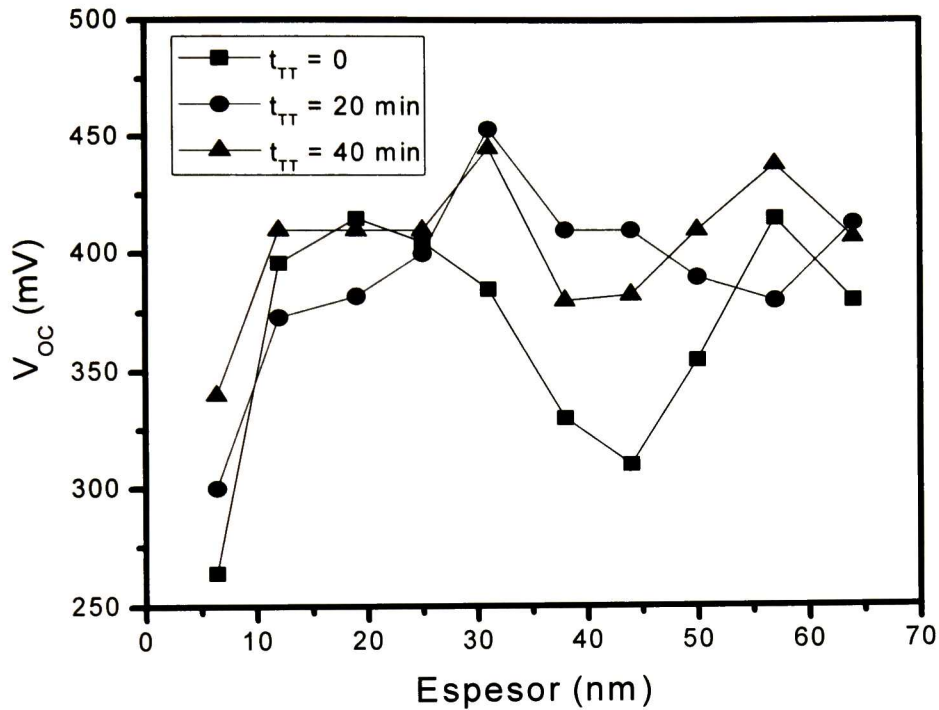


Figura 5.7 Dependencia del V_{OC} con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.

En la figura 5.8 se muestra el comportamiento de la J_{SC} , en la cual se puede ver que para las muestras sin difusión tienen una tendencia a incrementar conforme aumenta el espesor de Cu_2Te ^[34,35], este comportamiento también ha sido observado por distintos autores, los cuales reportan que después del depósito del contacto aun sin tratamiento térmico existe difusión del Cu.

Se ha atribuido este comportamiento a que el Cu es un rápido difusor, una posible explicación para este fenómeno es el hecho que la mayoría de los métodos de depósito del contacto trasero involucran temperatura, la cual provoca la difusión del Cu. El incremento de la J_{SC} está asociado principalmente a la disminución de la R_S la cual se muestra en las figuras 5.11 y 5.12.

De estas se puede concluir que el Cu_2Te actúa efectivamente como una fuente de Cu la cual ocupa vacancias de Cd dentro del CdTe mejorando las características de la celda además de evitar que exista un exceso de Cu el cual se difunde por las fronteras de grano aumentando la R_s de la celda y disminuyendo la corriente en corto circuito debido al incremento de la altura de la barrera. El mejor valor de J_{SC} (32.7 mA/cm^2) se obtuvo a un peso de 44 nm de Cu_2Te para un tiempo de difusión de 40 min.

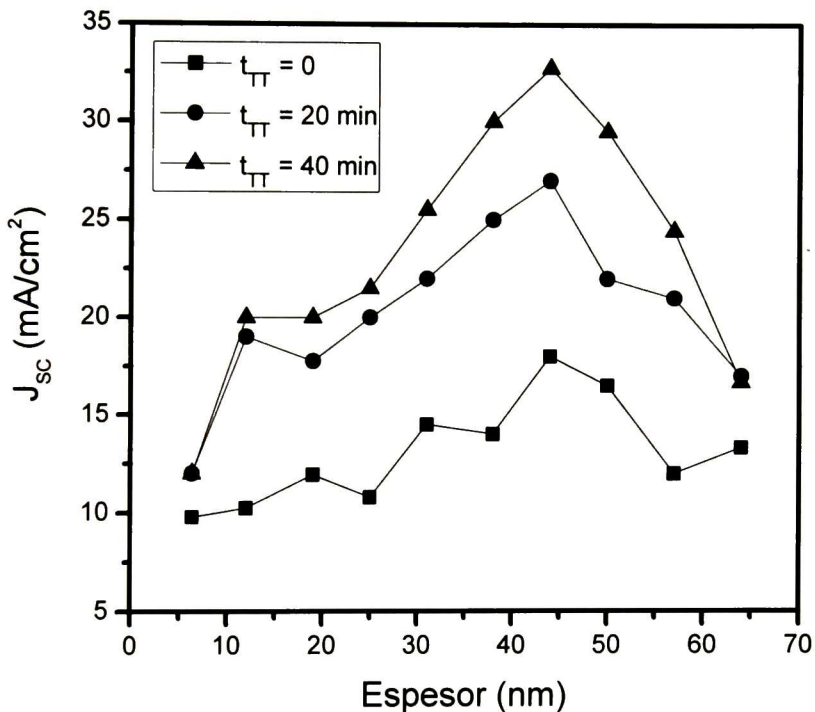


Figura 5.8 Dependencia del J_{SC} con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.

En la figura 5.9 se muestran los resultados obtenidos para el factor de llenado de las celdas, se puede observar que al igual que en el V_{OC} y J_{SC} , los mejores valores del grupo se observan en el rango de 31 a 50 nm de Cu_2Te .

El óptimo fue encontrado para los espesores de 38 y 44 nm, con los valores de 0.44 y 0.445 para un tiempo de difusión igual a 40 min, donde los valores de la R_s en el grupo de celdas es menor. Se puede concluir que a estos espesores la R_s domina por encima del efecto de la R_p , la cual tiene un valor bajo para estas celdas hecho que limita el incremento del FF .

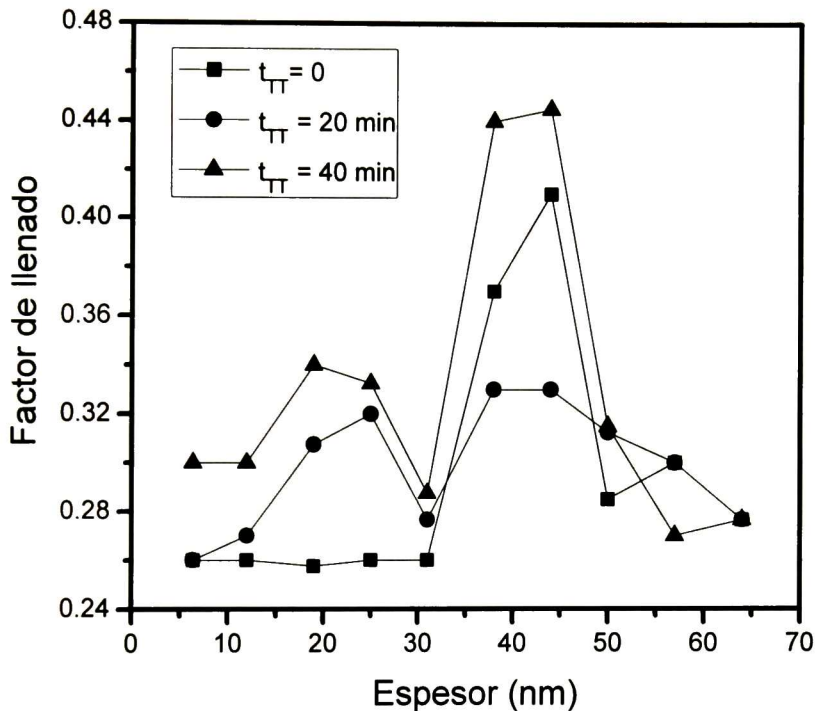


Figura 5.9 Dependencia del η con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.

Finalmente se muestran el efecto que tuvieron el V_{OC} , J_{SC} y FF en la η de la celda como consecuencia de la variación del peso y tiempo de difusión, estos resultados se muestran en la figura 5.10. Aun cuando los valores de V_{OC} no muestran un significativo incremento.

Los valores de J_{SC} y FF mostraron un incremento significativo en los distintos tiempos de difusión, como consecuencia directa de la modificación del proceso general de activación de la celda (tratamiento de $CdCl_2$), el uso de Cu_2Te como contacto trasero, reemplazando al Cu como contacto trasero en la configuración $Cu-Au$. Los mejores valores de eficiencia se obtuvieron, con los espesores de 38 y 44 nm con los valores de 6.33 y 7 % respectivamente para un tiempo de difusión de 40 min.

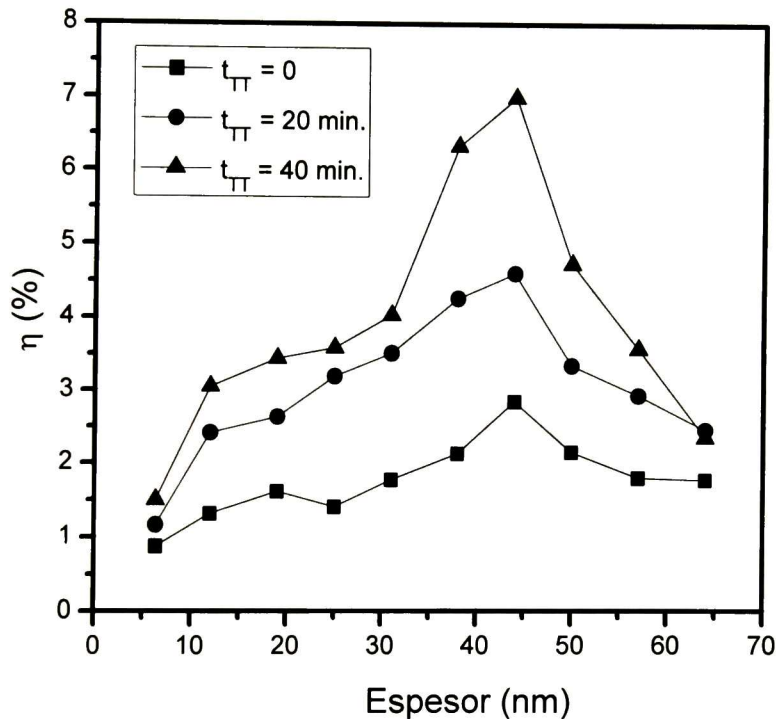


Figura 5.10 Dependencia del η con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero.

5.1.6 MEDIDAS DE RESISTENCIA EN SERIE DE LA CELDA, POR DOS DIFERENTES MÉTODOS DE MEDICIÓN EN OBSCURO E ILUMINACIÓN.

En las figuras 5.11 y 5.12 se muestra la resistencia en serie medida en obscuro y en iluminación respectivamente, las curvas fueron obtenidas bajo el procedimiento descrito en la sección 1.3.5.2 y 1.3.5.3 en el capítulo 1. De las figuras se puede observar que el valor de la R_S de la celdas disminuye conforme se incrementa el espesor de Cu_2Te en el rango de 31 a 57 nm, después del cual aumenta, el mismo comportamiento se observa después de la difusión del contacto, observándose un valor mínimo de R_S de $18 \Omega\text{-cm}^2$ para las mediciones hechas en obscuro y de $4 \Omega\text{-cm}^2$ para las mediciones en iluminación.

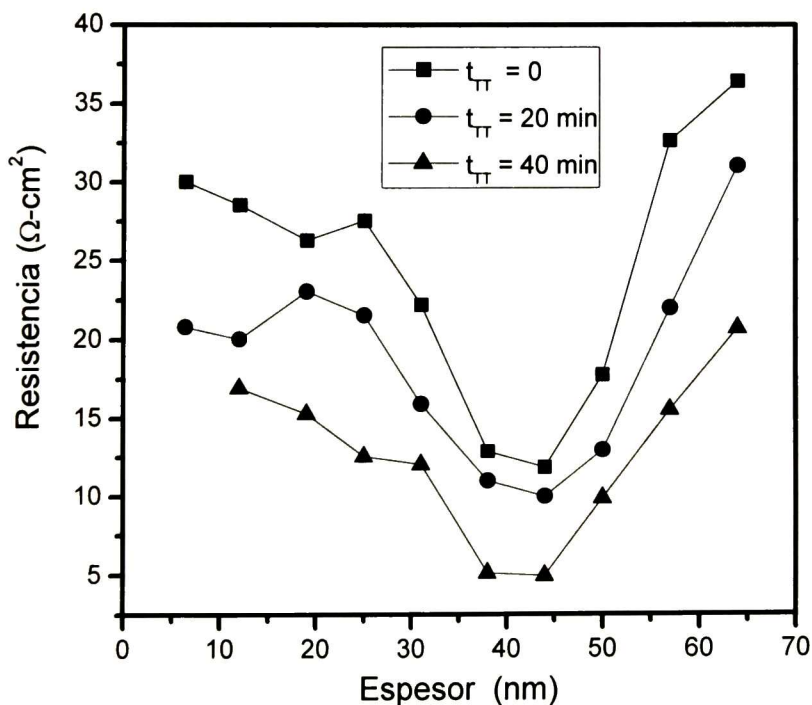


Figura 5.11 Dependencia de la R_S con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero, medida en iluminación.

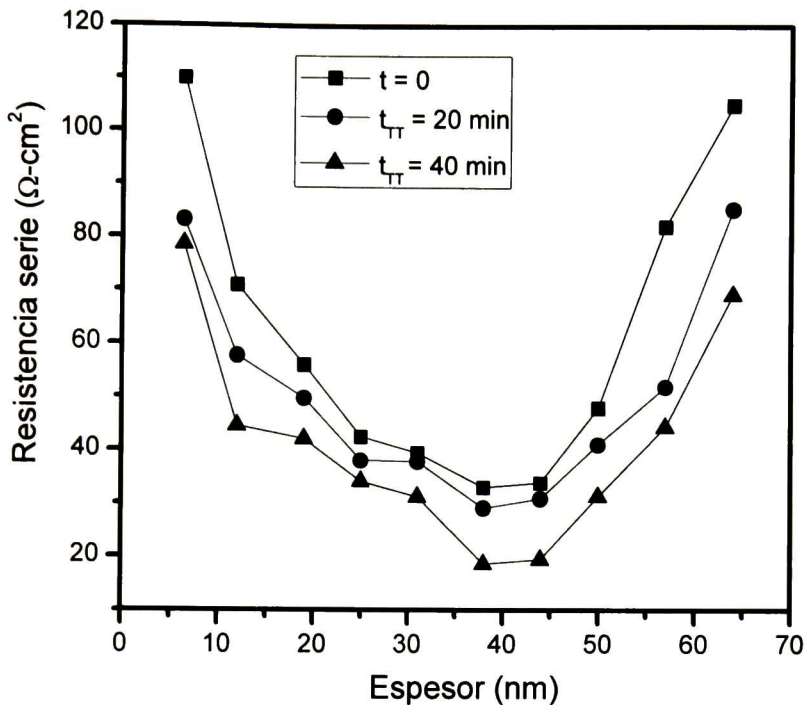


Figura 5.12 Dependencia de la R_S con el espesor de Cu_2Te y el tiempo de difusión del contacto trasero, medida en obscuro.

Este comportamiento como se ha mencionado a lo largo del capítulo se ha asociado al uso del Cu_2Te como contacto trasero sustituyendo al Cu en la configuración Cu-Au, anteriormente utilizado para la fabricación de la celda. El uso de Cu_2Te limita la difusión del Cu a través de las fronteras de grano, al ser una fuente limitada del mismo además de favorecer la formación del compuesto Cu_2Te en la interface la cual se ha reportado que es beneficioso para un mejor desempeño de la celda^[41]. La diferencia que se observa en cuanto a la magnitud de la R_S medida en obscuro e iluminación, se debe al hecho de que la R_S en obscuro es obtenida comparando la curva I-V en obscuro con la curva en iluminación, mientras que la R_S en iluminación se obtiene directamente de la curva en iluminación.

Experimentalmente se observó una diferencia apreciable entre la curva I-V en iluminación con respecto a la curva en Oscuridad, de la información obtenida en obscuro se estimó que en algunos casos el voltaje medido en iluminación muestra un valor menor al estimado de la curva en obscuro, esta diferencia probablemente se deba a que se genere una barrera de potencial durante la iluminación de la celda. En el futuro debe trabajarse en este aspecto para disminuir la pérdida de voltaje dentro de la celda y aumentar así la eficiencia de la celda.

5.1.7 CARACTERÍSTICAS I-V DE LA MEJOR CELDA OBTENIDA DEL TIPO VIDRIO/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/Cu₂Te.

En la figura 5.13 se presenta la característica I-V de la mejor de las celdas con una eficiencia del 7% calculada mediante la ecuación 1.17 Esta celda tiene un $V_{OC} = 410$ mV, una $J_{SC} = 32.7$ mA/cm², un $V_{MAX} = 25$ mV, un $J_{MAX} = 22.6$ mA/cm² y un $FF = 0.445$.

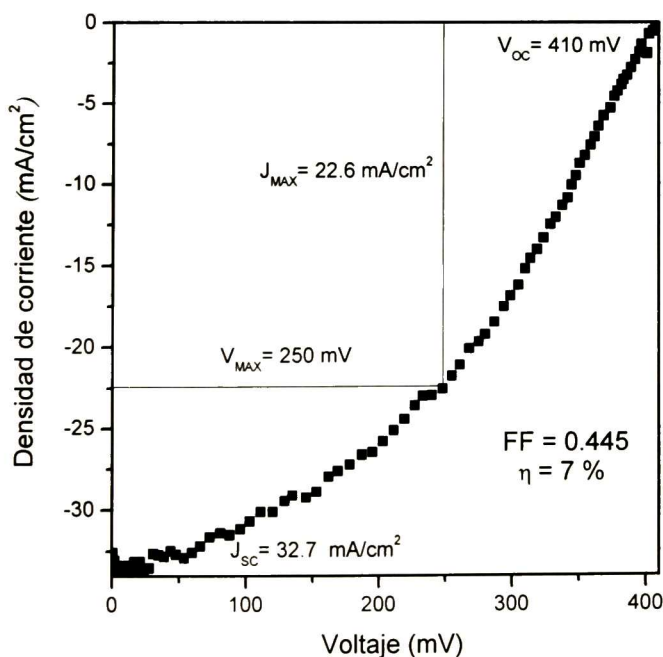


Figura 5.13 Curva I-V de la mejor de las celdas del tipo vidrio/CdO:F/CdTe:Sb/Cu₂Te

CONCLUSIONES.

Uno de los objetivos principales de esta tesis, fue la optimización de los distintos procesos involucrados en la fabricación de un celda del tipo vidrio/ n^+ -CdO:F/ p -CdTe:Sb/Cu₂Te, dentro de estos objetivos estaba el sentar las bases para la obtención de una celda de área grande, a este respecto es importante mencionar que los valores obtenidos de la celda son un promedio de valores encontrados en una área igual a 0.5 cm² y los valores son de un grupo de 30 celdas con un diámetro igual a 0.00196 cm²

Optimización de las películas de n^+ -CdO.

Se optimizaron la películas de n^+ -CdO modificando el contenido de metanol en la solución precursora. Se estudiaron cuatro contenidos (33, 37, 41 y 46 moles) sin impurificar, todas las películas intrínsecas mostraron una alta transparencia con una transmisión superior al 80 %, tanto el espesor como el tamaño del agregado y de grano muestran una tendencia a disminuir (en el intervalo de 33 a 46 moles) conforme se incrementa el contenido de metanol en la solución precursora y en consecuencia la resistividad de las películas. Las películas con una relación molar de 33 moles metanol mostraron las mejores características de la serie manteniendo las propiedades eléctricas y ópticas dentro del óptimo encontrado.

A partir de este contenido (33 moles) la cual mostro las mejores características. La impurificación de dichas películas con flúor (al 5%) mejoró la compactación del agregado y en consecuencia también la resistividad de la película. El tratamiento térmico favoreció la recristalización de las películas y como consecuencia la resistividad de las películas. Utilizando esta composición fue posible obtener películas con espesores de 4000 Å en un menor número de recubrimientos, con una transmisión superior al 80 % y una resistividad aproximada de $5.15 \times 10^{-4} \Omega$ -cm

Optimización de las películas de p-CdTe.

En lo que respecta a las películas p-CdTe:Sb fue posible obtener películas a altas temperaturas (550 ° C) y baja presión (1.5 mTorr), todo esto en concordancia con lo predicho por el diagrama de Thorton, sin la consecuente pérdida de la película de óxido de cadmio necesario para formar la heterounión de la celda.

Todas las películas depositadas presentaron gran uniformidad en casi toda la extensión del sustrato con excepción de las orillas en las que se observó una diferencia del 20 % del espesor todo esto probablemente debido a la forma del plasma, es importante notar que la diferencia en el centro es menor al 1 %. En base a estos resultados y a las imágenes observadas por microscopía óptica se obtuvo la mejor de las películas de p-CdTe:Sb.

Optimización de las celdas.

Una de los procesos más críticos para la fabricación de celdas solares es el proceso de activación de la heteroestructura, el cual es uno de los pasos más críticos en la fabricación de las celdas solares, el cual tiene un efecto importante en el V_{OC} y FF. La modificación de la solución de $CdCl_2$ nos permitió obtener los mejores valores de V_{OC} al aumentar la temperatura de la solución disminuyendo los efectos adversos y el estudio del efecto del tiempo de tratamiento posterior a la inmersión de $CdCl_2$ permitiéndonos encontrar el tiempo ideal para cada uno de los espesores estudiados para obtener la máxima eficiencia, la modificación de dichos parámetros nos permitió evitar efectos adversos sobre la superficie de la celda, incrementándose la obtención de una eficiencia más uniforme sobre toda la extensión de la celda, lo que nos posibilitará en el futuro la fabricación de celdas de área grande.

De los cuatro espesores estudiados se determinó que el mejor candidato para la fabricación de la celda es el espesor de $2\mu\text{m}$, el cual mostró los mejores valores de V_{OC} , J_{SC} y FF y η , después de la modificación hecha a la preparación de la superficie para el depósito del contacto.

El empleo de Cu_2Te como contacto trasero sustituyendo al Cu en la configuración Cu-Au , permitió alcanzar mejores valores de R_s , el uso de este compuesto permitió obtener mejores valores de J_{SC} y FF dado que funciona como una fuente efectiva de Cu , que a su vez limita la cantidad de Cu , permitiendo utilizar tiempos de difusión mayores sin la consecuente degradación del contacto trasero. Los mejores valores obtenidos para la celda fueron un $V_{OC} = 410 \text{ mV}$, una $J_{SC} = 32.7 \text{ mA/cm}^2$ y un $FF = 0.445$ con los cuales se obtuvo una eficiencia máxima del 7%, es importante señalar que este valor mostró reproducibilidad dentro de la celda que se realizó la medición, es decir valores similares fueron obtenidos en celdas cercanas a la misma.

Es importante señalar que la modificación de los distintos procesos involucrados en la fabricación de las celdas, nos permiten pensar que es posible obtener celdas con alta eficiencia y área grande, aun cuando la eficiencia máxima alcanzada fue del 7%, es posible obtener eficiencias mayores dado que los valores de V_{OC} no fueron tan altos, hecho que limitó la obtención de una eficiencia mayor, en el futuro se deberá trabajar en un método de activación de la HU que nos permita disminuir los defectos en la interface los cuales limitan la obtención de altos valores de voltaje.

REFERENCIAS Y BIBLIOGRAFÍA.

- [1] S. Lalitha, Characterization of CdTe thin film-dependence of structural and optical properties on temperature and thickness, *Solar Energy Materials and solar Cells* 82(2004) 187-199.
- [2] Xuanzhi Wu, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-films solar cells, *Solar energy* 77(2004) 803-814.
- [3] G. Khrypunov, Recent developments in evaporated CdTe solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90(2006) 664-677.
- [4] Alvin D. Compaan, High efficiency, magnetron sputtered CdS/CdTe solar cells, *Solar Energy* 77 (2004) 815-822.
- [5] J. Santos Cruz, Au-Cu/p-CdTe/n-CdO/glass-type solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90(2006) 2272-2279.
- [6] Martin A. Green. High efficiency silicon solar cells. Trans Tech Publications 1987.
- [7] K. Baedeker, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 22, 749 (1907).
- [8] D. M. Carballada Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jimenez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, G. Torres delgado, C. I. Zúñiga Romero, *Thin Solid Films* 371 (2000) 105-108.
- [9] Girish Phatak and Rakesh Lal, Structural and electrical properties of cadmium oxide films deposited by the activated reactive evaporation technique, *Thin Solid Films*, 209 (1992) 240-249.
- [10] Naoyuki Ueda, Hiroo Maeda, Hideo Hosono and Hiroshi Kawazoe. Band-gap widening of CdO thin films. *Journal of applied physics* (1998), Vol. 84 No.11 pag. 6174-6177.

- [11] R. Ferro, J.A. Rodriguez, *Solar Energy Mater. Solar Cells* 64 (2000) 363-370.
- [12] N. Ueda, H. Meada, H. Hosono, H. Kawazoe, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 6174-6177
- [13] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S.K. Narayandass, *Thin Solid Films* 251 (1994) 7-9
- [14] G. Sanatana, A.M. Acevedo, O. Vigil, F. Cruze, G. Contreras-puente, L. Vaillant, *Superficies y Vacio* 9 (1999) 300-302.
- [15] A. Verkey, A.F. Fort, *Thin solar Films* 245 (1994) 17-26
- [16] A.J. Varkey and A.F. Fort. Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique. *Thin Solid Films*, 239 (1994) 211-213
- [17] Y. S. Choi, C.G. Lee, S.M. Cho., *Thin Solid Films.*, 289 (1996) 153.
- [18] Ilican S., Caglar M., Caglar Y., Yakuphanoglu F, CdO:Al films deposited by sol-gel process: a study on their structural and optical properties, *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, Vol. 3, No.2, Pages: 135-140, Feb. 2009
- [19] Gerardo Torres-Delgado, Cynthia I. Zuñiga-Romero, Omar Jiménez-Sandoval, Rebeca Castanedo-Pérez, Benjamín Chao and Sergio Jiménez-Sandoval, *Adv. Funct. Mater.*, 12 (129-133) 2002.
- [20] A.G. Milnes and D.L. Feucht, Carnegie-Mellon University Pittsburgh Pennsylvania, *Heterojunctions and Metal Semiconductor Junctions.*
- [21] C.S. Ferekides, D. Marinsky, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel., *Thin Solid films*, 361-362 (2000)520-526
- [22] Alvin D. Compaan, Akhlesh Gupta, Sunghyun Lee, Shanli Wang, Jennifer Drayton., *Solar Energy*, 77 (2004) 815-822.

- [23] Santos Cruz Jose, Tesis de Doctorado, CINVESTAV-IPN, Unidad Queretaro, Junio 2006
- [24] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol*, 11 (1994) 666.
- [25] Jae Hyung Lee, Effects of the annealing temperature and CdCl₂ Treatment on the photovoltaic properties of the CdS/CdTe solar cell
- [26] Bonnet D., Rabenhorst H., New results on the development of a thin film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell, In: Proceedings of the 9th Photovoltaic Specialist conference (1972) 129-131
- [27] S.B. Quadri, E.F. Skelton, D. Hsu, A.D. Dinsmore, J. Yang, H.F. Gray, B.R. Ratna, 36, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 9191.
- [28] Brinker.C. Jeffrey, *Sol gel, Science: The physics and chemistry of sol-gel processing*, San Diego, C.A., Academic Press (1990)
- [29] J. Dicker. Dissertation Thesis. University of Konstanz, Germany 2003. p.129
- [30] S.J. Patil, D.S. Bodas, A.S. Ethiraj, R.C. Purandare, G.J. Phatak, S.K. Kulkarni, S.A. Gangal, *Vacuum* 65 (1) (2002) 91
- [31] Tsuyoshi Hata, Hiroshi Nakayama, An organic catalytic CVD: Principle, apparatus and applications, *Solid Films*, Volume 516, Issue 5, 15 January 2008, Pages 558-563
- [32] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, O. Zelaya-Angel, C.I. 225 Zúñiga-Romero, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5381.
- [33] R. Mei-Zhen Gao, J.O.B. De-Sheng Xue, W.R. Fahrner, *Chin. Phys. Lett.* 25 (2008) 238 1380.

- [34] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, Influence of CdCl_2 treatment on structural and optical properties of vacuum evaporated CdTe thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 694–703
- [35] David W. Niles, Donna Waters, Doug Rose, Chemical reactivity of CdCl_2 wet deposited on CdTe films studied by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 136 (1998) 221-229.
- [36] A. Rios-Flores. J.L., Peña, V Castro-Peña, O. Ares. R. Castro-Rodriguez, A. Bosio. A study of vapor CdCl_2 treatment by CSS in CdS/CdTe solar cells. *Solar energy* 84 (2010) 1020-1026.
- [37] McCandless, Brian E., Dobson, Kevin D., Processing options for CdTe thin film solar cell. *Solar Energy* 2004 77(6), 839-856.
- [38] V. Komin, B. Tetali, V. Viswanathan, S. Yu, D.L Morel, C.S. Ferekides, The effect of the CdCl_2 treatment on CdTe/CdS thin film solar cells studied using deep level transient spectroscopy, *Thin Solid Films* 431-432 (2003) 143-147.
- [39] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein, W. Jaegermann, Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl_2 -activation, *Thin Solid Films* 431 –432 (2003) 267–271
- [40] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter, S.H. Demtsu, The formation of different phases of Cu_xTe and their effects on CdTe/CdS solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 7364–7369
- [41] Jae Ho Yun, Ki Hwan Kim, Doo Youl Lee, Byung Tae Ahn, Back contact formation using Cu_2Te as a Cu-doping source and as an electrode in CdTe solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 203–210
- [42] Donal A. Neamen. *Semiconductor Physis and Devices*, Second Edition, 1997

[43] D. Pysch. A. Mette, S. W. Glunz, A review and comparison of different methods to determine the series resistance of solar cells. *Solar energy materials and solar cells*, 91 (2007) 1698-1706.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. ARTURO MARTÍNEZ AYALA TITULADA: "OPTIMIZACION DE LOS PROCESOS INVOLUCRADOS EN LA OBTENCION DE CELDAS SOLARES DEL TIPO VIDRIO/n-CdO:F/p-CdTe:Sb/METAL PARA INCREMENTAR SU EFICIENCIA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISIETE DÍAS DE DICIEMBRE DE DOSMIL DIEZ.



Dr. GERARDO TORRES DELGADO.



Dra. REBECA CASTANEDO PÉREZ



Dr. SERGIO JOAQUÍN JIMÉNEZ SANDOVAL



Dr. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL.



Dr. JOSE SANTOS CRUZ.



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0010049