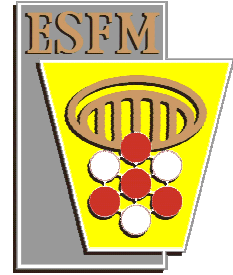


INSTITUTO POLITECNICO
NACIONAL

Escuela Superior de
Física y Matemáticas



Propiedades de Películas Delgadas de CdS
Depositadas por Baño Químico-Sputtering
en celdas solares de CdS/CdTe

TESIS DE GRADO
Que para obtener el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS
Especialidad en Física

Presenta

LIC. JOSÉ NESTOR XIMELLO QUIEBRAS

Director de Tesis

DR. GERARDO S. CONTRERAS PUENTE

México, D. F.

Junio 2005

RESUMEN

En este trabajo se presenta el estudio, procesamiento y caracterización de celdas solares de CdS/CdTe. La película delgada de CdS fue crecida en dos partes, lo que en este trabajo llamamos bícapa de CdS; la primera capa de CdS se depositó mediante la técnica de Sputtering y la segunda capa mediante la técnica de deposición por baño químico (CBD, abreviación de Chemical Bath Deposition), el proceso inverso también se realizó. Sobre la bícapa de CdS se depositó CdTe mediante la técnica CSVT y se le dio tratamiento térmico con CdCl₂. Posteriormente se depositó cobre y oro sobre el CdTe.

La mayor eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe fue obtenida para las bicapas CBD-Sputtering, lográndose una eficiencia de 7.69 % (para la bícapa con espesor de 166 nm), mientras que para las bicapas de Sputtering-CBD se logró una eficiencia del 7.14 % (el espesor de la bícapa fue de 210 nm). Esto también puede apreciarse de gráficas de I_{sc} y V_{oc} en función de los espesores de las bicapas.

La mayor eficiencia de las bicapas de CBD-Sputtering con respecto a las bicapas de Sputtering-CBD es debido a que la capa depositada mediante la técnica Sputtering sobre CBD crece más uniforme, mientras que en las otras bicapas, el depósito de CdS con CBD sobre CdS depositado por Sputtering es demasiado irregular, al grado de dejar áreas sin recubrimiento de CdS de la segunda capa sobre la primera.

ABSTRACT

In this work a study, processing and characterization of CdS/CdTe solar is presented. The whole CdS thin film was grown in two parts, we named as bilayer the two CdS thin film grown one over one, the first layer of CdS is grown through Sputtering technique and a second one through chemical bath deposition (CBD) technique, the reverse process was carried out too. A CdTe layer was deposited on CdS bilayer through close space vapour transport (CSVT) and thermal treatment was given to CdS/CdTe junction. After that copper and gold was deposited over the CdTe thin film.

The higher efficiency of 7.69 % was obtained with CBD-Sput. bilayer in the CdS/CdTe solar cell (the thickness of the bilayer was of 166 nm), while for Sputtering-CBD bilayers an efficiency of 7.15 % was obtained (the thickness of the bilayer was of 210 nm). This fact can be seen from current density and open circuit voltage vs thickness pictures.

The higher efficiency of the CBD-Sputtering CdS bilayers can be due that the deposition of the second layer (by Sputtering) grows with better morphology.

Dedicatorias

A mis padres

Joaquina Micaela Quiebras Capilla y Mateo Delfino Ximello Acocal

Por haberme dado la vida y por su apoyo incondicional durante toda la vida.

A mi hermano Carlos, a mis hermanas Rosario, Lucia y Verónica.

A ustedes porque tuve la fortuna de crecer, jugar, trabajar, ser feliz y llorar a su lado.

A mi abuela Dolores Capilla.

Agradezco que me hayas dado una hermosa mamá, y por las muestra de fuerza y coraje para trabajar y convivir con la familia.

A la vida, a Dios.

Por las oportunidades que me sigues dando para seguir adelante, por todas las personas que has puesto en mi camino, por tus lecciones, por los logros que me has permitido alcanzar y también por los que no pude alcanzar, muchas gracias.

Agradecimientos

Al Dr. Gerardo Contreras Puente por haber dirigido esta tesis, por su liderazgo y entrega al trabajo.

A todos los ciudadanos que con sus impuestos hacen posible que podamos realizar estos trabajos, a ustedes mi más sincero agradecimiento.

A los integrantes del grupo de física de estado sólido; profesores, secretaria, departamento técnico, amigos y amigas.

A los profesores de la ESFM, personal administrativo, personal de limpieza, de seguridad.

A todo el personal que se me haya olvidado mencionar, a todos ustedes mi sincero agradecimiento, pues ustedes son parte importante en el funcionamiento de esta gran institución.

Al Instituto Politécnico Nacional, a sus creadores, a los que han luchado por mantenerlo y mejorarlo.

CONTENIDO

Contenido **6**

Índice de Figuras **8**

Índice de Tablas **11**

Capítulo 1. Introducción **12**

- 1.1 Fuentes de energía **12**
 - 1.1.1 Importancia de nuevas fuentes alternas de energía **13**
- 1.2 Materiales semiconductores **13**
 - 1.2.1 Los átomos y sus propiedades químicas **13**
 - 1.2.2 Conductores, semiconductores y aislantes **15**
 - 1.2.3 Los semiconductores positivos y negativos **18**
 - 1.2.4 Los defectos en los semiconductores **20**
- 1.3 Las celdas solares **23**
 - 1.3.1 Homounión **24**
 - 1.3.2 Heterounión **26**
- 1.4 Objetivo **29**
- 1.5 Aportaciones **29**
- 1.6 Contenido **29**

Capítulo 2. técnicas de crecimiento de películas delgadas **31**

- 2.1 Deposición por baño químico (CBD) **31**
 - 2.1.1 Introducción **31**
 - 2.1.2 Fundamentos teóricos **31**
 - 2.1.3 Sistema de reacción seleccionado **32**
 - 2.1.4 Deposición de películas **33**
- 2.2 El proceso de Erosión Catódica **35**
 - 2.2.1 Antecedentes históricos **36**
 - 2.2.2 El proceso básico de crecimiento **37**
 - 2.2.3 Descargas luminiscentes C. D. **38**
 - 2.2.4 Descargas luminiscentes de corriente alterna a baja frecuencia (C.A.) **38**
 - 2.2.5 Descargas luminiscentes con radiofrecuencia (R.F.) **39**
 - 2.2.6 Erosión de un solo electrodo **39**
 - 2.2.7 Formación de películas delgadas en un sistema de erosión catódica asistido magnéticamente **40**
 - 2.2.7.1 Introducción **40**
 - 2.2.7.2 Geometría y configuración del cátodo magnético **41**
 - 2.2.8 Deposición de películas **42**
- 2.3 Transporte de vapor en espacio cercano (CSVT) **42**

Capítulo 3. Elaboración de celdas solares	45
3.1 Deposición de bicapas de CdS	45
3.2 Elaboración de celdas solares de CdS/CdTe	46
Capítulo 4. Resultados	48
4.1 Características de bicapas de CdS	48
4.1.1 Mediciones de Transmisión Óptica	48
4.1.2 Mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)	49
4.1.3 Mediciones I – V	51
4.2 Características de las celdas solares	55
4.2.1 Eficiencia de las celdas solares (η)	55
Capítulo 5. Conclusiones	57
5.1 Discusión de resultados	57
5.2 Trabajos futuros	57
REFERENCIAS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Representación esquemática del enlace entre átomos de cloro y sodio. El sodio cede su electrón de valencia al cloro, que completa así su última capa electrónica. Ello causa una atracción eléctrica entre los átomos ionizados, ligándose para formar la sal común. **14**

Figura 1.2 Modelo de la posición atómica en la estructura básica de un cristal de silicio, vista desde diferentes ángulos. Puede apreciarse la simetría cúbica. **15**

Figura 1.3 Representación en dos dimensiones del enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia tales como el silicio. **16**

Figura 1.4 Representación esquemática del movimiento de huecos y electrones "libres" bajo la influencia de un potencial aplicado. Los electrones serán atraídos hacia el borne positivo y los huecos hacia el negativo. Nótese que la corriente es debida a electrones libres y a través de electrones ligados que se desplazan por la influencia del campo eléctrico aplicado. **17**

Figura 1.5 Representación esquemática del diagrama de bandas en un semiconductor. La energía que se requiere para que un electrón (ligado) pase desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (libre), dejando un hueco (libre), se llama ancho de la banda prohibida. **17**

Figura 1.6 Representación esquemática de bandas de metales, aislantes y semiconductores. En los metales la banda de valencia y de conducción se traslapan, es decir, el ancho de banda prohibido es nulo. En un aislante el ancho de la banda prohibida es muy grande comparada con la que se tiene en un semiconductor. Por eso, la cantidad de electrones excitados por fonones hacia la banda de conducción desde la banda de valencia es pequeña. **18**

Figura 1.7 Exceso de electrones o huecos casi "libres" generados al introducir átomos de Fósforo o de Boro, respectivamente, en Silicio. **20**

Figura 1.8 Niveles de atrapamiento dentro de la banda prohibida causados por defectos o impurezas en el material. Si una trampa se encuentra vacía, tiende a capturar un electrón que luego es emitido hacia la banda de valencia en donde se recombina con un hueco, quedando la trampa nuevamente vacía. Es decir, las trampas actúan como escalones que hacen más probable la recombinación de los pares electrón-hueco. **21**

Figura 1.9. Medición experimental de la conductividad σ ($=\rho^{-1}$) de germanio tipo-n como función de la temperatura. **22**

Figura 1.10 Diagrama esquemático de la conductividad (inverso de la resistividad = ρ^{-1}) como función del inverso de la temperatura. **23**

Figura 1.11 Fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n. **24**

Figura 1.12 Variación típica de la corriente I como función del voltaje V para una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. La magnitud de I_0 es exagerado por claridad. **25**

Figura 1.13 Unión de un material tipo n, con uno tipo p y formación de un potencial interno debido al reacondicionamiento de los portadores minoritarios. **27**

Figura 1.14 Esquema de una heterounión con $\Delta E_c > 0$ y $\Delta E_v > 0$. **28**

Figura 1.15 Niveles de energía en una heterounión. **28**

Figura 2.1 Secuencia de crecimiento de una película de CdS por CBD sobre vidrio conductor; SnO₂:F. **35**

Figura 2.2 Erosión de una superficie por iones o electrones. **36**

Figura 2.3 Conversión de un átomo neutral en un ion por colisión de electrones en un plasma **37**

Figura 2.4 Conversión de un átomo neutral en un ion por colisión de electrones en un plasma **37**

Figura 2.5. Erosión de un solo electrodo en un sistema de R.F. **39**

Figura 2.6. Trayectoria de un electrón bajo la influencia de un campo magnético y eléctrico. **40**

Figura 2.7 Corte seccional de un cátodo para erosión catódica magnética. **41**

Figura 2.8 Magnetron circular. Las trayectorias de los electrones es circular debido al campo eléctrico y magnético. **41**

Figura 2.9 Sistema de crecimiento CSVT y sus tres componentes principales. a) Sistema de vacío, b) Cámara de crecimiento y c) Sistema de control de temperatura. **42**

Figura 3.1 Bicapa de CdS, la primera capa se depositó por Sputtering y la segunda capa por CBD. **45**

Figura 3.2 Bicapa de CdS, la primera capa se depositó por CBD y la segunda capa por Sputtering. **46**

Figura 3.3 Esquema de las capas que conforman una celda solar de CdS/CdTe. **47**

Figura 4.1 Espectros de transmisión óptica para la bicapas Sputtering-CBD. **48**

Figura 4.2 Espectros de transmisión óptica para de las bicapas CBD-Sputtering. **48**

Figura 4.3 Imágenes obtenidas por AFM de las bicapas Sputtering-CBD, Las películas tienen los espesores de a)=80 nm, b) 100 nm, c)156 nm, d) 170 nm, e) 210 nm y f) 220 nm. **49**

Figura 4.4 Imágenes obtenidas por AFM de las bicapas CBD-Sputtering, las películas tienen los espesores de a)=80 nm, b) 100 nm, c)150 nm, d) 166 nm, e) 226 nm y f) 270 nm. **50**

Figura 4.5. Grafica I-V para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bícapa CBD-Sputtering de CdS. **51**

Figura 4.6. Grafica I-V para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bícapa Sputtering-CBD de CdS. **51**

Figura 4.7 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe como función de las bicapas CBD-Sputtering de CdS. **52**

Figura 4.8 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe en función de las bicapas de Sputtering-CBD de CdS. **52**

Figura 4.9 Corriente de corto circuito I_{sc} en función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering. **53**

Figura 4.10 Voltaje de circuito abierto V_{oc} en función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering. **53**

Figura 4.11 Corriente de corto circuito I_{sc} en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD **54**

Figura 4.12 Voltaje de circuito abierto V_{oc} en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD **54**

Figura 4.13 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe como función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering de CdS. **55**

Figura 4.14 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas de Sputtering-CBD de CdS. **56**

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.1 Principales propiedades físicas de CdS y CdTe. **26**

Tabla 3.1 Tiempos de deposito de las bicapas Sputtering-CBD de CdS, y espesor total de las mismas. **45**

Tabla 3.2 Tiempos de deposito de las bicapas CBD-Sputtering de CdS, y espesor total de las mismas. **46**

Tabla 4.1 Eficiencia de la celda solar de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas de CBD-Sputtering de CdS **55**

Tabla 4.2 Eficiencia de la celda solar de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD de CdS **55**

1.1 Fuentes de energía.

La generación de energía en su mayor proporción es en base al:

PETROLEO	40 %
CARBON	30 %
GAS NATURAL	20 %
HIDRO ELECTRICIDAD	6 %
PLANTAS NUCLEARES	4 %

Siendo despreciable la generación de energía por otros medios. Es decir los combustibles fósiles son la base de la producción de la energía actualmente, lo cual significa que nuestro desarrollo esta basado en procesos energéticos que son también muy poco eficientes, y que aunados al uso desmedido, pronto traerán como consecuencia un desequilibrio ambiental [1].

En la actualidad la producción de energía se ha diversificado, se produce energía mediante la biomasa, la eólica, la nueva biomasa, la energía solar, la energía oceánica y geotérmica y las aun no conocidas, tales formas de producción de energía tendrán un aumento en las años 20 y posteriores.

1.1.1 Importancia de nuevas fuentes de energía.

En primer lugar nos ponemos como cuestionamiento: ¿Por qué es importante crecer películas delgadas semiconductoras? y para contestar a dicha pregunta, nos enfocaremos a hablar sobre la energía en cualquiera de sus formas.

La energía en cualquiera de sus formas es parte de la solución pero a su vez produce los problemas actuales en el mundo de tipo económico y geopolítico.

Se requiere energía para producir alimentos, textiles, y la mayoría de los materiales que usamos cotidianamente, así como para transportarnos, para lograr un mayor confort climático, para telecomunicarnos, e incluso para mantener nuestro avance en lo cultural y científico.

Por eso vemos que los países con gran nivel de desarrollo económico y tecnológico usan grandes cantidades de energía, llegando a utilizar cientos de veces el consumo que hay en los países pobres ó que están en vías de crecimiento. Por ejemplo, sólo en Estados Unidos de Norteamérica se consume el 25 % de la energía total generada en el mundo.

Pero cuales son las consecuencias de este consumo desmedido de energía; para esto, veamos el siguiente ejemplo:

En un solo año (1990), se sumaron cerca de 5 600 000 000 toneladas métricas de CO₂ a nuestra atmósfera, lo que agravó el problema del efecto invernadero. De continuarse con tales niveles de emisión de CO₂ se espera que para el año 2025 la temperatura media subirá aproximadamente entre 1 y 2 C, lo cual será suficiente para causar verdaderas catástrofes, principalmente para la agricultura y la ganadería, así como para una mayor calidad de vida.

El costo estimado actualmente para reducir lo problemas causados por la degradación del medio ambiente es de cerca de 4 dólares por cada kilogramo de contaminantes suspendidos en el aire.

Recordemos que el costo de la contaminación lo pagamos todos los habitantes del planeta, no sólo los que la producen y consumen la energía, o los que la desperdician en forma masiva. Precisamente , esto es parte de la injusticia social que se suma a la pobre distribución de la riqueza en el mundo moderno, dando origen a los problemas mundiales de la actualidad [2].

De lo anterior vemos que es necesario producir fuentes alternas de energía y por lo tanto de la importancia de la energía solar en todas sus manifestaciones. La directa, como la fotovoltaica y la fototérmica, o las indirectas, como la energía de los vientos (éolica) y la maremotríz. Todas estas son formas de producción de energía que no contaminan a nuestro medio ambiente.

La posibilidad de obtener energía eléctrica a partir de la radiación solar se basa en un fenómeno que fue observado por H. Becquerel en 1839, un científico francés. El efecto fotovoltaico ocurre cuando, al iluminar un material o dispositivo (celda solar), se producen fotovoltaje y fotocorriente, o sea potencia eléctrica entre sus extremos. Las celdas solares pueden ser procesadas en forma de monocristal ò de películas delgadas semiconductoras.

1.2 Materiales semiconductores.

1.2.1 Los átomos y sus propiedades químicas

Los átomos elementales son químicamente diferentes, debido particularmente al número de protones y electrones que los constituyen. El átomo de hidrógeno tiene un solo protón y un sólo electrón, mientras que el átomo de oxígeno tiene ocho protones y ocho electrones. Este último es más complejo que el primero porque los electrones deberán ordenarse en alguna forma alrededor del núcleo. Y este acomodo electrónico también tiene mucho que ver con las propiedades químicas de los átomos. Por ejemplo, se encontró que el helio, el neón y el kriptón, entre otros, son sustancias atómicas inertes;

es decir, no reaccionan para formar algún compuesto, mientras que los átomos de hidrógeno en presencia de oxígeno reaccionan, incluso a temperatura ambiente para formar moléculas de agua.

Luego se descubrió que los electrones se mueven alrededor del núcleo, formando capas de mayor energía, aunque más alejadas cada vez (en forma similar, la Tierra se mueve alrededor del Sol, en un nivel más interno que el de Plutón). Además se observó que los electrones se acomodan en los diferentes niveles, de manera que en el último no hay más de ocho electrones.

Así, en algunos átomos, el número de electrones en la última capa es sólo uno; en otros, es de dos; en otros, hay tres, y así sucesivamente, hasta un máximo de ocho, tal y como se va conformando. Aquellos átomos que siendo diferentes, tienen el mismo número de electrones en su último nivel de energía, llamada "nivel o capa de valencia", son parecidos en cuanto a sus propiedades químicas, lo que dió origen a la llamada tabla periódica de los elementos.

Los átomos con ocho electrones de valencia son inertes, como el Kriptón, por ejemplo, que tiene un total de 36 electrones arreglados de forma que en el primer nivel hay 2, en el siguiente 8, en el tercero 18, y 8 electrones de valencia en la última capa. En cambio, el oxígeno posee 6 electrones de valencia, lo que causa que sea bastante reactivo, pues tendrá la tendencia a alcanzar la inercia química "complementando" su última capa a partir de 2 electrones que le sean cedidos por otros átomos (por eso se necesitan 2 átomos de hidrógeno para formar una molécula de agua).

Los átomos pueden completar su última capa al enlazarse químicamente con otros, principalmente de tres maneras. La primera de ellas es el enlace tipo iónico, *en el cual uno o más átomos al estar cerca de otro, sienten su influencia y ceden los electrones de su última capa*. Eso causa que queden ionizados positivamente, mientras que aquellos que reciben los electrones adquieren carga negativa; por lo tanto, se atraen eléctricamente formando así una molécula compuesta (Figura 1.1).

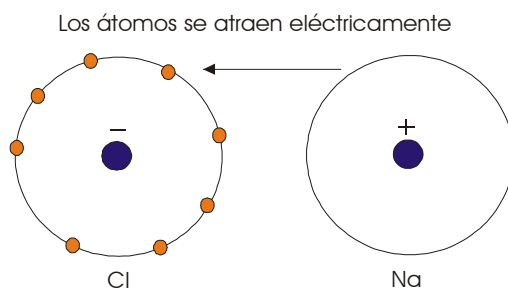


Figura 1.1. Representación esquemática del enlace entre átomos de cloro y sodio. El sodio cede su electrón de valencia al cloro, que completa así su última capa electrónica. Ello causa una atracción eléctrica entre los átomos ionizados, ligándose para formar la sal común.

En el segundo tipo de *enlace, denominado "covalente"*, ninguno de los átomos cede electrones, sino que más bien los comparte; es decir, una parte del tiempo pertenecen a un átomo y otra parte de tiempo a otro. Por ejemplo, se puede esperar que los átomos con cuatro electrones en su última capa

(Carbono, Silicio, Germanio y otros), al tener la misma probabilidad cada uno de ceder o de quedarse con sus respectivos electrones, tenderán a formar enlaces covalentes entre sí. Y el último tipo de enlace es el metálico, donde los electrones de valencia se encuentran deslocalizados en el material.

De ahí la importancia de la capa de valencia, pues ésta determina el tipo de enlace que tendrán los átomos con otros, y por lo tanto, también determina las propiedades químicas, e incluso eléctricas de los materiales, como veremos a continuación.

1.2.2 Conductores, semiconductores y aislantes

La visión que se tiene de las sustancias químicas es, entonces, que los átomos se enlazan entre sí, ya sea cediendo o compartiendo los electrones de valencia de cada uno de los átomos que participan en los compuestos dados. ¿Pero qué pasa con los electrones y los átomos en un material cristalino?

A diferencia de las sustancias químicas comunes como el agua, o incluso algunos compuestos orgánicos complejos, en donde se enlazan uno cuantos átomos entre sí para formar moléculas con muy poca interacción entre ellas, un cristal está formado por cadenas con alrededor de 500, 000, 000, 000, 000, 000, 000 de átomos en cada cm^3 , y todos ellos enlazados entre sí (podríamos pensar que fuese una molécula gigantesca), y además colocados de manera muy regular en el interior del material; por ejemplo, la estructura de diversos semiconductores es la de átomos arreglados en pequeños cubos que se repiten uno detrás de otro en forma periódica, como se ilustra en la figura 1.2.

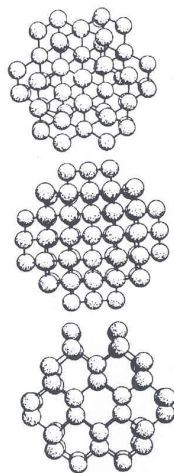


Figura 1.2. Modelo de la posición atómica en la estructura básica de un cristal de silicio, vista desde diferentes ángulos. Puede apreciarse la simetría cúbica.

Así, tendremos prácticamente dos tipos de materiales cristalinos a bajas temperaturas, los conductores y los aislantes. Generalmente, los conductores

se caracterizan porque los electrones de valencia, al sentir la influencia de todos los núcleos atómicos (cargados positivamente), se "liberan" de su propio átomo, y pueden moverse casi sin dificultad en el material, manteniendo, por eso mismo, unidos a los átomos que lo conforman. Claro es que al aplicar algún voltaje externo, estos electrones podrán ser arrastrados, por influencia del campo eléctrico, y producir corrientes eléctricas que fluyen a través del material, como observamos en los metales.

En contraste, en un aislante los átomos no "sueltan" a sus electrones de valencia, sino que los comparten mediante enlaces covalentes que se extienden a lo largo de todo el material. En forma esquemática esto se ilustra en la figura 1.3; ahí se puede observar que al aplicar algún voltaje no habrá electrones que puedan moverse libremente bajo su influencia, y por lo tanto no circulará corriente eléctrica alguna. Esto es lo que ocurre en silicio y germanio a bajas temperaturas. Sin embargo, al aumentar la temperatura, los átomos tendrán mayor energía térmica, es decir vibrarán con mayor intensidad dentro del material, causando que ocasionalmente algunos electrones se dispersen por estas vibraciones, y se separen de los átomos a los que normalmente están ligados. La cantidad de electrones (en la unidad de volumen) que se liberan por efectos térmicos es pequeña, pero suficiente para que empiece a observarse una corriente al aplicar algún voltaje en el material. En ciertos cristales, llamados propiamente aislantes, la temperatura, mínima a la cual se observará este fenómeno deberá ser mucho mayor que aquellas a las que estamos acostumbrados en nuestra vida cotidiana. En cambio, en materiales tales como el silicio, podremos detectarlo a temperatura ambiente. Aún así, la resistencia eléctrica (mejor dicho, la resistividad) de un trozo de silicio es mucho mayor que la de un trozo similar de plata u oro, por lo que podemos decir que el silicio es sólo un semiconductor

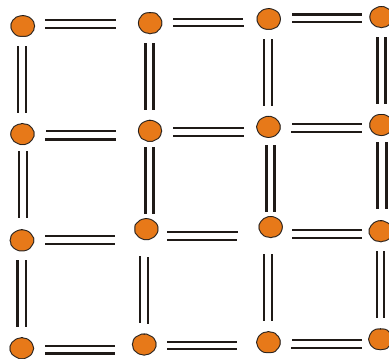


Figura 1.3. Representación en dos dimensiones del enlace covalente entre átomos con cuatro electrones de valencia tales como el silicio.

Debemos notar que cuando un enlace covalente se "rompe", y un electrón se libera, queda un "hueco" en el lugar correspondiente; y éste también podrá moverse al aplicar un voltaje externo, como explicaremos a continuación.

Supóngase que se aplica un voltaje con la polarización que se ilustra en la Fig. 1.4. Debido a la presencia de los huecos mencionados, los electrones de valencia que permanecen ligados, y vecinos al hueco, al sentir la influencia de la polarización podrán moverse hacia el lugar correspondiente, dejando a su

vez un hueco en una nueva posición. En otras palabras, el hueco se moverá en sentido opuesto al que se movió el electrón por efecto del campo eléctrico, Es decir en un semiconductor, además de los electrones “libres” también habrá huecos “libres” con una carga eléctrica positiva y de la misma magnitud que la de los electrones, puesto que se mueven en sentido opuesto al aplicar voltajes externos.

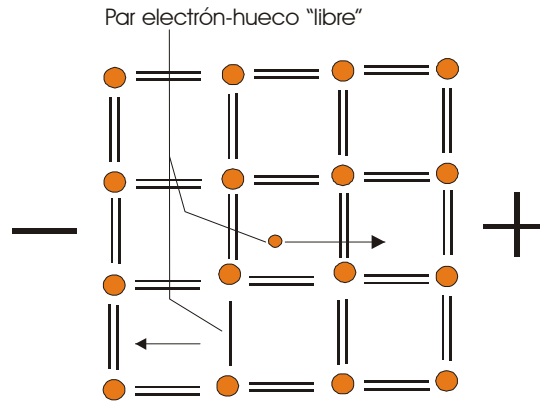


Figura 1.4. Representación esquemática del movimiento de huecos y electrones "libres" bajo la influencia de un potencial aplicado. Los electrones serán atraídos hacia el borne positivo y los huecos hacia el negativo. Nótese que la corriente es debida a electrones libres y a través de electrones ligados que se desplazan por la influencia del campo eléctrico aplicado.

Para visualizar esto de una manera sencilla, los ingenieros y físicos acostumbran usar diagramas de bandas, en donde se representa en forma esquemática todo lo anterior (Figura 1.5). Se dice que los electrones en un semiconductor poseen bandas de energía permitidas asociadas ya sea con su estado ligado o libre dentro del semiconductor. Los electrones ligados tienen un rango de energías dentro de lo que llamamos la banda de valencia. Para poder liberar un electrón será necesario proporcionarle una cierta energía, la cual puede ser causada por las vibraciones térmicas de los átomos del cristal. Cuando un electrón absorbe esta cantidad mínima de energía pasa a ser un electrón “libre”, es decir, no ligado, y puede moverse con un rango de energías dentro de lo que llamamos banda de conducción. Lo anterior causa la aparición de huecos en la banda de valencia con carga positiva que también podrán moverse internamente, como explicamos antes.

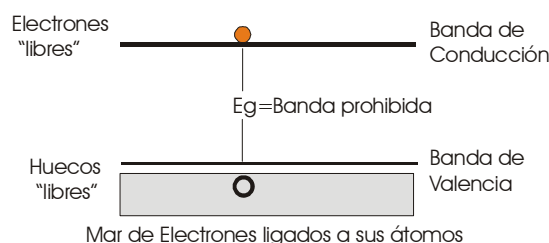


Figura 1.5. Representación esquemática del diagrama de bandas en un semiconductor. La energía que se requiere para que un electrón (ligado) pase desde la banda de valencia hasta la banda de conducción (libre), dejando un hueco (libre), se llama ancho de la banda prohibida.

Así, en forma simplificada, podemos visualizar el diagrama de bandas de un semiconductor como constituido por una banda de valencia y una banda de conducción, separadas por una banda de energías prohibidas de ancho (E_g). Cuando de alguna manera se le proporciona energía del orden de (E_g) a un electrón de valencia, éste pasa a la banda de conducción, dejando, un hueco en la banda de valencia,. Lo anterior significa que, si nó se proporciona a los electrones de valencia una energía mayor o igual que E_g , no podrán generarse pares de electrones y hueco libres.

En otras palabras, idealmente los electrones no pueden tener energías entre la banda de valencia y la banda de conducción. Por eso se dice que existe una banda de energías prohibidas. Las bandas de energía permitidas y prohibidas provienen del hecho de que los átomos del cristal al interactuar con los electrones dan origen a bandas, en lugar de los niveles discretos que los electrones tienen en los átomos libres. Una forma de imaginar esto es que, al juntar los átomos dentro del cristal, los niveles de energía de sus electrones se “pegan” para formar bandas de energía permitidas. Cabe señalar que tal consideración es hecha para la última capa atómica en un cristal, es decir las bandas formadas por las capas atómicas internas no son tomadas en consideración.

Para completar nuestra imagen, debemos recordar que con todo fenómeno ondulatorio podemos asociar partículas, y por lo tanto las vibraciones atómicas de la red cristalina también se pueden comportar como partículas llamadas FONONES, de manera similar a los FOTONES de la radiación electromagnética. Por lo tanto, ahora podemos visualizar fácilmente, con base en los diagramas de bandas, la existencia de conductores, semiconductores y aislantes (Figura 1.6)

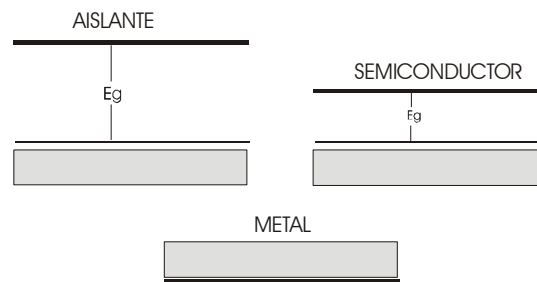


Figura 1.6. Representación esquemática de bandas de metales, aislantes y semiconductores. En los metales la banda de valencia y de conducción se traslapan, es decir, el ancho de banda prohibido es nulo. En un aislante el ancho de la banda prohibida es muy grande comparada con la que se tiene en un semiconductor. Por eso, la cantidad de electrones excitados por fonones hacia la banda de conducción desde la banda de valencia es pequeña.

1.2.3 Los semiconductores positivos y negativos

Todos conocemos el gran uso que se les da tanto a los conductores como a los aislantes. Por ejemplo, si no hubiese buenos conductores no podríamos llevar la energía eléctrica desde su lugar de generación hasta nuestra casa, y si

no hubiese buenos aislantes, las pérdidas o fugas indeseables serían exorbitantes, y tampoco podríamos utilizar la energía eléctrica adecuadamente.

¿Y los semiconductores, teniendo una resistividad intermedia entre un buen aislante y un buen conductor, sirven para algo?

Si ésta fuera la única propiedad importante de un semiconductor, seguramente no hubiesen causado la revolución que aún estamos viviendo desde que empezaron a utilizarse para realizar los dispositivos electrónicos. Lo más relevante en un semiconductor es que pueden generarse tanto electrones en la banda de conducción como huecos en la banda de valencia, y que la cantidad relativa de estos portadores de carga eléctrica puede modificarse y controlarse como veremos a continuación.

En lo que sigue, trataremos de referirnos al semiconductor más importante tecnológicamente que, en la actualidad, es el Silicio. Este tiene un ancho de banda prohibida de aproximadamente 1.1 eV a temperatura ambiente. El electrón-Volt (eV) es la cantidad de energía que adquiere un electrón cuando es acelerado a través de un voltaje o diferencia de potencial igual a 1 Volt. Curiosamente, este valor de (E_g) permite que una buena parte de los fotones provenientes de la radiación solar puedan generar pares electrón-hueco en el silicio, por lo que es factible convertir la energía luminosa en energía eléctrica. Antes de explicar cómo sucede este fenómeno, retornemos a nuestra discusión principal por ahora.

Imaginemos que de alguna manera podemos introducir una cantidad muy pequeña, aunque controlada, de átomos de fósforo en un cristal de silicio ideal. El fósforo es un elemento que tiene cinco electrones de valencia como puede verse en la tabla periódica. La mayoría de los átomos de fósforo se colocarán uniformemente en lugares que de otra forma estarían ocupados por átomos de silicio.

Típicamente, se introduce un átomo de fósforo por cada 10 millones de átomos de silicio, por lo que aquellos estarán relativamente distanciados entre sí dentro del cristal. Por lo tanto, la estructura cristalina no se ve modificada, e incluso un átomo de fósforo se enlazarará con cuatro átomos de silicio, que estarán a su alrededor, como si aquel fuese uno de estos. El electrón en exceso sentirá debilitado su enlace al átomo de fósforo, y se liberará muy fácilmente. Es decir, los átomos de fósforo perderán uno de sus electrones de valencia, el cual podrá moverse libremente en la banda de conducción del material. En este caso, sin embargo, la presencia de los electrones adicionales en la banda de conducción no implica que haya la misma cantidad de huecos como cuando son generados por fonones con energía mayor que E_g . En la Fig. 1.7 se ilustra todo lo anterior en forma esquemática. Nótese que los átomos de fósforo ceden 1 electrón de valencia a la banda de conducción y por esta razón se les llama átomos donores.

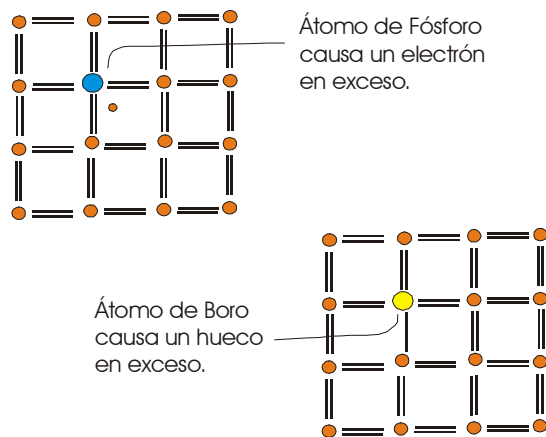


Figura 1.7. Exceso de electrones o huecos casi "libres" generados al introducir átomos de Fósforo o de Boro, respectivamente, en Silicio.

En silicio, a temperatura ambiente, la cantidad de electrones y huecos generados por transiciones térmicas desde la banda de valencia a la de conducción (o sea, por fonones) es del orden de sólo 10, 000, 000, 000 en cada cm^3 . Pero, si introducimos tantos átomos de fósforo como se mencionó, a temperatura ambiente habrá del orden de 100, 000, 000, 000, 000, 000 de electrones adicionales en la banda de conducción (en cada cm^3). De tal forma que la cantidad de electrones en la banda de conducción será mucho mayor que la cantidad de huecos en la banda de valencia, y por lo tanto cualquier corriente eléctrica debida a un potencial externo será prácticamente conducida sólo por los electrones en la banda de conducción. Puesto que la carga eléctrica de los electrones es negativa, se dice que el material es un semiconductor impurificado o extrínseco tipo negativo (n).

¿Podemos hacer que la cantidad de huecos en la banda de valencia sea mucho mayor que la de electrones en la banda de conducción? La respuesta es sí; para lo cual en vez de átomos de fósforo se necesita introducir átomos de boro. Si vemos la tabla periódica de los elementos observamos que el boro tiene tres electrones en su capa de valencia. Si en lugar de un átomo de silicio se encuentra ocasionalmente uno de boro, éste no tendrá suficientes electrones para compartir con los átomos de silicio a su alrededor, dejando un enlace sin completar (electrón no apareado). Como vimos anteriormente, la ausencia de electrón en uno de los enlaces es equivalente a un hueco en la banda de valencia. El esquema correspondiente se muestra también en la figura 1.7. La cantidad de huecos en la banda de valencia será ahora mucho mayor que la cantidad de electrones en la banda de conducción, y puesto que hemos asociado una carga positiva a cada hueco, se dice que tenemos un semiconductor tipo positivo (p).

1.2.4 Los defectos en los semiconductores

En realidad, la presencia de átomos extraños causan una perturbación del arreglo cristalino por diversas razones. Por ejemplo, un átomo de fósforo no

tiene el mismo tamaño que uno de silicio, por lo que la estructura cristalina se verá perturbada localmente, e incluso podría dejar de ser cúbica; esto se manifestará como una irregularidad o defecto alrededor del átomo de fósforo. Dicha perturbación se puede propagar a distancias de hasta 10,000 capas atómica, o más, a partir de la posición de la impureza causante de la perturbación.

Desafortunadamente, tanto al fabricar los cristales, como al procesarlos para fabricar dispositivos, es imposible evitar que se introduzcan otros átomos que circundan el ambiente (Oxígeno, Iones de Sodio, Cobre y otros), y que también producen defectos en el silicio cristalino, germanio, etc., en general en la mayoría de los cristales que se dicen puros existen impurezas que modifican ligeramente sus propiedades semiconductoras, como veremos mas adelante.

La presencia de defectos en la red cristalina trae como consecuencia dos tipos de problemas en el transporte de los electrones y huecos, respecto a lo que sería un cristal ideal. El primero de ellos tienen que ver con los tiempos promedio que tanto un electrón como un hueco tardan para que, después de haber sido generados por fotones (o por fonones), se pierden al recombinarse. Es decir, una vez que se ha provocado la aparición de pares electrón-hueco, cada uno de ellos tendrá la tendencia natural a regresar al estado normal (electrones en la banda de valencia) cediendo energía en forma de radiación (fotones) o en forma de vibración de la red cristalina (fonones), y esto les toma un tiempo promedio que se llama tiempo de vida media de los portadores.

Los defectos o perturbaciones en la red causan una reducción del tiempo de vida, ya que algunos defectos actúan como trampas para ambos tipos de portadores, y por lo tanto, la probabilidad de que un electrón se recombine con un hueco es mayor. En nuestros diagramas de bandas, las trampas causadas por los defectos también tienen una representación esquemática, como se ve en la Fig. 1.8. Los defectos causan niveles dentro de la banda prohibida y por lo tanto interactúan fácilmente tanto con la banda de conducción como con la banda de valencia, causando lo antes mencionado.

Adicionalmente, las impurezas donadoras que ceden sus electrones a la banda de conducción quedan ionizadas, pues la carga del núcleo no está compensada por la carga electrónica correspondiente, y por lo tanto, cuando un electrón pase cerca será desviado de su trayectoria por efecto de la carga eléctrica de los átomos ionizados.

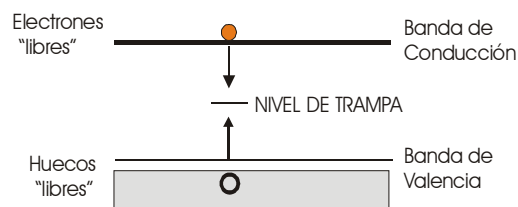


Figura 1.8. Niveles de atrapamiento dentro de la banda prohibida causados por defectos o impurezas en el material. Si una trampa se encuentra vacía, tiende a capturar un electrón que luego es emitido hacia la banda de valencia en donde se recombina con un hueco, quedando la trampa nuevamente vacía. Es decir, las trampas actúan como escalones que hacen más probable la recombinación de los pares electrón-hueco.

La dispersión electrónica es lo que causa que los portadores tengan menores velocidades promedio (en la dirección del campo eléctrico) al aplicar un potencial eléctrico, pues tendrán mayor cantidad de choques internamente; es decir, la MOVILIDAD de los portadores será menor entre mayor sea la cantidad de impurezas. La movilidad mide, precisamente, la facilidad con la cual un electrón o un hueco se mueve dentro de un material, y dependerá tanto de la presencia de impurezas extrañas, como de defectos estructurales, y de los choques elásticos que tengan los portadores con los fonones. [1]

Una propiedad distintiva de los semiconductores es que poseen un coeficiente de la resistividad con la temperatura que es negativo en algunos rangos y positivos en otros. El coeficiente negativo está relacionado con la excitación de electrones, en un diagrama de bandas de energía, desde la banda de valencia a la de conducción. La región donde la resistividad aumenta con la temperatura, esto es, coeficiente positivo, es el resultado del cambio de la movilidad de los portadores cargados. La conductividad de cualquier conductor está determinada no solo por número de electrones de conducción sino también por la rapidez con la cual estos puedan moverse. El contenido de impurezas afecta la conductividad a bajas temperaturas (región extrínseca), pero a temperaturas más altas la concentración de portadores esta determinada por las propiedades intrínsecas del cristal. En la región intrínseca la dependencia con la temperatura de la resistividad está determinada por una expresión teórica de la forma:

$$\rho = \rho_0 e^{E_g/2KT} \dots\dots\dots(1)$$

Donde E_g es la energía de la banda prohibida fundamental, K es la constante de Boltzman y T es la temperatura, ver la figura 1.9 [3].

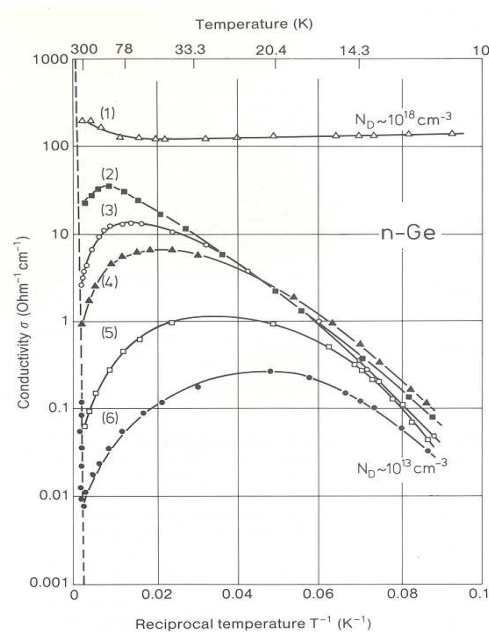


Figura 1.9. Medición experimental de la conductividad σ ($=\rho^{-1}$) de germanio tipo n como función de la temperatura.

Una gráfica de la resistividad vs $1/T$, proporcionará el valor de la energía de la banda prohibida en la región intrínseca mientras que para región extrínseca se determina de acuerdo a las expresiones que gobiernan todos los mecanismos de dispersión, ver figura 1.10.

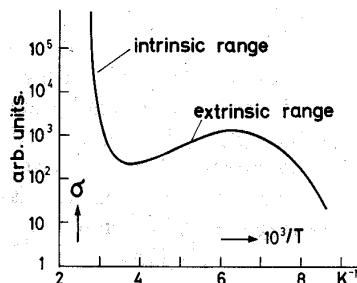


Figura 1.10. Diagrama esquemático de la conductividad (inverso de la resistividad = ρ^{-1}) como función del inverso de la temperatura.

Un material semiconductor también se puede diferenciar de un metal y de un aislante por su rango de conductividad (inverso de la resistividad), en los metales tenemos conductividades que están en el rango (de mayor a menor) de 10^6 a 10^4 $(\Omega\text{-cm})^{-1}$, en los semiconductores de 10^4 a 10^{-10} $(\Omega\text{-cm})^{-1}$, y en los aislantes ó dieléctricos tenemos conductividades menores a 10^{-10} $(\Omega\text{-cm})^{-1}$ [4], *aunque su diferencia más significativa proviene de su variación de conductividad como función de la temperatura.*

1.3 Celdas solares

La celda solar es un dispositivo capaz de transformar la energía solar en energía eléctrica sin producir contaminación [4]. Una celda solar consiste de una barrera de energía potencial dentro de un material semiconductor que es capaz de separar los electrones y huecos que son generados por la absorción de luz dentro del semiconductor [5].

Los cuatro tipos de barreras más comunes son (1) *homouniones*: uniones p/n con el mismo material semiconductor; (2) *uniones heteroface*: similar a las homouniones pero con una capa ventana de un semiconductor con banda de energía prohibida mayor agregado para reducir las pérdidas por recombinación superficial; (3) *heterouniones*: uniones p/n entre dos materiales semiconductores diferentes; y (4) *barreras Schottky*: unión metal-semiconductor.

1.3.1 Homounión

Los diversos procesos que ocurren en una celda solar son ilustrados en la siguiente figura 1.11, que es dibujada para una homounión p/n. Seis regiones pueden ser distinguidas: (1) el contacto del metal con el semiconductor tipo-p, introduciendo una resistencia de contacto; (2) el volumen de la región tipo-p, donde la mayoría de los pares electrón-hueco son generados por absorción de luz y donde los portadores minoritarios (electrones) son transportados por difusión y son parcialmente perdidos por recombinación; (3) la región de unión con las regiones de deflexión asociadas, donde los portadores son separados por el campo eléctrico en la unión; (4) el volumen de la región tipo-n, que contribuye principalmente con la resistencia en serie; (5) el contacto con el semiconductor tipo-n, introduciendo una resistencia de contacto, y (6) la superficie frontal, donde puede ocurrir pérdidas por recombinación superficial de portadores minoritarios.

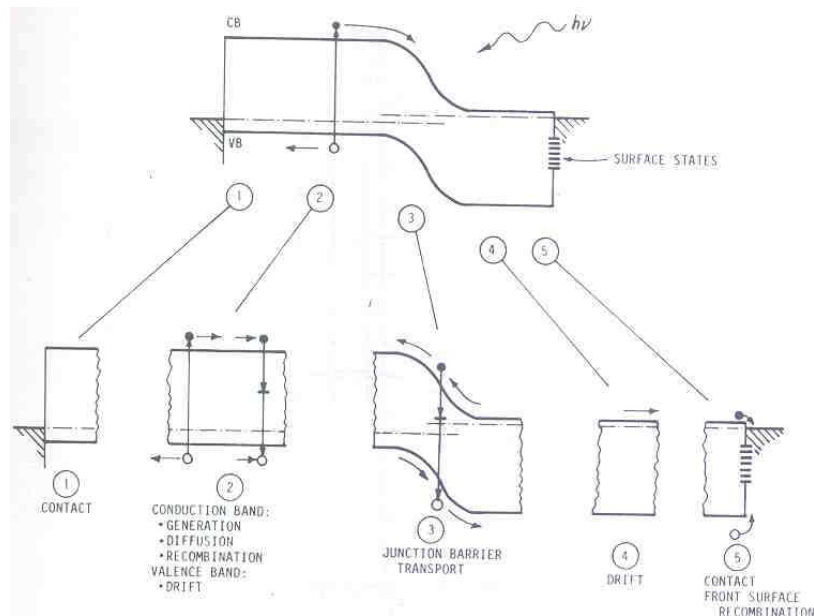


Figura 1.11 Fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n.

Si se conecta un conductor en los extremos (corto circuito) y se aplica un voltaje tal que la terminal negativa del voltaje que aplicamos coincida con el material tipo n, y la terminal positiva del voltaje que aplicamos coincida con el material tipo p, diremos que hemos polarizado positivamente, mientras que si invertimos las conexiones habremos polarizado inversamente.

Cuando la polarización es directa y aplicamos un voltaje, tendremos una corriente I que circulara en el circuito, mientras que si aplicamos un voltaje en polarización inversa veremos que casi no hay flujo de corriente, la pequeña corriente que circula es llamado I_0 , que es debido a que la polarización inversa refuerza el campo eléctrico interno, impidiendo que los portadores minoritarios puedan moverse de una región a otra.

Experimentalmente se ha encontrado que la ecuación que describe el comportamiento de la corriente en la unión p-n en oscuridad esta dada por la ecuación del diodo:

$$I = I_0\{\exp[q(V-IR_s)/AkT]-1\}$$

donde la corriente de saturación inversa I_0 y el factor de diodo A son determinados por los procesos específicos que ocurren en la unión. Estados localizados cerca de la interfase de la heterounión y dentro de la región de la unión podrían actuar como formas adicionales de perdidas por recombinación. Bajo iluminación la expresión anterior toma la forma:

$$I = I_0\{\exp[q(V-IR_s)/AkT]-1\}-I_L$$

donde I_L es la corriente generada por la luz determinada por los procesos en el volumen de la región tipo-p. La figura 1.12 muestra las graficas de las ecuaciones anteriores para una unión ideal con el objetivo de introducir algunas cantidades adicionales comúnmente usadas en la descripción de las celdas solares, Estas incluyen el voltaje de circuito abierto V_{oc} , la corriente de corto circuito I_{sc} , el voltaje para máxima potencia V_m , y la corriente para máxima potencia I_m . La eficiencia solar de la celda es definido como la razón de máxima potencia entre la potencia incidente sobre la celda. Una cantidad llamada factor de llenado ff es comúnmente introducido para relacionar P_m con el producto $V_{oc} I_{sc}$,

$$ff = I_m V_m / I_{sc} V_{oc} = P_m / I_{sc} V_{oc}$$

Así la eficiencia solar de una celda puede ser escrita como

$$\eta = ff I_{sc} V_{oc} / P_s = P_m / P_s$$

donde P_s es la potencia solar. Valores típicos de estas cantidades para una celda solar son $V_{oc} = 0.5-0.8V$, $I_{sc} = 10-40 \text{ mA cm}^{-2}$, $ff = 0.6-0.8$, y η

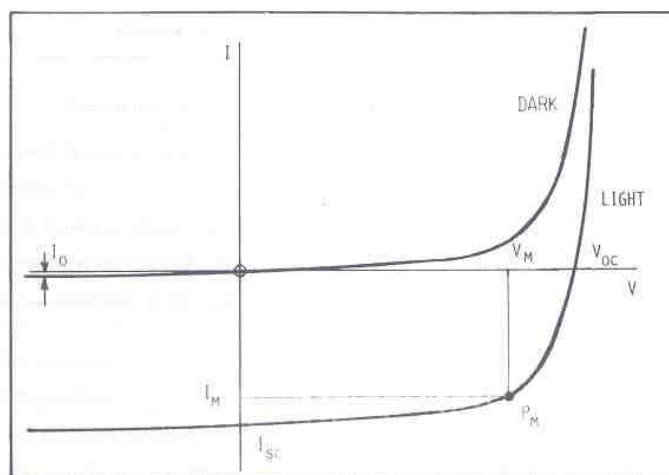


Fig. 1.12 Variación típica de la corriente I como función del voltaje V para una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. La magnitud de I_0 es exagerado por claridad.

11.3.2 Heterounión

El uso de heterouniones con un material ventana de gap grande y un material absorbedor de gap pequeño es para minimizar las pérdidas por recombinación superficial. El uso de heterouniones expande enormemente las posibilidades de materiales semiconductores para celdas solares. A diferencia de la situación para homouniones, las propiedades de transporte de los portadores en las heterouniones es generalmente dominado por fenómenos que ocurren en la interfase. El transporte de la corriente en la región de unión es atribuida a recombinación, tunelamiento, ó a una combinación de tunelamiento y recombinación que involucran niveles de energía cerca de la interfase. En esta ocasión nos enfocaremos a las celdas solares de películas delgadas semiconductores policristalinas de Sulfuro de Cadmio (CdS) material tipo n, y Teluro de Cadmio (CdTe) material tipo p. Las propiedades físicas principales de estos materiales se muestran en la siguiente tabla [5,6]:

Tabla 1.1 Principales propiedades físicas de CdS y CdTe.

Propiedades	CdTe	CdS
Estructura Cristalina	Cúbica	Hexagonal
Constante de red: $a(\text{Å})^2$	6.481	4.1 (c=6.74)
Magnitud de la banda prohibida de energía (Gap directo): $E_g(\text{eV})^*$	1.43	2.5
Masa efectiva de los electrones en la banda de conducción: m_n^*	0.11 m_e	0.2 m_e
Masa efectiva de los "huecos" en la banda de valencia: m_p	0.63 m_e	0.7 m_e
Coefficiente lineal de expansión térmica: α	$4.7-4.9 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	-
Ionización: f_i	0.668	-
Índice de refracción: n^*	2.7	2.3
Movilidad de los electrones: $\mu_n(\text{cm}^2/\text{Vs})^{1*}$	1000	300
Movilidad de los "huecos": $\mu_p(\text{cm}^2/\text{Vs})^{1*}$	100	50
Constante dieléctrica: $\epsilon(0)$	10.2	9.12
Conductividad térmica: $\kappa(\text{W/Kcm})$	10	0.2
Temperatura de Debye: $\Theta_D(0\text{K})$	158	210
Concentración intrínseca de portadores (10^{15}cm^{-3})	-	8.6—16.7
Movilidad Hall del electrón: $\mu_{H,n}(\text{cm}^2/\text{Vs})$ *Oscuridad	10^4	0.056
Movilidad de deriva de electrones: $\mu_{dr,n}(\text{cm}^2/\text{Vs})$	16	286
Movilidad Hall de los "huecos": $\mu_{H,p}(\text{cm}^2/\text{Vs})$	5-8	6-15
Movilidad de deriva de los "huecos" $\mu_{dr,p}^*(\text{cm}^2/\text{Vs})$	70	21
Coefficiente de absorción: $\alpha_0(\text{cm}^{-1})$	1×10^3	0.045
Altura de la barrera Schottky (eV): CdS-Au CdS-Cu	- -	0.8 0.35
Susceptibilidad magnética $\chi(\text{cm}^3/\text{G})$	-	-3.2×10^{-6}
Capacidad calorífica molar $C_p(\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})$	6×10^{-3}	13.3×10^{-3}
Densidad: $d(\text{g/cm}^3)$	-	4.82

* Valores a temperatura ambiente 300 k

¹ Valor obtenido en el material más perfecto y sin impurezas

² La constante de la red esta sujeta a cambios en las relaciones estequiométricas entre el Cd con el S y el Te.

La estructura en la cual el CdTe cristaliza comúnmente es la del tipo zincblenda, aunque también posee una fase hexagonal, algunas de las características más importantes del CdTe para ser utilizado como material absorbente o parte activa de la celda solar son: buena calidad como película delgada, gap directo con valor cercano al óptimo teórico (1.4 eV) y fácil depósito por diversas técnicas.

El CdS tiende a ser usado como material emisor o “ventana” con el CdTe por su valor grande (~2.4 eV) de la banda prohibida de energía (E_g), gap directo y buen coeficiente de transmisión óptica para el paso de los fotones sin pérdidas considerables.

Los parámetros mas importantes de un material semiconductor para el funcionamiento de la celda solar son:

La magnitud de la banda prohibida de energía.

La cantidad de portadores libres disponibles para la conducción.

La generación y recombinación de portadores libres creados por la radiación incidente en el material.

La unión de estos materiales (CdS y CdTe, heterounión) provoca una movilidad de portadores minoritarios de un material a otro (figura 1.13), es decir los electrones se mueven hacia la región de material tipo p, mientras que los huecos lo hacen al material tipo n.

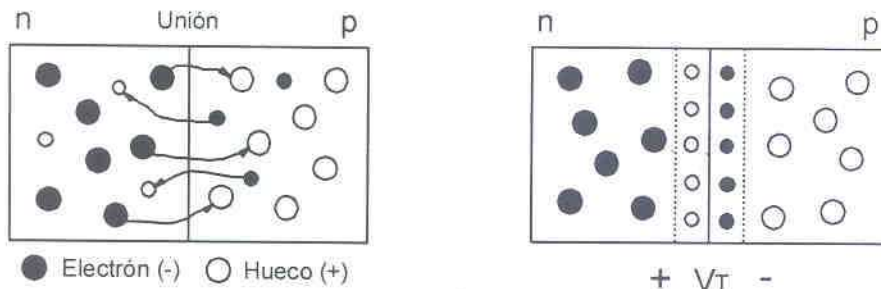


Figura 1.13. Unión de un material tipo n, con uno tipo p y formación de un potencial interno debido al reacomodo de los portadores minoritarios.

Tal movilidad de portadores minoritarios provoca la creación de un potencial en la interfase. Dicho potencial en la interfase permitirá que la corriente solo pueda fluir en una dirección (en polarización directa), mientras que en polarización inversa casi no habrá flujo de corriente. La región dentro del potencial de la interfase es llamada región quasineutral, puesto que ahí no existen portadores minoritarios libres [4]. En una heterounión, el diagrama de bandas es la siguiente, figura 1.14.

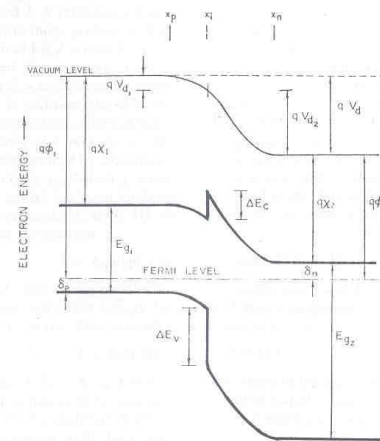


Fig. 1.14 Esquema de una heterounión con $\Delta E_c > 0$ y $\Delta E_v > 0$

Considerando la heterounión y las regiones de contacto de los semiconductores con los metales (la barrera Schottky), tenemos que la expresión para la corriente es:

$$I = I_0 \exp(-\Delta E/kT)[\exp(qV/AkT)-1]$$

donde I_0 y A podrían variar ligeramente en función de T y V , y ΔE es una medición de la energía de activación.

En este caso, el valor de I_0 está relacionado con densidad y sección transversal de los centros de recombinación efectivos y A puede ser asociado con la localización de los niveles de energía (figura 1.15) con respecto a E_i , E_{Fn} , y E_{Fp} y con la asimetría de la unión [5].

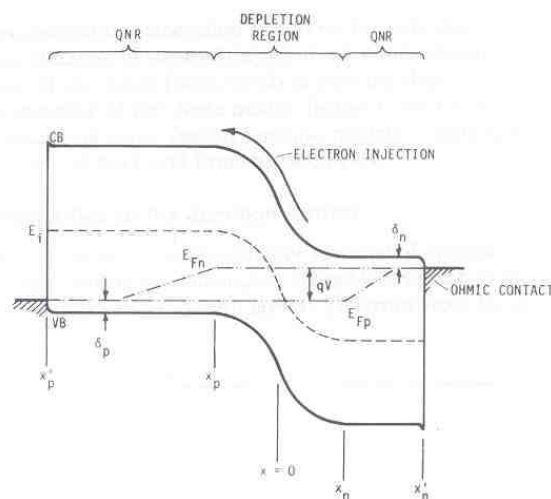


Figura 1.15 Niveles de energía en una heterounión.

La teoría de transporte en las heterouniones no es todavía firmemente fundamentado como lo es para las homouniones [5].

1.4 Objetivo

Realizar celdas solares fotovoltaicas de CdS/CdTe con una mejora en la eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica. Tal objetivo se llevara a cabo mediante la elaboración de bicapas de películas delgadas semiconductoras de sulfuro de cadmio (CdS) mediante las técnicas de baño químico (CBD) y sputtering, depositando una capa mediante la técnica CBD y sobre esta capa se deposita otra capa del mismo espesor mediante la técnica de sputtering, el proceso inverso también se realizó. El espesor de la bicapa de CdS fue variado. La película delgada de telurio de cadmio (CdTe) se depositó mediante la técnica de transporte de vapor en espacio cercano (CSV).

1.5 Aportaciones

Deposición de bicapas de sulfuro de cadmio (CdS) sobre vidrio conductor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) mediante las técnicas de baño químico (CBD) y sputtering para la elaboración de celdas solares de CdS/CdTe.

1.6 Contenido

El contenido de este trabajo ha sido organizado para su presentación en los siguientes temas: en el capítulo 1 se da una introducción sobre la importancia de nuevas fuentes alternas de energía, como lo es la fotovoltaica, se da una explicación sobre la naturaleza de los materiales semiconductores y sobre su empleo en la elaboración de celdas de sulfuro de cadmio (CdS) y telurio de cadmio (CdTe).

En el Capítulo 2 se presentan las técnicas de crecimiento: CBD (Deposito por Baño Químico), Sputtering (Erosión catódica de RF asistida por magnetrón planar) y CSV (Transporte de Vapor en Espacio Cercano) empleadas en la elaboración de las películas delgadas semiconductoras.

En el capítulo 3 se describe la forma y procedimiento de la elaboración de la celdas solares, desde la limpieza de los substratos, la deposición de las bicapas de CdS mediante las técnicas de crecimiento de CBD y Sputtering y la forma de depósito.

En el capítulo 4 se muestran los resultados obtenidos para las bicapas de CdS. Las mediciones que se muestran son de microscopia de fuerza atómica (AFM), rayos X, transmisión óptica y perfilometría. De las celdas solares de CdS/CdTe se muestran mediciones de I-V y los resultados de las eficiencias obtenidas.

En el capítulo 5, se discuten los resultados logrados y se proponen posibles maneras de mejorar los resultados obtenidos.

CAPÍTULO 2. Técnicas de crecimiento de películas delgadas

2.1 Deposición por baño químico (CBD).

2.1.1 Introducción

A través de los años las películas delgadas de CdS han sido investigados intensivamente. Han sido utilizadas en muchas aplicaciones, incluyendo dispositivos electrónicos y optoelectronicos. No obstante la existencia de diversos materiales semiconductores tipo n, se ha observado que el CdS es la mejor pareja en la heterounión más prometedor para los bien conocidos materiales fotovoltaicos policristalinos de CdTe y CuIn(Ga)Se₂(S) (CIGS). En ambos casos, una capa de CdS es usado como material ventana tipo n con brecha de energía prohibida mayor. En estos dispositivos, la luz penetra la capa de CdS, en general, la eficiencia cuantica decrece en la parte azul del espectro, y esto debe ser evitado. Para minimizar esta perdida, el CdS es hecho lo más delgado posible [7]. Los investigadores han tratado diferentes técnicas para estudiar las propiedades estructurales y ópticas, pero la identificación de la mejor calidad electrónica para aplicaciones fotovoltaicas es aún un reto debido a la naturaleza de la película delgada en la celda solar [8].

Las películas policristalinas de CdS pueden ser preparadas por diferentes métodos tales como erosión catódica (sputtering), serigrafía (screen printing), deposición por vapor químico (CVD), electrodeposición, deposito por baño químico (CBD), etc. No obstante las diversas técnicas, la técnica de CBD es el método más exitoso [9], y la mayor eficiencia en celdas solares de CdTe y CIGS fue desarrollada con capas de CdS crecidas por CBD. El método de CBD es basado en la precipitación controlada del material en forma tal que la precipitación ocurre uniformemente sobre el sustrato, Debido a la simplicidad y las muy económicas facilidades experimentales necesarias en la deposición de la película, la técnica de CBD es el mejor método para obtener películas delgadas de CdS a bajo costo que tienen características óptimas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos [10]. En este trabajo, estuvimos enfocados en la concentración de S/Cd durante el crecimiento y la cinética de crecimiento asociada, aparentemente este factor mejora significativamente el rendimiento en las celdas solares de CdS/CdTe, como ha sido reportado anteriormente [11], y presentamos películas con buenas características ópticas para ser usadas como material ventana en celdas solares de CdTe.

2.1.2 Fundamentos teóricos

Se basa en la precipitación muy controlada del material que se desea obtener, de modo que esta precipitación se oriente hacia el sustrato

mayoritariamente, esto es, que sea mínima la precipitación en el seno de la disolución o baño.

Para lograrlo, se requiere que el Producto Iónico (PI – producto de las concentraciones de los iones que forman el compuesto) exceda muy ligeramente y durante todo el tiempo de reacción, al valor de la constante del producto de solubilidad (Kps). Para lograr esta imprescindible condición se necesita que los iones a precipitar, Cd^{2+} y S^{2-} en este caso, no se encuentren libres, ya que por muy bajas que fueran las concentraciones de las disoluciones de partida, siempre su $PI \gg Kps$.

Por ello, debe seleccionarse un sistema químico que “atrape” a estos iones, y que al mismo tiempo garantice su liberación lenta, de modo que se obtengan concentraciones muy pequeñas en la disolución. Al seleccionar el sistema químico deben tenerse en cuenta los aspectos termodinámicos del mismo que están relacionadas con las constantes de equilibrio.

Otro aspecto de suma importancia es el control de la velocidad de reacción, la cual debe ser ni muy alta, ni extremadamente baja. Como se sabe, la velocidad de las reacciones químicas es una función de las concentraciones de los reaccionantes (R), es decir

$$V_R = K f [c(R)]$$

La constante específica de la velocidad de reacción a su vez depende de la temperatura absoluta:

$$K = A \exp (-E_a/RT)$$

A= Factor de Arrhenius

R= Constante del gas ideal

T= Temperatura absoluta

E_a =energía de activación del proceso

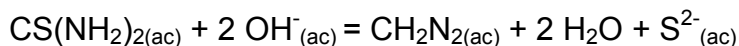
Del análisis de lo anterior puede comprenderse la extraordinaria importancia que tiene el control de parámetros tales como la temperatura y la concentración en el proceso de depósito de una película por baño químico, además de la adecuada selección de los reactivos a emplear [12].

2.1.3 Sistema de reacción seleccionado

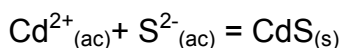
Como fuente primaria del ion sulfuro se emplea la tiourea (Tio).



Esta sustancia contiene al azufre enlazado convalentemente con el carbono, por lo que no aporta directamente iones S^{2-} . Estos se obtienen por la reacción de hidrólisis en medio básico de la tiourea, la cual transcurre por mecanismos complejos en los que se forman productos intermedios, pero cuyo resultado final puede ser representado por la siguiente ecuación química:



En lo que respecta al ión Cd^{2+} , la fuente primaria del mismo es el Cloruro de Cadmio ($CdCl_2$), pero al disolverse esta sal se disocia en gran extensión y produciría una alta concentración del ión libre, que como ya se explico, esto es inconveniente, por lo que se añade al sistema una sustancia que forme compuestos de moderada estabilidad con el Cd^{2+} . En este caso, esta sustancia es el amoniaco (NH_3). Por tanto, después haber obtenido los iones, estos se van precipitando para formar el CdS , es decir:



2.1.4 Deposición de películas

Luego entonces la preparación de películas de CdS consiste básicamente en mezclar disoluciones acuosas de cloruro de cadmio, cloruro de amonio, amoniaco y tiourea (en ese orden) en proporciones adecuadas, y mantener el sistema bajo agitación a temperatura constante durante un tiempo determinado. Para lograr una buen depósito de la película de CdS , es importante que el substrato sobre el cual se va a depositar la película este completamente limpia, lo cual se consigue lavando el substrato con un trozo de gasa, agua destilada y suficiente detergente, después se enjuagan con un trozo de gasa y bastante agua, posteriormente se introducen en alcohol isopropílico y se deja en ultrasonido por tres minutos, luego se cambia el cambio en alcohol isopropílico y se coloca nuevamente en ultrasonido por tres minutos, finalmente se secan con nitrógeno gaseoso a presión. El sistema de deposición por baño químico (CBD) y una secuencia de crecimiento de película de CdS se muestra en la figura 2.1 [13].



a) Tiempo de deposición de 2 min. 23 seg.



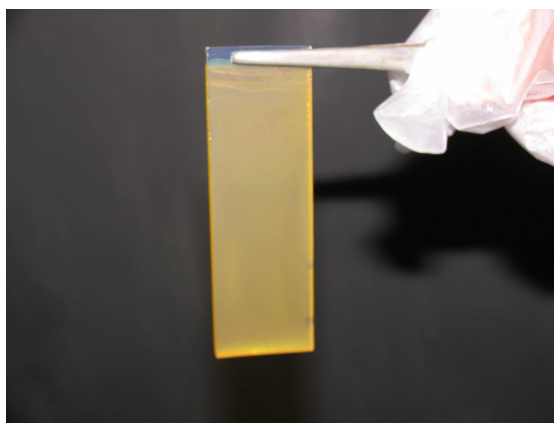
b) Tiempo de deposición de 8 min.



c) Tiempo de deposición de 20 min. 05 seg.



d) Tiempo de deposición de 30 min.



e) película terminada.

Figura 2.1. Secuencia de depósito por CBD de una película de CdS sobre vidrio conductor $\text{SnO}_2\text{:F}$, a) Tiempo de deposición de 2 min. 23 seg., b) 8 min., c) 20 min. 05 seg., d) 30 min., e) película terminada.

2.2 El proceso de Erosión Catódica

La erosión catódica (en inglés “sputtering”) es un proceso mediante el cual, se bombardea una superficie determinada con partículas (átomos o iones) energizadas, provocando la erosión de dicha superficie, los átomos o moléculas que constituyen al material de dicha superficie podrán ser expulsados del material formando una pulverización del mismo (figura 2.2). Este material pulverizado al condensarse puede formar películas sobre sustratos dentro de un sistema con una configuración adecuada; este proceso entre otras aplicaciones es uno de los más usados para el crecimiento de películas delgadas [14].

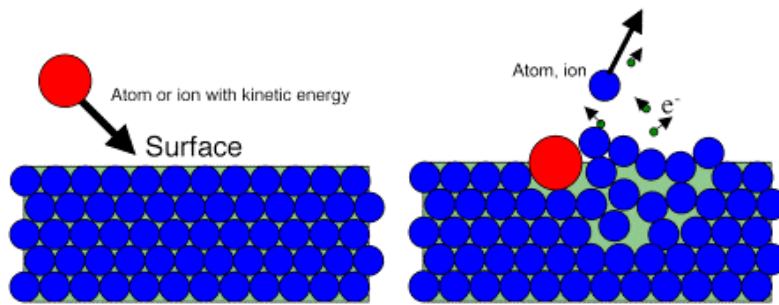


Fig. 2.2. Erosión de una superficie por iones o iones.

2.2.1. Antecedentes históricos

Muchas personas piensan que el proceso de erosión catódica es de alguna manera una tecnología nueva. La aplicación a la industria de los semiconductores de la técnica de erosión catódica ha sido reciente y usada de manera extensiva sólo en los últimos 20 años; mientras que en otras industrias, esta tecnología está encontrando hasta ahora aplicaciones y se espera que encuentre más en el futuro. Puede ser sorprendente sin embargo, que este proceso fuera descubierto, hace más de 140 años por W.R. Grove.

Grove estudiaba, las que posteriormente serían llamadas las luces de neón, o los tubos de luz fluorescente. Él observó que una coloración oscura se formaba dentro de los tubos, justo a los lados de los electrodos, y supuso de manera correcta, que algo del material de los electrodos era de alguna manera transferido a las paredes interiores del tubo. ¡En ese momento había descubierto la erosión catódica!.

Sin embargo se llevó medio siglo para que Goldstein presentara una evidencia completa de que el proceso de erosión catódica era causado por el continuo golpeo de los iones positivos de la descarga sobre el cátodo.

Por otro lado, la primera observación que se tiene registrada de la erosión de las paredes de un tubo de vidrio, usando una fuente de excitación a alta frecuencia fue hecha en 1933 por Roberson y Clapp. Siguiendo esta investigación, El científico Hay estableció que la remoción del material se debía al fenómeno de erosión catódica y que esto ocurría si la frecuencia era suficientemente alta. En 1957 Levitskii, diseñó sondas apropiadas e hizo mediciones de la energía de los iones, llevando a cabo estudios de descargas a alta frecuencia. Las sondas utilizadas por Levistkii eran electrodos con superficies internas metálicas. En 1962 Anderson et al. siguiendo sugerencias anteriores hechas por Whener, mostraron como la aplicación de un voltaje a radiofrecuencia a las paredes externas del tubo de un sistema de erosión catódica asistido por emisión termoiónica, era un método eficiente para limpiar las paredes internas del tubo de vidrio; sugirió además que el mismo método podía implementarse para la obtención de películas delgadas aislantes. Siguiendo esta idea, Davidse y Maise, desarrollaron un sistema para el crecimiento de películas aislantes sobre sustratos relativamente grandes.

2.2.2 EL proceso básico de crecimiento

En la figura 2.3 se representa esquemáticamente el corte transversal de un sistema para el crecimiento de películas delgadas por erosión catódica. Típicamente, el blanco (una pastilla del material que va a ser depositado, CdS), se conecta a una fuente de voltaje efectivo negativo (C.D. o C.A.). El portasubstrato se coloca enfrente del blanco, el cual puede ser aterrizado, conectado a un voltaje, estar libre, calentado, enfriado, o alguna combinación de estos casos. Se introduce un gas para proveer el medio en el cual la descarga luminosa se establece y se mantiene. La presión del gas va de un rango de unos pocos mTorr a 100 mTorr. El gas más comúnmente usado es el Argón.

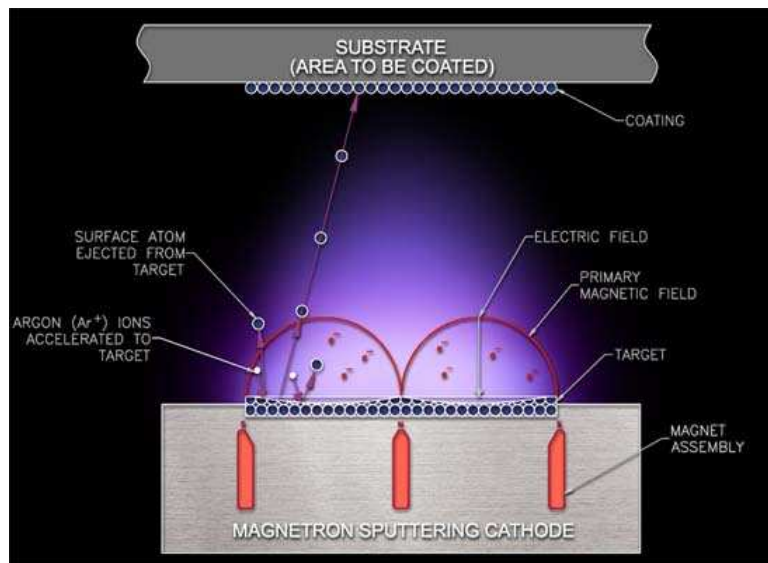


Fig. 2.3 Deposito de películas delgadas mediante la técnica de sputtering

Los fenómenos básicos que tienen lugar en el interior de la descarga luminiscente son: excitación, relajación, ionización, y recombinación. De estos fenómenos el más relevante para la erosión catódica es el de la ionización de los átomos neutros del gas introducido que es provocada por la colisión de electrones acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos con dichos átomos, ver figura 2.4.

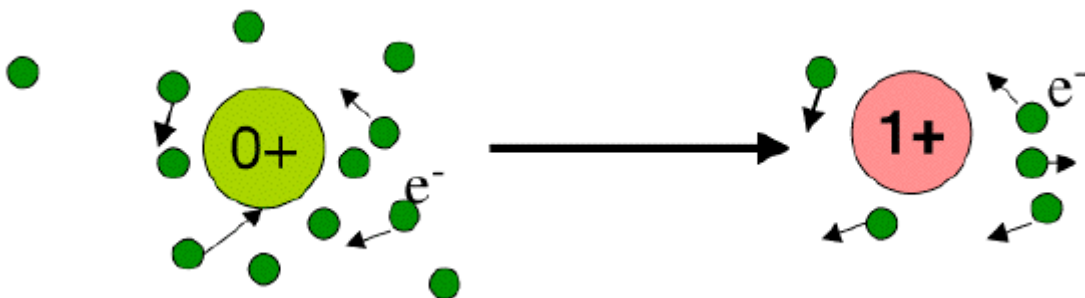


Fig. 2.4 Conversión de un átomo neutro en un ion por colisión de electrones en un plasma

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

2.2.3 Descargas luminiscentes C. D.

Consideremos un tubo de vidrio que contiene un gas a baja presión y en sus extremos se colocan dos electrodos a los cuales se les aplica un voltaje directo. Cuando el voltaje se aplica por vez primera se crea una pequeña corriente. Esto es debido a la presencia de un pequeño número de electrones y iones resultantes de una variedad de fuentes como por ejemplo la radiación cósmica. Inicialmente la corriente es aproximadamente constante, debido a que toda la carga presente está en movimiento. Cuando el voltaje se incrementa lo necesario hay la suficiente energía para transmitirla a las partículas cargadas de tal manera que se pueden producir más partículas cargadas por colisiones con los electrones (emisión de electrones secundarios) y con los átomos neutros del gas (producción de iones). A medida que la carga es creada la corriente se incrementa constantemente, pero el voltaje está limitado por la impedancia de salida de la fuente de poder. A este voltaje se le conoce como voltaje de descarga.

Finalmente la gran cantidad de colisiones provocan una avalancha de iones y electrones secundarios. Esto es, los iones golpean al cátodo, liberando electrones secundarios que a su vez forman más iones por colisión con los átomos neutros del gas. Estos iones regresan al cátodo, produciendo más electrones que en su momento producirán más iones, Cuando el número de electrones generado es justamente el necesario para producir suficientes iones que regeneren el mismo número de electrones, la descarga es autosustentable, el gas comienza a iluminarse, el voltaje cae y la corriente aumenta abruptamente.

Los iones que inciden sobre el cátodo dan origen, entre otros; a dos fenómenos fundamentales para el crecimiento de películas: la erosión del cátodo y la emisión de electrones secundarios. Estos últimos son esenciales para producir iones y mantener la descarga.

2.2.4 Descargas luminiscentes de corriente alterna a baja frecuencia (C.A.)

Las descargas luminiscentes de corriente alterna a baja frecuencia no son comúnmente usadas para la erosión. A frecuencias cerca de 50 kHz, los iones se mueven lo suficiente de tal manera que tienen tiempo para establecer una descarga tipo CD completa, en cada medio ciclo. Es decir el sistema se

comporta como si tuviera dos cátodos, formándose una zona oscura en ambos electrodos.

2.2.5 Descargas luminiscentes con radiofrecuencia (R.F.)

A una radiofrecuencia (5-30 Mhz) los electrones oscilantes en la descarga luminiscente adquieren la suficiente energía para provocar colisiones con los átomos neutros del gas y ionizarlo, esto reduce la dependencia de la descarga de los electrones secundarios, por lo que se puede operar a voltajes más bajos, así como a menores presiones de gas, Como los voltajes R.F. pueden ser acoplados a través de cualquier tipo de impedancia, los electrodos no necesitan ser eléctricamente conductores.

2.2.6 Erosión de un solo electrodo

Para provocar la erosión en un solo electrodo (figura 2.5) en un sistema R.F., se ha demostrado que los electrodos a los que se va a colocar el blanco (electrodo a erosionar) deben de ser aislantes o tienen que estar acoplados capacitivamente al generador de radiofrecuencia, y que el área de dicho electrodo tiene que ser mucho más pequeña que el electrodo acoplado directamente (electrodo a tierra). La razón de esto es que el cociente del potencial (V_C) entre el electrodo acoplado capacitivamente y el de la descarga, sobre el voltaje (V_D) que se desarrolla entre la descarga y el electrodo acoplado directamente (a tierra) es:

$$V_C/V_D=(A_D/A_C)^4$$

donde A_D y A_C son las áreas de los electrodos directa y capacitivamente acoplados respectivamente. En la práctica, el electrodo acoplado directamente es el sistema a tierra incluyendo la base de la cámara, las paredes de ésta, etc. y es más grande que el área A_C .



Fig. 2.5. Erosión de un solo electrodo en un sistema de R.F.

2.2.7 Formación de películas delgadas en un sistema de erosión catódica asistido magnéticamente.

2.2.7.1 Introducción

El crecimiento de películas delgadas para aplicaciones ópticas y eléctricas ha tenido un importante incremento en los últimos años. Esto se ha debido en gran medida al desarrollo y alto perfeccionamiento de cátodos magnéticos. Estos poseen un cátodo magnético que en la mayoría de los sistemas varía de entre 50 y 500 Gauss, paralelo a la superficie del blanco, que en combinación con el campo eléctrico ocasionan que el movimiento de los electrones secundarios sea un circuito cerrado o túnel magnético enfrente del blanco, como se muestra en la figura 2.6. El sistema magnético en el cátodo proporciona altas razones de crecimiento, operando a más bajas presiones, permitiendo el depósito de películas de gran calidad a temperaturas bajas del substrato. Además, comparando con otras técnicas de crecimiento como la evaporación, las películas crecidas en el sistema magnético poseen mayor adherencia y una mayor uniformidad en grandes áreas. Dentro de las aplicaciones más inmediatas se encuentra el crecimiento de películas delgadas semiconductoras. En esta área se incluyen:

- 1.-Diseño de celdas fotovoltaicas de gran área y bajo costo.
- 2.-Paneles y pantallas electroluminiscentes de superficie grande
- 3.-Semiconductores con alta concentración de impurezas y ancho de banda prohibida grande para, para ventanas con una capa antiestáticas, espejos reflejantes de calor, etc.
- 4.-Arreglos de transistores de películas delgadas para pantallas de cristal líquido.

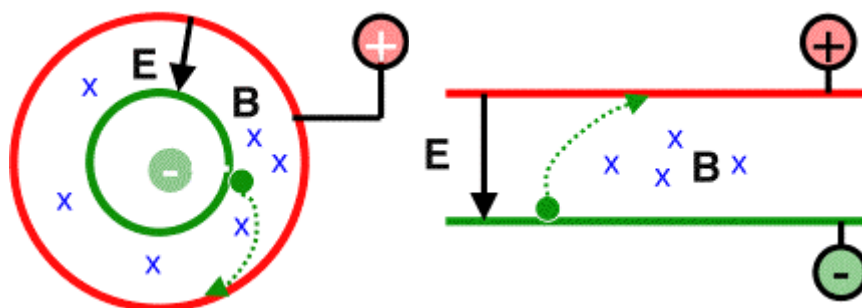


Fig. 2.6. Trayectoria de un electrón bajo la influencia de un campo magnético y eléctrico.

2.2.7.2 Geometría y configuración del cátodo magnético

En la figura 2.7 se muestra de manera simple la forma de un porta-blanco plano magnético, el cual consiste en un cátodo enfriado con agua y por lo superficie posterior un imán permanente o un electroimán.

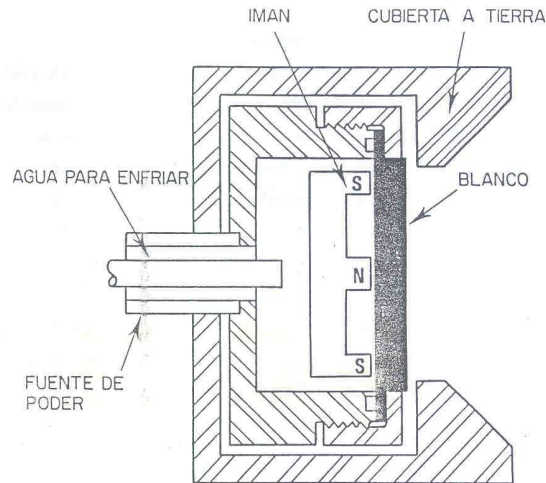


Fig. 2.7 Corte seccional de un cátodo para erosión catódica magnética.

Los polos del imán están orientados de tal manera que el centro del eje del arreglo sea el primer polo y el anillo del borde anular del cátodo sea el segundo (figura 2.8). Las líneas del campo magnético atraviesan del polo central al anillo exterior esbozando una forma parabólica. Estas líneas cortan la superficie del cátodo cerca de los polos y son aproximadamente paralelas a la superficie del cátodo. Al orientar el campo magnético de manera radial, existe un camino anular alrededor de la superficie en la que el "impulso" $E \times B$ es paralelo a la superficie del cátodo y forma un camino cerrado. Los electrones secundarios emitidos desde el cátodo como resultado del bombardeo de iones son confinados a esta región (aproximadamente) anular, resultando un incremento en la ionización y un plasma mucho más denso.

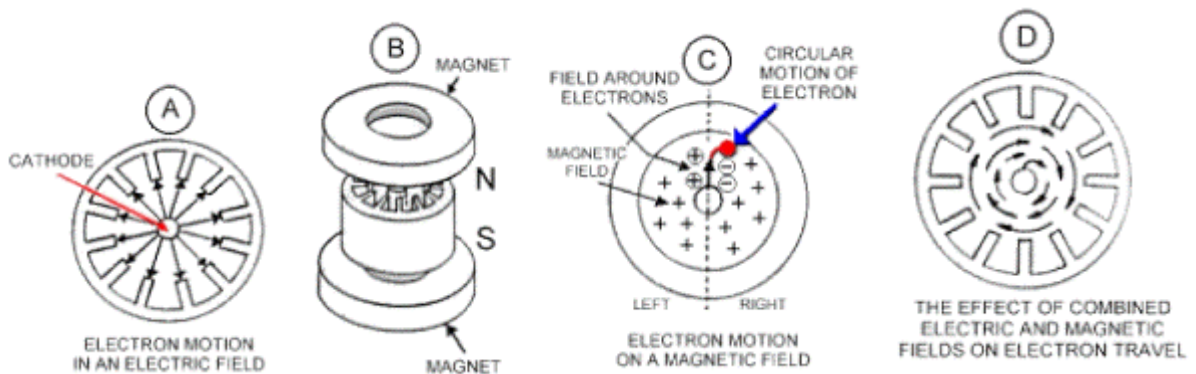


Fig. 2.8 Magnetrón circular. Las trayectoria de los electrones es circular debido al campo eléctrico y magnético.

2.2.8 Deposición de películas

La deposición de películas delgadas mediante la técnica de Sputtering se muestra en la figura 2.3. Los parámetros utilizados en la deposición de películas de CdS fueron los siguientes: Temperatura de 150°C, Presión en la cámara de 20 mTorr, Atmósfera de Argón. Los depósitos fueron realizados sobre vidrio conductor ($\text{SnO}_2\text{:F}$), conocido como Oxido Conductor Transparente (TCO).

2.3 Deposición por Transporte de Vapor en Espacio Cercano (CSVT)

Esta técnica permite la obtención de películas policristalinas con gran velocidad de crecimiento (200 nm/min) en tiempos relativamente cortos, lo cual garantiza películas de espesores óptimos para su aplicación en celdas solares. En este trabajo se utilizó polvo mca. Balzers de 99.999 % [15].

El sistema de crecimiento CSVT que se encuentra en nuestra escuela, consta esencialmente de tres partes: a) sistema de medición y control de temperatura. La figura 2.9 muestra las partes principales del CSVT. El sistema de vacío y control de gases a) registra y controla el vacío y la presión de la atmósfera inerte bajo la cual se lleva a cabo la deposición; el sistema de vacío tiene una bomba mecánica convencional para el vacío primario mca Leybold PT150 Typ. D4B, una bomba turbo molecular mca. Leybold turbo tronik NT 150/360 vH con la que se logra el vacío ($\sim 10^{-6}$) y el medidor de presión (Pressure Controller MKS type 65) que registra la presión en el interior de la cámara de crecimiento. El control de los gases se hace mediante dos controladores de flujo (Mass Flow Controller MKS instruments) y un flujómetro (MKS instruments type 274) que indican cual es la cantidad del gas a introducir en la cámara. El gas sirve para disminuir la razón de crecimiento del material.

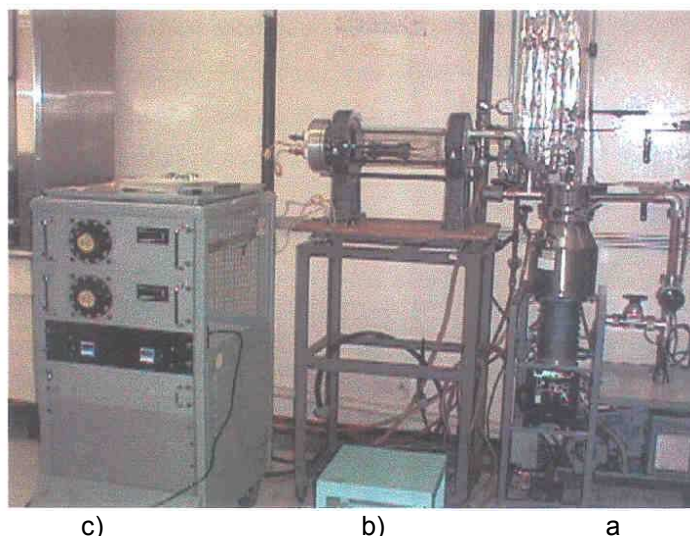


Fig. 2.9 Sistema de crecimiento CSVT y sus tres componentes principales. a) Sistema de vacío, b) Cámara de crecimiento y c) Sistema de control de temperatura.

La cámara de crecimiento b) es donde se efectúa la deposición de la película, esta constituida por un tubo largo de vidrio pirex de 5 mm. de espesor que es sellado al vacío en ambos extremos por dos tapas de aluminio. El tubo de vidrio es soportado por unas bases de aluminio colado; las dos tapas de aluminio se unen por dos barras de cobre independientes entre si que conectan a dos bloques de grafito llamados fuente y sustrato, los cuales al paso de la corriente eléctrica y por efecto Joule se calientan y a su vez calientan la chalupa hecha también del mismo grafito de alta pureza, Es sistema de medición y control de temperatura c) esta constituido por 2 transformadores para baja tensión de 3 DVA de AC, 2 auto transformadores tipo variac (mod. 140-15) de 15 amperes cada uno y 2 indicadores de temperatura marca Omega Engineering Inc. (Celsius TC948 Y THP48) que están conectados a 2 termopares cromel-alumel tipo K. Los bloques de grafito son calentados al hacer circular una corriente eléctrica a través de ellos del orden de 400 amperes, suministrada por los transformadores y controlada por los auto transformadores tipo variac.

Para depositar CdTe, el procedimiento es el siguiente: se pesa y coloca dentro de la chalupa de grafito, sobre dicha chalupa se coloca el sustrato de vidrio donde se depositara el material a evaporar, a continuación colocamos la chalupa y el vidrio entre los dos bloques de grafito (fuente y sustrato), la proximidad entre el sustrato y la chalupa de grafito es de 1 mm; introducimos después el sistema eléctrico de calentamiento junto con los bloques de grafito dentro de la cámara de crecimiento. Ya dentro de la cámara de evaporación se hace un vacío previo a la evaporación de aproximadamente 8×10^{-6} Torr, luego se introduce una atmósfera de algún gas inerte usualmente argón (Ar) y en nuestro caso se utilizo también una combinación de Ar+O₂ (con presión parcial de oxígeno de 0 a 0.05 mTorr), hasta alcanzar una presión total de 0.1 Torr dentro de la cámara de crecimiento. Enseguida se hace pasar una corriente eléctrica de 400 amperes a través de los bloques de grafito (fuente y sustrato), con el fin de calentar estos bloques hasta alcanzar temperaturas aproximadas de: $T_f \approx 750^\circ\text{C}$ para la fuente y $T_s \approx 550^\circ\text{C}$ para el sustrato, logrando con esto un gradiente de temperatura entre ambos bloques de 150 a 275 °C. Este gradiente permite la sublimación del material, durante un cierto tiempo de crecimiento. Las paredes de la chalupa al ser también de grafito permiten tener durante el proceso de deposición un gradiente de temperatura uniforme entre la fuente y el sustrato, lo cual resulta muy favorable para obtener películas con buenas características estructurales, ópticas y eléctricas. Lo anterior es lo que se conoce como transporte de vapor en espacio cerrado por paredes calientes (CSV-T-HW).

Estas condiciones de deposición del CSV-T permiten altas razones de crecimiento, grandes áreas de deposición ($5.1 \times 7.5 \text{ cm}^2$) por unidad de tiempo, tamaño de grano del orden de 50 μm y relativo bajo costo comparado con otras técnicas de crecimiento al vacío. Las propiedades de las películas dependen de : el gradiente de temperatura entre la fuente sustrato, el gas de arrastre en la cámara de crecimiento, la presión base de vacío y el tiempo de deposición. Las películas de CdTe crecidas por CSV-T son tipo-p y de naturaleza policristalina.

Los tratamientos térmicos en cloruro de cadmio (CdCl_2) han mostrado mejoramiento en las propiedades de las películas y en la densidad de corriente, el factor de llenado y la eficiencia de las celdas solares, pues genera mayor cohesión entre los granos e incrementa el tamaño de los mismos reduciendo con esto la densidad de estados en la interfase, el tratamiento se lleva a cabo depositando CdCl_2 mediante CSVT y posteriormente se trata térmicamente dentro de un horno a 450°C por 15 minutos. Las películas de CdTe evaporadas por CSVT son altamente resistivas, para obtener altas eficiencias en las celdas solares de CdS/CdTe la formación de contactos “ohmicos” con el CdTe altamente resistivo es importante. Debido a que el CdTe posee una función de trabajo (2.5 eV), se hace difícil la obtención de contactos “ohmicos” en la celda. Los contactos rectificantes bloquean el paso de corriente y por lo tanto constituyen el aumento de la resistencia en serie del dispositivo. Para disminuir la altura de la barrera del contacto se procede a la formación de una película p^+ de CdTe que se caracteriza por una disminución de la función de trabajo respecto al CdTe resistivo. Esto se hace mediante la deposición de 2 nm de cobre (Cu) y la difusión del mismo por medio de un tratamiento térmico a 200°C .

CAPITULO 3 Elaboración de las celdas solares

3.1 Deposición de bicapas de CdS

La película delgada de CdS fue depositada sobre vidrio conductor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) en dos partes y en **dos formas**.

La **primera forma** de elaborar las bicapas de CdS corresponde a la deposición de la primera capa mediante la técnica de Sputtering y segunda capa mediante CBD, tal como se muestra en la figura 3.1.

CdS-CBD, 40 - 70 nm
CdS-Sputtering, 40 - 70 nm
$\text{SnO}_2:\text{F}$, 500 nm
Vidrio

Fig. 3.1 Bícapa de CdS, la primera capa se depositó por Sputtering y la segunda capa por CBD.

La película de CdS depositada por CBD se realizó a una temperatura de 75°C bajo agitación magnética, en una solución que contenía 50 ml. de agua desionizada, 5 ml de cloruro de cadmio (CdCl_2) con una molaridad de 0.1 mol/L, 10 ml de cloruro de amonio (NH_4Cl) con una molaridad de 0.2 mol/L, 30 ml de hidróxido de amonio (NH_4OH) con una molaridad de 2 mol/L y 5 ml de tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) con una molaridad de 0.5 mol/L, el volumen total de la solución fue de 100 ml. Las condiciones de crecimiento de CdS en el sputtering fueron: presión dentro la cámara de crecimiento de 20 mTorr, atmósfera de argón y temperatura del sustrato de 150°C . Los tiempos de depósito y los espesores de las películas se muestran en la tabla 1.

Tabla 3.1. Tiempos de depósito de las bicapas Sputtering-CBD de CdS, y espesor total de las mismas.

Película	Tiempo de depósito Sputtering (mín., seg.)	Espesor (nm)	Tiempo de depósito CBD sobre Sputtering (mín., seg.)	Espesor (nm)	Espesor Total-bicapas CdS (nm)
1	0, 40	40	3, 50	40	80
2	0, 50	50	4, 20	50	100
3	6	78	14, 30	78	156
4	6, 30	85	15, 30	85	170
5	8	105	15, 45	105	210
6	8, 30	110	16	110	220

La **segunda forma** corresponde a la deposición de la primera capa mediante la técnica de CBD y la segunda capa mediante la técnica de Sputtering, tal como se muestra en la figura 3.2.

CdS-Sputtering, 40 - 70 nm
CdS-CBD, 40 - 70 nm
SnO ₂ :F, 500 nm
Vidrio

Fig. 3.2 Bícapa de CdS, la primera capa se depositó por CBD y la segunda capa por Sputtering.

Las condiciones de crecimiento de estas capas son las mismas que se usaron para las capas anteriores. Los tiempos de deposición y los espesores se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Tiempos de deposito de las bicapas CBD-Sputtering de CdS, y espesor total de las mismas.

Película	Tiempo de deposito (mín., seg.) CBD	Espesor (nm)	Tiempo de deposito Sputtering sobre CBD (mín., seg.)	Espesor (nm)	Espesor Total-bicapas CdS (nm)
1	4	40	2	40	80
2	4, 20	50	0, 50	50	100
3	14	75	3	75	150
4	17	83	4	83	166
5	19	113	5, 30	113	226
6	21	135	6	135	270

3.2 Elaboración de celdas solares de CdS/CdTe

Para elaborar la celda, se depositó CdTe (material tipo n, 3.5 μm), mediante la técnica CSVT, posteriormente se le dio tratamiento con cloruro de cadmio. A continuación se depositaron 20 nm de cobre y 200 nm de oro, finalmente se hizo un recocido de la celda completa a 200°C durante 5 minutos con el fin de difundir el cobre en el CdTe y hacerlo p⁺. La celda solar de CdS/CdTe tiene la forma que se muestra en la figura 3.3.

Contacto Ohmico de Oro, 200 nm
CdTe-CSVT, 300 nm
CdS-CBD, 40 - 70 nm
CdS-Sputtering, 40 - 70 nm
SnO ₂ :F, 500 nm
Vidrio

Fig. 3.3 Esquema de las capas que conforman una celda solar de CdS/CdTe.

4.1 Características de bicapas de CdS

4.1.1 Mediciones de Transmisión Óptica

Los espectros de transmisión óptica se obtuvieron mediante un espectrofotómetro marca Shimadzu 3101 PC UV-VIS. Los espectros obtenidos para las bicapas Sputtering-CBD y SnO₂ se muestran en la figura 4.1.

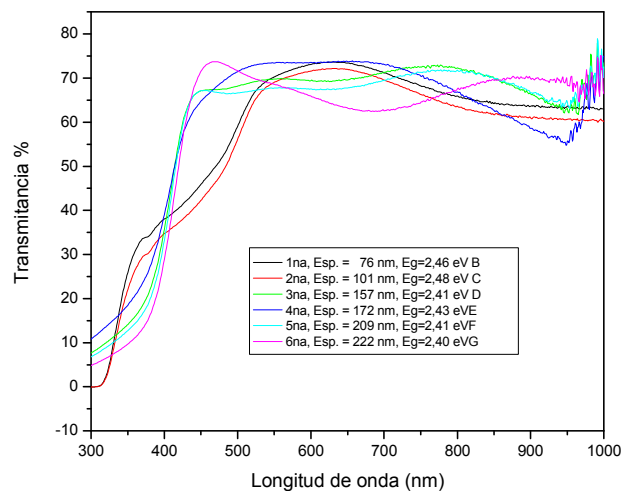


Fig. 4.1 Espectros de transmisión óptica para la bicapas Sputtering-CBD.

Los obtenidos para las bicapas CBD-Sputtering y SnO₂ se muestran en la figura 4.2.

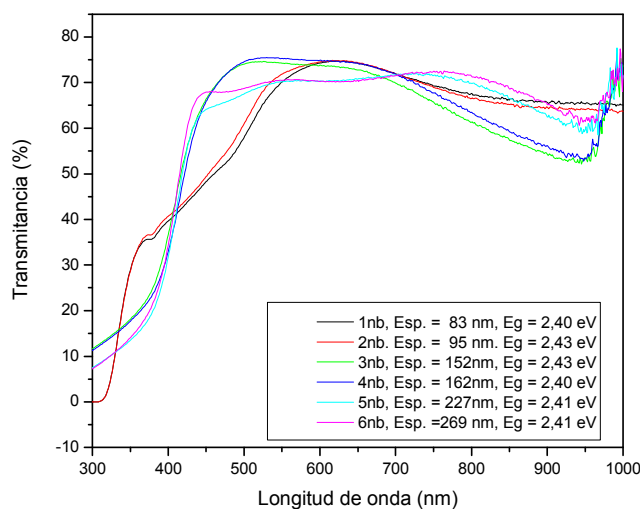
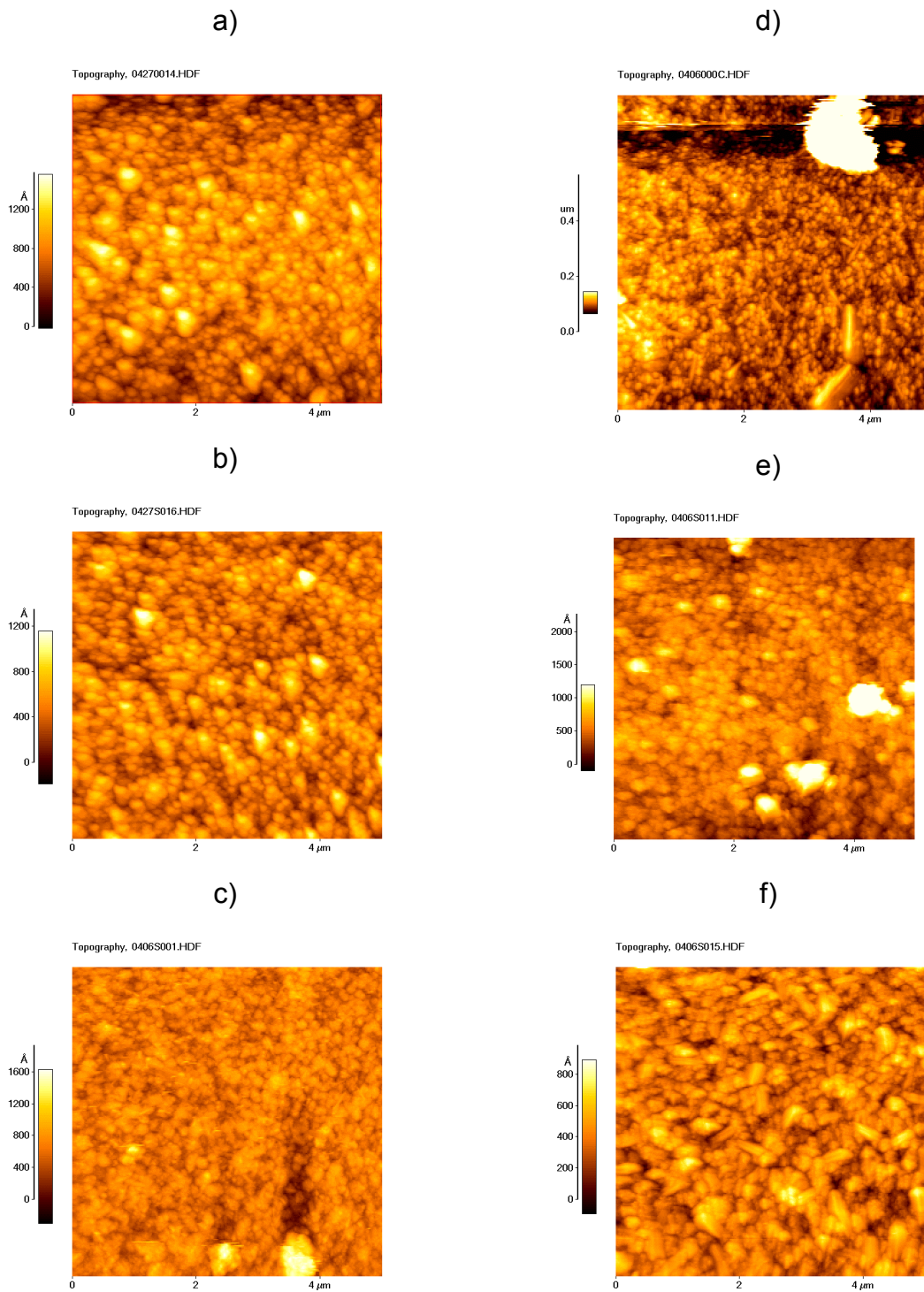


Figura 4.2 Espectros de transmisión óptica para de las bicapas CBD-Sputtering.

4.1.2 Mediciones de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

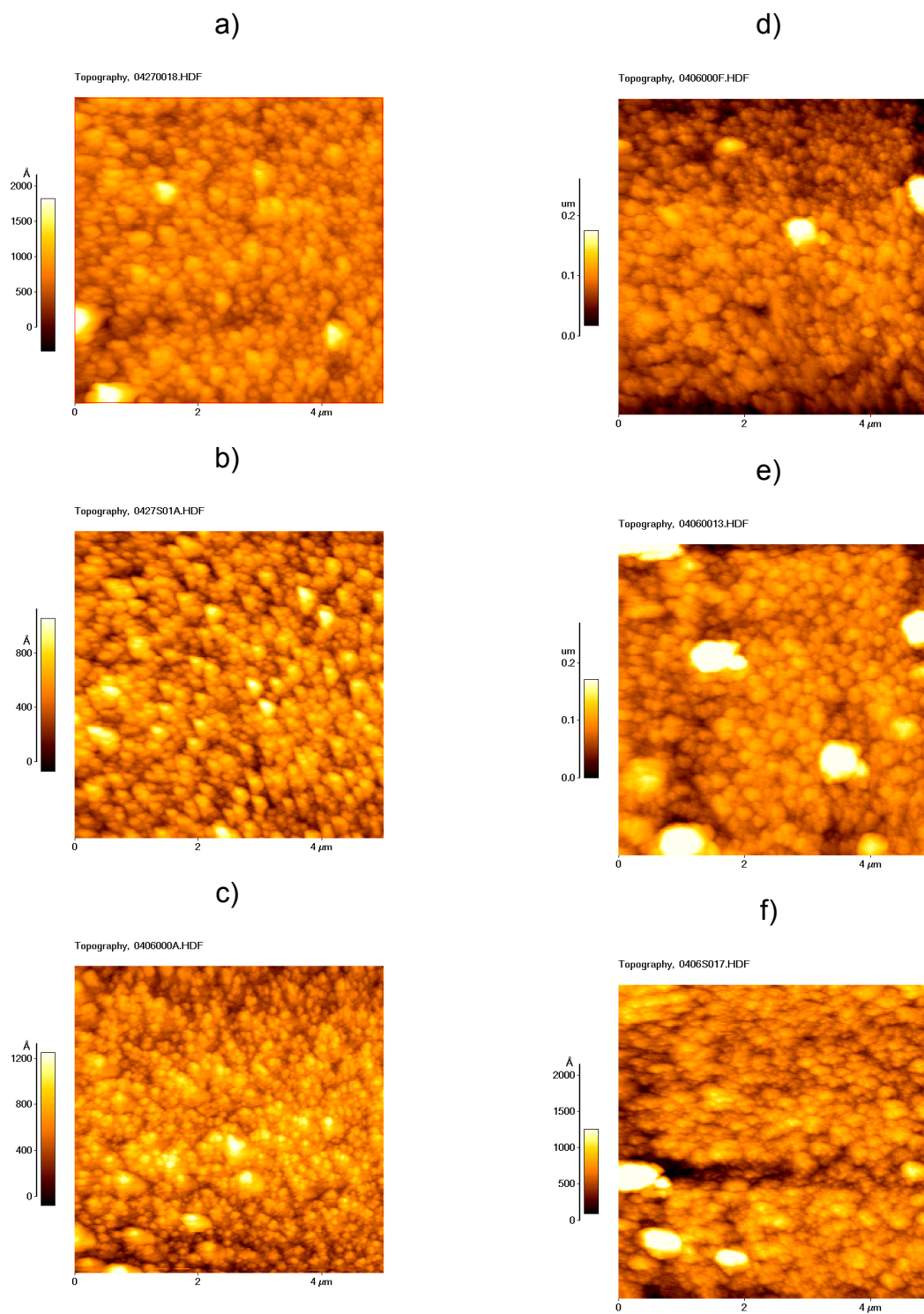
La morfología de la superficie fue analizada con un microscopio marca Park Scientific Instruments con cabeza AFM-STM y ULTRALEVERS de 0.6 puntos. Las imágenes obtenidas para las bicapas Sputtering-CBD aparecen en la figura 4.3.

Fig. 4.3 Imágenes obtenidas por AFM de las bicapas Sputtering-CBD, Las películas tienen los espesores de a)=80 nm, b) 100 nm, c)156 nm, d) 170 nm, e) 210 nm y f) 220 nm.



Las imágenes obtenidas para las bicapas CBD-Sputtering se muestran en la figura 4.4.

Fig. 4.4 Imágenes obtenidas por AFM de las bicapas CBD-Sputtering, las películas tienen los espesores de a)=80 nm, b) 100 nm, c)150 nm, d) 166 nm, e) 226 nm y f) 270 nm.



4.1.4 Mediciones I - V

Las mediciones eléctricas de corriente contra voltaje I-V fueron realizadas a temperatura ambiente, en las figuras 4.5 y 4.6 se muestran los gráficos de las respuestas I-V en iluminación y en oscuro para las celdas solares de CdS/CdTe elaboradas con bicapas CBD-Sputtering y las figuras 4.7 y 4.8 se muestran los gráficos de las bicapas Sputtering-CBD, respectivamente.

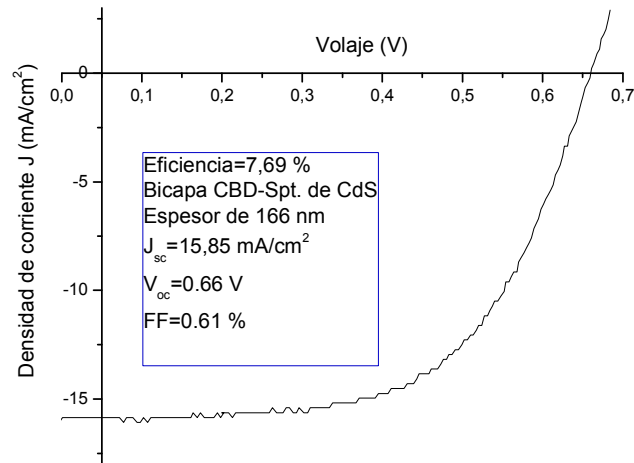


Figura 4.5. Grafica I-V bajo iluminación para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bicapa CBD-Sputtering de CdS.

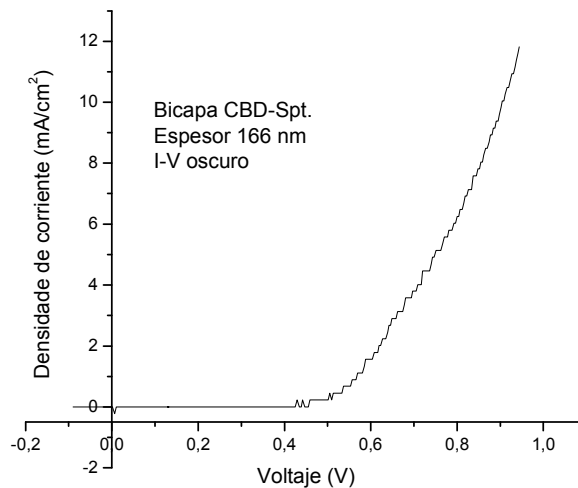


Figura 4.6. Grafica I-V en oscuro para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bicapa CBD-Sputtering de CdS.

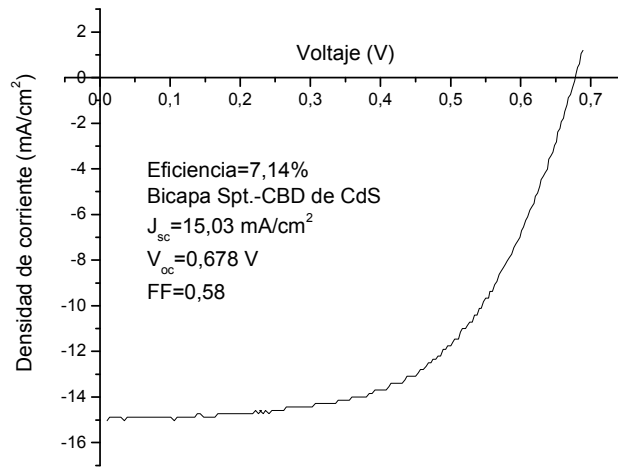


Figura 4.7. Grafica I-V bajo iluminación para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bícapa Sputtering-CBD de CdS.

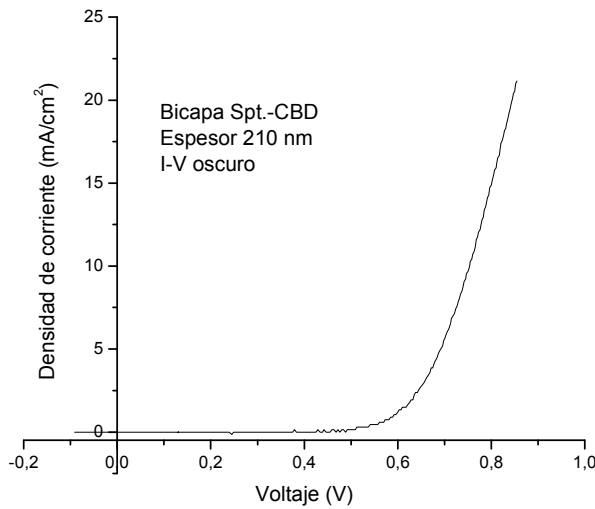


Figura 4.8. Grafica I-V en oscuro para la celda solar de CdS/CdTe, elaborada con bícapa Sputtering-CBD de CdS.

De las mediciones I-V se obtienen las corrientes de corto circuito I_{sc} y los voltajes de circuito abierto V_{oc} , los cuales se grafican en función de los espesores de las bicapas de CdS, en la figura 4.9 y 4.10 se muestra I_{sc} y V_{oc} en función de espesor de las bicapas CBD-Sputtering respectivamente, y en la figura 4.11 y 4.12 se muestra I_{sc} y V_{oc} en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD respectivamente.

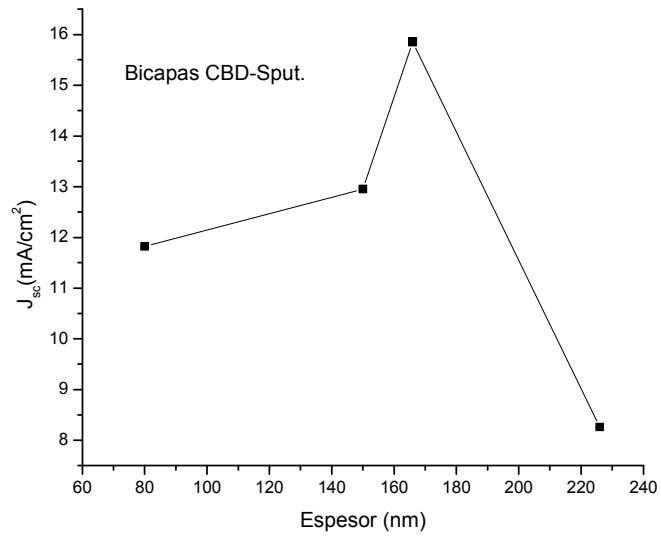


Figura 4.9 Corriente de corto circuito I_{sc} en función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering.

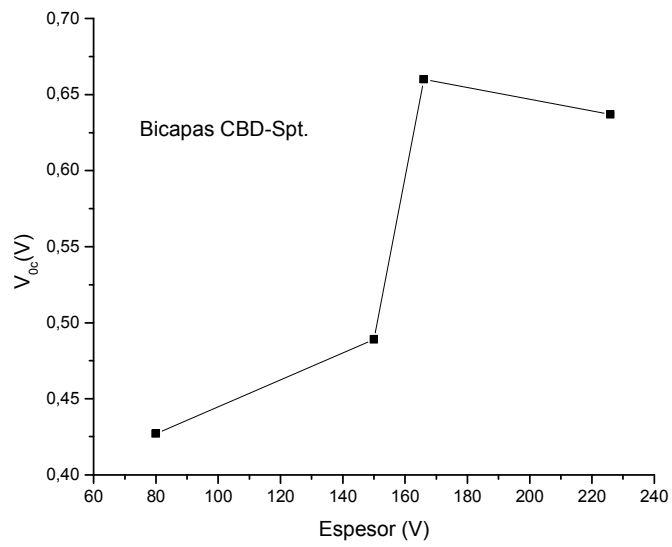


Figura 4.10 Voltaje de circuito abierto V_{oc} en función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering.

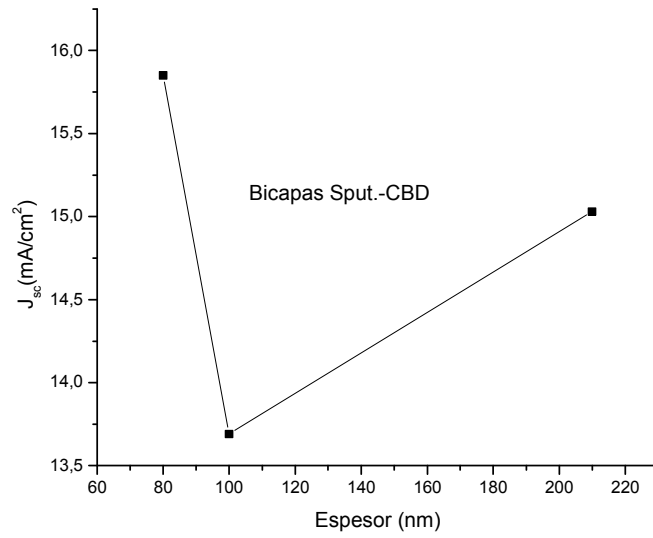


Figura 4.11 Corriente de corto circuito I_{sc} en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD

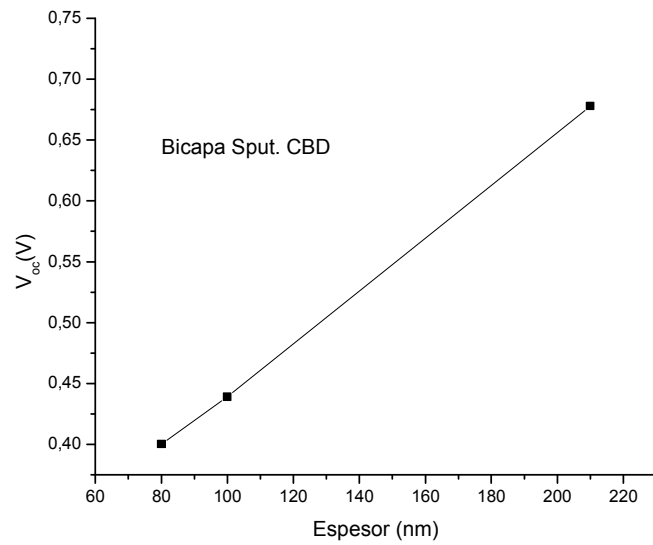


Figura 4.12 Voltaje de circuito abierto V_{oc} en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD

4.2 Características de las celdas solares

4.2.1 Eficiencia de las celdas solares (η)

De las mediciones I-V se obtienen la eficiencias de las celdas, las eficiencias obtenidas para las celdas solares de CdS/CdTe con bicapas CBD - Sputtering y Sputtering – CBD de CdS como función del espesor se muestran en la siguientes tablas (figuras) 4.1 (figura 4.13) y 4.2 (figura 4.14) respectivamente.

Tabla 4.1. Eficiencia de la celda solar de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas de CBD-Sputtering de CdS

Experimento	Espesor (nm)	η (%)
1	80	2.43
3	150	3.81
4	166	7.69
5	226	3.01

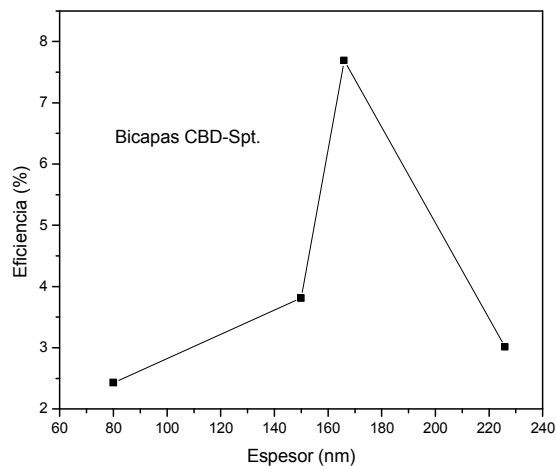


Fig. 4.13 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe como función del espesor de las bicapas CBD-Sputtering de CdS.

Tabla 4.2. Eficiencia de la celda solar de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas Sputtering-CBD de CdS

Experimento	Espesor (nm)	η (%)
6	80	3.08
7	100	5.07
8	210	10.7

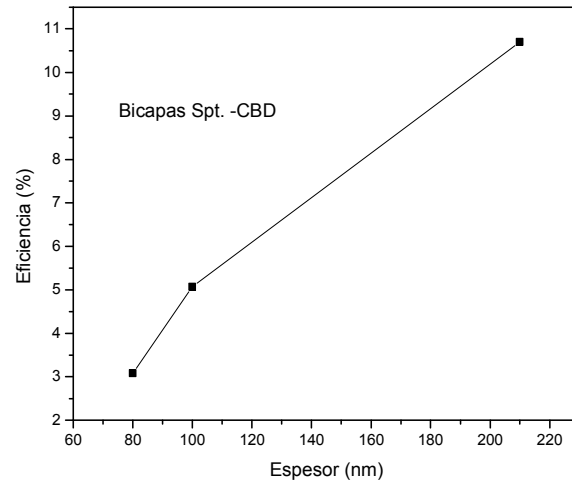


Fig. 4.14 Eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe en función del espesor de las bicapas de Sputtering-CBD de CdS.

5.1 Discusión de resultados

La cinética de crecimiento del CdS sobre una capa CdS aumenta (en ambas técnicas ocurre lo mismo, Sputtering o CBD), y es más notorio cuando se deposita sobre capas de CdS de espesores mayores a 100 nm, esto con respecto a la deposición de CdS sobre vidrio conductor. El aumento en la cinética de crecimiento de la segunda capa cuando se deposita sobre una capa de CdS es debido a que la primera capa de CdS ha establecido ya una morfología bien definida que propicia un crecimiento más rápido de la segunda capa del mismo material sin importar la técnica que se use (Sputtering o CBD). Lo anterior es debido a que la primera capa de CdS ha creado las suficientes semillas de CdS que ya no tienen que formarse cuando se deposita la segunda capa de CdS.

La mayor eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe fue obtenida para las bicapas CBD-Sputtering, lográndose una eficiencia de 7.69 % (para la bicapa con espesor de 166 nm), mientras que para las bicapas de Sputtering-CBD se logró una eficiencia del 7.14 % (el espesor de la bicapa fue de 210 nm). Esto también puede apreciarse de gráficas de I_{sc} y V_{oc} en función de los espesores de las bicapas.

La mayor eficiencia de las bicapas de CBD-Sputtering con respecto a las bicapas de Sputtering-CBD es debido a que la capa depositada mediante la técnica Sputtering sobre CBD crece más uniforme, mientras que en las otras bicapas, el depósito de CdS con CBD sobre CdS depositado por Sputtering es demasiado irregular, al grado de dejar áreas sin recubrimiento de CdS de la segunda capa sobre la primera.

5.2 Trabajos futuros

Para mejorar la eficiencia de las celdas solares de CdS/CdTe, se propone elaborar la capa de CdS con una relación entre el azufre y cadmio en la solución de 6, puesto que este es un valor que en la solución ha permitido obtener celdas solares con una eficiencia de 10.6 %. Por otro lado, en las bicapas de CBD-Sputtering, se irá disminuyendo el espesor de la primera capa (depositada por CBD) hasta lograr espesores del orden de unos cuantos nanómetros (~3 nm), y de esta manera poder elaborar celdas tipo pin (semiconductor aislante semiconductor).

REFERENCIAS

[1] A. Morales Acevedo, La electricidad que viene del sol, Grupo Editorial Iberoamérica, 1996.

[2] Carl Sagan, Miles de Millones

[3] J. P. McKelvey, Solid State and Semiconductor Physics, Harper & Row and Jhon Waterhill, Inc. 1196

[4] Miguel Tufiño Velázquez, Tesis de Doctorado: Procesamiento y caracterización de celdas solares en la tecnología de película delgada.

[5] Alan L. Fahrenbruch and Richard H. Bube, Fundamentals of solar cells, Academic press, 1983.

[6] Dieter K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, A Wiley-Interscience Publication, 1998

[7] H.R. Moutinho, K. Albin, Y. Yan, R.G. Dhere, X.Li. C. Perkins, C.-S. Jiang, B. To, M.M. Al-Jassin, Thin Solid Films 436 (2003) 175-180.

[8] N.B. Chaure, S. Bordas, A.P. Samantillke, S.N. Chaure, J. Haigh, I. M. Dharmadass, Thin Solid Films 437 (2003) 10-17.

[9] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Mater. Chem. Phys. 65 (2000) 1-31.

[10] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. De Hart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Conference, Munich, Germany, 22-26 October 2001, pp. 995-1000.

[11] O. Vigil-Galán, A. Arias-Carbajal, R. Mendoza-Pérez, G. Santana-Rodríguez, J. Sastre-Hernández, J. C. Alonso, A. Morales-Acevedo and G. Contreras-Puente. "*Effects of the Thiourea/CdCl₂ ratio in the CdS Chemical Bath on the properties of CdS/CdTe solar cells*" Submitted for refereed to the Japanese journal of applied physics.

[12] Aimée Arias – Carbajal Reádigos, Informe técnico de estancia de colaboración IPN-UH. México D.F. 2002.

[13] J.N. Ximello-Quiebras, G. Contreras-Puente, J. Aguilar-Hernández, G. Santana-Rodríguez, A. Arias-Carbajal Reádigos, Solar Energy & Solar Cells 82 (2004) 263-268.

[14] Hugo Hernández Contreras. Tesis de Maestría: Procesamiento de películas delgadas por erosión catódica magnetoplanar "Sputtering", México, D.F. , 2001.

[15] R. Mendoza Pérez, Tesis de Maestría: Influencia de la barrera de potencial intergranular en los fenómenos de transporte de películas delgadas policristalinas de CdS y CdTe. México, D.F. (2002).