



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS
DE ZnTe PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA
HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe”**

TESIS

**QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL
GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

NICOLÁS ENRIQUE VÁZQUEZ BARRAGÁN

DIRIGIDA POR:

DR. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO A JUNIO DE 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA
MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA



**“OBTENCIÓN Y ESTUDIO DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS
DE ZnTe PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS BASADAS EN LA
HETEROESTRUCTURA CdS/CdTe”**

TESIS

QUE COMO PARTE DE LOS REQUISITOS PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

PRESENTA

NICOLÁS ENRIQUE VÁZQUEZ BARRAGÁN

DIRIGIDA POR:

DR. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

SINODALES

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

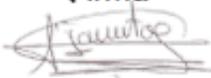
Dr. José Santos Cruz
Secretario

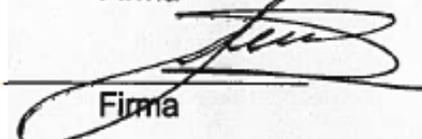
Dra. Ma. Lucero Gómez Herrera
Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Suplente


Firma


Firma


Firma

Mayén Helen S.A.
Firma


Firma

Agradecimientos

A mi padre por darme los consejos necesarios para continuar con mi proceso de formación académica y ser futuro investigador, por la fortaleza que me ha brindado en tiempo difíciles y que gracias a él, sé que cualquier obstáculo puede ser superado. Le agradezco todo el apoyo emocional y económico; por él he llegado a este maravilloso punto de mi vida.

A mi madre por hacer de mí una mejor persona a través de sus enseñanzas y amor.

A mi hermano Jesús Alfonso Vázquez Barragán por hacerme entender que en la ciencia se encuentra una grata satisfacción y felicidad, todo sea por contribuir con la mejora del mundo en el que vivimos.

Al Dr. Francisco Javier de Moure Flores por darme la oportunidad de haber colaborado en su equipo de trabajo, por brindarme parte de su conocimiento para desarrollar este trabajo que tan satisfactoriamente lo hice. Por dedicarme el tiempo necesario, por toda enseñanza, por su inconmensurable paciencia, por momentos tan valiosos llenos de conocimiento y otros con un tanto de humor. Gracias por hacer que tuviera un mayor gusto por el área de materiales.

Al Dr. José Santos Cruz por sus conocimientos, consejos y recomendaciones sobre mi trabajo.

A la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández por su apoyo y motivación como tutora.

A mis compañeros del posgrado: Mónica Colunga Saucedo, Cuauhtémoc Guerrero León, Oscar Iván Domínguez Robledo, Luis Manuel Aguayo, Karen Rodríguez Rosales por ayudarme, compartir conmigo sus conocimientos y por hacer más llevaderos mis momentos en el laboratorio.

Reconocimientos

Al Departamento de Física del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) por su apoyo en las caracterizaciones realizadas a los materiales.

A Marcela Guerrero, Alejandra García y Ángel Guillén del departamento de Física del CINVESTAV, Unidad Zacatenco, por el soporte técnico.

Por el apoyo financiero durante dos años al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt).

Por el apoyo financiero a la Universidad Autónoma de Querétaro a través de FOFI-UAQ-2018.

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice general

Contenido	Página
Resumen	1
Abstract	2
1. Introducción	3
2. Antecedentes	11
2.1. El efecto fotovoltaico y el comienzo de las celdas solares	11
2.2. Celdas solares basadas en telururo de cadmio	11
2.3. Telururo de zinc como semiconductor tipo p en celdas solares de CdTe	19
3. Fundamentación teórica	22
3.1. Tipos de sólidos	23
3.2. Celda unitaria y primitiva	24
3.3. Estructuras cristalinas básicas	25
3.4. Enlaces atómicos	27
3.5. Imperfecciones e impurezas en sólidos	29
3.6. Introducción a la mecánica cuántica	31
3.6.1. Dualidad onda-partícula	31
3.6.2. Ecuación de Schrödinger	32
3.6.3. Condiciones de frontera	33
3.6.4. La barrera de potencial y el efecto túnel	35
3.7. Conducción eléctrica en sólidos	38
3.7.1. Teoría de bandas en sólidos	38
3.7.2. Bandas de conducción y valencia	42
3.7.3. Materiales conductores, semiconductores y aislantes	45
3.5. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	47
3.6. Unión tipo $p-n$	51
3.7. Unión metal-semiconductor	54
3.8. Efecto fotovoltaico	56

3.9. Celda solar	57
3.9.1. Celda solar de película delgada basada en CdS/CdTe	58
3.9.2. Caracterización de una celda solar	61
3.9. Técnicas de depósito para películas de CdTe	63
3.9.1 Técnica de erosión catódica a radiofrecuencia	64
3.10. Películas de ZnTe impurificadas con nitrógeno (ZnTe:N)	68
3.11. Caracterizaciones estructurales	70
3.11.1. Difracción de rayos X	70
3.11.2. Espectroscopia Raman	72
3.11.3. Microscopia electrónica de barrido	75
3.12. Caracterización óptica	77
3.12.1. Espectroscopia UV-VIS	77
3.13. Caracterización eléctrica	80
3.13.1 Efecto Hall	80
4. Hipótesis	84
5. Objetivos	84
5.1. Objetivo general	84
5.2. Objetivos particulares	84
6. Metodología	85
6.1. Materiales	85
6.2. Métodos	85
6.2.1. Metodología para la limpieza de los sustratos	85
6.2.2. Metodología para el crecimiento de las películas de ZnTe sobre vidrio	86
6.2.3. Metodología para el crecimiento de las películas de ZnTe:N sobre vidrio	89
6.2.4. Caracterización de las películas de ZnTe y ZnTe:N	91
6.2.5. Metodología para el crecimiento de la celda solar con la heteroestructura CdTe/ZnTe:N	92
7. Discusión de resultados	94

7.1 Películas de telururo de zinc obtenidas mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia	94
7.1.1. Caracterización estructural	94
7.1.2. Perfilometría	97
7.1.3. Caracterización óptica	100
7.1.4. Caracterización eléctrica	102
7.1.5. Caracterización morfológica	103
7.2. Películas de telururo de zinc impurificadas con nitrógeno obtenidas mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia	105
7.2.1. Caracterización estructural	105
7.2.2. Perfilometría	108
7.2.3. Caracterización óptica	109
7.2.4. Caracterización eléctrica	112
7.2.5. Caracterización morfológica	113
7.3. Celdas solares con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe	114
7.4. Celda solar con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N	119
8. Conclusiones	121
9. Referencias	124

Índice de figuras

Figura		Página
1.1	Fuentes para la producción mundial de energía.	3
1.2	Descubrimientos anuales de petróleo desde 1947, expresados en volumen de reservas incorporados por año.	4
1.3	Crecimiento en la producción eléctrica mediante diferentes tecnologías renovables.	5
1.4	Representación esquemática de una celda solar de CdS/CdTe en su configuración de superestrato.	7
1.5	Representación esquemática de la barrera de Shottky entre el metal y semiconductor CdTe tipo p .	8
1.6	Representación esquemática al insertar una capa intermediaria de ZnTe tipo p intrínseco entre el material CdTe y el metal. Se muestran los anchos de banda prohibida para cada semiconductor.	9
1.7	Representación esquemática al insertar una capa intermediaria de ZnTe tipo p extrínseco entre el material CdTe y el metal. Se muestran que las bandas de valencia y de conducción del CdTe y ZnTe están alineadas.	10
2.1	Sección transversal de una celda basada en CdTe.	12
2.2	Diagrama de bandas para la celda solar CdS/CeTe/ZnTe (n-i-p).	14
2.3	Configuración de una celda solar de película delgada basada en CdTe.	16
2.4	Estructura del dispositivo CTO/ZTO/CdS/CdTe.	17
2.5	Diagrama de bandas en la interface CdS/CdTe.	18
2.6	Estructura tradicional de una celda solar en la compañía First Solar.	19
2.7	Líneas históricas de las eficiencias para las celdas solares.	21
3.1	Esquemas de los tres tipos de cristales: (a) amorfo, (b) policristalino, (c) monocristalino.	23

3.2	Representación bidimensional de una red para un material monocristalino.	24
3.3	Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando posibles celdas unitarias.	25
3.4	Una celda unitaria primitiva.	26
3.5	Tres tipos de redes: (a) cubica simple, (b) cubica centrada en el cuerpo y (c) cubica centrada en las caras.	26
3.6	Estructura zinc blenda correspondiente a la fase cúbica del ZnTe	27
3.7	Representación de (a) electrones de valencia para el silicio y (b) enlace covalente en el silicio.	28
3.8	Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando (a) un defecto por vacancia y (b) un defecto intersticial.	30
3.9	Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando (a) una impureza sustitucional y (b) una impureza intersticial.	31
3.10	Función de onda correspondiente a una partícula cuando la función potencial es finita en todo lado.	34
3.11	Función de onda correspondiente a una partícula cuando la función potencial es infinita en todo lado en algunas regiones.	34
3.12	La función de onda a través de una barrera de potencial.	35
3.13	Barrera de potencial.	37
3.14	La interacción de dos átomos iguales produce la separación de un nivel de energía en dos con distintas energías	38
3.15	División de estado energético $n=1$.	39
3.16	División de un nivel energético en banda de energías permitidas.	40
3.17	Bandas de energía en un cristal en función de la distancia entre átomos.	41

3.18	Representación bidimensional del enlace covalente en un semiconductor a $T=0$ K.	43
3.19	(a) Representación bidimensional de la ruptura de un enlace covalente. (b) Representación lineal de la generación de una carga positiva y otra negativa con la ruptura del enlace covalente.	43
3.20	Diagramas de la bandas de valencia y conducción de un semiconductor (a) $T=0$ K y (b) $T>0$ K.	44
3.21	La energía de ancho de banda prohibida entre bandas permitidas para un aislante.	45
3.22	La de energía de ancho de banda prohibida entre bandas permitidas para un semiconductor.	46
3.23	Diagrama de bandas de un metal mostrando superposición de las bandas de energía permitidas.	47
3.24	Semiconductor intrínseco de silicio.	48
3.25	Semiconductor tipo n de silicio (Si) impurificado con antimonio (Sb).	50
3.26	Semiconductor tipo p de silicio (Si) impurificado con galio (Ga).	51
3.27	Geometría simplificada de una unión $p-n$.	52
3.28	Unión $p-n$ uniformemente impurificada.	52
3.29	La región espacial de carga, el campo eléctrico y las fuerzas actuando en las partículas cargadas.	53
3.30	Formación del diagrama de bandas inmediatamente después del contacto.	55
3.31	Diagrama de bandas en el equilibrio entre un metal y el semiconductor CdTe tipo p .	56
3.32	Movimiento de electrones en un semiconductor	57
3.33	Estructura básica de una celda solar.	58
3.34	Espectro electromagnético, el cual se refiere al conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas por orden de frecuencia o longitud de onda.	60

3.35	Representación esquemática de la celda a desarrollar en este trabajo.	61
3.36	Esquema de una curva J-V. Se señalan los principales puntos de la curva.	62
3.37	Representaciones esquemáticas de ocho técnicas de depósito de película delgada para el CdTe.	63
3.38	Esquema representativo para la ionización del gas argón a través de un campo eléctrico.	65
3.39	Esquema representativo después del bombardeo iónico al estar la placa conductora polarizada negativamente.	66
3.40	Representación esquemática (no a escala) de la formación de la descarga luminiscente.	67
3.41	Esquema que representa el proceso de erosión catódica a radiofrecuencia y sus componentes	69
3.42	Proceso de generación de los rayos X.	71
3.43	La deducción convencional de la ley de Bragg considera que cada plano de la red refleja la radiación incidente.	72
3.44	Diagrama energético a distintos estados vibracionales.	74
3.45	Generación de electrones secundarios mediante una interacción inelástica (izquierda) y electrones retrodispersados por una dispersión elástica.	76
3.46	Naturaleza ondulatoria de un haz de radiación electromagnética de una sola frecuencia.	77
3.47	Interacciones de la luz incidente sobre un sólido.	79
3.48	Ilustración del efecto hall sobre una muestra.	80
3.49	Geometría para la medición del efecto Hall.	81
6.1	Mascarilla sujeta al sustrato antes de ser introducido en la cámara del equipo para erosión catódica a radiofrecuencia.	86
6.2	Esquema representativo del proceso para la formación de películas de ZnTe.	88
6.3	Muestra de ZnTe deposita a 30 watts, 350 °C y 120 minutos.	89

6.4	Interior de la cámara para la erosión catódica durante el proceso de depósito ZnTe:N.	90
6.5	Condiciones de optimas crecimiento para las película de ZnO, CdS y CdTe.	92
7.1	Patrón de difracción para la muestra ZnTe-25-300.	95
7.2	Espectro Raman para la muestra ZnTe-25-300.	96
7.3	Espectros Raman para las muestras ZnTe-25-380, ZnTe-35-360, ZnTe-25-300 y ZnTe-25-27.	98
7.4	Espectros de transmitancia para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27.	101
7.5	Calculo del ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe-35-360 y ZnTe-25-27.	102
7.6	Imágenes SEM de películas de ZnTe depositadas a: (a) 25 W y 300 °C, (b) 35 W y 360 °C, (c) 25 W y 380 °C, (d) 25 W y temperatura ambiente.	104
7.7	Porcentajes atómicos para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27 en función de la temperatura.	106
7.8	Patrón de difracción para una muestra de ZnTe impurificada con nitrógeno al 3%.	107
7.9	Espectros Raman para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.	109
7.10	Espectros de transmitancia para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.	110
7.11	Energía de ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.	111
7.12	Imágenes SEM de películas de ZnTe:N en un porcentaje de impurificación con nitrógeno de 1 hasta 5%.	114
7.13	13 Curva J-V para las celdas 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F.	116
7.14	Curva J-V para la celda 120CdS-CdTe35-B.	117

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Índice de tablas

Tabla		Página
6.1	Parámetros de crecimiento para las películas de ZnTe por erosión catódica a radiofrecuencia.	88
6.2	Parámetros de crecimiento para las películas de ZnTe:N por erosión catódica a radiofrecuencia.	90
7.1	Condiciones de depósito para 4 películas de ZnTe.	96
7.2	Espesores para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27.	100
7.3	Propiedades eléctricas de las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-35-360.	103
7.4	Porcentajes atómicos de Zn y Te para películas de ZnTe depositadas a distinta temperatura de sustrato.	105
7.5	Espesores obtenidos para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.	108
7.6	Propiedades eléctricas de las muestras ZnTe-35-360, ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3, ZnTe:N-4 y ZnTe:N-5.	113
7.7	Condiciones de crecimiento para las celdas 90CdS-CdTe50 y 120CdS-CdTe35.	115
7.8	Características la curva J-V para las celdas 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F.	115
7.9	Condiciones de crecimiento para la celda 20ZnO-105CdS.	118

Resumen

La energía solar es una fuente de energía limpia que puede ser aprovechada a través de la tecnología de celdas solares fotovoltaicas la cual ofrece un gran potencial para la producción eléctrica; aportando a la disminución de la huella de carbono. Las celdas solares de película delgada basadas en CdS/CdTe se han considerado como uno de los candidatos más prometedores para la conversión de energía fotovoltaica. Sin embargo, uno de los principales problemas que tienen estos dispositivos es debido a la alta afinidad electrónica que posee el CdTe. Una estrategia viable para resolver este problema, es la inserción de una capa intermedia que esté fuertemente impurificada entre el CdTe y el contacto metálico, la cual pueda considerarse como una capa tipo p^+ . El presente trabajo se enfocó en la obtención de películas semiconductoras de ZnTe y de películas de ZnTe impurificadas con N para poder ser usada como capa tipo p^+ . Se obtuvieron películas de ZnTe mediante la técnica de erosión catódica variando la potencia, temperatura y tiempo de depósito, con la finalidad de encontrar los parámetros apropiados para posteriormente ser impurificadas con nitrógeno (ZnTe:N) en un rango desde 1 hasta 5%. Se realizó la caracterización estructural, morfológica, óptica y eléctrica de las películas sin impurificar e impurificadas con propósito comparativo. Se determinó que las mejores características se dieron al 3% de impurificación con N, presentando una estructura cristalina hexagonal, una conductividad tipo p , una energía de ancho de banda prohibida de 1.5 eV una densidad de portadores en un orden de 10^{17} cm^{-3} y una resistividad de $3 \Omega \cdot \text{cm}$. Finalmente, se evaluó el desempeño fotovoltaico de estas películas al 3% de impurificación sobre la heteroestructura CdS/CdTe, lográndose una eficiencia máxima del 7%.

Abstract

Solar energy is a clean energy source that can be harnessed through photovoltaic solar cell technology which offers great potential for electricity production; contributing to the reduction of the carbon footprint. CdS/CdTe based thin film solar cells have been considered as one of the most promising candidates for photovoltaic energy conversion. However, one of the main problems these devices have is due to the high electronic affinity that CdTe has. A viable strategy to solve this problem, is the insertion of an intermediate layer that is heavily doped between the CdTe and the metallic contact, which can be considered as a $p+$ type layer. The present work focused on obtaining ZnTe semiconductor films and N-doped ZnTe films to be used as a $p+$ type layer. ZnTe films were obtained using the RF-Sputtering technique, varying the power, temperature and growth time, with the purpose to find the suitable parameters to subsequently be doped with nitrogen (ZnTe: N) in a range from 1 to 5%. The structural, morphological, optical and electrical characterization of the undoped and N-doped films were performed for comparative purposes. It was determined that the best characteristics were obtained at 3% of N-doping, having a hexagonal crystalline structure, a p -type conductivity, a band gap of 1.5 eV, a carrier density of 10^{17} cm⁻³ and a resistivity of 3 Ω cm. Finally, the photovoltaic performance of these films were assessed at 3% of doping in the CdS / CdTe heterostructure, reaching a maximum efficiency of 7%.

1. Introducción

La situación energética actual depende en gran medida de los combustibles fósiles, siendo el gas natural, carbón y petróleo los que contribuyen en mayor medida a la producción energética mundial, representando un 22%, 27% y 32%, respectivamente como se muestra en la Figura 1.1. Las reservas de combustibles fósiles no son suficientes para alcanzar los requerimientos energéticos del mundo en los años venideros (ver Figura 1.2.). Su acelerado e indiscriminado uso llevan a reflexionar sobre la crisis mundial que podría desencadenar su escasez y, aún peor, el gran problema ambiental que representan y que cada vez se potencializa: el efecto invernadero desencadenando el calentamiento global. Por ello, es imprescindible tomar medidas urgentes para aminorar su consumo, mitigar su impacto negativo al ambiente y proponer de manera ascendente el uso de energías alternativas (Mutalikdesai y Ramasesha, 2017).

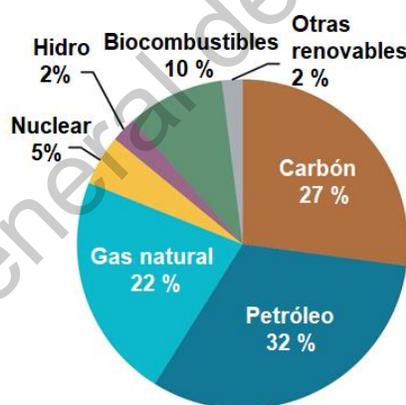


Figura 1.1. Fuentes para la producción mundial de energía (International Energy Agency, 2019)

La implementación de este tipo de energías es una tarea impostergable en el presente de nuestro país, incluso en los países industrializados este debe ser un tema prioritario dentro de su futuro energético, teniendo como consecuencia un impacto en el bienestar y desarrollo social del país que asuma dicha postura.

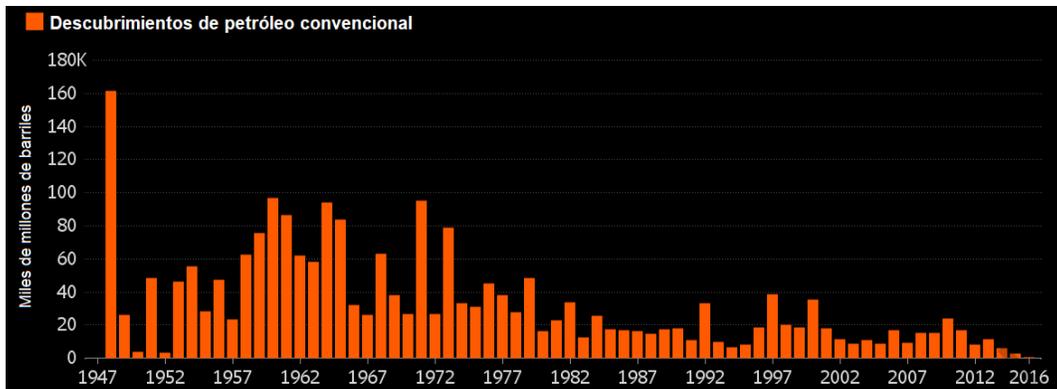


Figura 1.2. Descubrimientos anuales de petróleo desde 1947, expresados en volumen de reservas incorporados por año (Wood Mackenzie, 2016).

En la Figura 1.2., se puede observar que los descubrimientos de petróleo han ido en decremento desde los años ochenta, siendo el año 2016 en el que menor número de reservas de petróleo se han encontrado en los últimos 70 años, lo cual indica que eventualmente el recurso hídrico llegará a su agotamiento (Wood Mackenzie, 2016).

Dentro de las llamadas energías alternativas o renovables se encuentran: la energía eólica, la solar, la biomasa, la mareomotriz, la geotérmica, y la energía del hidrógeno. Una de las razones por la cual, la energía solar es la más atractiva, desde un punto de vista meramente conceptual, es debido a la diferencia de radiación solar entre distintas zonas de la tierra a lo largo del año y la variación diaria para una zona determinada provocan fenómenos meteorológicos (vientos, lluvias, nevadas, etc.) y estos la formación de corrientes y almacenes de agua (lagos, ríos, mares, etc.). Es decir, la mayor parte de las energías utilizables provienen de una fuente única que es el sol (Jutglar, 2004).

Dentro de sus ventajas se pueden destacar que (i) es tan abundante que se considera inagotable (ii) México es un país privilegiado en cuanto a este recurso, (iii) se puede utilizar no sólo para la producción de electricidad sino para calentar

agua o acondicionar espacios, (iv) el precio de las tecnologías solares es cada vez más competitivo y (v) se racionaliza el consumo de los combustibles fósiles.

El incremento en la demanda energética alrededor del mundo requiere del aprovechamiento de energías renovables, sostenibles y confiables. La tecnología de las celdas fotovoltaicas actualmente, es una de las mejores maneras de producir energía limpia a través de la conversión de la energía solar; contribuyendo a disminuir la huella de carbono (S. G. Kumar y Rao, 2014; Mutalikdesai y Ramasesha, 2017).

La tecnología fotovoltaica ofrece un gran potencial como una fuente alternativa para la producción de energía eléctrica (véase Figura 1.3.). Sin embargo, una de las razones principales por la cual no se ha explotado a gran escala, es debido a la dificultad, que aún existe, de desarrollar dispositivos fotovoltaicos que eficientemente transformen la luz proveniente del sol en electricidad, es decir, obtener una excelente eficiencia y realmente pueda competir con las maneras tradicionales para la producción de electricidad. Por lo que su plena aplicación aún se encuentra limitada. Por otro lado, la caída continua en los precios de la tecnología fotovoltaica hará que pronto se convierta en una de las opciones de menor costo para la producción futura de energía eléctrica (M. A. Green, 2016).

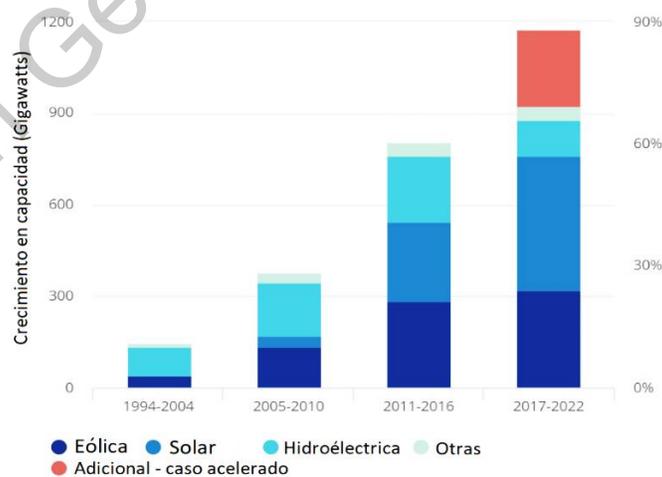


Figura 1.3. Crecimiento en la producción eléctrica mediante diferentes tecnologías renovables (International Energy Agency, 2017).

De acuerdo a la Figura 1.3, la energía fotovoltaica durante los próximos cinco años, representará la mayor adición anual de capacidad en las energías renovables, muy por encima de la energía eólica e hidráulica. Esto está impulsado por la continua reducción de los costos de la tecnología (International Energy Agency, 2017).

Las celdas solares están hechas de una gran variedad de materiales, siendo el silicio cristalino el más utilizado, que representa más del 90% de la producción de módulos fotovoltaicos comerciales. Sin embargo, los principales inconvenientes de las celdas solares de silicio provienen de su alto costo en la fabricación, dificultad en su almacenamiento y su bajo coeficiente de absorción, que requieren de un espesor grande para absorber la mayor parte de la luz incidente. Por lo tanto, el interés de la investigación se ha orientado en el desarrollo de celdas solares basadas en distintos materiales teniendo como objetivo obtener una mayor eficiencia (S. G. Kumar y Rao, 2014; Ribeyron, 2017).

En las últimas dos décadas, celdas solares policristalinas de película delgada de CdS/CdTe (ver Figura 1.4.) fabricadas en sustratos de vidrio se han considerado como uno de los candidatos más prometedores a gran escala para las aplicaciones en el campo de la conversión de energía fotovoltaica. Módulos solares basados en telururo de cadmio (CdTe) ya se han logrado escalar desarrollando grandes instalaciones para su fabricación. Este éxito se debe a las propiedades físicas únicas del CdTe, que lo hacen ideal para la conversión de la energía solar en electricidad útil, además de su simplicidad, bajo costo en su procesamiento y buenos resultados de eficiencia comparable a las tecnologías tradicionales de silicio (Lee y Ebong, 2017; Uličná *et al.*, 2017).

La tecnología de película delgada CdS/CdTe ha tenido grandes avances en cuanto eficiencia fotovoltaica, alcanzándose un 22.1% en la actualidad. La vida media de los paneles fotovoltaicos de este tipo, va desde los 20 hasta los 30 años dependiendo de los materiales involucrados, la técnica de depósito, el tipo de encapsulado, el lugar donde estén expuestos dichos paneles, la cantidad de

radiación solar, la temperatura a la que se encuentren, entre otros factores (National Renewable Energy Laboratory, 2020).

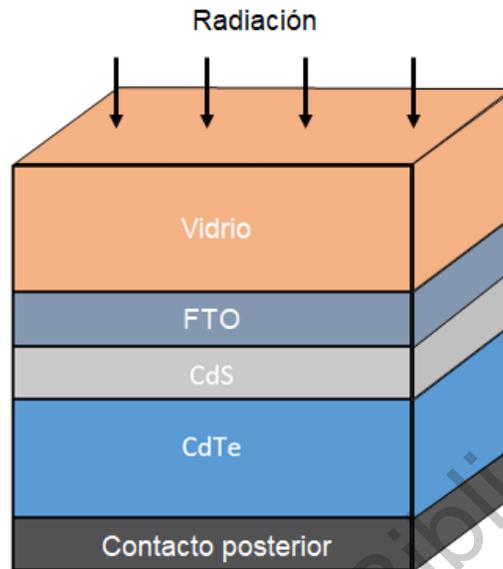


Figura 1.4. Representación esquemática de una celda solar de CdS/CdTe en su configuración de superestrato.

La Figura 1.5 muestra un diagrama de bandas de energía, en el cual se aprecia uno de los principales problemas para la tecnología fotovoltaica de las celdas basadas en CdTe es debido a la gran afinidad electrónica que presenta ($\chi=4.5$ eV) lo que contribuye a la formación de un fenómeno llamado barrera de Schottky (Φ_{BS}) en la interface del semiconductor y el contacto posterior (metal), la cual afecta directamente la eficiencia de la celda. Dicha barrera funciona como una trampa de huecos o cargas positivas en la interface, produciendo recombinación y disminuyendo así, el flujo de la corriente. Así mismo, está determinada por la deflexión de la banda de valencia cuando está próxima al metal (Khan *et al.*, 2015; Uličná *et al.*, 2017).

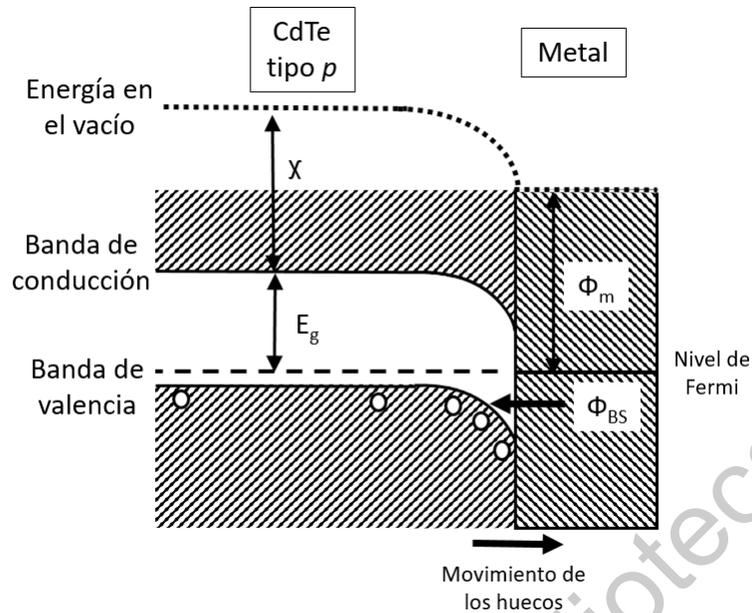


Figura 1.5. Representación esquemática de la barrera de Shottky entre el metal y semiconductor CdTe tipo p .

Para mitigar este problema sería necesaria la elección de un metal con una función de trabajo (Φ_m) mayor a 5.7 eV, resultado de la suma del ancho de banda prohibida (E_g) y la afinidad electrónica del CdTe (χ), pero como ningún metal posee dicha característica a excepción de platino pero debido a su alto costo no es viable su utilización como contacto, la formación de la barrera de Schottky es inevitable (Wolden *et al.*, 2016).

Una estrategia viable para darle solución a la problemática que se presenta entre la capa CdTe y el contacto posterior es mediante la inserción de una capa interfacial entre estos dos materiales, y que este pueda ser altamente impurificado como tipo p^+ . Por ello, el material propuesto a ser utilizado en el presente trabajo de tesis para esta función es el semiconductor telururo de zinc (ZnTe). La elección de este material semiconductor es debido a su estabilidad química y la alineación casi perfecta de las bandas de valencia entre el CdTe y el ZnTe, lo que permite un fácil transporte de huecos al contacto posterior, como se muestra en la Figura 1.6.

Se ha reportado que existe una ligera discontinuidad de 0.1 eV entre las bandas de valencia de ambos materiales. Sin embargo, no influye en el flujo de las cargas positivas. Por otro lado, el ZnTe posee un gran potencial para ser impurificado con un alto nivel de aceptadores o huecos ($>10^{20} \text{ cm}^{-3}$), lo que podría permitir la formación de una unión túnel efectiva entre la capa metálica y el CdTe (Rioux, Niles, Höchst y Niles, 1993; Uličná *et al.*, 2017).

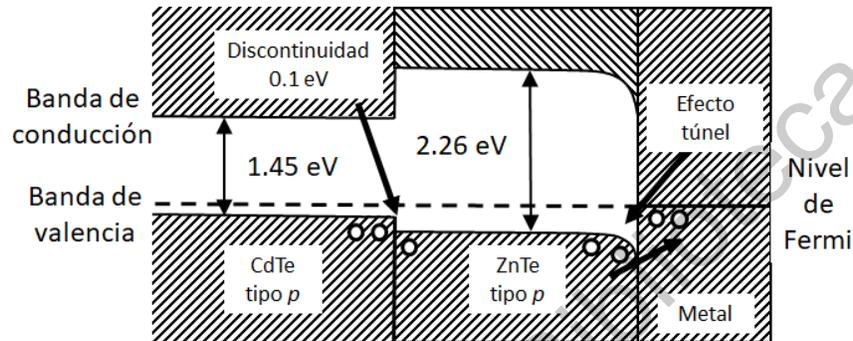


Figura 1.6. Representación esquemática del diagrama de bandas de energías de la heteroestructura CdTe/ZnTe/metal. Se muestran los anchos de banda prohibida para cada semiconductor.

El objetivo del presente trabajo es impurificar al material ZnTe con nitrógeno (ZnTe:N) por 3 razones: (i) permite la alineación las bandas de valencia y de conducción entre los materiales tipo p al reducir su ancho de banda prohibida de 2.26 eV a 1.45 eV, (ii) aumenta considerablemente la densidad de portadores ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) y como consecuencia, (iii) habrá una mayor cantidad de cargas positivas cruzando la barrera de Shottky debido al efecto túnel, llegando a la interface metálica, como se muestra en la Figura 1.7 (Rakhshani y Thomas, 2013; Uličná *et al.*, 2017).

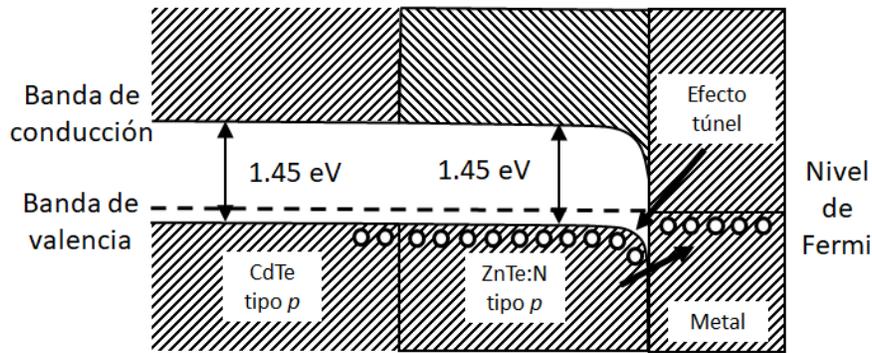


Figura 1.7. Representación esquemática del diagrama de bandas de energías de la heteroestructura CdTe/ZnTe:N/metal. Se muestran que las bandas de valencia y de conducción del CdTe y ZnTe están alineadas.

La meta de este trabajo de tesis es estudiar a profundidad las características y el comportamiento de la capa de ZnTe sobre la celda fotovoltaica basada en la heteroestructura CdS/CdTe, contribuyendo a incrementar la eficiencia y estabilidad del dispositivo para su aplicación con propiedades fotovoltaicas.

En los últimos años, se ha recurrido cada vez más a los dispositivos fotovoltaicos para la generación de energía eléctrica (energía portátil, residencial, comercial y municipal). Una opción particularmente atractiva para los dispositivos fotovoltaicos basados en CdS/CdTe es su incorporación a estructuras integradas en edificios o integradas en vehículos, en los cuales aprovecharían la luz del día para producir electricidad y, por otro lado, aportarían un valor estético. Su aplicación directa sobre ventanas para edificios o viviendas, así como techos solares panorámicos para vehículos. La tecnología de los módulos fotovoltaicos ultradelgados tiene un futuro bastante alentador ya que son consideradas como un material sustentable (Plotnikov *et al.*, 2013; Sun y Jasieniak, 2017).

2. Antecedentes

2.1. El efecto fotovoltaico y el comienzo de las celdas solares

El descubrimiento del efecto fotovoltaico se remonta al físico francés Henri Becquerel, debido a una corriente producida por la acción de la luz sobre un electrodo inmerso en una solución electrolítica, siendo su hallazgo publicado por primera vez en 1839. Sin embargo, dispositivos meramente prácticos o utilizables con propósitos energéticos, fueron implementados con el desarrollo del silicio de alta pureza para dispositivos semiconductores y la primera demostración de una celda fotovoltaica basada en silicio fue hasta en el año de 1954 por el laboratorio Bell en Estados Unidos. Los dispositivos iniciales tenían una eficiencia alrededor del 6%, años más tarde tuvieron mejoras y establecieron a las celdas solares de silicio como fuente de energía para los primeros satélites, alcanzándose un 25% de eficiencia al año de 1980 (Irvine, 2015).

Desde 1958 y hasta la primera crisis del petróleo en 1973, las celdas solares tuvieron principalmente aplicaciones en los campos espacial y militar. A partir de la década de 1970, debido a la preocupación por los recursos energéticos, hubo un gran interés en las celdas solares para aplicaciones terrestres, guiando el rumbo de la investigación científica a desarrollar materiales asequibles y eficientes que pudieran cumplir con dicho fin (Luque y Hegedus, 2011).

2.2. Celdas solares basadas en telururo de cadmio

El CdTe (telururo de cadmio) fue sintetizado químicamente por primera vez por el químico francés Margottet, en 1879. Sin embargo, no fue hasta 1947 que surgió el CdTe como un nuevo material electrónico, cuando Frerichs sintetizó cristales de CdTe por reacción de vapores de Cd y Te en una atmósfera de hidrógeno y midió su fotoconductividad (Luque y Hegedus, 2011).

En 1954, Jenny y Bube reportaron que se podía obtener conductividad tipo p y tipo n en el CdTe al doparlo con impurezas, es decir agregar materiales ajenos al

propio CdTe (Jenny y Bube, 1954). Loferski en la empresa RCA (Compañía Americana de Radio) propuso, por primera vez, usar CdTe para la conversión de energía solar fotovoltaica en 1956 (Loferski, 1956). En 1959 Rappapor, también en la compañía RCA, demostró que las celdas de CdTe tenían una eficiencia de conversión aproximadamente del 2% (Rappaport, 1959).

Las celdas solares basadas en CdTe han sido ampliamente investigadas desde 1960, llevando a lo largo de dos caminos de acuerdo al tipo de conductividad del CdTe ya sea tipo *n* o tipo *p*, enfocándose en un principio por la fabricación de dispositivos basados en CdTe tipo *n*. Sin embargo, debido a la baja estabilidad del dispositivo y la falta de un conductor transparente tipo *p* cambió el énfasis de investigación hacia las estructuras que emplean CdTe tipo *p* en celdas solares (Luque y Hegedus, 2011).

La investigación de celdas solares de película delgada basadas en la heteroestructura CdS/CdTe (tipo *n* y tipo *p*, respectivamente) comenzó por primera vez en 1969 por Adirovih y colaboradores, obteniendo una eficiencia mayor al 2% (Adievich, Yuabov y Yagudaev, 1969). Esta investigación fue continuada por Bonnet y Rabenhorst quienes, en 1972, desarrollaron la primera celda solar de laboratorio significativa basada en CdS/CdTe cuyo estudio describió una eficiencia de 5 a 6%. Esta celda (Figura 2.1) se creó en un proceso que implicaba el depósito de CdTe en fase de vapor a alta temperatura y la evaporación de CdS a alto vacío (Bonnet y Rabenhorst, 1972).

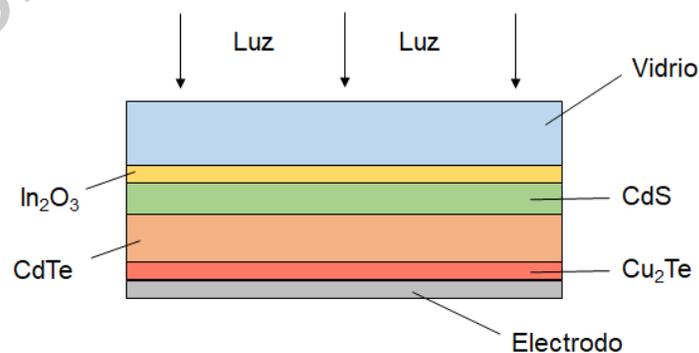


Figura 2.1. Sección transversal de una celda basada en CdTe.

En 1976, Nakayama y colaboradores trabajaron con el método de serigrafía para celdas solares de CdTe. La película de In_2O_3 como óxido conductor transparente y la película de CdS se depositaron sobre un sustrato de vidrio. La capa de CdS sirvió como un electrodo transparente de contacto óhmico a la capa CdTe, reduciendo tanto la resistencia en serie como la recombinación de la superficie en la capa CdTe. Esto dio como resultado una celda solar con una eficiencia del 8.1% (Nakayama *et al.*, 1976).

En 1977, Bube y colaboradores estudiaron aún más la heteroestructura CdS/CdTe obteniendo una eficiencia del 8.4% (Kim W. Mitchell, Fahrenbruch y Bube, 1977). En esta estructura, se creía que la difusión de donantes o cargas del CdS tipo *n* al CdTe tipo *p* durante la formación de la unión creaba una heteroestructura de *n*-CdS/*n*-CdTe/*p*-CdTe, en la cual la película de CdS servía como contacto para la homounión de CdTe. Se observó que al aumentar la concentración efectiva de aceptadores en el CdTe en un orden de 10^{17} cm^{-3} es significativo para minimizar los efectos de la velocidad de recombinación de la interfaz. Las celdas solares con la heteroestructura CdS/CdTe tienen una clara ventaja de costo sobre las celdas solares de silicio monocristalino. Los esfuerzos para establecer técnicas para la fabricación de celdas solares con eficiencias de conversión mejoradas se muestran a través de las invenciones de *Eastman Kodak Company*, donde el CdS policristalino y el CdTe policristalino en capas contiguas dieron como resultado una eficiencia de conversión del 8.9% en 1980 (Tyan, 1980).

El depósito por sublimación en espacio cercano (CSS, por sus siglas en inglés) de capas semiconductoras en una atmósfera que contiene oxígeno permitió la incorporación de átomos de oxígeno en las capas semiconductoras, lo que resultó en un dispositivo más eficiente. La misma técnica de introducir oxígeno a las capas de semiconductoras logró una eficiencia del 10.5%. El oxígeno mejora el carácter de tipo *p* de la película CdTe y garantiza el comportamiento de unión de poca profundidad del dispositivo entre las capas de la heteroestructura CdS/CdTe (Tyan, 1982).

En 1982 Tyan y colaboradores en la compañía *Eastman Kodak*, reportaron una eficiencia del 10% al integrar una capa de telurio entre el contacto metálico y la capa de CdTe tipo *p* (Tyan y Perez-Albuerne, 1982). En 1984, Kuribayashi y colaboradores, la introducción de un electrodo de carbono y oxígeno durante el depósito de la capa de CdS y CdTe fue para mejorar el carácter de tipo *p* de la película de CdTe y garantizar el comportamiento de unión de poca profundidad del dispositivo, mejoraron la eficiencia hasta un 12.8% (Kuribayashi *et al.*, 1983; Matsumoto *et al.*, 1984).

El año 1987 revolucionó la industria de celdas solares basadas en CdTe. Los esfuerzos anteriores se centraron en la optimización de procesos de depósito y durante 1988, la investigación en las celdas de CdS/CdTe fue dirigida a mejorar el diseño del dispositivo y la formación de un contacto posterior estable de baja resistencia, en vez de mejorar las técnicas de depósito para estos materiales. Meyers y otros investigadores en la empresa *Ametek* introdujeron un novedoso diseño denominado n-i-p (Figura 2.2) que posee muchas ventajas sobre los dispositivos de heteroestructura CdS/CdTe de última generación, diseñados para acoplar las propiedades innatas de estos semiconductores (Meyers, 1988). Las celdas de alta eficiencia basadas en CdTe a menudo son de alta resistividad, que generalmente eran de mejor calidad que las películas de baja resistividad.

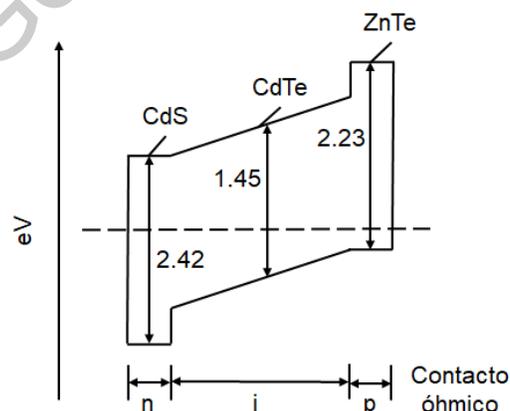


Figura 2.2. Diagrama de bandas para la celda solar CdS/CeTe/ZnTe (n-i-p) (Lee y Ebong, 2017).

La mínima discontinuidad en el borde de la banda de valencia en la interfaz CdTe/ ZnTe permite el flujo libre de huecos desde el CdTe hacia el ZnTe. Tales mejoras rápidas condujeron a una eficiencia del 10.4%. Crear un contacto óhmico exitoso sobre el CdTe es generalmente muy difícil debido a la gran función de trabajo de CdTe. Por lo tanto, se usa una capa semiconductor de tipo p de alta conductividad tal como lo es el material ZnTe (K. W. Mitchell *et al.*, 1988).

Con las eficiencias aumentando rápidamente, el costo se convirtió en un factor importante en la comercialización de las celdas solares basadas en CdTe. Los objetivos de muchos investigadores incluían obtener celdas solares de CdTe con alta eficiencia utilizando un sistema de fabricación simple, de alto rendimiento y bajo costo.

En 1989, Chamberlin y colaboradores en la empresa *Photon Energy* lograron una eficiencia del 12.3% (Albright, Jordan, Ackerman y Chamberlin, 1989). Tottszer y colaboradores mejoraron aún más el ancho de banda prohibida en la interfaz CdS/CdTe con la cual se reportó una eficiencia del 13.1% (Morris, Tanner y Tottszer, 1990).

Sin embargo, la dificultad de producir películas de p -CdTe de baja resistividad, junto con la formación de contactos estables de baja resistencia a las películas p -CdTe se convirtió en un desafío, lo que generó mucho interés en la investigación. Chu y colaboradores llevaron la eficiencia hasta un 13.4% (Chu *et al.*, 1991).

Los métodos de Chu mostraron superficies de CdS altamente adherentes, lisas y reflectantes. Chu continuó esta rápida mejora a través del desarrollo de un dispositivo con el que, para el año 1992, obtuvo un el 14.6% de eficiencia (Chu *et al.*, 1992). La alta eficiencia se atribuyó a la reacción de interfaz entre el CdS y CdTe durante el depósito de CdTe a altas temperaturas. Se observó una formación de CdS_xTe_{1-x} en la interfaz, desplazando la unión eléctrica de la interfaz al CdTe, mejorando las características fotovoltaicas de la unión. En 1994, Britt y colaboradores en la Universidad del Sur de Florida mejoraron el trabajo de Chu,

reportando eficiencias del 15.8% (Ferekides y Britt, 1994). La Figura 2.3 muestra su estructura.

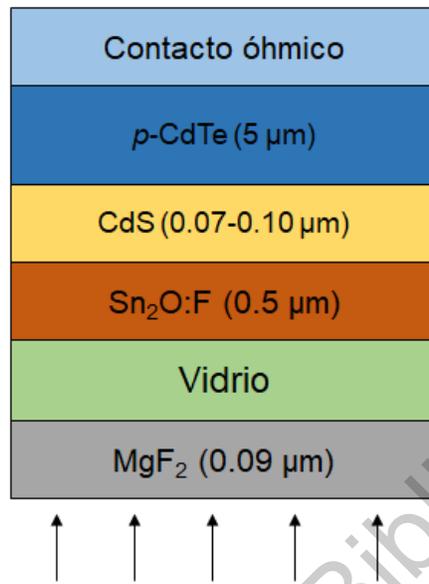


Figura 2.3. Configuración de una celda solar de película delgada basada en CdTe.

La hipótesis de que la alta temperatura utilizada durante la deposición de CdTe por sublimación en espacio cercano (CSS) provocaba la formación de una región interdifundida entre CdS y CdTe. La región CdS_xTe_{1-x} desplazó la unión eléctrica lejos de la unión metalúrgica. Además, el uso de pasta de grafito con mercurio demostró servir como un contacto eléctrico adecuado en este trabajo (Ferekides y Britt, 1994).

El año 1997 marcó un nuevo récord mundial de eficiencia del 16% establecido por investigadores del *Centro de Investigación y Desarrollo Fotovoltaico de Matsushita* (Aramoto *et al.*, 1997). Esta celda se preparó a partir de una capa de CdS que se depositó mediante la técnica de depósito de vapor químico orgánico de metal, una técnica de baja temperatura y bajo costo, seguida de una capa de CdTe depositada por CSS.

Wu y colaboradores en el laboratorio de energías renovables (NREL, por sus siglas en inglés) adoptaron un enfoque único al modificar la estructura convencional del dispositivo SnO₂/CdS/CdTe por un nuevo dispositivo que utiliza una estructura CTO/ZTO/CdS/CdTe (véase Figura 2.4). Se desarrolló un novedoso proceso para preparar óxido conductor transparente de estannato de cadmio (Cd₂SnO₄, CTO) de alta calidad (películas de CTO tienen una resistencia de dos a seis veces menor, mayor transmitancia y superficies más lisas que las películas SnO₂ convencionales). Además, se utilizó una nueva capa mejoradora de Zn₂SnO₄ (ZTO) en estos dispositivos, lo que resultó en una eficiencia del 16.5% en el año 2001 (Wu, Keane, *et al.*, 2001; Wu, Ribelin *et al.*, 2001).

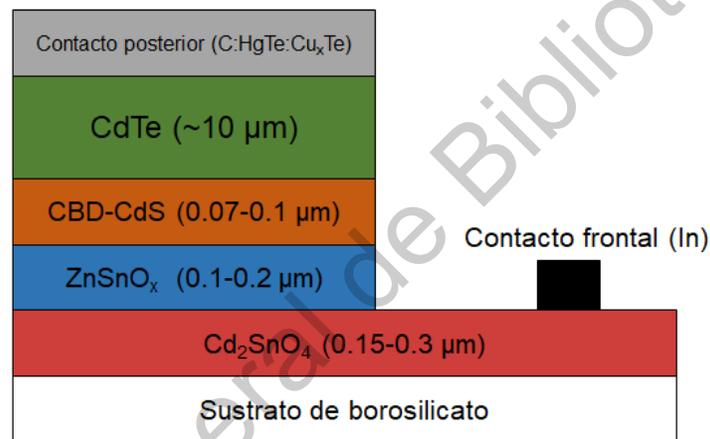


Figura 2.4. Estructura del dispositivo CTO/ZTO/CdS/CdTe.

En este punto, el rumbo de investigación se había desplazado hacia la mejora de la capa de óxido conductor transparente. Debido a que las celdas de CdTe funcionan mejor en una configuración de superestrato en la que la luz ingresa a la unión activa a través del vidrio, el contacto frontal transparente se deposita primero y debe resistir todos los pasos para los depósitos posteriores.

El 16.5% de eficiencia también fue alcanzado en 2005. Sus resultados permiten especular que existe una película de aleación de CdS_xTe_{x-1} debido a la

difusión de sulfuro en la capa de CdTe y telurio en la capa de CdS. Esta capa intermedia ayuda a mejorar la eficiencia de la célula solar al reducir la recombinación del portador de interfaz, que se muestra en la Figura 2.5. Además, el tratamiento térmico después de la depósito del CdCl₂ en la parte superior de la capa de CdTe resultó en una capa de CdTe mejor organizada (Morales-Acevedo, 2006).

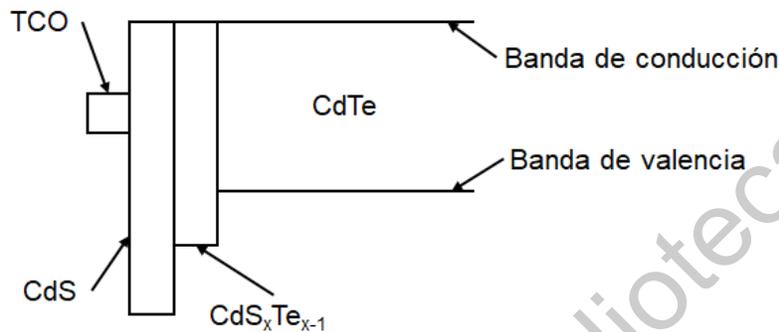


Figura 2.5. Diagrama de bandas en la interfase CdS/CdTe.

Durante la década del 2000, el comportamiento de las celdas solares CdS/CdTe tuvieron un desempeño extraordinario, mostrando una eficiencia de conversión aproximadamente del 16%, lo que ha llevado a estos dispositivos a convertirse en una fuente de energía altamente exitosa y bastante prometedora (Luque y Hegedus, 2011).

Sin embargo, durante esta década el progreso en la eficiencia basado en dicha tecnología sufrió un estancamiento con poco progreso en su eficiencia récord quedándose en 16.5%. Para el año 2010, debido a la participación de la industria, la eficiencia a escala de laboratorio mejoró rápidamente consiguiéndose hasta un 20% (Dharmadasa *et al.*, 2014).

En los últimos cinco años, la eficiencia de películas delgadas basadas en CdTe, no han tenido una mejoría bastante relevante, tan solo de algunos puntos porcentuales. La empresa *First Solar Research and Development* ha dominado la última década, con eficiencias reportadas de 18.7%, 19.6%, 20.4% y 21.4% con un

mayor enfoque en la comercialización. Para el año 2016 ya había alcanzado una eficiencia del 22.1%. First Solar utiliza un proceso de fabricación continuo, creando un módulo solar completo que se muestra en la Figura 2.6 en menos de 2.5 horas (M. A. Green *et al*, 2014, 2017, 2019).



Figura 2.6. Estructura tradicional de una celda solar en la compañía *First Solar*.

2.3. Teluro de zinc como semiconductor tipo *p* en celdas solares de CdTe

En los últimos años, la familia de semiconductores II-VI ha sido ampliamente estudiada debido a sus propiedades fundamentales estructurales, eléctricas y ópticas. Entre ellos, el ZnTe, con un ancho de banda prohibida de 2.26 eV, es uno de los atractivos e importantes materiales semiconductores compuestos de la familia II-VI para diversos dispositivos optoelectrónicos como los diodos emisores de luz verde, detectores de campo electro-ópticos, dispositivos de conmutación y capas intermedias para detectores infrarrojos de HgCdTe y actualmente en aplicaciones para celdas solares (V. Kumar, Kumar y Dwivedi, 2012).

First Solar Inc. ha sido la primera compañía que recientemente ha integrado una capa interfacial de ZnTe en sus módulos solares basadas en CdTe aumentando su eficiencia y mejora en su estabilidad, siendo la que ha obtenido grandes mejoras y una eficiencia record. El motivo de utilizar una capa de ZnTe en celdas solares de

telururo de cadmio es debido a la alta función de trabajo que este posee, generando una alta resistencia de contacto en la interface metálica.

Al insertar una capa p -ZnTe se dará una alineación casi perfecta de las bandas de valencia entre el CdTe y el ZnTe, lo que permite un fácil transporte de huecos al contacto posterior por causa de un efecto de la mecánica cuántica conocido como efecto túnel o tunelamiento cuántico. Sin embargo como se mencionó en secciones pasadas, este material al ser impurificado mejora su densidad de portadores conllevando a un mayor transporte de cargas positivas al contacto y por ende a obtener importante aumento en la eficiencia de conversión fotovoltaica (Lee y Ebong, 2017; Uličná *et al.*, 2017; Wolden *et al.*, 2016).

En la Figura 2.7 se puede observar el avance que han tenido las celdas solares basadas en CdTe en cuanto a eficiencia.

Best Research-Cell Efficiencies

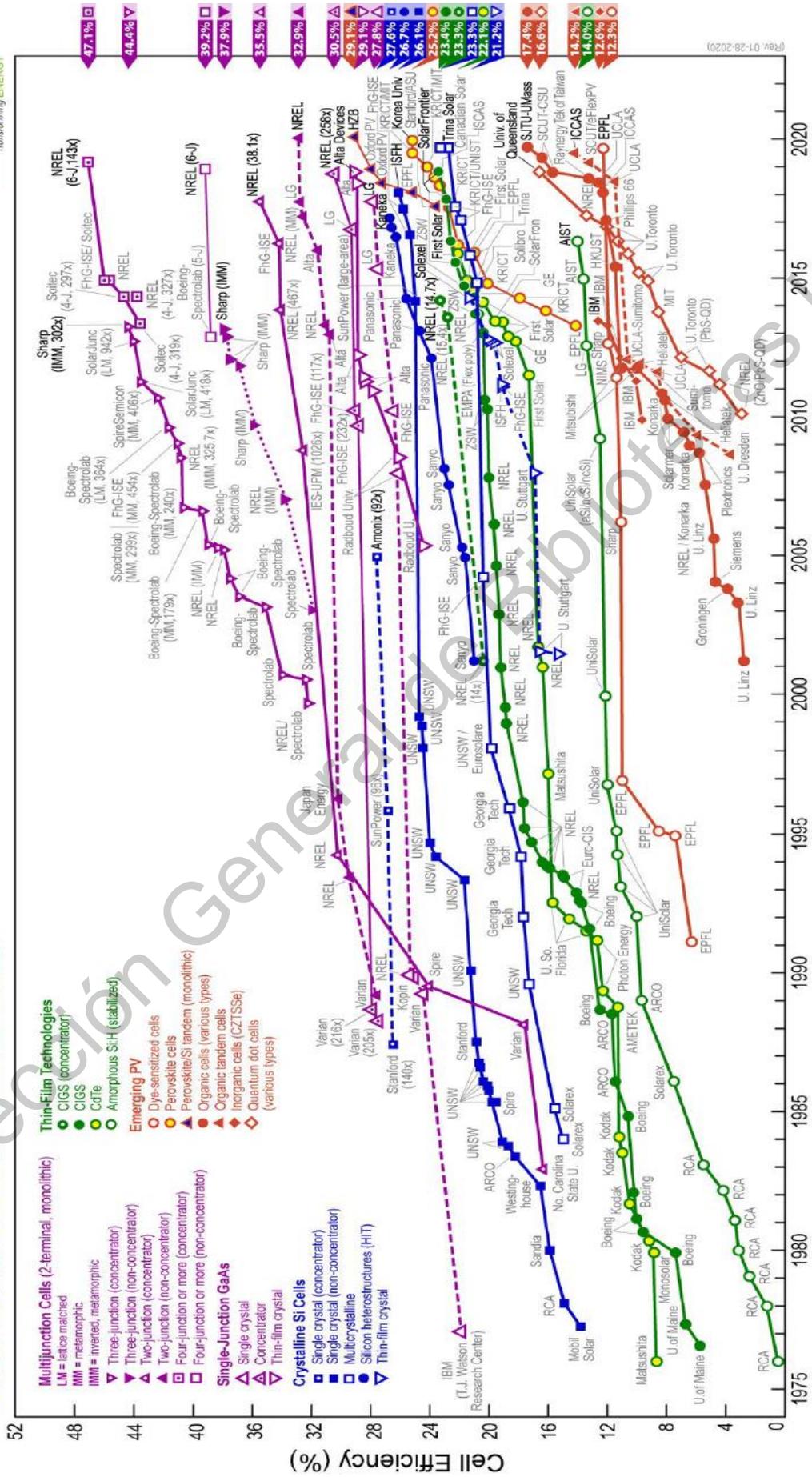


Figura 2.7. Líneas históricas de las eficiencias para las celdas solares (National Renewable Energy Laboratory, 2020).

3. Fundamentación teórica

Desde el comienzo de la civilización, el desarrollo de materiales junto con la utilización de la energía, han sido utilizados para mejorar la calidad de vida del hombre. El progreso de la humanidad se ha definido en términos de avances en los materiales, siempre vislumbrando el beneficio de la sociedad. Esto ha llevado a la creación de materiales indispensables para continuar cumpliendo dicho propósito. La revolución industrial es un claro ejemplo de grandes avances en la llamada ciencia de los materiales, para la producción de equipos industriales y como consecuencia el aprovechamiento energético gracias a la invención de la máquina de vapor a finales de siglo XIX.

En el último medio siglo, el crecimiento de las tecnologías de materiales ha sido exponencial, y su impacto en nuestra vida se ha generalizado. A partir de la invención del diodo de estado sólido, el cual se trata de un material semiconductor, ha sido causa de avances en el desarrollo de materiales y ha cambiado de forma irreversible a la tecnología que se conoce, que tanto ha contribuido a la evolución de la humanidad.

Los semiconductores son componentes fundamentales para la realización de la tecnología que conocemos hoy en día. El dispositivo semiconductor más simple es el diodo, teniendo una aplicación imprescindible en el contexto energético actual gracias al efecto fotovoltaico que poseen, permitiendo la creación de las celdas solares, contribuyendo a la generación de energía eléctrica (Mercado *et al*, 2016).

En la actualidad, la dependencia de la sociedad moderna en la energía eléctrica es tan grande que ya es considerada una necesidad básica. La energía obtenida de las celdas solares, proporciona soluciones prácticas para muchos problemas de suministro de energía en aplicaciones terrestres y espaciales, además de mitigar el impacto negativo de las energías convencionales que tanto afectan a nuestro planeta (Foster *et al*, 2010).

Es necesario definir conceptos y fenómenos relacionados directamente a las celdas solares para comprender de una manera adecuada su funcionamiento y el por qué cada uno de ellos es importante; partiendo desde los básicos. Además, se entenderá de una mejor manera la problemática a la cual se le quiere dar solución a través de este trabajo de investigación.

3.1. Tipos de sólidos

Los tres tipos de estructuras en material comúnmente utilizadas para producir energía fotovoltaica son los sólidos amorfos, policristalinos y monocristalinos. Cada uno está caracterizado por el tamaño de una región ordenada dentro del material, como se muestra en la Figura 3.1. Una región ordenada es un volumen espacial en el cual átomos y moléculas tienen un arreglo geométrico regular o comúnmente denominado como periodicidad.

Materiales amorfos tienen orden solo dentro de algunas dimensiones atómicas o moleculares, mientras que los materiales policristalinos tienen un alto grado de ordenamiento sobre muchas dimensiones atómicas o moleculares. Estas regiones ordenadas o regiones monocristalinas, varían en tamaño y orientación respecto una de la otra. Las regiones monocristalinas son llamadas granos y están separadas una de la otra por las fronteras de grano. Los materiales monocristalinos, idealmente, tienen un alto grado de ordenamiento o un acomodo geométrico regular, a través de todo el volumen de material (Foster *et al.*, 2010; Neamen, 2012).

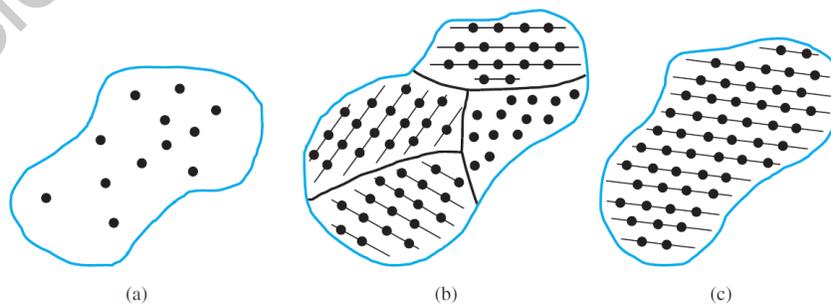


Figura 3.1 Esquemas de los tres tipos de cristales: (a) amorfo, (b) policristalino, (c) monocristalino (Neamen, 2012).

3.2. Celda unitaria y primitiva

Muchos materiales semiconductores, como el silicio, a escala microscópica son estructuras cristalinas dispuestas de manera ordenada a partir de átomos de los que están compuestas. Se puede representar una matriz atómica particular mediante un punto que se llama punto de red. La Figura 3.2 muestra una matriz bidimensional infinita de puntos reticulares. El medio más simple de repetir una matriz atómica es por traslación. Cada punto de la red en la Figura 3.2 se puede trasladar una distancia a_1 en una dirección y una distancia b_1 en una segunda dirección no colineal para generar la red bidimensional. Una tercera traslación no colineal producirá la red tridimensional. Las direcciones de traslación no necesitan ser perpendiculares.

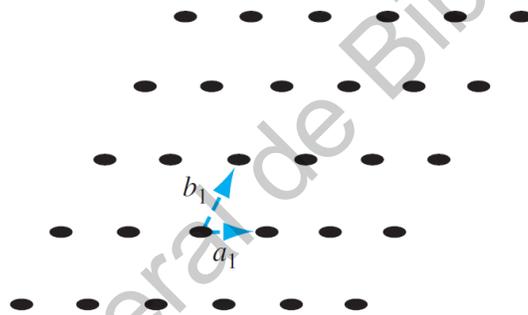


Figura 3.2 Representación bidimensional de una red para un material monocristalino (Neamen, 2012).

Una celda unitaria es un pequeño volumen del cristal que se puede utilizar para reproducir todo el cristal. Una celda unitaria no es una entidad única. La Figura 3.3 muestra varias celdas unitarias posibles en una red bidimensional.

La celda unitaria A se puede trasladar en las direcciones a_2 y b_2 , la celda unitaria B se puede trasladar en las direcciones a_3 y b_3 , y toda la red bidimensional se puede construir mediante las traslaciones de cualquiera de estas celdas unitarias. Las celdas unitarias C y D en la Figura 3.3 también se pueden usar para

construir toda la red utilizando las traslaciones apropiadas. Esta discusión sobre las células unitarias bidimensionales se puede extender fácilmente a tres dimensiones para describir un material monocristalino.

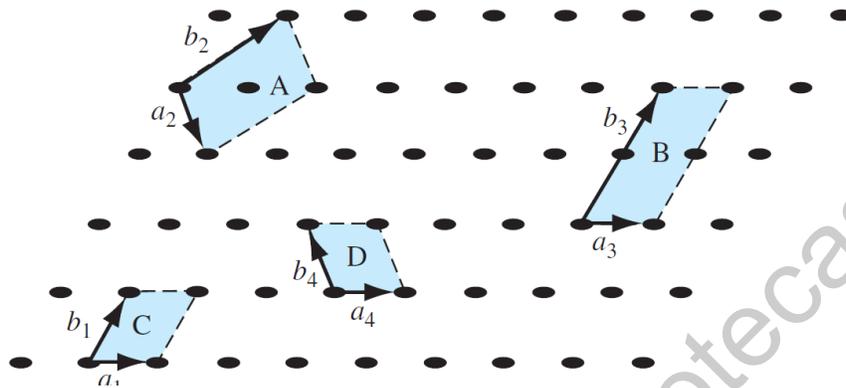


Figura 3.3 Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando posibles celdas unitarias (Neamen, 2012).

Una celda primitiva es la celda unitaria más pequeña que se puede repetir para formar la red. En muchos casos, es más conveniente usar una celda unitaria que no sea una celda primitiva. Se pueden elegir celdas unitarias que tengan lados ortogonales, por ejemplo, mientras que los lados de una celda primitiva pueden ser no ortogonales (Neamen, 2012).

3.3. Estructuras cristalinas básicas

Antes de discutir el cristal de los materiales semiconductores, se consideran tres estructuras cristalinas y se determinarán algunas de las características básicas de estos cristales. La Figura 3.5 muestra la estructura cúbica simple, cúbica centradas en el cuerpo y centrada en las caras. Para estas estructuras simples, se puede elegir celdas unitarias de modo que los vectores generales \bar{a} , \bar{b} y \bar{c} sean perpendiculares entre sí y las longitudes sean iguales, como se ve en la Figura 3.4.

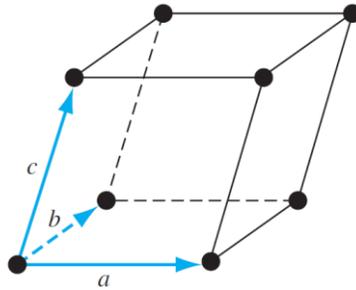


Figura 3.4 Una celda unitaria primitiva (Neamen, 2012).

La constante de red de cada celda unitaria en la Figura 3.5 se designa como "a". La estructura cúbica simple (sc) tiene un átomo ubicado en cada esquina; la estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) tiene un átomo adicional en el centro del cubo; y la estructura cúbica centrada en la cara (fcc) tiene átomos adicionales en cada plano de la cara.

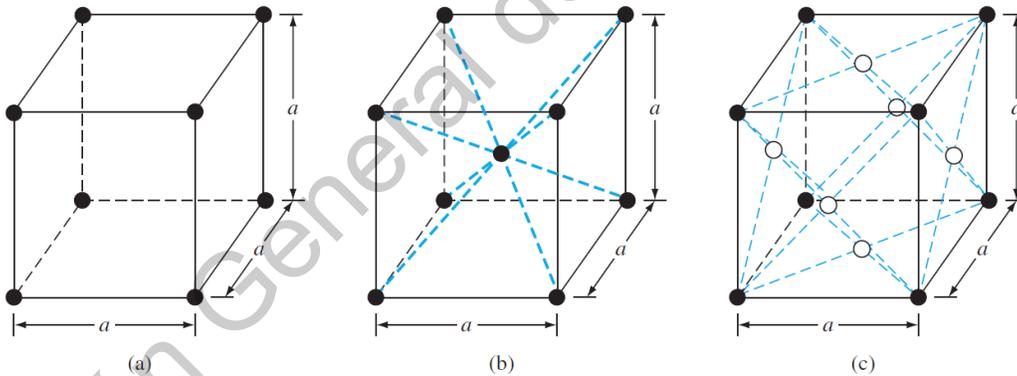


Figura 3.5 Tres tipos de redes: (a) cubica simple, (b) cubica centrada en el cuerpo y (c) cubica centrada en las caras (Neamen, 2012).

La disposición atómica de muchos de los semiconductores utilizados en la fabricación de celdas solares se denomina estructura zinc-blenda. Esta estructura consiste en dos estructuras cúbicas interpenetradas centradas en las caras como se ve en la Figura 3.6

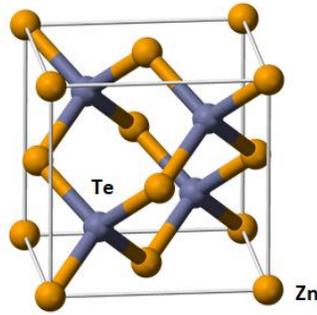


Figura 3.6. Estructura zinc blenda correspondiente a la fase cúbica del ZnTe (Lide, 2003).

El fenómeno de la conducción dentro de la estructura cristalina se describe perfectamente gracias a la teoría de bandas en sólidos, de lo cual se hablará más adelante (Foster *et al.*, 2010; Neamen, 2012).

3.4. Enlaces atómicos

La interacción que ocurre entre los átomos para formar un sólido y alcanzar la energía total mínima depende del tipo de átomo o átomos involucrados. El tipo de enlace, o interacción, entre los átomos, entonces, depende del átomo o átomos particulares en el cristal. Si no hay un enlace fuerte entre los átomos, no se unirán para crear un sólido.

Los átomos en los dos extremos de la tabla periódica (a excepción de los elementos inertes) tienden a perder o ganar electrones de valencia, formando iones. Los elementos del grupo I de la tabla periódica tienden a perder su único electrón y a cargarse positivamente, mientras que los elementos del grupo VII tienden a ganar un electrón y a cargarse negativamente.

Estos iones con carga opuesta experimentan una atracción de tipo Coulomb y forman un enlace denominado enlace iónico. Si los iones se acercaran demasiado, una fuerza repulsiva se volvería dominante, por lo que resulta una distancia de

equilibrio entre estos dos iones. En un cristal, los iones con carga negativa tienden a estar rodeados de iones con carga positiva y los iones con carga positiva tienden a estar rodeados por iones con carga negativa, por lo que se forma una matriz periódica de átomos para crear la red.

Otro enlace atómico que tiende a lograr capas de energía de valencia cerrada, es decir tener 8 electrones en su banda de valencia, es el enlace covalente. Un ejemplo como el silicio y el germanio, también tienden a formar enlaces covalentes. Cada uno de estos elementos tiene cuatro electrones de valencia y necesita cuatro electrones más para completar la capa de energía de valencia. Si un átomo de silicio, por ejemplo, tiene cuatro vecinos más cercanos, y cada átomo vecino contribuye con un electrón de valencia para ser compartido, entonces el átomo central tendrá en efecto ocho electrones en su capa externa. La Figura 3.7 (a) muestra esquemáticamente cinco átomos de silicio que no interactúan con los cuatro electrones de valencia alrededor de cada átomo. En la Figura 3.7 (b) se muestra una representación bidimensional del enlace covalente en silicio. El átomo central tiene ocho electrones de valencia compartidos. Comúnmente, los semiconductores tienden a formar enlaces covalentes.

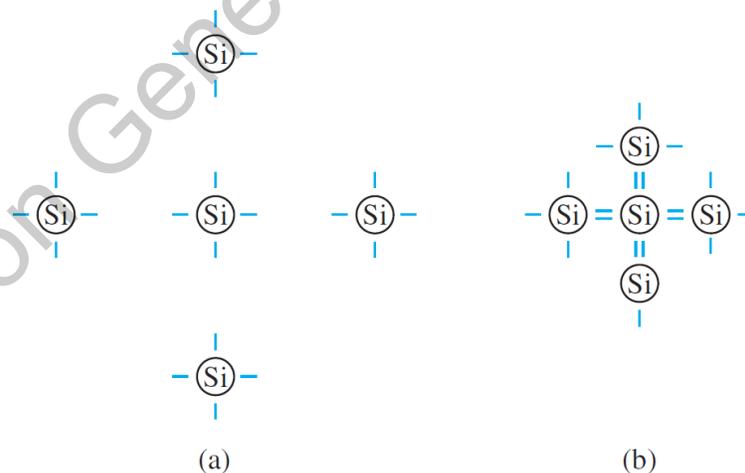


Figura 3.7 Representación de (a) electrones de valencia para el silicio y (b) enlace covalente en el silicio (Neamen, 2012).

El tercer esquema de enlace atómico principal se conoce como enlace metálico. Los elementos del grupo I tienen un electrón de valencia. Si dos átomos de sodio, por ejemplo, se acercan, los electrones de valencia interactúan de manera similar a la del enlace covalente. Cuando un tercer átomo de sodio se acerca a los dos primeros, los electrones de valencia también pueden interactuar y continuar formando un enlace. El sodio sólido tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, por lo que cada átomo tiene ocho vecinos más cercanos y cada átomo comparte muchos electrones de valencia. Podemos pensar en los iones metálicos positivos como rodeados por un mar de electrones negativos, el sólido se mantiene unido por las fuerzas electrostáticas. Esta descripción da una imagen cualitativa del enlace metálico.

Un cuarto tipo de enlace atómico, llamado enlace de Van der Waals, es el más débil de los enlaces químicos. Una molécula de fluoruro de hidrógeno (HF), por ejemplo, está formada por un enlace iónico. El centro efectivo de la carga positiva de la molécula no es el mismo que el centro efectivo de la carga negativa. Esta no simetría en la distribución de carga da como resultado un pequeño dipolo eléctrico que puede interactuar con los dipolos de otras moléculas de HF. Con estas interacciones débiles, los sólidos formados por los enlaces de Van der Waals tienen una temperatura de fusión relativamente baja; de hecho, la mayoría de estos materiales están en forma gaseosa a temperatura ambiente (Neamen, 2012).

3.5. Imperfecciones e impurezas en sólidos

Un tipo de imperfección que todos los cristales tienen en común es la vibración térmica atómica. Los átomos en un cristal, sin embargo, tienen una cierta energía térmica, que es función de la temperatura. La energía térmica hace que los átomos vibren de manera aleatoria alrededor de un punto de red de equilibrio. Este movimiento térmico aleatorio hace que la distancia entre los átomos fluctúe aleatoriamente, lo que altera ligeramente la disposición geométrica perfecta de los átomos. Esta imperfección, llamada vibraciones reticulares, afecta algunos parámetros eléctricos en los semiconductores.

Otro tipo de defecto se llama defecto puntual. En una red ideal de un material monocristalino, los átomos están dispuestos en una disposición periódica perfecta. Sin embargo, en un cristal real, puede faltar un átomo en un sitio particular de la red. Este defecto se conoce como vacancia; se muestra esquemáticamente. En otra situación, un átomo puede estar ubicado entre los sitios de la red. Este defecto se conoce como intersticial. Ambos efectos se muestran en la Figura 3.8. En el caso de la vacancia y los defectos intersticiales, no solo se rompe la disposición geométrica perfecta de los átomos, sino que también se rompe el enlace químico ideal entre los átomos, lo que tiende a cambiar las propiedades eléctricas del material (Neamen, 2012).

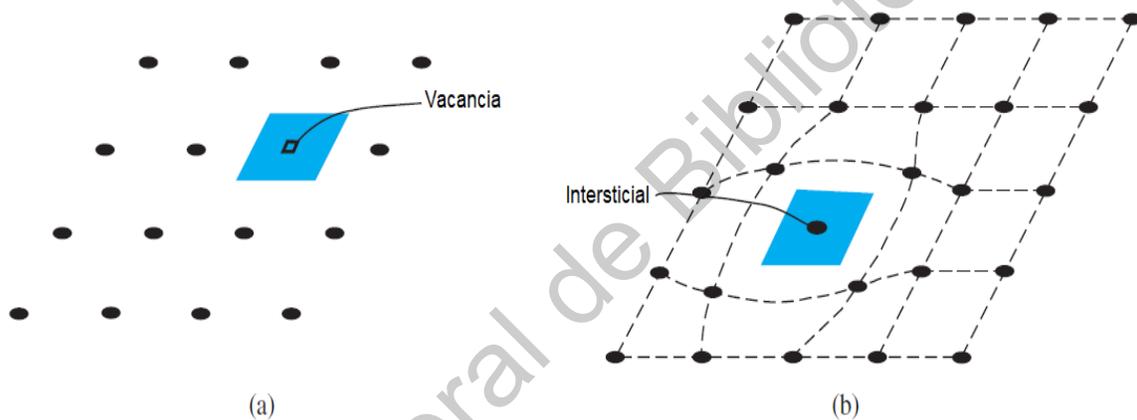


Figura 3.8. Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando (a) un defecto por vacancia y (b) un defecto intersticial (Neamen, 2012).

Los átomos extraños o átomos de impureza, pueden estar presentes en una red cristalina. Los átomos de impurezas pueden ubicarse en sitios de red normales, en cuyo caso se denominan impurezas de sustitución. Los átomos de impurezas también pueden ubicarse entre sitios normales, en cuyo caso se denominan impurezas intersticiales. Ambas impurezas son defectos de la red y se muestran esquemáticamente en la Figura 3.9.

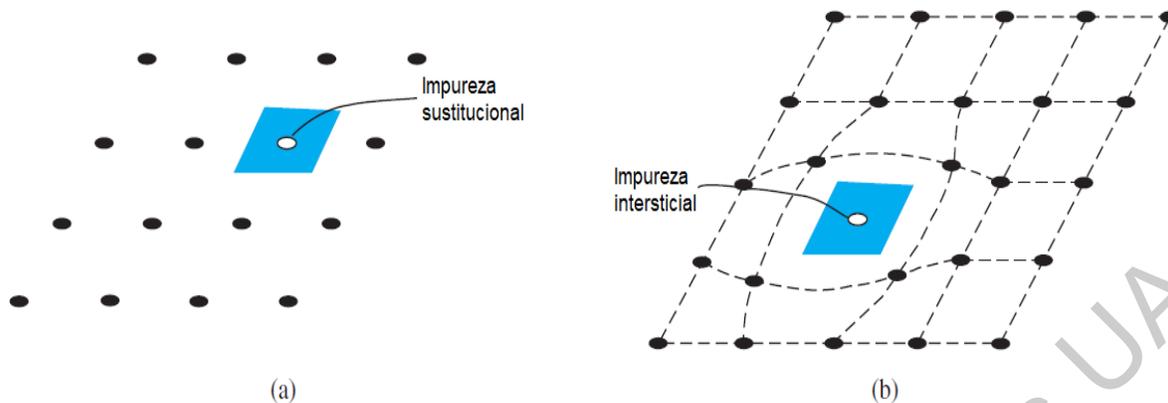


Figura 3.9. Representación bidimensional de una red monocristalina mostrando (a) una impureza sustitucional y (b) una impureza intersticial (Neamen, 2012).

3.6. Introducción a la mecánica cuántica

Para entender la problemática que se presenta en este trabajo de tesis, es necesario definir conceptos relacionados con la mecánica cuántica. Se necesita un poco de conocimiento del comportamiento de las partículas subatómicas en un semiconductor cuando éstas están sujetas a una barrera de potencial. El comportamiento y las características de estas partículas en un semiconductor se pueden describir mediante la formulación de la mecánica cuántica llamada mecánica de ondas, la cual se basa en la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, primero se debe de entender la dualidad onda-partícula.

3.6.1. Dualidad onda-partícula

Como es sabido, las ondas de luz en el efecto fotoeléctrico se comportan como si fueran partículas. Un comportamiento similar de las partículas como ondas electromagnéticas también fue instrumentado en la explicación del efecto Compton. En este experimento, un haz de rayos X fue incidido en un sólido. Se desvió una porción del haz de rayos X y la frecuencia de la onda desviada había cambiado en comparación con la onda incidente. El cambio observado en la frecuencia y el ángulo desviado correspondieron exactamente a los resultados esperados como si

fuera la colisión de "bola de billar" entre un cuánta de rayos X o un fotón y un electrón en el que se conservan tanto la energía como el momento.

En 1924, de Broglie postuló la existencia de una onda asociada a toda partícula. Sugirió que, dado que las ondas exhiben un comportamiento similar a las partículas, se debe esperar que las partículas muestren propiedades similares a las ondas. La hipótesis de De Broglie era la existencia de un principio de dualidad onda-partícula, por lo cual planteó la hipótesis de que la longitud de onda de una partícula se puede expresar la ecuación 3.1.

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.1)$$

donde p es el momento de la partícula y λ se conoce como la longitud de onda de De Broglie asociada a esa partícula. La naturaleza ondulatoria de las partículas subatómicas se ha probado de varias maneras, sin embargo no se hablará de ello en este trabajo (Neamen, 2012).

3.6.2. Ecuación de Schrödinger

Los diversos resultados experimentales que involucran ondas y partículas electromagnéticas, que no podían explicarse por las leyes clásicas de la física, mostraron que se requería una formulación revisada de la mecánica. Schrodinger, en 1926, proporcionó una formulación llamada mecánica de onda, que incorporó los principios de cuánticos introducidos por Planck, y el principio de dualidad onda-partícula introducido por De Broglie. Sobre la base del principio de dualidad onda-partícula, se describe el movimiento de los electrones en un cristal mediante la teoría de la onda. Esta teoría de ondas se describe en la ecuación de ondas de Schrodinger, siendo la expresión 3.2.

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} \Psi(x) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V(x)) \Psi(x) = 0 \quad (3.2)$$

donde m es la masa de la partícula, $V(x)$ es el potencial experimentado por la partícula y E es la energía total de la partícula. Al resolver la expresión 3.2 se obtiene la función de onda asociada a la partícula de interés (Neamen, 2012).

3.6.3. Condiciones de frontera

Dado que la función $|\Psi(x)|^2$ representa la función para la densidad de probabilidad para una sola partícula, entonces se tiene la relación 3.3.

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi(x)|^2 dx = 1 \quad (3.3)$$

La probabilidad de encontrar la partícula en algún lugar es certera. La ecuación 3.3 permite normalizar la función de onda y es una condición límite que se usa para determinar algunos coeficientes de la función de onda. Las condiciones límite restantes impuestas a la función de onda y su derivada son postulados. Sin embargo, podemos establecer las condiciones de frontera y presentar argumentos que justifiquen por qué deben imponerse. La función de onda y su primera derivada deben tener las siguientes propiedades si la energía total E y el potencial $V(x)$ son finitos en todas partes.

Condición 1. $\Psi(x)$ debe ser finita, de un solo valor y continua.

Condición 2. $\partial\Psi(x)/\partial(x)$ debe ser finita, de un solo valor y continua.

En la Figura 3.10 se muestran las condiciones de frontera para una partícula con energía potencial finita, se observa que la función de onda es continua en ambos lados de la región en el espacio delimitada por los parámetros $x=0$ y $x=a$, por lo que la partícula tendría una probabilidad de moverse fuera de esa región.

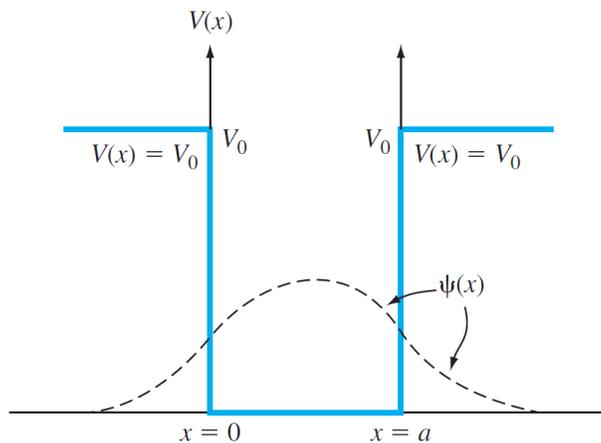


Figura 3.10. Función de onda correspondiente a una partícula cuando la función potencial es finita en todo lado (Neamen, 2012).

Mientras que en la Figura 3.11 al haber una energía potencial infinita, la partícula se encuentra confinada en la región delimitada por los parámetros $x=0$ y $x=a$, es decir es que existe una muy baja probabilidad de encontrar a esa partícula en fuera de esa región.

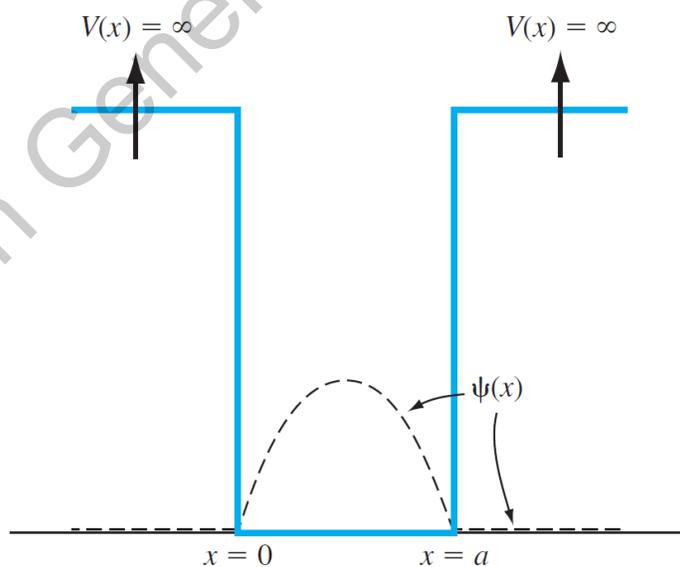


Figura 3.11. Función de onda correspondiente a una partícula cuando la función potencial es infinita en todo lado en algunas regiones (Neamen, 2012).

Como $|\Psi(x)|^2$ es una densidad de probabilidad, entonces (x) debe ser finito y de un solo valor. Si la densidad de probabilidad se volviera infinita en algún punto del espacio, entonces la probabilidad de encontrar la partícula en esta posición sería segura y se violaría el principio de incertidumbre, el cual dice que no es posible determinar la posición exacta de un electrón o partícula. En cambio, se determina la probabilidad de encontrar un electrón o partícula en una posición particular, como se mencionó anteriormente. Entender las condiciones de frontera ayudará de una manera más fácil a comprender el efecto túnel del cual se hablará a continuación (Neamen, 2012).

3.6.4. La barrera de potencial y el efecto túnel

Se considera la función de barrera potencial, que se muestra en la Figura 3.12.

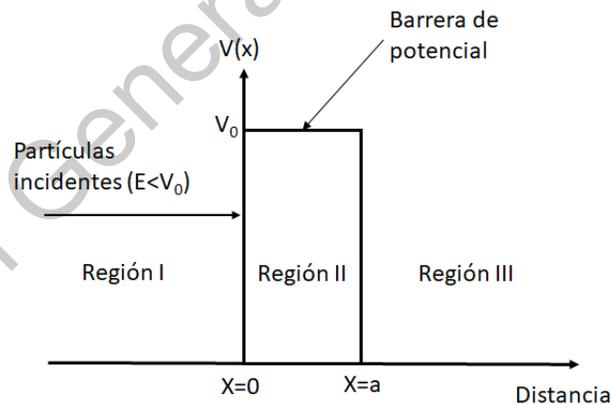


Figura 3.12. La función de onda a través de una barrera de potencial.

El problema está en el caso cuando la energía total de una partícula incidente es $E < V_0$. En donde, se supone que se tiene un flujo de partículas incidentes que se

originan en el eje x negativo que viaja en la dirección x. Es necesario resolver la ecuación de onda independiente del tiempo de Schrödinger en cada una de las tres regiones, con sus respectivas condiciones en la frontera. Las soluciones de la ecuación de onda en las regiones I, II y III se dan, respectivamente, como las ecuaciones 3.4, 3.5 y 3.6.

$$\Psi_1(x) = A_1 e^{jk_1 x} + B_1 e^{-jk_1 x} \quad (3.4)$$

$$\Psi_2(x) = A_2 e^{k_2 x} + B_1 e^{-k_2 x} \quad (3.5)$$

$$\Psi_3(x) = A_3 e^{jk_3 x} + B_3 e^{-jk_3 x} \quad (3.6)$$

donde

$$k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \quad (3.7)$$

y

$$k_2 = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V_0 - E)} \quad (3.8)$$

El coeficiente B_3 en la ecuación 3.6 representa una onda viajera negativa en la región III. Sin embargo, una vez que una partícula ingresa a la región III, no hay más cambios potenciales que causen una reflexión de las partículas; por lo tanto, el coeficiente B_3 debe ser cero. Debemos mantener ambos términos exponenciales en la ecuación 3.5 ya que el ancho de barrera potencial es finito; es decir, ninguno de los términos quedará eliminado. Se tienen cuatro relaciones de límites para los límites en $x=0$ y $x=a$ que corresponden a la función de onda y su primera derivada es continua. Se puede resolver para los cuatro coeficientes B_1 , A_2 , B_2 y A_3 en términos de A_1 . Las soluciones de onda en las tres regiones se muestran en la Figura 3.13.

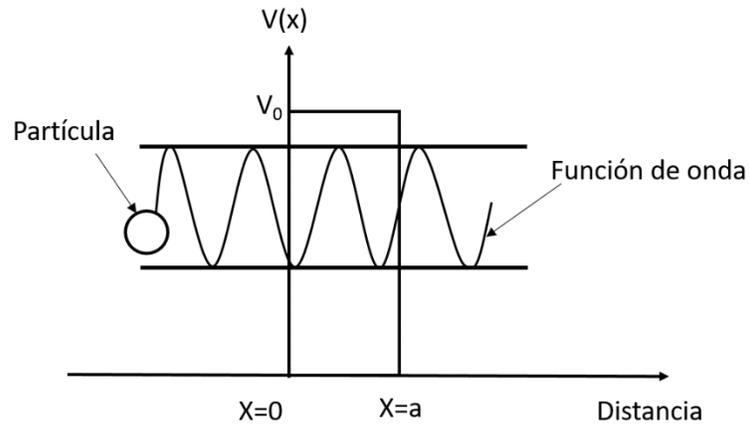


Figura 3.13. Barrera de potencial.

Un parámetro particular de interés es el coeficiente de transmisión, en este caso definido como la relación entre el flujo transmitido en la región III y el flujo incidente en la región I. Después de resolver para cada coeficiente a través de un proceso matemático complejo, el cual se no se describirá en este trabajo debido a que no es el objetivo del mismo; se llega a obtener el coeficiente de transmisión T quedando definido por la expresión 3.9.

$$T \approx 16 \left(\frac{E}{V_0} \right) \left(1 - \frac{E}{V_0} \right) e^{-2k_2 a} \quad (3.9)$$

La ecuación 3.9 implica que existe una probabilidad finita de que una partícula que incida en una barrera potencial penetre en la barrera y aparezca en la región III. Este fenómeno se llama túnelamiento o efecto túnel y contradice a lo que establece la mecánica clásica. Este efecto es suma importancia para comprender la problemática presente en este trabajo de investigación (Neamen, 2012).

3.7. Conducción eléctrica en sólidos

Se debe considerar la conducción eléctrica en sólidos en relación con la teoría de bandas de cuál se hablará enseguida. Se debe tomar en cuenta primeramente el movimiento de los electrones en las diversas bandas de energía permitidas.

3.7.1. Teoría de bandas en sólidos

Supongamos que tenemos dos átomos iguales, muy alejados, y consideremos el mismo nivel energético en cada átomo. En el sistema formado por ambos hay entonces en cada nivel electrones con la misma energía, es decir, los niveles son degenerados. Si aproximamos entre sí ambos átomos, su interacción mutua hace que un nivel degenerado se separe en otros dos de distinta energía, de tal forma que esta separación aumenta conforme disminuye la distancia interatómica (véase Figura 3.14).

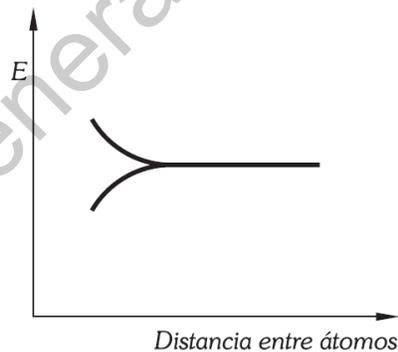


Figura 3.14. La interacción de dos átomos iguales produce la separación de un nivel de energía en dos con distintas energías (Burbano De Ercilla, Burbano y Gracia, 2003).

Ahora, explicando lo anterior desde una perspectiva mecánico cuántico, por ejemplo, si las funciones de onda de los electrones de los dos átomos se superponen, significa que los dos electrones interactuarán. Esta interacción o perturbación da como resultado que el nivel de energía cuantificado discreto n se divida en dos niveles de energía discretos, que se muestran esquemáticamente en la Figura 3.15.

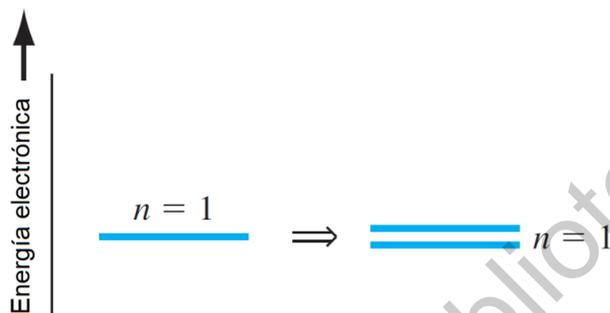


Figura 3.15. División de estado energético $n=1$ (Neamen, 2012).

Una analogía simple de la división de los niveles de energía por partículas que interactúan es la siguiente. Dos autos y pilotos idénticos están muy separados en una pista de carreras. No hay interacción entre los automóviles, por lo que ambos deben proporcionar la misma potencia para alcanzar una velocidad determinada. Sin embargo, si un automóvil se detiene detrás del otro, éste tiene una menor oposición al viento. El segundo automóvil será arrastrado hasta cierto punto por el automóvil líder. Por lo tanto, el automóvil principal requerirá más potencia para alcanzar la misma velocidad, ya que está tirando del segundo automóvil, y el segundo automóvil requerirá menos potencia, ya que está siendo arrastrado por el automóvil líder. Por lo tanto, hay una "división" de la potencia (energía) de los dos autos de carrera que interactúan (Neamen, 2012).

Consideremos, en este punto, que tenemos N átomos del mismo elemento, muy separados, y que con ellos vamos a formar una red cristalina consistente en una disposición tridimensional de los átomos con una repetición periódica de una

celda unidad, cuya estructura determina el sistema cristalográfico característico del material (cúbico, cúbico centrado en las caras, hexagonal compacta, entre otras).

Si suponemos los N átomos dispuestos como lo estarán en el cristal, pero muy separados, sin interactuar, los niveles de energía permitidos son los niveles atómicos y, considerados todos los átomos como un conjunto, en cada nivel hay cierto número de electrones con la misma energía. Al disminuir la distancia d entre átomos o su distancia interatómica, su interacción hace que cada nivel se separe en N niveles distribuidos en un intervalo de energía relativamente estrecho, con lo que, por ser N muy grande, podemos considerar que los N niveles forman una distribución casi continua, que llamaremos bandas de energía discretas. Este efecto se muestra esquemáticamente en la Figura 3.16, donde el parámetro r_0 representa la distancia interatómica de equilibrio en el cristal.

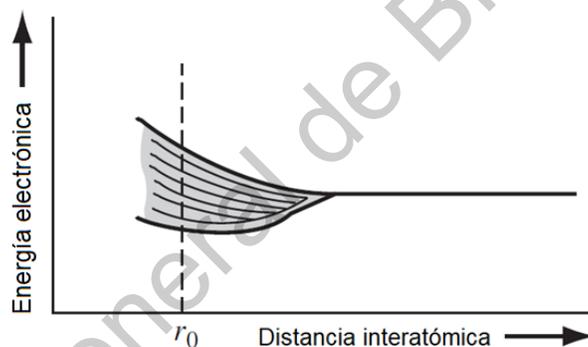


Figura 3.16. División de un nivel energético en banda de energías permitidas (Neamen, 2012).

Sin embargo, dado que no hay dos electrones que puedan tener el mismo número cuántico n , la energía discreta debe dividirse en una banda de energía para que cada electrón pueda ocupar un estado cuántico distinto.

Para los niveles más internos de cada átomo, la perturbación producida por los demás átomos es muy pequeña, comparada con la interacción con el núcleo, y

la separación de esos niveles será pequeña; para los electrones exteriores, llamados de valencia por ser los responsables de los enlaces entre átomos y los que intervienen en las reacciones químicas, la separación será grande y de hecho las bandas pueden solaparse, como puede verse en d_3 en la Figura 3.17.

Cuando la separación de los átomos en el cristal es como las d_1 o d_2 de la, las bandas de energía permitida representadas están separadas por una banda prohibida que, en cristales puros y sin imperfecciones, no contienen ningún nivel permitido a los electrones, es decir que no hay solapamiento de bandas y no puede haber electrones en esa región.

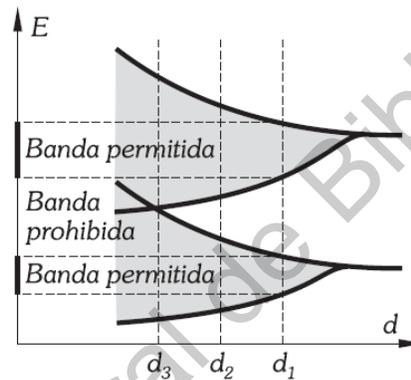


Figura 3.17. Bandas de energía en un cristal en función de la distancia entre átomos (Burbano De Ercilla *et al.*, 2003).

Se puede observar, de la Figura 3.17, que a la distancia d_3 se puede ver que hay solapamiento de los niveles de energía (metales), para d_2 una brecha mínima (semiconductores) y para d_1 el espacio entre un nivel y otro es mayor (aislantes); de los cuales se hablará más adelante (Burbano De Ercilla *et al.*, 2003).

Esta división de la banda de energía y la formación de bandas permitidas y prohibidas es la teoría de la banda de energía de los materiales monocristalinos. En el cero absoluto, los electrones están en el estado de energía más bajo, de modo que todos los estados en la banda inferior (la banda de valencia) estarán llenos y

todos los estados en la banda superior (la banda de conducción) estarán vacíos. La energía del intervalo de banda, por ejemplo, entre la parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de conducción es el ancho de la banda de energía prohibida. La formación de estas bandas de energía está directamente relacionada con las características eléctricas del cristal.

3.7.2. Bandas de conducción y valencia

El comportamiento de las bandas de energía permitida respecto de la conducción depende de que estén total o parcialmente ocupadas por electrones. Para contribuir a la conducción un electrón debe desligarse de su átomo y acelerarse al recibir energía de un campo eléctrico o bien en términos mecánico cuánticos, debe ser excitado a un nivel de mayor energía. Si nos limitamos a su propia banda y todos los niveles están ocupados en ella, la excitación (o aceleración) del electrón no puede ocurrir y, por tanto, una banda completamente llena de electrones no contribuye a la conducción. Los electrones sólo pueden desplazarse si hay niveles próximos vacíos. Según esto, se denomina banda de conducción a la banda de energía más baja que no está completamente llena; a la inmediatamente inferior se le llama banda de valencia (Burbano De Ercilla *et al.*, 2003).

Pongamos el ejemplo del silicio. Anteriormente, se discutió el enlace covalente del silicio. La Figura 3.18 muestra una representación bidimensional de la unión covalente en una red de silicio monocristalino. Esta Figura representa al silicio a $T=0$ K en el que cada átomo de silicio está rodeado por ocho electrones de valencia que están en su estado de energía más bajo y están directamente involucrados en el enlace covalente.

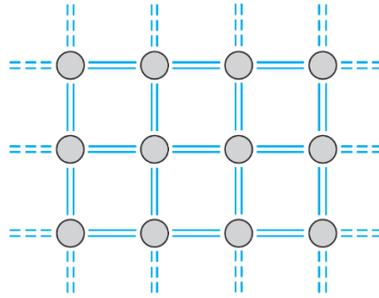


Figura 3.18. Representación bidimensional del enlace covalente en un semiconductor a $T=0$ K (Neamen, 2012).

En $T=0$ K, la banda de valencia se encuentra llena con los electrones. Todos los electrones de valencia mostrados esquemáticamente en la Figura 3.18 están en la banda de valencia. La banda de energía superior, es decir la banda de conducción, está completamente vacía en $T=0$ K.

A medida que la temperatura aumenta por encima de 0 K, algunos electrones de la banda de valencia pueden ganar suficiente energía térmica para romper el enlace covalente y saltar a la banda de conducción. La Figura 3.19 (a) muestra una representación bidimensional de este efecto de ruptura de enlace y la Figura 3.19 (b), una representación lineal simple del modelo de bandas de energía, muestra el mismo efecto. Donde E_g representa la energía necesaria para que el electrón pueda llegar a la banda de conducción.

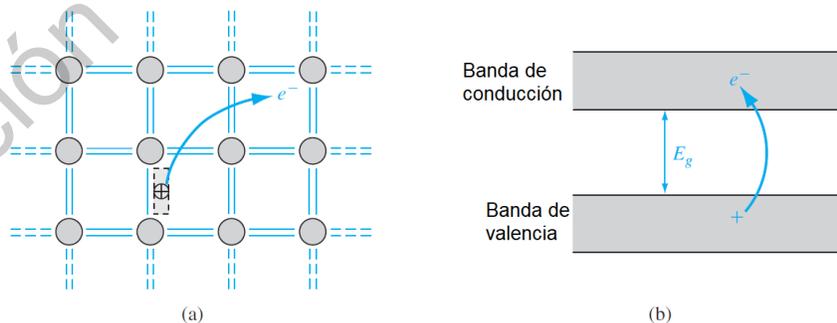


Figura 3.19. (a) Representación bidimensional de la ruptura de un enlace covalente. (b) Representación lineal de la generación de una carga positiva y otra negativa con la ruptura del enlace covalente (Neamen, 2012).

El semiconductor tiene carga neutra. Esto significa que, a medida que el electrón cargado negativamente se separa de su posición de enlace covalente, se crea un "estado vacío" cargado positivamente en la posición de enlace covalente original en la banda de valencia. A medida que aumenta la temperatura, se rompen más enlaces covalentes, más electrones saltan a la banda de conducción y se crean más "estados vacíos" positivos en la banda de valencia, denominados huecos.

También podemos relacionar esta ruptura de enlaces con las bandas de energía E versus k . La Figura 3.20 (a) muestra el diagrama Energía (E) contra la energía de las bandas (k) de conducción y valencia a $T=0$ K. Los estados de energía en la banda de valencia están completamente llenos y los estados en la banda de conducción están vacíos. La Figura 3.20 (b) muestra estas mismas bandas para $T=0$ K, en el que algunos electrones han ganado suficiente energía para saltar a la banda de conducción y han dejado estados vacíos en la banda de valencia (Neamen, 2012).

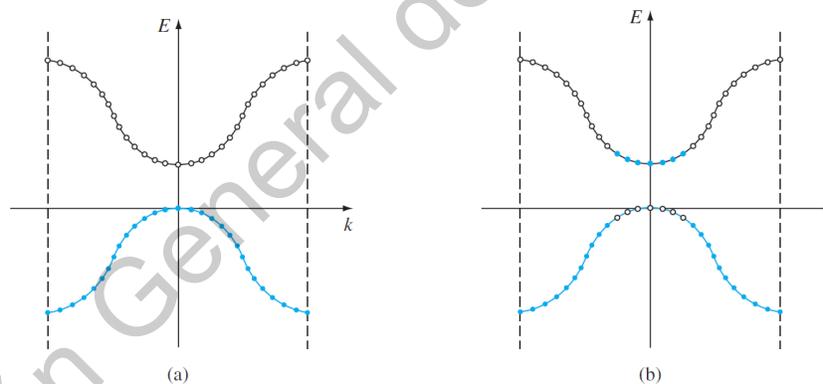


Figura 3.20. Diagramas de las bandas de valencia y conducción de un semiconductor (a) $T=0$ K y (b) $T>0$ K (Neamen, 2012).

Estas definiciones y diagramas pueden referirse o usarse para cualquier cristal semiconductor, si éste estuviera a cero Kelvin de temperatura ya que, como se mencionó, un incremento en la misma puede promocionar electrones de una banda a otra superior.

3.7.3. Materiales conductores, semiconductores y aislantes

La distinción entre aislantes (o dieléctricos), semiconductores y conductores aparece de forma natural en la teoría de bandas. Cada cristal tiene su propia estructura compleja de bandas de energía. La división compleja de bandas se produce en diferentes cristales, lo que conduce a grandes variaciones en las estructuras de bandas entre varios sólidos y a una amplia gama de características eléctricas observadas en estos diversos materiales. Se puede empezar a comprender algunas diferencias básicas en las características eléctricas causadas por variaciones en la estructura de las bandas al considerar diagramas de bandas de energía simplificados (Burbano De Ercilla *et al.*, 2003).

Hay varias condiciones posibles de las bandas de energía a considerar. Comencemos con los aislantes. La Figura 3.21 muestra un diagrama de bandas de energía simplificado de un aislante. La energía de ancho de banda prohibida, por ejemplo, de un aislante es generalmente del orden de 3.5 a 6 eV o mayor, de modo que a temperatura ambiente, esencialmente no hay electrones en la banda de conducción y la banda de valencia permanece completamente llena. Hay muy pocos electrones y huecos generados térmicamente en un aislante.

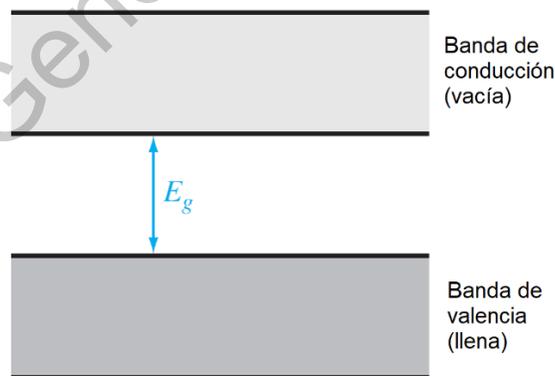


Figura 3.21. La energía de ancho de banda prohibida entre bandas permitidas para un aislante (Neamen, 2012).

La Figura 3.22 muestra el diagrama de bandas de energía simplificado en el cual se observa una banda de energía permitida que está casi llena de electrones, lo que significa que podemos considerar los huecos en esta banda. Si se aplica un campo eléctrico, los agujeros pueden moverse y dar lugar a una corriente para este caso, de lo cual se hablará más a profundidad en el siguiente tema. La energía de ancho de banda prohibida puede ser del orden de 1 eV.

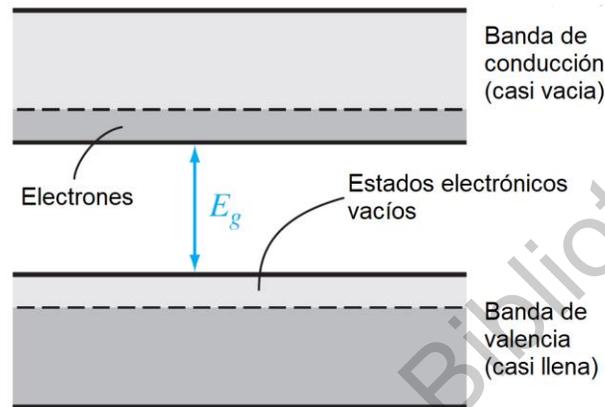


Figura 3.22. La de energía de ancho de banda prohibida entre bandas permitidas para un semiconductor (Neamen, 2012).

En la Figura 3.22, las bandas de energía representan a un semiconductor cuando $T=0$ K. La resistividad de un semiconductor, puede controlarse y variarse en muchos órdenes de magnitud.

La Figura 3.23 muestra el diagrama de bandas de energía simplificado de un metal. Además, representa un caso en el que las bandas de conducción y valencia se superponen en la distancia interatómica de equilibrio. Hay grandes cantidades de electrones, así como grandes cantidades de estados de energía vacía en los que los electrones pueden moverse, por lo que este material también puede exhibir una conductividad eléctrica muy alta (Neamen, 2012).

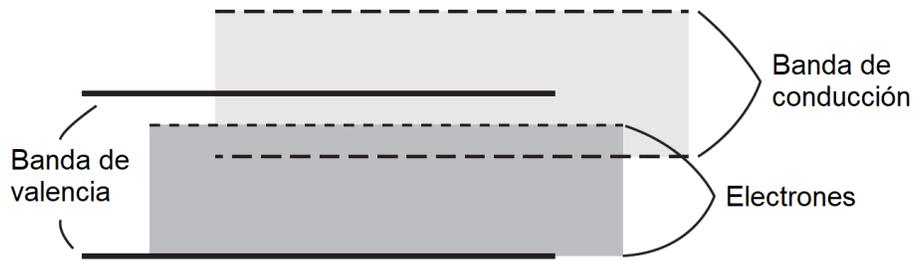


Figura 3.23. Diagrama de bandas de un metal mostrando superposición de las bandas de energía permitidas (Neamen, 2012).

3.5. Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Cuando un semiconductor se encuentra en su estado natural, se dice que se encuentra en estado puro o más usualmente que es un semiconductor intrínseco. Los elementos semiconductores por excelencia son el silicio y el germanio, aunque existen otros elementos como el estaño, y compuestos, como el arseniuro de galio o el sulfuro de plomo entre otros muchos, que se comportan como tales.

Una barra de silicio puro está formada por un conjunto de átomos unidos por enlaces covalentes (estructura cristalina). Si en estas condiciones se aporta energía desde el exterior en forma de calor o mediante tensión eléctrica, algunos electrones de las bandas externas dejarán de estar enlazados y podrán moverse fuera del átomo. A estos electrones se les denomina como electrones libres. Lógicamente, si un electrón abandona el átomo, este ya no estará completo, quedando cargado positivamente puesto que tiene una carga negativa menos, de lo que se ha hablado en secciones anteriores. También se puede decir que ha aparecido un hueco, entonces se asocia el hueco a una carga positiva o al sitio que ocupaba el electrón.

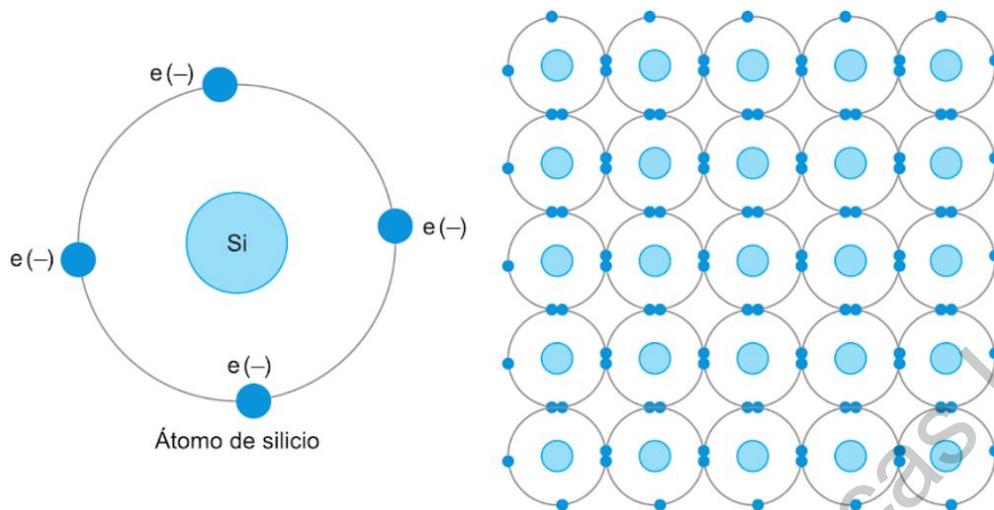


Figura 3.24. Semiconductor intrínseco de silicio (Crespo, 2015).

De acuerdo a la Figura 3.24, los átomos de silicio forman enlace covalente los unos con los otros, consiguiendo 8 electrones en su banda de externa. Para conseguir circulación se debe aportar suficiente energía para mover un electrón de su posición (Crespo, 2015).

Si bien los electrones se mueven de negativo a positivo (sentido real de la corriente), aparentemente los huecos lo harán de positivo a negativo. Se dice aparentemente ya que los huecos no se mueven, simplemente parece que lo hacen al haber movimiento de electrones. Si se somete al cristal semiconductor a una temperatura o diferencia de potencial eléctrico los electrones saltarán desde su posición de equilibrio convirtiéndose en electrones libres. Paralelamente, a este proceso de generar de pares electrón-hueco se da el nombre de recombinación a través de energía térmica o eléctrica (véase Figura 3.31).

No obstante, en un semiconductor intrínseco, este proceso implica un gran gasto de energía y poca circulación de electrones. Para mejorar su conductividad, un semiconductor se somete a un proceso de impurificación o dopado, esto es, introducir huecos o electrones de sobra dentro del cristal, para facilitar la circulación

de estos. El dopaje consiste en sustituir algunos átomos de silicio por átomos de otros elementos. A estos últimos se les conoce con el nombre de impurezas. Dependiendo del tipo de impureza con el que se dope al semiconductor puro o intrínseco aparecen dos clases de semiconductores: tipo n y tipo p .

Los semiconductores tipo n (donante) cada átomo de elemento del grupo V emplea cuatro de sus cinco electrones de valencia en los enlaces covalentes con sus vecinos, pero el quinto no interviene en esos enlaces. Al aumentar la temperatura pasará fácilmente a la banda de conducción, posibilitando así la conducción eléctrica, sin que se hayan formado pares electrón-hueco, ya que no se ha roto ningún enlace. A estas impurezas que ceden electrones se les denomina impurezas donadoras, y a los niveles de energía que introducen, niveles donadores.

Por ejemplo, si se sustituye uno de los átomos de silicio (4 electrones en la banda de valencia) por uno pentavalente como el antimonio (Sb, 5 electrones en la banda de valencia), resulta que aparece un electrón que no forma parte de los enlaces, por lo que tiene libertad para moverse (véase Figura 3.25). En un semiconductor tipo n , el número de electrones excede considerablemente al número de huecos, por lo que se dice que los electrones serán los portadores mayoritarios, y los huecos portadores minoritarios.

En un semiconductor tipo p (aceptante), las impurezas son átomos con tres electrones de valencia que al intercalarse en la red cristalina dejan un enlace por átomo sin completar (véase Figura 3.26). Esto da como resultado la aparición de niveles energéticos próximos a la banda de valencia, que se denominan niveles aceptores.

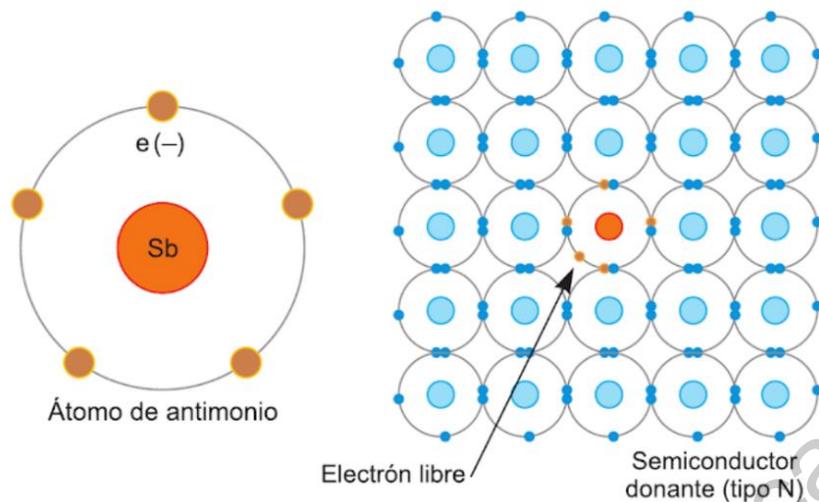


Figura 3.25. Semiconductor tipo n de silicio (Si) impurificado con antimonio (Sb) (Crespo, 2015).

A cero Kelvin estos niveles están vacíos, pero un aumento de temperatura provocará la promoción hasta ellos de electrones de la banda de valencia. Los electrones promocionados pasan a formar parte de un enlace por lo que no contribuyen a la conducción, sin embargo, han dejado tras de sí huecos que ocupará otro electrón que sí contribuye a la conducción.

Al igual que ocurre con los semiconductores tipo n , a temperatura demasiado elevada la conducción intrínseca llega a enmascarar a la extrínseca y el semiconductor se comporta como si fuese puro o intrínseco.

Por ejemplo, si se sustituye uno de los átomos de silicio (4 electrones en su banda de valencia) por uno trivalente como el galio (3 electrones en su banda de valencia), resulta que aparece un hueco en unos de los enlaces, que puede ser ocupado fácilmente (véase Figura 3.26), favoreciendo la circulación de los mismos. En este caso, los huecos serán el portador mayoritario, ya que se encuentran en un mayor número que los electrones libres.

A estos semiconductores se les denomina semiconductores impurificados o dopados por razones obvias o semiconductores extrínsecos. Cuanto mayor sea el número de impurezas y la temperatura, mayor será la conductividad del cristal. Juntando semiconductores tipo p con tipo n se fabrican los semiconductores de estado sólido, conocidos comúnmente como diodos, los cuales permiten el paso de electrones en un solo sentido, como si se tratara de una válvula anti retorno de electrones (Burbano De Ercilla *et al.*, 2003; Crespo, 2015).

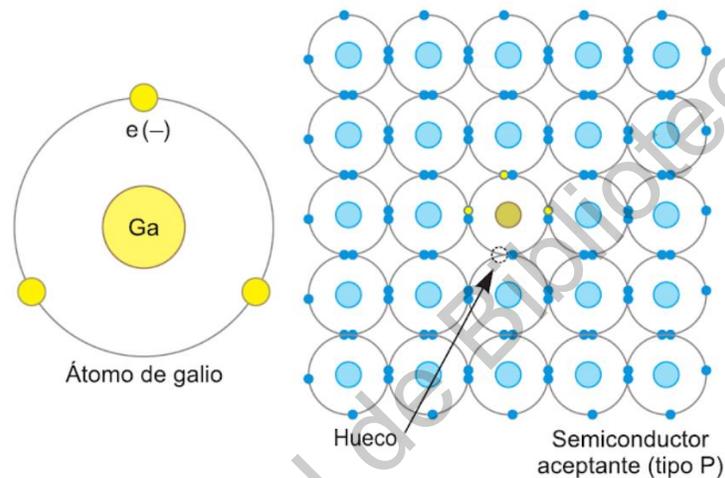


Figura 3.26. Semiconductor tipo p de silicio (Si) impurificado con galio (Ga) (Crespo, 2015).

3.6. Unión tipo $p-n$

Así como existen diversas aplicaciones para las celdas solares, existen diversos métodos para fabricarlas. Las celdas solares más comunes son básicamente diodos en unión $p-n$ (considerados como positivos-negativos) que usan energía de la luz (fotones) para producir electricidad en corriente directa, como se muestra en la Figura 3.33. No se aplica voltaje a través de la unión; más bien, se produce una corriente en la carga conectada cuando las celdas son iluminadas. Las celdas solares se fabrican a través de la unión de una capa semiconductor tipo n y otra tipo p (Foster *et al.*, 2010).

La Figura 3.27 muestra esquemáticamente la unión $p-n$. Es importante darse cuenta de que todo semiconductor es un material en el que una región se impurifica con átomos aceptores para formar la región p y la región adyacente se impurifica con átomos donadores para formar la región n . La interfaz que separa las regiones n y p se conoce como la unión metalúrgica.

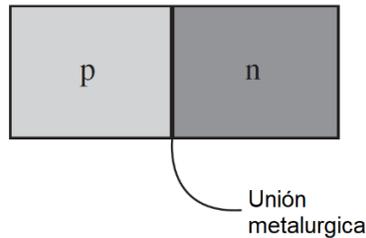


Figura 3.27. Geometría simplificada de una unión $p-n$ (Neamen, 2012).

Las concentraciones de impurificación en las regiones p y n se muestran en la Figura 3.28, denominadas como N_a y N_d , respectivamente. Para simplificar, consideraremos una unión escalonada en la que la concentración de impurificación es uniforme en cada región y hay un cambio abrupto en la impurificación en la unión. Inicialmente, en la unión metalúrgica, hay un gradiente de densidad muy grande en las concentraciones de electrones y huecos. La mayoría de los electrones portadores en la región n comenzarán a difundirse en la región p , y los agujeros portadores mayoritarios en la región p comenzarán a difundirse en la región n .

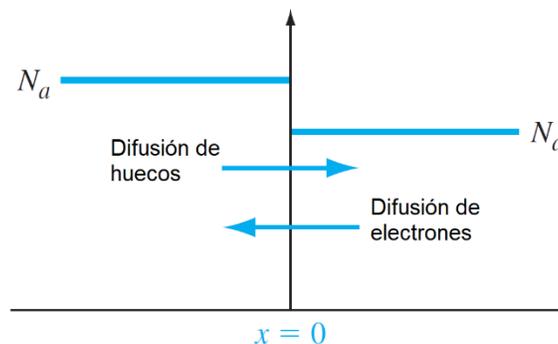


Figura 3.28. Unión $p-n$ uniformemente impurificada (Neamen, 2012).

Si suponemos que no hay conexiones externas al semiconductor, entonces este proceso de difusión no puede continuar indefinidamente. A medida que los electrones se difunden desde la región n , quedan átomos donantes cargados positivamente. Del mismo modo, a medida que los agujeros se difunden desde la región p , descubren átomos aceptores cargados negativamente. Las cargas netas positivas y negativas en las regiones n y p inducen un campo eléctrico en la región cerca de la unión metalúrgica, en la dirección de la carga positiva a la negativa, o de la región n a la p .

La región cargadas netas positiva y negativa se muestran en la Figura 3.29. Estas dos regiones se denominan región de carga espacial. Esencialmente, todos los electrones y huecos son barridos de la región de carga espacial por el campo eléctrico. Dado que la región de carga espacial se agota de cualquier carga móvil, esta región también se conoce como la "región de agotamiento"; Todavía existen gradientes de densidad en las concentraciones de portador mayoritario en cada borde de la región de carga espacial. Podemos pensar que un gradiente de densidad produce una "fuerza de difusión" que actúa sobre los portadores mayoritarios.

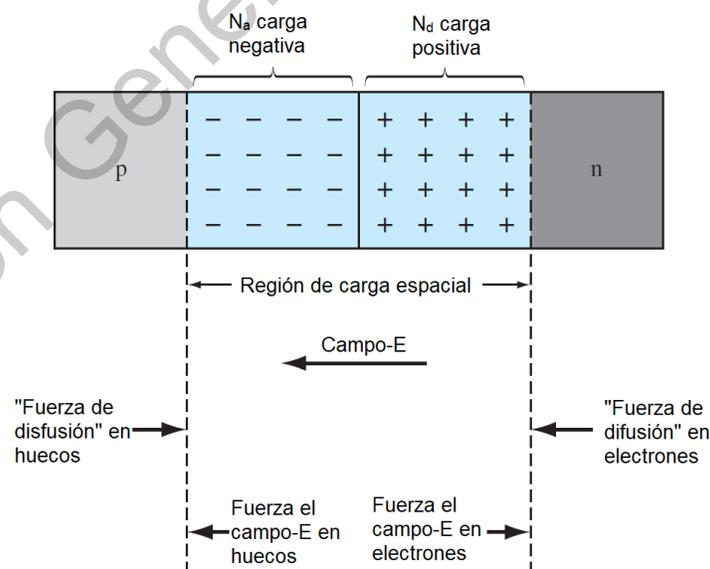


Figura 3.29. La región espacial de carga, el campo eléctrico y las fuerzas actuando en las partículas cargadas (Neamen, 2012).

Estas fuerzas de difusión, que actúan sobre los electrones y los agujeros en los bordes de la región de carga espacial, se muestran en la Figura 3.29. El campo eléctrico en la región de carga espacial produce otra fuerza sobre los electrones y agujeros, que está en la dirección opuesta a la fuerza de difusión para cada tipo de partícula. En equilibrio térmico, la fuerza de difusión y la fuerza del campo E se equilibran exactamente entre sí (Neamen, 2012).

3.7. Unión metal-semiconductor

Los diodos llamados Schottky son dispositivos formados mediante la unión de un metal y un semiconductor. En esta unión se crea una barrera de potencial (barrera Schottky) debido a la diferente concentración de electrones libres entre ambos elementos. La conducción se efectúa, por tanto, mediante portadores mayoritarios (electrones). Esta unión puede darse entre un semiconductor tipo n o un tipo p , sin embargo, la finalidad de este estudio se enfoca en la unión metal-semiconductor tipo p con propósito de propiciar el efecto túnel.

Supongamos que el semiconductor es de tipo p y está uniformemente dopado. La Figura 3.30 muestra los dos componentes (metal y semiconductor tipo p) inmediatamente después del contacto de uno con el otro. Se ha tomado como nivel de referencia de energía el nivel superior que es llamado nivel de vacío, el cual representa la energía de un electrón en reposo fuera de los materiales, denominado E_0 . La función de trabajo Φ_m (del metal) y Φ_s (del semiconductor), son la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi del material y, por tanto, representan la energía necesaria para llevar un electrón que está en el nivel de Fermi del material al nivel de vacío fuera de este. La afinidad electrónica del semiconductor χ denota la diferencia energética entre el nivel inferior de la banda de conducción (B_c) y el nivel de vacío E_0 . En un semiconductor determinado, χ es independiente del nivel de impurificación (magnitud constante), no obstante, Φ_s no lo es, ya que este valor puede cambiar si se altera la energía de ancho de banda prohibida del semiconductor.

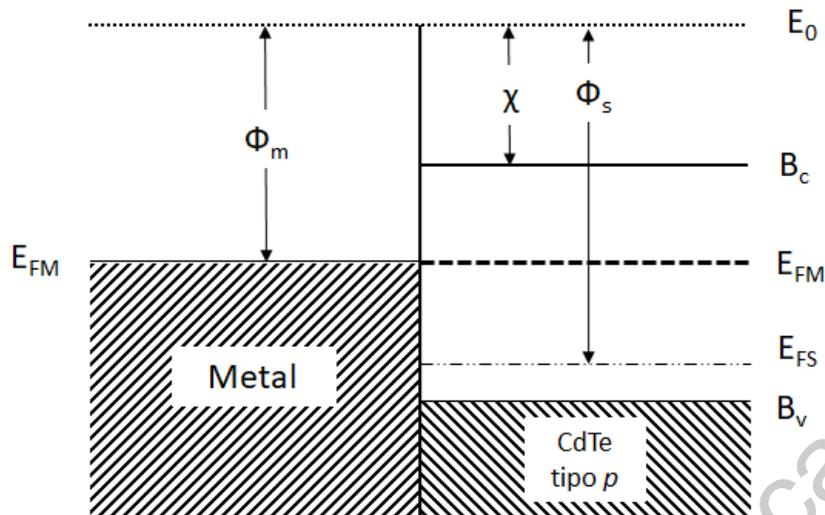


Figura 3.30. Formación del diagrama de bandas inmediatamente después del contacto (Boksteen, 2010).

Cuando el metal es puesto en contacto con el semiconductor, se da un equilibrio térmico en esta unión, por lo que los electrones fluyen del metal hacia los estados energéticos más bajos del semiconductor, lo que hace que su superficie sea más tipo n , hasta que los niveles de Fermi en los dos materiales se alinean.

Este paso provoca que las bandas del semiconductor flexionen debido a una diferente densidad de electrones libres en el metal y un exceso de cargas positivas en el semiconductor, es decir, los electrones del metal se acoplan con las cargas positivas del semiconductor. Obteniéndose como resultado la formación de la barrera de Schottky. El diagrama de bandas resultante puede observarse en la Figura 3.31.

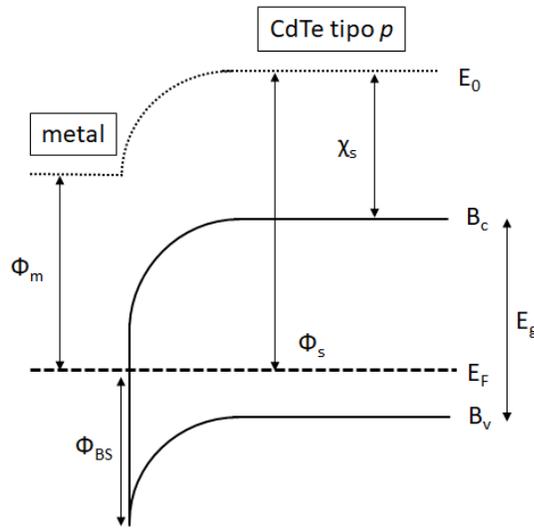


Figura 3.31. Diagrama de bandas en el equilibrio entre un metal y el semiconductor CdTe tipo p .

Esta barrera funciona como trampa de huecos, impidiendo que fluyan libremente hacia el metal. Además, es necesario mencionar que las bandas del semiconductor se flexionan debido a que la función de trabajo del metal es constante. La expresión 3.10 define la energía de la barrera de Shottky (Boksteen, 2010).

$$\Phi_{BS} = \chi + E_G - \Phi_M \quad (3.10)$$

3.8. Efecto fotovoltaico

La electricidad se puede producir a partir de la luz solar a través de un proceso llamado efecto fotovoltaico, donde "foto" se refiere a la luz y "voltaico" al voltaje. El término describe un proceso que produce corriente eléctrica directa a partir de la energía radiante del sol. El efecto PV puede tener lugar en material sólido, líquido o gaseoso; sin embargo, es en sólidos, especialmente en materiales semiconductores, que se han encontrado eficiencias de conversión aceptables (Foster *et al.*, 2010).

3.9. Celda solar

Las celdas solares son dispositivos fundamentalmente bastante simples. Utilizan materiales semiconductores, los cuales tienen la capacidad de absorber luz y entregar una parte de la energía de los fotones absorbidos a los portadores de corriente eléctrica: electrones. Básicamente, un es diodo semiconductor que separa y recoge los electrones y conduce la corriente eléctrica generada en una dirección específica. Por lo tanto, una celda solar es simplemente un diodo semiconductor que ha sido cuidadosamente diseñado y construido para absorber y convertir eficientemente la energía luminosa del sol en energía eléctrica (Luque y Hegedus, 2011).

La conversión de energía en una celda solar consta de dos pasos esenciales. Primero, la absorción de luz de una longitud de onda apropiada genera un par de electrón-hueco. La absorción de luz se refiere a la absorción de fotones para la excitación de un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Los electrones fluyen fácilmente a través del material de tipo *n* y los huecos fluyen fácilmente a través del material de tipo *p*. El electrón y el hueco generados por la luz están separados por la estructura electrónica del dispositivo: electrones en la terminal negativa y los huecos en la terminal positiva (véase Figura 3.32).

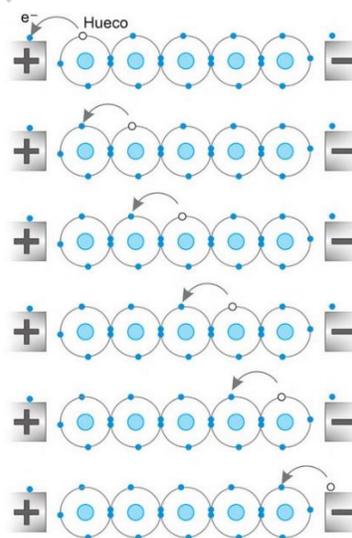


Figura 3.32. Movimiento de electrones en un semiconductor (Crespo, 2015).

De la Figura 3.32, se puede ver el proceso de generar huecos debido al salto de un electrón hacia otro átomo, denominado recombinación de par electrón-hueco. Obsérvese que el movimiento de electrones va de negativo a positivo. En cambio, movimiento de huecos va en sentido contrario.

La energía eléctrica es recolectada por contactos metálicos (óhmicos) en la parte frontal y posterior de la celda. Normalmente, el contacto posterior es de metal sólido y el frente es una rejilla metálica. La presencia de electrones y huecos crea cargas netas negativas y positivas, que a su vez inducen un campo eléctrico en la región cercana al metal.

Los semiconductores para un efecto fotovoltaicos efectivos tienen energía de ancho de banda prohibida normalmente en un intervalo de 1.0 a 6.0 eV. Hoy en día, los dispositivos fotovoltaicos terrestres convierten el 7–22% de la energía luminosa en energía eléctrica (Foster *et al.*, 2010).

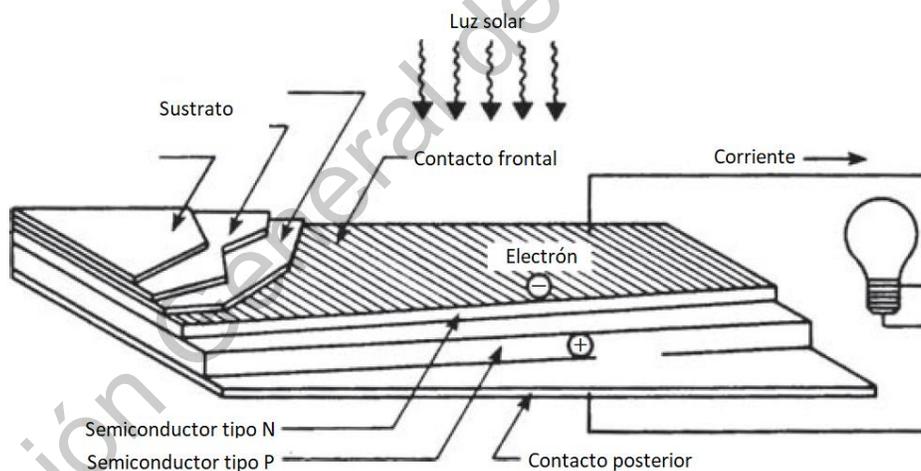


Figura 3.33. Estructura básica de una celda solar (Foster *et al.*, 2010).

3.9.1. Celda solar de película delgada basada en CdS/CdTe

La investigación sobre la celda solar de película delgada de telururo de cadmio (CdTe), también llamada de segunda generación, se ha llevado a cabo

durante más de 40 años, con la unión $p-n$ que generalmente consiste en CdTe tipo p y sulfuro de cadmio tipo n (CdS). Ambas capas son policristalinas y generalmente se utilizan en la configuración de supersustrato, que consiste en una estructura de Vidrio/TCO/CdS/CdTe/Metal. El CdTe tiene ancho de banda prohibida de 1.45 eV con un alto coeficiente de absorción óptica ($>10^{-4} \text{ cm}^{-1}$) en longitudes de onda visibles del espectro electromagnético (véase Figura 3.34), lo que lo convierte en un buen absorbente de luz solar para efectos fotovoltaicos. El CdS tipo n tiene un ancho de banda prohibida de 2.42 eV y, además de ser el tipo n de la unión $p-n$, en donde ocurre el efecto fotovoltaico. La celda solar CdS/CdTe de película delgada está activa en el espectro solar entre 514 nm y 850 nm. La generación de huecos ocurre en la capa del CdTe, mientras que la de portadores ocurre en el CdS (Irvine, 2015).

En esta estructura, el TCO se deposita primero seguido por el CdS tipo n , sobre un material transparente adecuado (sustrato). La capa TCO (Transparent Contact Oxide, por sus siglas en inglés) es un óxido semiconductor transparente de alta conductividad (térmica o eléctrica) cuyo objetivo es dejar pasar la luz del sol, y además de tener función como contacto eléctrico (De Moure Flores *et al.*, 2013).

El semiconductor CdS es un material adecuado para crear una heteroestructura con el semiconductor CdTe, con conductividad tipo n que se produce por dopaje intrínseco a través de la formación de vacancias de azufre, es decir un exceso de cadmio lo convierte en tipo n . Además, es deseable mantener la capa CdS lo más delgada posible entre 50 y 60 nm para transmitir una alta fracción de longitud de onda corta ($<520 \text{ nm}$) hasta la capa CdTe tipo p (Irvine, 2015).

Seguido del depósito de la capa ventana, la cual está formada por el sustrato, el TCO y el CdS, llamada así porque permite el paso de la luz solar, se deposita una capa de CdTe tipo p sobre ésta. Las películas de este semiconductor pueden tener una conductividad tipo n o p ; con un exceso de cadmio se obtiene de tipo n mientras que, con un exceso de telurio, la conductividad es tipo p ; debido a las vacancias del cadmio (Cd), el CdTe es usualmente tipo p . Como consecuencia de su alto coeficiente de absorción, un espesor de capa de CdTe de 2 micras es suficiente

para absorber la mayoría de longitudes de onda en la región visible y región cercana al infrarrojo, en la que las celdas solares de CdTe están activas (Espindola, 2011; Irvine, 2015).

Por último, se deposita el contacto posterior, siendo aquel por el cual circula la corriente en una celda solar, este debe permitir el libre flujo de los portadores a través del mismo, también se le denomina contacto óhmico en el que la corriente varía linealmente con el voltaje aplicado. Comúnmente, se utiliza un metal.

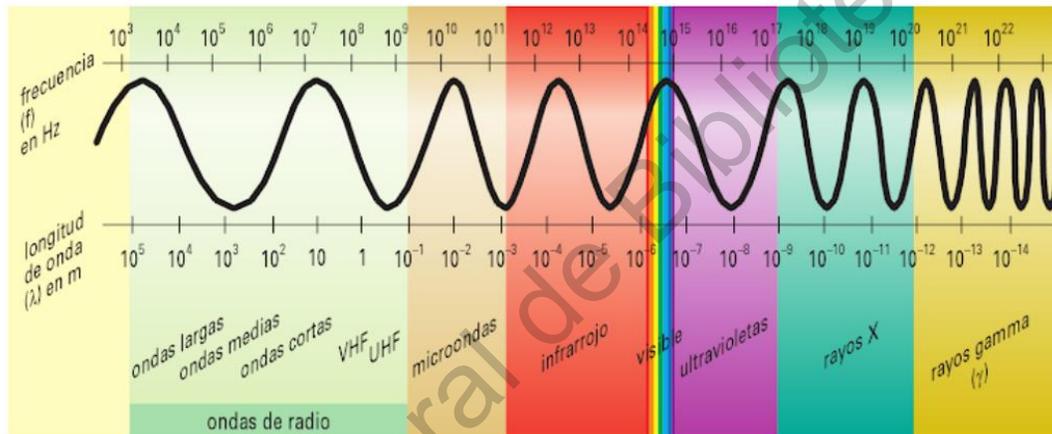


Figura 3.34. Espectro electromagnético, el cual se refiere al conjunto de todas las radiaciones electromagnéticas ordenadas por orden de frecuencia o longitud de onda (Antón *et al*, 2008).

Sin embargo, como ya se mencionó en secciones pasadas, la formación de un contacto posterior con la capa CdTe requiere buenas propiedades óhmicas en la unión del CdTe y el metal. Encontrar un metal adecuado para este propósito es un desafío, debido a la alta afinidad electrónica de CdTe y la dificultad para obtener una conductividad de tipo p^+ para formar un buen contacto óhmico. Esto lleva a la formación de la barrera Shottky que restringiría la conducción de portadores o huecos, limitando la eficiencia fotovoltaica.

Para superar esta problemática, la opción es utilizar una capa semiconductor tipo p^+ , teniendo como material a emplearse y sobre el cual se desarrolla este trabajo de tesis, al semiconductor ZnTe impurificado con nitrógeno, el cual facilitará el transporte de portadores actuando como una capa túnel entre el CdTe y el metal, reduciendo el efecto de la barrera de Schottky. Lo que significa que el flujo de huecos puede moverse más fácilmente sobre el contacto posterior y, por ende, evitar la recombinación mejorando el flujo de la corriente. Siendo la capa de ZnTe depositada primero sobre el CdTe para después colocar finalmente el contacto posterior o metal. Se puede ver la estructura final de celda fotovoltaica en la Figura 3.35. (Irvine, 2015).

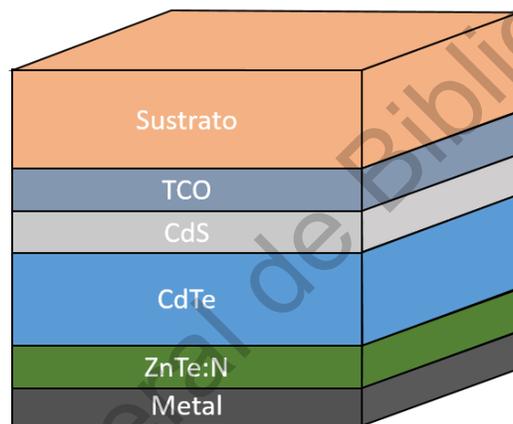


Figura 3.35. Representación esquemática de la celda a desarrollar en este trabajo.

3.9.2. Caracterización de una celda solar

La caracterización una celda, consiste en determinar su eficiencia bajo ciertas condiciones de iluminación; AM 1.5 o Air Mass 1.5 que es el estándar de iluminación solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente 48° . Air Mass se refiere a la razón de cambio óptico recorrido a través de la atmósfera de un haz de luz solar entre el camino óptico recorrido cuando el sol se encuentra directamente en el cenit (a nivel del mar). Comúnmente, tres parámetros son utilizados para caracterizar los resultados de una celda solar: corriente de corto

circuito (J_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF). El V_{oc} se refiere al voltaje desarrollado cuando el circuito externo que conecta los electrodos de la celda se encuentra abierto y J_{sc} se refiere a la densidad de corriente desarrollada por la celda iluminada. Las ecuaciones 3.11 y 3.12 muestran cómo se calcula el factor de llenado y la eficiencia de una celda fotovoltaica (Foster *et al.*, 2010; Salinas, 2009).

$$FF = \frac{V_{Max}J_{Max}}{V_{oc}J_{sc}} \quad (3.11)$$

$$\eta = \frac{V_{Max}J_{Max}FF}{P_{in}} \quad (3.12)$$

donde P_{in} es el total de energía que incide en la celda solar, V_{Max} es el voltaje máximo en la celda y J_{Max} es la máxima corriente. Los parámetros ya mencionados se representan en una gráfica de Intensidad contra voltaje (J-V), como se muestra en la Figura 3.36. El punto de máxima potencia será aquel en donde el producto $P=VJ$ entregado por la celda alcanza su valor máximo.

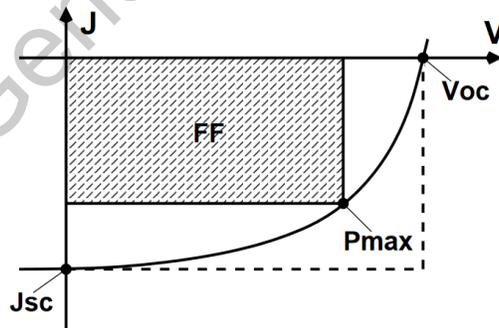


Figura 3.36 Esquema de una curva J-V. Se señalan los principales puntos de la curva.

3.9. Técnicas de depósito para películas de CdTe

Existen numerosos métodos de producción de materiales en forma de película delgada. Se pueden utilizar estableciendo una clasificación atendiendo a la naturaleza de los procesos que intervienen en el transporte de material a depositar y en el propio crecimiento de películas delgadas físicas, químico o fisicoquímico.

Sin embargo, en la última década, varios métodos para depositar películas delgadas de CdTe en celdas solares han sido empleados. Ocho de ellos se muestran en la Figura 3.37, los cuales han demostrado la viabilidad de la fabricación comercial de celdas y módulos solares basados en CdTe.

Para el presente trabajo, el depósito de las películas de CdS, CdTe, ZnTe:N y el contacto posterior se realizarán mediante la técnica de erosión catódica a radio frecuencia también conocida como Rf Sputtering (por su nombre en inglés) la cual permite obtener películas delgadas a partir de un proceso de depósito físico mediante plasma luminiscente. Se ha demostrado que a través de este método, se han alcanzados excelentes eficiencias para las celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe (Irvine, 2015; Prados, 1995).

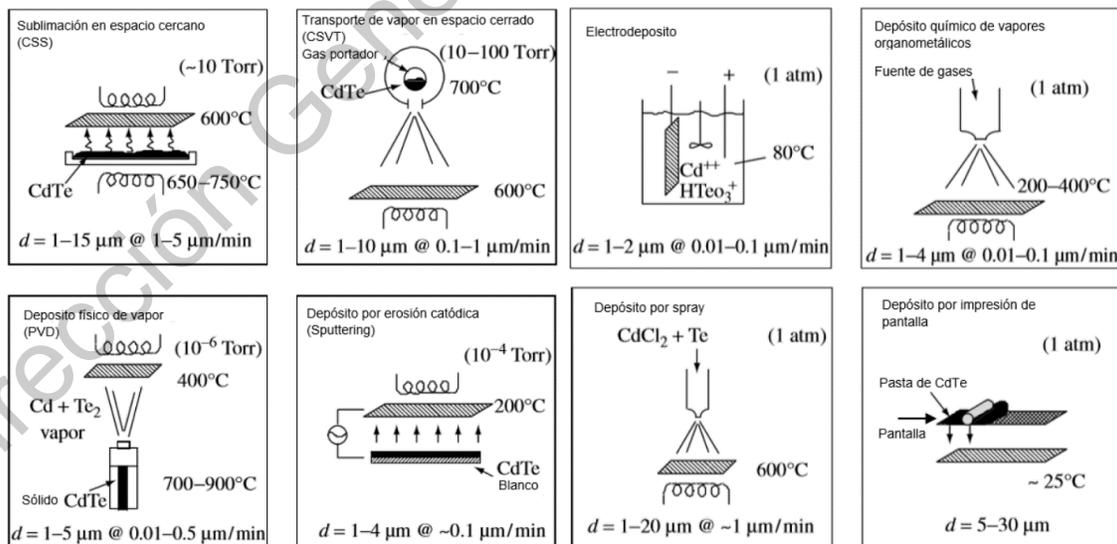


Figura 3.37. Representaciones esquemáticas de ocho técnicas de depósito de película delgada para el CdTe (Luque y Hegedus, 2011).

El sustrato, en la Figura 3.37, es el rectángulo con líneas cruzadas. Espesor de la película d y la tasa de crecimiento se muestran en la parte inferior de cada panel (Luque y Hegedus, 2011).

3.9.1 Técnica de erosión catódica a radiofrecuencia

La erosión catódica o sputtering, es un proceso de depósito físico mediante plasma luminiscente mantenido a baja presión el cual se trata básicamente de un gas ionizado, cuyo propósito es crear películas a partir de cualquier material ya sean conductores o no conductores.

La fabricación de estas películas delgadas mediante esta técnica supone dos condiciones iniciales: realización de vacío en el interior de la cámara, y mantenimiento de una presión constante y comprendida entre 10^{-5} y 10^{-3} torr del gas de trabajo. En segundo lugar, es necesario ionizar el gas de la cámara, generalmente con argón, para conseguir un flujo importante de iones para la erosión. Dicho vacío interviene importantemente en la pureza de la película depositada (Prados, 1995).

El proceso de erosión catódica a radiofrecuencia se explica a continuación. Mediante la aplicación de un campo eléctrico, se forman iones de argón, acelerándose contra el material a depositar, denominado blanco. Al tener una fuente de corriente alterna (radiofrecuencia), va cambiando de polaridad con el paso del tiempo.

Si se coloca una placa conductora debajo del blanco, entonces se le puede aplicar un voltaje positivo a la placa conductora lo cual genera un campo eléctrico saliente de una placa conductora. Debido a la intensidad del campo eléctrico, hará que algunos átomos de argón se ionicen, como puede observarse en la Figura 3.38.

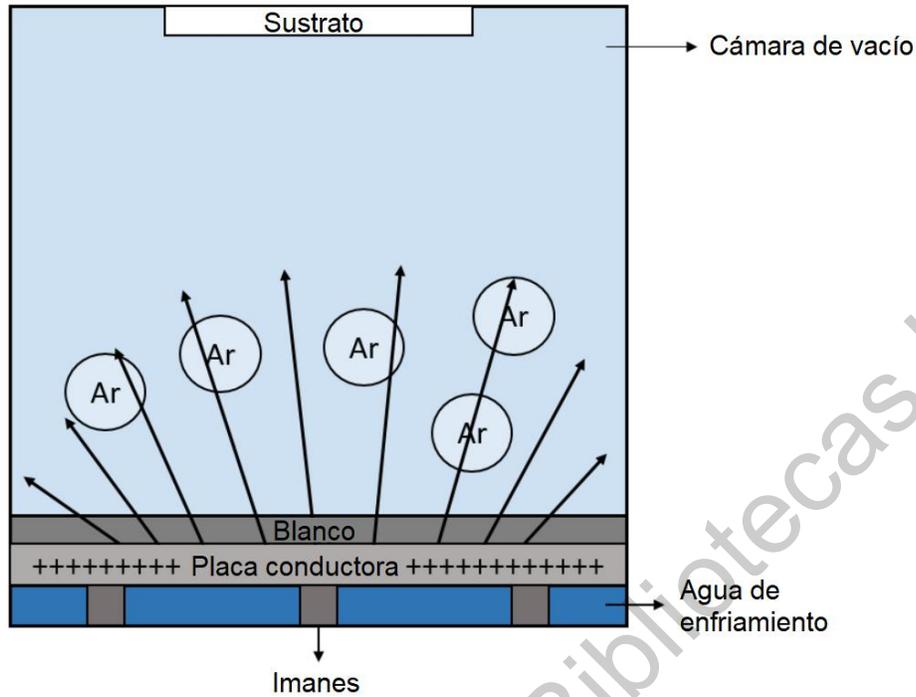


Figura 3.38. Esquema representativo para la ionización del gas argón a través de un campo eléctrico.

Al polarizarse de manera negativa, los iones de argón se acelerarán hacia la placa conductora, colisionando con el blanco y provocarán así la erosión del mismo. Este bombardeo durará aproximadamente 10^{-7} segundos, después de lo cual se habrá acumulado una carga positiva en la superficie del blanco que contrarrestará el potencial negativo aplicado a la placa conductora.

Esto hace que se termine el bombardeo de iones de alta energía habiendo expulsado átomos del blanco, electrones libres y nuevos átomos de argón ionizados, tal y como se ve en la Figura 3.39.

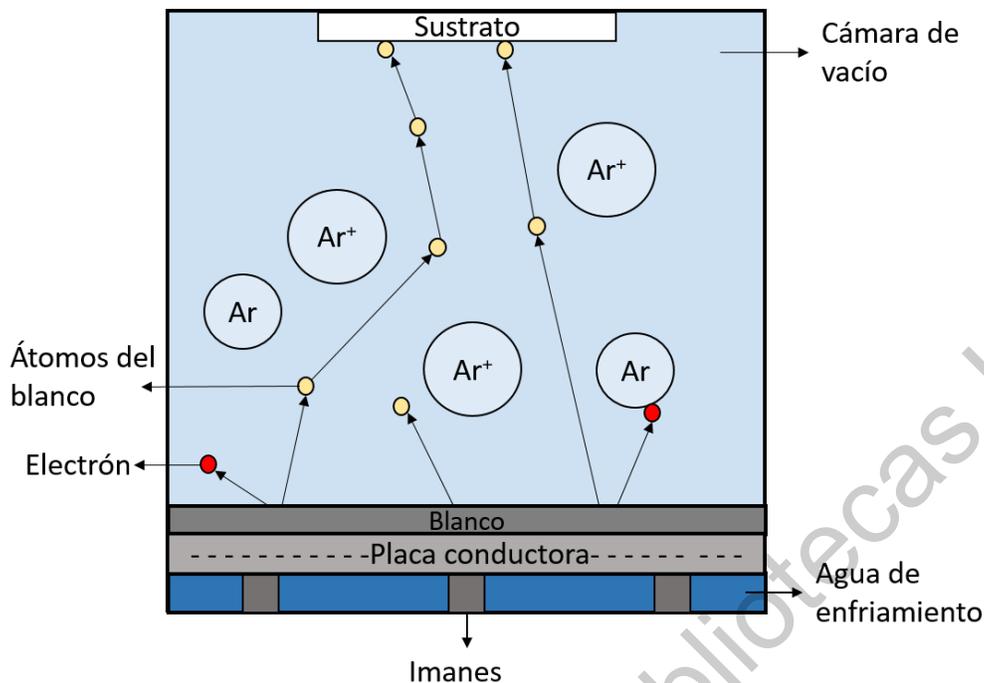


Figura 3.39. Esquema representativo (no a escala) después del bombardeo iónico al estar la placa conductora polarizada negativamente.

En este punto, habrá de nuevo un cambio de polaridad. El potencial positivo hará que sean repelidos los iones y electrones de la superficie del blanco. Los iones y electrones se acelerarán de nuevo hacia el conductor, golpearán al blanco y generarán una carga superficial negativa (en aproximadamente 10^{-9} segundos) que se contrarrestará con el potencial positivo, terminando el proceso de erosión.

Entonces, se vuelve a invertir las conexiones de la fuente de alimentación y lograr otro estallido de erosión en el blanco. Cualquier otra inversión de las conexiones dará aproximadamente otros 10^{-7} segundos de este efecto. Unos pocos minutos al nivel de potencia de funcionamiento deseado, los procesos de erosión en la superficie del blanco asegurarán que el depósito obtenido sea de buena calidad. Además, el sistema de radiofrecuencia es muy simple de operar, además de obtener depósitos confiables y repetibles. Todo sustrato, que pueda ser puesto en vacío y calentado ligeramente (60 o 70 °C) es compatible con este proceso.

Al haber una gran cantidad de electrones libres derivado del proceso de erosión y ionización, existe una alta probabilidad de que estas partículas (ahora energéticas) hagan colisión significativa con átomos de argón. En tal colisión, los electrones libres cederán energía a un electrón de un orbital de uno o varios átomos de argón.

Si esta energía es menor que el potencial de ionización, el electrón orbital se excitará a un nivel de energía más alto durante aproximadamente 10^{-8} segundos y luego volverá al estado fundamental con la emisión de uno o más fotones de luz. Si esta energía es mayor que el potencial de ionización, el electrón orbital se separará del átomo convirtiéndose en un electrón libre y dejando un ion libre. El electrón liberado encuentra el mismo campo eléctrico y reaccionará de la misma manera que el resto de los electrones libres.

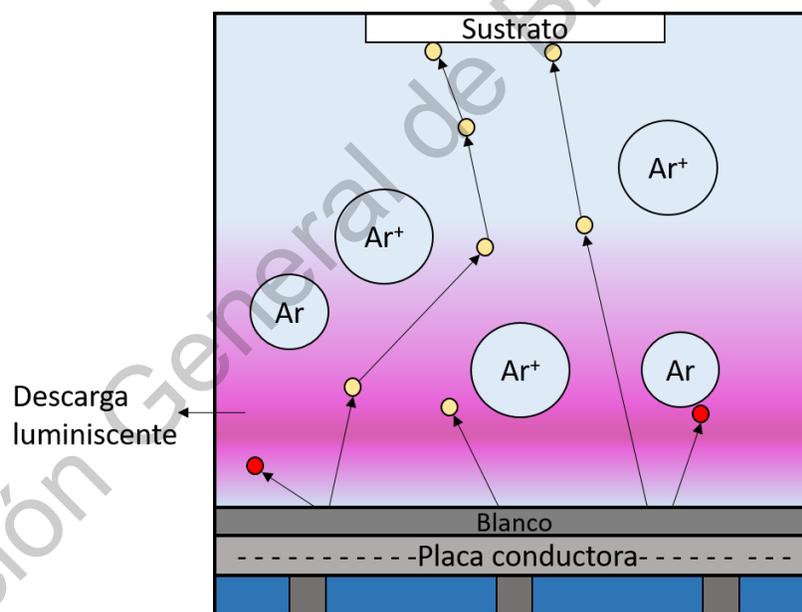


Figura 3.40. Representación esquemática (no a escala) de la formación de la descarga luminiscente.

Si un electrón puede generar suficientes iones a medida que atraviesa la cámara de vacío, liberándose más electrones, el proceso de luminiscencia será autosustentable.

Las velocidades de los electrones en esta descarga son tan altas y las interacciones ocurren tan rápidamente después de la formación del primer par de iones libres junto con sus electrones liberados, la generación de portadores de carga (electrones libres e iones libres) llega a una condición de equilibrio. Esta condición de descarga de equilibrio se conoce como descarga o plasma luminiscente (véase Figura 3.40) (Prados, 1995; Stuart, 1984).

Una de las ventajas del crecimiento de películas delgadas utilizando este método son: la buena adherencia entre el sustrato y la película, debido a la alta energía cinética con la que llegan los átomos o moléculas a la superficie del sustrato, y un buen control de la composición química bajo condiciones apropiadas.

En general, las películas delgadas tienen la misma composición que el blanco con una alta reproducibilidad, ya que el método presenta una relativa facilidad para controlar y repetir con precisión el crecimiento (Estrada, 2008).

3.10. Películas de ZnTe impurificadas con nitrógeno (ZnTe:N)

Las películas de telururo de zinc (ZnTe tipo p^+) impurificadas con nitrógeno se preparan mediante la técnica de erosión catódica en una mezcla de nitrógeno/argón en plasma.

La impurificación de las películas de ZnTe se da dentro de la cámara de erosión en donde se añade argón y nitrógeno a ciertas concentraciones, en donde el nitrógeno se añade a la red del ZnTe de manera sustitucional reemplazando átomos de telurio (véase Figura 3.41).

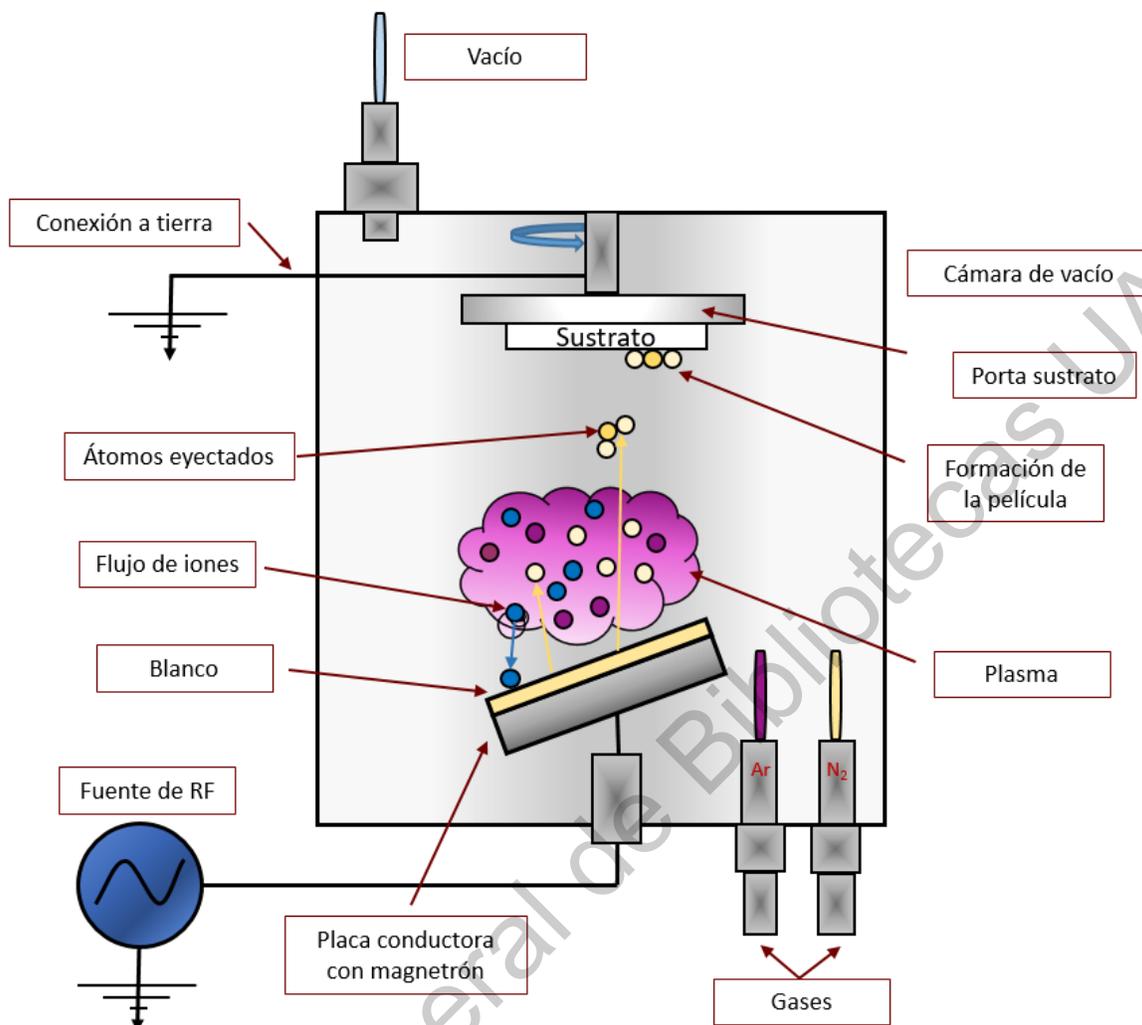


Figura 3.41. Esquema que representa el proceso de erosión catódica a radiofrecuencia y sus componentes (RF-Sputtering).

Las propiedades de estas películas impurificadas con N₂ en el intervalo de 0-10% sufren algunos cambios. Con un nivel de dopaje más allá de N=1%, cambia la estructura cristalina cúbica del ZnTe a hexagonal y se reduce el tamaño de los cristales. Con un nivel de nitrógeno entre el 2 y 4% se obtienen películas con una alta densidad de aceptadores o huecos aproximadamente de $2.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ y una muy baja energía de banda prohibida de 1.4 eV comparada con las que tiene el ZnTe sin ser impurificada con valores de 2.1 a 2.3 eV (temperatura ambiente) y 10^{16}

a 10^{17} cm^{-3} , respectivamente. Una gran ventaja al utilizar impurezas de nitrógeno es que tiene una energía de ionización baja de 53 meV en el ZnTe, y por lo tanto es un dopante efectivo de tipo p (Rakhshani y Thomas, 2013).

3.11. Caracterizaciones estructurales

3.11.1. Difracción de rayos X

Una de las técnicas más importantes para determinar la estructura cristalina de un material es mediante la difracción de rayos X. El fenómeno de la difracción es la interferencia causada por un objeto en la trayectoria de las ondas, obteniéndose un patrón de intensidad variable que se denomina patrón de difracción.

La difracción se produce cuando las dimensiones del objeto de difracción son comparables a la longitud de onda de la radiación. Al analizar el patrón de difracción, es posible trazar una imagen detallada de la ubicación de los átomos, en la estructura cristalina.

Los rayos X se producen mediante el bombardeo de un metal con electrones de alta energía. Los electrones se desaceleran a medida que chocan en el metal y generan radiación con un intervalo continuo de longitudes de onda. Esta radiación se le conoce como bremsstrahlung (Bremsse significa freno en alemán y Strahlung, rayo). Sobre este continuo aparecen superpuestos algunos picos pronunciados de alta intensidad.

Estos picos surgen de la interacción de los electrones entrantes con los electrones en las capas internas de los átomos: una colisión expulsa un electrón (véase Figura 3.42) y un electrón de mayor energía desciende y ocupa el lugar del electrón que acaba ser expulsado del átomo, emitiendo el exceso de energía como un fotón de rayos X.

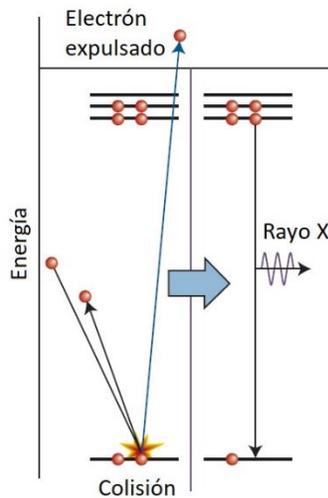


Figura 3.42. Proceso de generación de los rayos X (Atkins y De Paula, 2011).

Un ejemplo del proceso es la expulsión de un electrón de la capa K (la capa con nivel de energía $n = 1$) de un átomo de cobre, seguida de la ocupación de la vacante por un electrón de un mayor nivel de energía. Si ese electrón pertenece a la capa L y ocupa el hueco de electrón liberado, entonces la energía liberada da lugar a la radiación de K_{α} del cobre. Si ese hueco es ocupado por un electrón de la capa M, entonces la energía liberada es radiación K_{β} del cobre.

Ley de Bragg

Una primera aproximación para el análisis de los resultados de difracción generados por los cristales es considerar el plano donde incide el rayo X como un espejo y modelar el cristal como un conjunto de planos reflectantes fijos separados una distancia d (véase Figura 3.43).

Mediante este modelo resulta fácil calcular el ángulo entre el cristal y el haz de rayos X necesario para que se produzca una interferencia constructiva. El modelo también ha servido para definir la reflexión como el haz intenso que proviene de una interferencia constructiva. La diferencia de recorrido de los dos rayos de la Figura 3.43 es:

$$AB + BC = 2d\sin\theta \quad (3.13)$$

donde θ es el ángulo de difracción. Para muchos ángulos de difracción la diferencia de recorridos no es un número entero de longitudes de onda y las ondas interfieren esencialmente de forma destructiva. Sin embargo, cuando la diferencia de recorridos es un número entero de longitudes de onda ($AB+BC=n\lambda$) las ondas reflejadas están en fase e interfieren constructivamente. Se deduce entonces que se observará una reflexión brillante cuando el ángulo de difracción cumpla la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.14)$$

siendo n el número de reflexiones, $n=2,3\dots$ se denominan de segundo orden, de tercer orden y así sucesivamente, aunque la tendencia en los trabajos modernos es contemplar a n dentro de la distancia d (Atkins y De Paula, 2011).

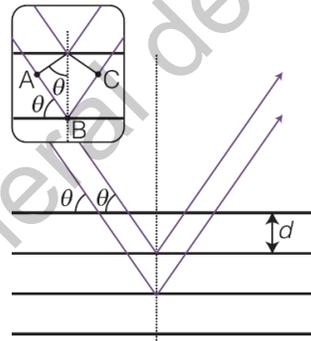


Figura 3.43. La deducción convencional de la ley de Bragg considera que cada plano de la red refleja la radiación incidente (Atkins y De Paula, 2011).

3.11.2. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de prácticamente cualquier material, ya sea orgánico o inorgánico. Sus principales ventajas radican en que no es necesaria ninguna

preparación de la muestra a estudiar y que se trata de un proceso no destructivo. La teoría de la dispersión Raman, que en la actualidad se conoce perfectamente, demuestra que el fenómeno está relacionado con el mismo tipo de cambios vibracionales cuantizados que se producen en la absorción infrarroja. Por lo tanto la diferencia de longitud de onda entre la radiación visible incidente y la dispersada corresponde a las longitudes de onda de la región del infrarrojo (Skoog *et al*, 2008).

El fundamento físico de la técnica está basado en el efecto Raman, consistente en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre entonces un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromático, con cierta frecuencia sobre una muestra. Una fracción conservará la frecuencia de la luz incidente, es decir, dispersándose de manera elástica, (dispersión Rayleigh) en su mayor parte, pero existiendo una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente, y por tanto presenta un cambio en su frecuencia. Estos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por tanto son los datos que permiten identificar distintos compuestos y características del material.

Microscópicamente, este efecto se puede describir como una excitación de la nube electrónica de un átomo debido a la interacción con el fotón incidente. Este provoca que la excitación del átomo a un estado excitado virtual, luego emite otro fotón con el objetivo de regresar al estado fundamental. Sin embargo, si el choque ha sido inelástico y se ha perdido o ganado energía, el átomo no volverá exactamente al mismo estado, sino que se encontrará en un estado rotacional o vibracional distinto del inicial. La diferencia de energía entre estos estados es lo que modifica la frecuencia del fotón emitido (véase Figura 3.44).

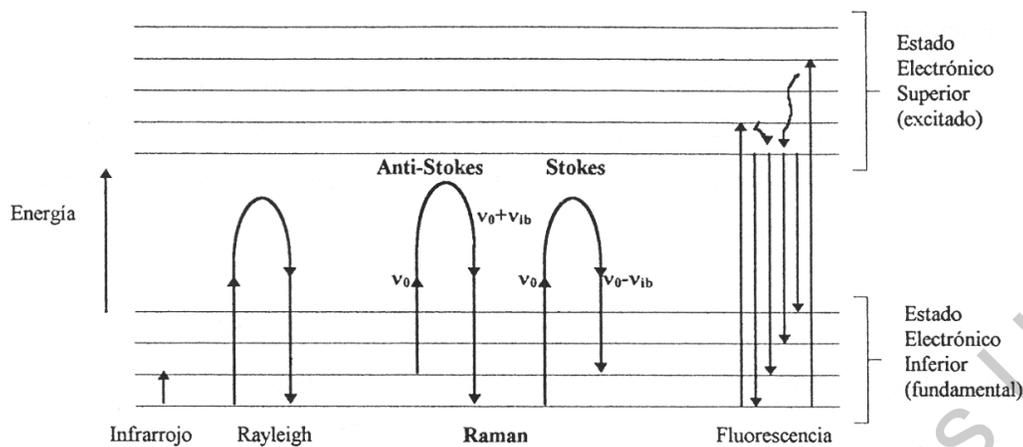


Figura 3.44. Diagrama energético a distintos estados vibracionales (Bermejo, 1988).

Según la frecuencia de los fotones incidentes dispersados en el material, se pueden distinguir los siguientes casos:

1. **Dispersión Rayleigh:** Cuando el choque es elástico, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por tanto no hay ninguna variación energética. Este proceso no proporciona información espectroscópica.
2. **Dispersión Raman-Stokes:** Si el choque es inelástico, y la frecuencia del fotón emitido es menor, quiere decir que ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará ahora en un estado vibracional o rotacional superior a la inicial.
3. **Dispersión Raman Anti-Stokes:** También para choques inelásticos, pero con frecuencias mayores del fotón. En este caso, la partícula no se encontraba en el estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía (Bermejo, 1988).

En la Figura 3.44, las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia. La frecuencia ν_0 representa la frecuencia de la luz incidente, mientras que $+\nu_{ib}$ y $-\nu_{ib}$ representan las frecuencias Raman.

3.11.3. Microscopia electrónica de barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), es una herramienta indispensable para la caracterización de materiales, mediante la cual se puede obtener un acercamiento muy detallado de la superficie de la muestra que se esté analizando, incluso consigue el análisis químico elemental cualitativo de áreas superficiales muy localizadas. En términos más técnicos de lo que se puede estudiar con SEM, se puede afirmar que los resultados de un análisis por SEM se resumen en información topográfica morfológica, de composición química y de cristalografía (estructura y orientación de grano).

La idea básica de funcionamiento de un equipo de SEM es la siguiente: se genera un haz de electrones de alta energía (o electrones incidentes) y se usa un sistema de lentes para focalizar el haz y hacerlo incidir sobre una muestra, la cual generará, a su vez, electrones (llamados secundarios y retrodispersados) como respuesta al impacto electrónico, y dichos electrones que salen de la muestra son detectados mediante dispositivos que registran la cantidad de electrones detectados y lo convierten en una señal digital que se interpreta como intensidad de color, para construir una imagen.

Cuando el haz de electrones impacta la muestra, se generan dos tipos de señales: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Cada una de esas señales brinda información diferente acerca de la muestra, dado que se generan a partir de interacciones distintas, distinguiéndose la elástica y la inelástica de acuerdo con la cantidad de energía que el electrón incidente transfiere al átomo.

La dispersión elástica es un fenómeno de interacción electrón átomo y tiene lugar como consecuencia del intenso campo eléctrico del núcleo que produce la desviación angular de la trayectoria del electrón incidente. Este tipo de colisiones no existe prácticamente transferencia de energía electrón muestra.

Los electrones que a lo largo de su trayectoria son dispersados con un ángulo superior a 90° y con un haz de energía superior a 5eV, se dice que son

retrodispersados, los cuales alcanzan a viajar mucho más al interior de la muestra y, aunque no chocan con ningún átomo, traen información acerca de la muestra debido a que son perturbados en su viaje por los campos eléctricos de los núcleos atómicos de la muestra, de forma que puedan escapar de la superficie (ver Figura 3.44). También son llamados de composición o de contraste composicional, ya que dan información cualitativa de la composición de la muestra. Así mismo los electrones retrodispersados pueden proporcionar información cristalográfica de las muestras ya que la intensidad de estos electrones es función de la orientación del haz incidente con respecto a la red cristalina.

Ahora bien, la interacción inelástica se da por la colisión de los electrones con los átomos superficiales de la muestra (de los primeros cristales), siendo electrones de baja energía (10-50 eV), denominados electrones secundarios; los cuales al provenir de la superficie pueden escapar con información de la morfología de la muestra (información topográfica), como se muestra en la Figura 3.45. Los electrones secundarios son mayores en número que los electrones incidentes, por lo cual se puede saber que no son simplemente electrones incidentes reflejados que no interactúan con la muestra (Clavijo, 2013; Vázquez y De Damborenea, 2001).

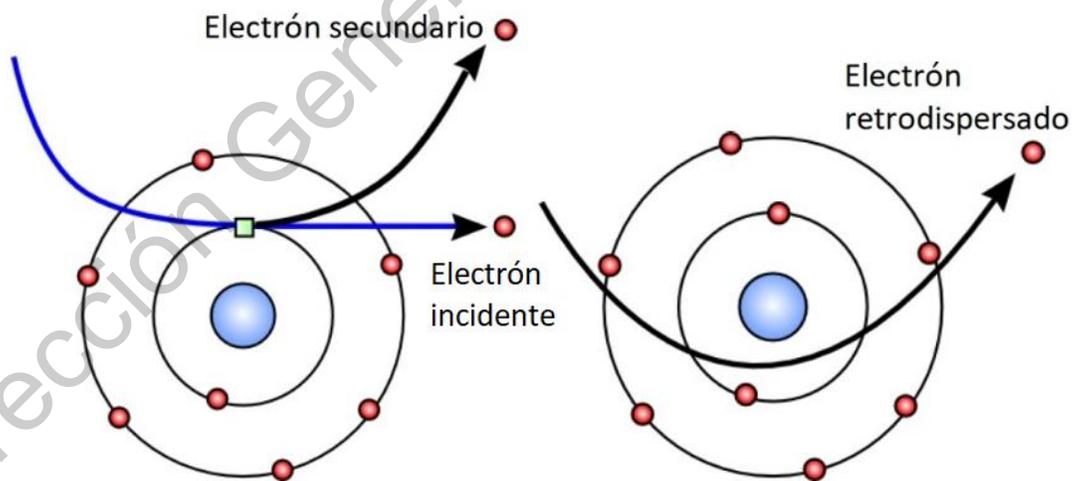


Figura 3.45. Generación de electrones secundarios mediante una interacción inelástica (izquierda) y electrones retrodispersados por una dispersión elástica (derecha) (Clavijo, 2013).

3.12. Caracterización óptica

3.12.1. Espectroscopia UV-VIS

La espectroscopia de absorción ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de caracterización de amplio uso, en la que se estudia la absorción por parte de la materia de las radiaciones comprendidas en las zonas UV y visible del espectro electromagnético (180-800 nm). La absorción selectiva de radiación proporciona información fundamental de la muestra a analizar para la determinación de la composición química, la estructura y las propiedades de la materia. Debido al uso de radiación electromagnética para esta técnica y al fenómeno de absorción, es necesario hablar de ellos (véase Figura 3.46) (Martínez, Narros, García-Soto, Pozas y Díaz, 2009).

Muchas de las propiedades de la radiación electromagnética se describen por medio de un modelo ondulatorio sinusoidal clásico, que incorpora características como longitud de onda, frecuencia, velocidad y amplitud como se puede ver en la Figura 3.46. Dicho modelo ondulatorio no toma en cuenta los fenómenos relacionados con la absorción y emisión de energía radiante. Para entender estos procesos, es necesario recurrir a un modelo de partículas en el cual la radiación electromagnética es vista como una corriente de partículas discretas, de paquetes de ondas o energía llamados fotones.

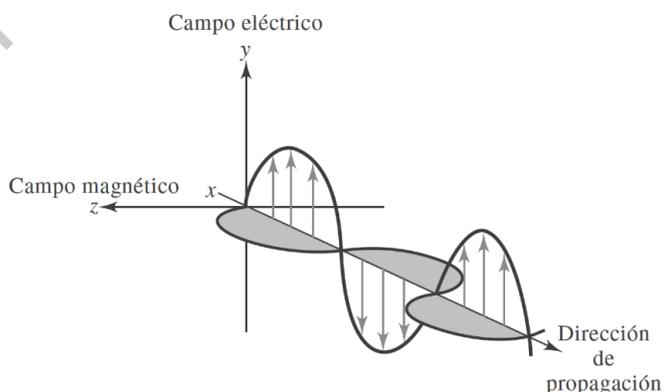


Figura 3.46. Naturaleza ondulatoria de un haz de radiación electromagnética de una sola frecuencia (Skoog *et al.*, 2008).

Cuando incide radiación electromagnética sobre una muestra material puede ser absorbida por ella (generalmente de forma parcial) transformándose, en energía térmica. Sin embargo, parte de la radiación puede ser dispersada o re-emitada con o sin cambio en su longitud de onda. Incluso es posible que, como consecuencia de la interacción, se origine simplemente un cambio en las propiedades de la radiación, sin necesidad de producirse absorción y emisión. Por otra parte, la muestra puede emitir radiación electromagnética si se excita bajo determinadas condiciones.

Cuando la materia interacciona con energía térmica o electromagnética los átomos y moléculas pueden pasar de su estado fundamental o uno activado. En este proceso ceden la energía previamente absorbida a su entorno en forma de calor o en forma de fotones, de la misma longitud de onda o menor. Es decir, cuando una molécula o átomo absorbe radiación electromagnética pasa a un estado excitado de mayor contenido energético. Debido a que el calor disipado es muy pequeño, por lo que este método tiene la ventaja de originar un trastorno mínimo en el que se estudia. Por lo tanto, lo que realmente, se mide la cantidad de luz absorbida en función de la longitud de onda utilizada, lo cual puede dar información cualitativa y cuantitativa de la muestra.

Entonces, surge el término de absorbancia que se refiere a la interacción que sucede entre los fotones y las partículas absorbentes. Pero al hablar de absorbancia, primeramente, se debe introducir la transmitancia, la cual está definida como la cantidad de radiación incidente que consigue atravesar la muestra. Varía entre 0 y 1 y puede expresarse en como porcentaje en la expresión 3.15.

$$T = \frac{P}{P_0}; T = \frac{P}{P_0} \times 100 \quad (3.15)$$

Donde P es la potencia de la radiación incidente y P₀ es la potencia de la radiación absorbida por la muestra. De esta manera, la transmitancia está directamente relacionada con la absorbancia, la cual se encuentra expresada en la ecuación 3.16.

$$A = -\log T = \frac{P_0}{P} \quad (3.16)$$

La espectroscopia UV/Vis es usada para estudiar las propiedades ópticas de las celdas fotovoltaicas. Cuando un rayo de luz entra en contacto con una muestra sólida, varios fenómenos pueden ocurrir. El haz puede ser reflejado, transmitido, difundido, absorbido, refractado o polarizado, como se observa en la Figura 3.47.

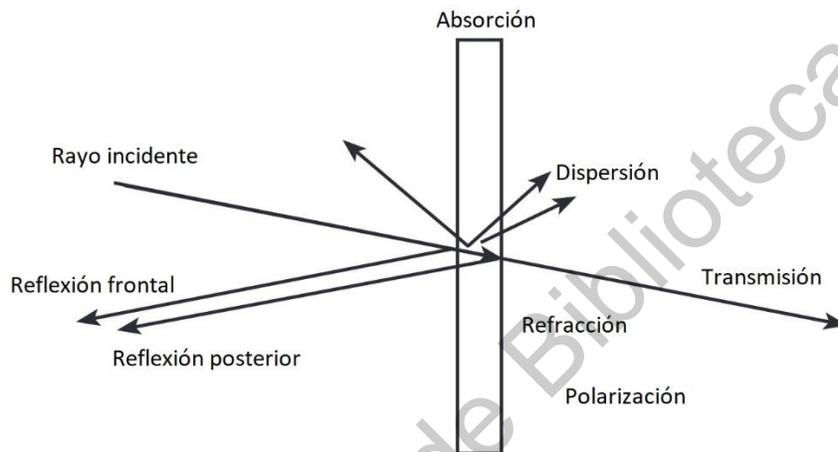


Figura 3.47. Interacciones de la luz incidente sobre un sólido.

La probabilidad respectiva de estos resultados depende del ángulo de incidencia del haz incidente en relación con el sólido. En una celda fotovoltaica la transferencia de electrones es posible si la energía recibida como luz es mayor o igual a la anchura de la banda prohibida que separa las bandas de valencia y de conducción (Tams, 2009).

Dado lo anterior, es necesario involucrar la expresión matemática 3.17 que define la energía de ancho de banda prohibida en función de la longitud de onda absorbida por la celda solar o para cualquier semiconductor perteneciente a esta al utilizar esta técnica de caracterización.

$$E_g = \frac{1240 \text{ eV} \cdot \text{nm}}{\lambda} \quad (3.17)$$

donde E_g corresponde al ancho de banda prohibida y λ a la longitud de onda absorbida por el material en nanómetros (Tipler y Mosca, 2005).

El análisis de la técnica de espectroscopia UV-Vis se hace mediante un gráfico, en donde se representa la absorbancia contra la longitud de onda. La absorbancia también puede representarse en función del número de onda de la frecuencia (Hernández y González, 2002; Skoog *et al.*, 2008).

3.13. Caracterización eléctrica

3.13.1 Efecto Hall

La caracterización a través del efecto Hall puede ser observada debido a la acción de un campo magnético que pasa a través de una muestra y una corriente a lo largo de la muestra crea una corriente eléctrica perpendicular tanto al campo magnético como a la corriente, que a su vez crea un voltaje transversal que es perpendicular tanto al campo magnético como a la corriente (véase Figura 3.48). La medición del efecto Hall puede ser utilizada para determinar algunos parámetros de la muestra, pero el principal es el voltaje Hall, ya que, debido a este, se puede conocer la movilidad de los portadores, concentración de portadores (n), resistividad y el tipo de conductividad (n o p).

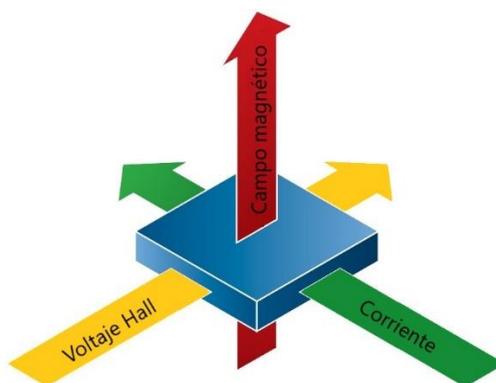


Figura 3.48. Ilustración del efecto hall sobre una muestra.

El principio que rige a este efecto es la fuerza de Lorentz, es decir, la fuerza en una carga puntual debida a campos electromagnéticos. La "regla de la mano derecha" permite determinar la dirección de la fuerza en un portador de carga en función de su dirección de movimiento y la dirección del campo magnético aplicado. Está determinada por la expresión 3.18.

$$F = q(E + v_d \times B) \quad (3.18)$$

Siendo E es el campo eléctrico, v_d es la velocidad de la carga y B el campo magnético, donde los electrones se desplazan a través de la muestra, debido al campo eléctrico, con la presencia de campo magnético. Entonces, la componente de la fuerza que producirá el voltaje Hall es la que mueve a los electrones en la dirección de "y" tal como lo muestra la Figura 3.49 (R. Green, 2011).

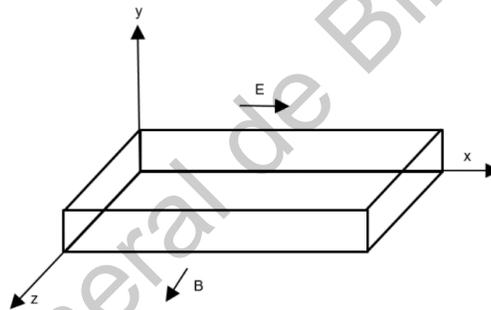


Figura 3.49. Geometría para la medición del efecto Hall.

De una manera más detallada, este efecto se puede explicar si suponemos que la corriente aplicada va de positivo a negativo, habrá partículas cargadas positivamente que por obediencia se moverán en hacia el polo negativo. Entonces la fuerza magnética sobre estas partículas está definida por la expresión 3.19.

$$F = qv_d \times B \quad (3.19)$$

Esta fuerza está dirigida hacia arriba, como ya se mencionó (dirección en “y”). De manera que, al resolver el producto cruz se obtiene la ecuación 3.20 (Quintero, 1996).

$$F = -qv_x B_z = qE_y \quad (3.20)$$

Las partículas positivas, por lo tanto, se mueven hacia la parte superior de la muestra, dejando el fondo de la misma con carga negativa. Esta separación de carga produce un campo electrostático en la muestra que se opone a la fuerza magnética que aún actúa sobre los portadores de carga. Cuando las fuerzas electrostáticas y magnéticas se equilibran, los portadores de carga dejan de moverse hacia arriba, entonces la parte superior de la muestra tiene un mayor potencial que la parte inferior. Siendo la diferencia entre estos potenciales lo que se conoce como voltaje Hall, como consecuencia de este, se produce un campo eléctrico el cual queda definido como por la ecuación 3.21 (Tipler y Gene, 2005).

$$E_y = -\frac{B_z J_x}{nq} \quad (3.21)$$

Midiendo el campo magnético (B_z), la densidad de corriente (J_x) y el campo eléctrico de Hall (E_y), es posible obtener la densidad de los portadores de carga (n). Por medio del signo del voltaje de Hall podemos conocer que se mueve, si una partícula positiva o negativa. Midiendo la conductividad es posible calcular la movilidad.

Para comprender las expresiones matemáticas de estos últimos conceptos, primeramente, es necesario hablar de la densidad de corriente eléctrica (J) ya que si la fuerza del campo eléctrico fuera la única que existe sobre los electrones, entonces se originarían corrientes arbitrariamente grandes, debido a que la velocidad aumentaría linealmente. Entonces, la expresión de densidad de corriente eléctrica la expresión matemática 3.22.

$$J = nq \langle v \rangle \quad (3.22)$$

donde n es la densidad de portadores de carga (cm^{-3}), q es la carga del portador, por ejemplo, electrones, y $\langle v \rangle$ es la velocidad vectorial promedio de los electrones (cm/s). El factor $\langle v \rangle$ surge naturalmente cuando consideramos el efecto de la interacción de los electrones y los iones fijos, o sea, si suponemos que un electrón típico adquiere una velocidad promedio $\langle v \rangle$ en un tiempo promedio t (tiempo de relajación), se tiene la ecuación 3.23.

$$\langle v \rangle = \frac{qE_x t}{m} \quad (3.23)$$

siendo m la masa de un electrón sólido.

Ahora bien, para determinar la movilidad de portadores de la muestra (μ) la cual es la relación entre la velocidad media que adquiere un portador en presencia de un campo eléctrico, ecuación 3.24.

$$\mu = \frac{\langle v \rangle}{E} \quad (3.24)$$

Otro parámetro fundamental es la conductividad se relaciona con la movilidad mediante la ecuación 3.25.

$$\sigma = nq\mu \quad (3.25)$$

donde la conductividad es el inverso de la resistividad eléctrica que se presenta en el material, la cual está definida por la relación 3.26.

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (3.26)$$

Se han abordado los conceptos y expresiones más imprescindibles para el correcto entendimiento de los parámetros que se obtienen por medio del efecto Hall. La necesidad de caracterizar a través de esta técnica cada vez es más requerida debido a la necesidad que existe de los materiales semiconductores (Quintero, 1996).

4. Hipótesis

Las películas semiconductoras de ZnTe pueden ser utilizadas como capa tipo p^+ debido a su alto nivel de aceptores y a la alineación casi perfecta de las bandas de valencia del CdTe y el ZnTe, lo cual permite el fácil transporte de portadores mediante el efecto túnel entre el CdTe y el metal; produciendo un incremento en la eficiencia de la celda fotovoltaica basada en la heteroestructura CdS/CdTe.

5. Objetivos

5.1. Objetivo general

Obtener películas semiconductoras de telururo de zinc mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia, con la finalidad de ser utilizadas como una capa tipo p^+ para aplicaciones fotovoltaicas basadas en la heteroestructura CdS/CdTe.

5.2. Objetivos particulares

Obtener películas delgadas de telururo de zinc por la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia variando la potencia, temperatura y tiempo de depósito.

Determinar los parámetros críticos de crecimiento de las películas de ZnTe mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-VIS y microscopia electrónica de barrido.

Impurificar las películas de ZnTe con nitrógeno (ZnTe:N) variando la concentración nominal de nitrógeno mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia.

Determinar los parámetros críticos de crecimiento de las películas de ZnTe:N mediante difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-VIS, microscopia electrónica de barrido y efecto Hall.

6. Metodología

6.1. Materiales

Materiales a utilizar para el crecimiento de las películas de telururo de zinc:

1. Blanco de sulfuro de cadmio en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de sulfuro de cadmio de 99.9999% de pureza.
2. Blanco de telururo de cadmio en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de telururo de cadmio de 99.9999% de pureza.
3. Blanco de telururo de zinc en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de telururo de zinc de 99.9999% de pureza.
4. Sustratos de vidrio con una capa de FTO de 10 x 10 cm.
5. Sustratos de vidrio de 10 x 10 cm para el crecimiento de las películas.

6.2. Métodos

6.2.1. Metodología para la limpieza de los sustratos

Se utilizaron sustratos de vidrio de 10 x 10 cm, los cuales, primeramente, se dejaron en una solución conocida como mezcla crómica durante 48 horas, esto para eliminar cualquier resto orgánico que pudo haber tenido el sustrato. Después se lavaron en una solución de agua destilada con jabón dextrán al 10% mediante un baño ultrasónico, se enjuagaron con agua destilada y después con una solución de metanol al 50% por duplicado (cada lavada y enjuague en el baño ultrasónico debe ser por 10 minutos).

Los sustratos, una vez limpios, se almacenaron en una solución con agua destilada y metanol al 50%.

Se consideró esta limpieza para los sustratos con el objetivo de eliminar todo tipo de impureza o suciedad (como grasa o polvo) que pudieran afectar en el crecimiento de las películas.

6.2.2. Metodología para el crecimiento de las películas de ZnTe sobre vidrio

El crecimiento de las películas de telururo de zinc se realizó mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia (véase Figura 6.2), la cual ya fue explicada anteriormente, siguiendo los puntos que a continuación se presentan:

1. Antes de comenzar el depósito, se aseguró que el blanco estuviese libre de suciedad, en caso de que tuviera, se utilizaría una aspiradora para quitar el exceso de polvo o residuos, esto sin haber tocado el blanco.
2. Cada sustrato de vidrio, se secó con gas nitrógeno, luego de sacarse de la solución de agua destilada con metanol. Después de haber hecho esto, se colocó una mascarilla, sujeta con algunos clips para que quede completamente fija. De esta manera se obtuvieron 9 películas por depósito (véase la Figura 6.1).

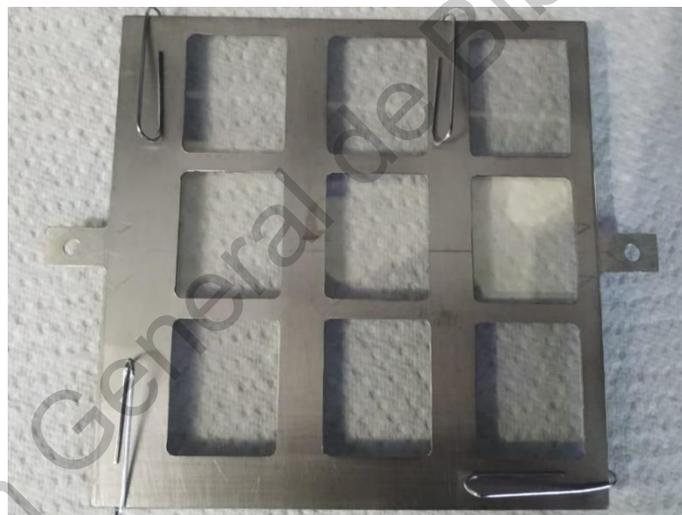


Figura 6.1. Mascarilla sujeta al sustrato antes de ser introducido en la cámara del equipo para erosión catódica a radiofrecuencia.

3. El sustrato con la mascarilla se posicionó 15 cm arriba del blanco a erosionar dentro de la cámara para luego cerrarse.
4. Se realizó un pre-vacío dentro de la cámara mediante una bomba mecánica hasta llegar a una presión de 7×10^{-02} Torr, después se encendió la bomba

turbomolecular y se esperó por 30 minutos para obtener un vacío de $\times 10^{-06}$ Torr dentro de la cámara.

5. Cuando la presión dentro de la cámara alcanzó un valor de $\times 10^{-06}$ Torr, el sistema se colocó en modo standby, esperando a que se estabilizaran las revoluciones de la bomba turbomolecular en 12000 rpm.
6. Se encendió el sistema de enfriamiento y la fuente de radiofrecuencia. Se elevó la temperatura del sustrato hasta llegar a la temperatura deseada para el depósito (véase Tabla 6.1).
7. Después se realizó la introducción de gas argón hasta un flujo de 50 sccm, se fijó la potencia de radiofrecuencia del blanco junto con la temperatura de acuerdo a los valores expresados en la Tabla 6.1. Consiguiendo así, que la presión aumentara a 10^{-01} Torr para que el plasma pudiera ser formado.
8. Una vez formado el plasma, se bajó el flujo de argón a 10 sccm, lo cual hizo que la presión descendiera a 10^{-03} Torr.
9. Al establecer un control sobre los parámetros de potencia y temperatura según la Tabla 6.1, se dio inicio al depósito abriendo el obturador donde se encuentra el blanco dentro de la cámara. A partir de este momento se comenzó a tomar el tiempo.
10. Cuando concluyó el tiempo de depósito, se cerró el obturador y disminuyó la potencia a cero, se cerró el flujo de gas y apagó la fuente de radiofrecuencia. Cuando la temperatura descendió a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$, se apagó la bomba turbomolecular y al final cerró la válvula electro-neumática de compuerta y se apagó la bomba mecánica.
11. Después de esto, se apagó el equipo en general, el sistema de enfriamiento y el compresor.
12. Se procedió a sacar la muestra, y cortarla para tener 9 películas para así guardarlas en una bolsa sellada al vacío por separado para su posterior caracterización.

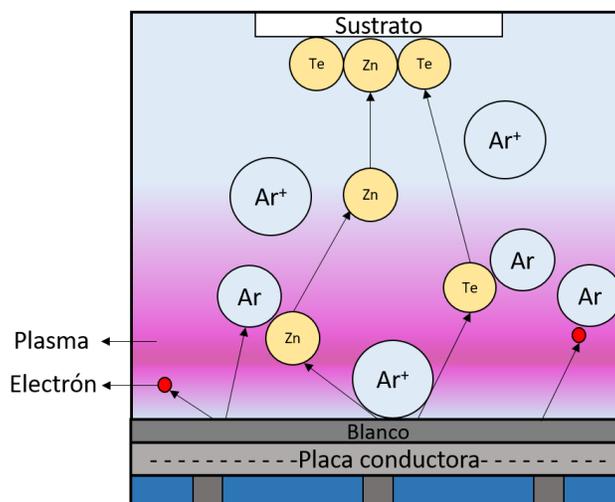


Figura 6.2. Esquema representativo (no a escala) del proceso para la formación de películas de ZnTe.

Este procedimiento se realizó para diez muestras diferentes; los parámetros que se variaron fueron la potencia, temperatura del sustrato y tiempo de crecimiento. Para todas ellas se utilizó un blanco de 99.9999% de pureza y un sustrato de 10x10 cm.

Tabla 6.1. Parámetros de crecimiento para las películas de ZnTe por erosión catódica a radiofrecuencia.

Muestra	Potencia (W)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo de crecimiento (min)
ZnTe-25-300	25	300	120
ZnTe-25-320	25	320	90
ZnTe-35-360	35	360	120
ZnTe-25-400	25	400	120
ZnTe-25-380	25	380	120
ZnTe-25-330	25	330	120
ZnTe-25-27	25	27	120
ZnTe-30-350	30	350	120

Después de haber realizado el depósito para las muestras de la Tabla 6.2, se determinó que las condiciones óptimas de crecimiento para las películas de ZnTe, son: 30 watts de potencia para la fuente de radiofrecuencia, 350 °C para la temperatura del sustrato y un tiempo de depósito o crecimiento de 120 minutos debido a que estas fueron las condiciones con la cual se obtuvo un espesor de aproximadamente 200 nm. Cabe mencionar que la muestra ZnTe-35-320 tuvo un menor tiempo de crecimiento para comprender la relación que se tiene con el espesor. En la Figura 6.3 se observa una muestra de ZnTe depositada a estas condiciones. Ahora con esos valores se procedió a impurificar las películas de ZnTe con nitrógeno, como se describe a continuación.



Figura 6.3. Muestra de ZnTe depositada a 30 watts, 350 °C y 120 minutos.

6.2.3. Metodología para el crecimiento de las películas de ZnTe:N sobre vidrio

El procedimiento con el que se logró el crecimiento de las películas de ZnTe impurificadas con nitrógeno (ZnTe:N) fue mediante un equipo de erosión catódica a radiofrecuencia siendo prácticamente el mismo que se describió para las películas de ZnTe, solo se debe agregar un paso extra después del paso número 7. Se realizó la introducción de gas argón, abriendo la válvula correspondiente para este gas, enseguida se abrió la válvula para que entre el gas de nitrógeno, regulando el flujo para que estuviera en el porcentaje que se muestra en la Tabla 6.2. Los parámetros óptimos de potencia, temperatura del sustrato y tiempo de crecimiento para las películas de ZnTe quedaron establecidos en la sección 6.2.2.

A continuación se muestra la Tabla 6.2 con los parámetros de crecimiento y los distintos porcentajes de nitrógeno para la impurificación con los que se obtuvieron las películas de ZnTe:N.

Tabla 6.2. Parámetros de crecimiento para las películas de ZnTe:N por erosión catódica a radiofrecuencia.

Muestra	Potencia (W)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo de crecimiento (min)	Porcentaje de N₂ en ambiente de Ar (%)
ZnTe:N-4	30	350	120	4
ZnTe:N-3	30	350	120	3
ZnTe:N-2	30	350	120	2
ZnTe:N-1	30	350	120	1
ZnTe:N-5	30	350	120	5

En la Figura 6.4 se muestra el interior de la cámara durante el proceso de erosión catódica a radiofrecuencia.



Figura 6.4. Interior de la cámara para la erosión catódica durante el proceso de depósito ZnTe:N.

6.2.4. Caracterización de las películas de ZnTe y ZnTe:N

1. La difracción de rayos X (XDR) se realizó en el CINVESTAV CDMX con un difractómetro marca XPERT-PRO, el cual utiliza la línea espectral $\text{CuK}\alpha$ de 1.5406 Å.
2. Se hicieron mediciones de espectroscopia Raman mediante un sistema micro Raman ThermoFisher DXR-3.
3. Se realizaron mediciones en % de transmitancia y absorbancia en función de la longitud de onda mediante el uso de un espectrofotómetro UV-vis ThermoFisher Genesis 10S.
4. Se midió el espesor de las películas con un perfilómetro KLA Tencor D-100.
5. Se realizó la técnica de microscopía electrónica de barrido mediante un microscopio electrónica de barrido en el CINVESTAV CDMX.
6. La caracterización eléctrica se realizó con un equipo de efecto Hall utilizando contactos de oro y muestras de aproximadamente 1 cm² de área.

6.2.5. Metodología para el crecimiento de la celda solar basada en la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe

El crecimiento de la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe se realizó con las mejores condiciones obtenidas en el grupo de trabajo, empleando la técnica ya discutida a lo largo de este trabajo: erosión catódica a radiofrecuencia. Estas condiciones se muestran en la Figura 6.5.

A las películas obtenidas de CdTe se les realizó un tratamiento de activación con CdCl_2 a través de una técnica denominada sublimación en espacio cercano, conocida por sus siglas en inglés como CSS. Para ello, se colocó la muestra sobre una chalupa con polvo de CdCl_2 , luego se introdujo en una cámara donde se realizó vacío con una bomba mecánica, con la cual se alcanza una presión de 10^{-02} Torr. Una vez alcanzada esta presión, se encendieron las resistencias del equipo para llegar a una temperatura de 200 °C, se mantuvo así durante un minuto. Después, la temperatura se incrementó hasta los 370 °C, manteniéndola durante un minuto. De

esta manera, se dio el proceso de activación. Posterior a este tratamiento, se utilizó vapores de metanol para limpiar los excedentes o residuos.

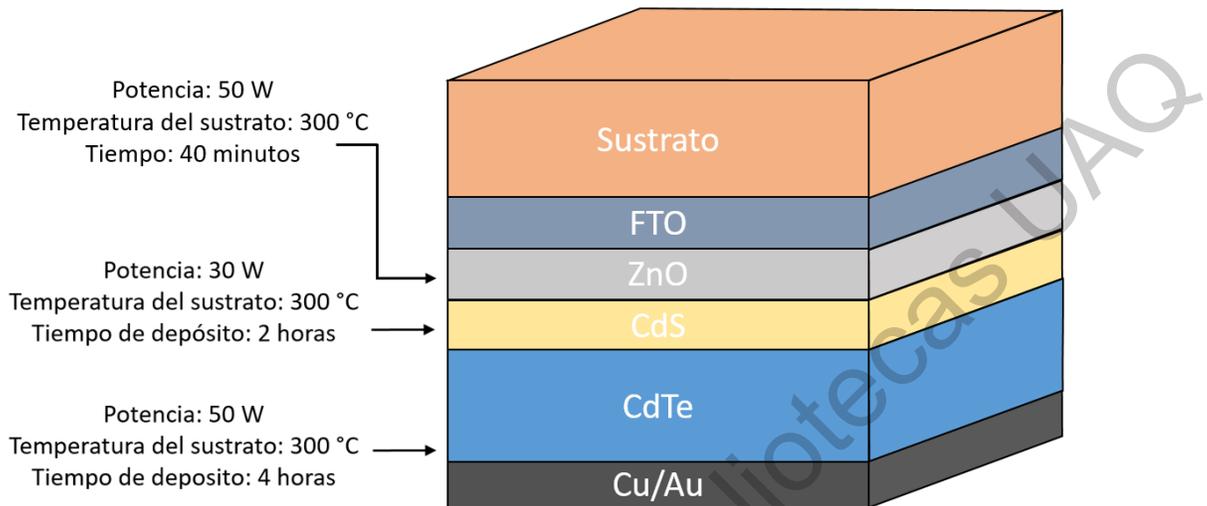


Figura 6.5. Condiciones de óptimas crecimiento para las película de ZnO, CdS y CdTe.

El depósito de los contactos de Cu/Au se realizó mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia con condiciones de 20 Watts, temperatura ambiente y un tiempo de 3 minutos para el cobre y 35 minutos para el oro.

Las celdas solares basadas en la hereroestructura ZnO/CdS/CdTe se hicieron con la finalidad de obtener buenas eficiencias para posteriormente incorporar la película de ZnTe:N y de esta manera incrementarla considerablemente.

6.2.5. Metodología para el crecimiento de la celda solar con la heteroestructura CdTe/ZnTe:N

Se realizó el crecimiento de ZnTe:N sobre la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe depositada sobre vidrio conductor. Las muestras de CdS/CdTe fueron procesadas en el laboratorio a partir de condiciones óptimas de depósito previamente

estudiadas, como se muestra en la Figura 6.5; todas las películas se depositaron empleando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia a partir de un blanco de pureza del 99.9999 % para cada material o capa de celda solar. A excepción de una muestra, donde el CdTe se depositó por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS). El depósito de ZnTe:N se realizó a las condiciones óptimas establecidas en este trabajo (30 Watts, 350 °C y 120 minutos) mediante el uso del equipo de erosión catódica a radiofrecuencia con una concentración de nitrógeno del 3% en una atmósfera de Argón y los contactos posteriores de dicha celda fueron de Au, también depositados utilizando la misma técnica con las condiciones mencionadas en la sección 6.2.5.

Se realizaron 6 celdas bajo las condiciones de depósito ya mencionadas, incorporando la capa $p+$ de ZnTe:N, exceptuando a una, ya que la capa de CdTe fue obtenida por CSS. Finalmente, se les realizó una caracterización para medir su eficiencia. El área de contacto evaluada fue de 0.07 cm^2 y la potencia de radiación de 100 W/cm^2 .

Dirección General de Bibliotecas UAQ

7. Discusión de resultados

7.1 Películas de telururo de zinc obtenidas mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia

7.1.1. Caracterización estructural

El semiconductor telururo de zinc (ZnTe) presenta una estructura cúbica centrada en las caras denominada zinc blenda, caracterizada por picos de difracción en los ángulos 27.5° , 40.0° y 49.5° , los cuales corresponden a los planos (111), (220) y (311), respectivamente. En la Figura 7.1, se muestra el patrón de difracción para una película de ZnTe obtenida con una potencia de 25 W y una temperatura para el sustrato de 300°C (muestra ZnTe-25-300), en el cual se observa que las señales concuerdan con lo anteriormente mencionado. Es necesario destacar que los picos en 38.5° y 43.0° no corresponden al material, son resultado del exceso de ruido presente en el difractograma, provocado posiblemente por una contribución amorfa o a defectos presentes en la película (Rakhshani y Thomas, 2013).

Por otro lado, la intensidad en las señales en el difractograma muestra que la película presenta buena cristalinidad con un crecimiento preferencial en el plano (111).

En la espectroscopia Raman, los modos vibracionales característicos para el ZnTe en su fase cúbica se encuentran en 115 cm^{-1} , 137 cm^{-1} y 160 cm^{-1} . La Figura 7.2 muestra el espectro Raman correspondiente a la película de la muestra ZnTe-25-300, con señales o modos en 117 cm^{-1} , 138 cm^{-1} y 160 cm^{-1} . El primer y segundo modo indican fases ricas en telurio a causa de una mayor concentración de este en la superficie y el tercer modo transversal es atribuido a la energía de enlace de los elementos Zn – Te. Como se puede observar, esta última señal no se presenta tan pronunciadamente debido al efecto de la temperatura del sustrato durante el depósito.

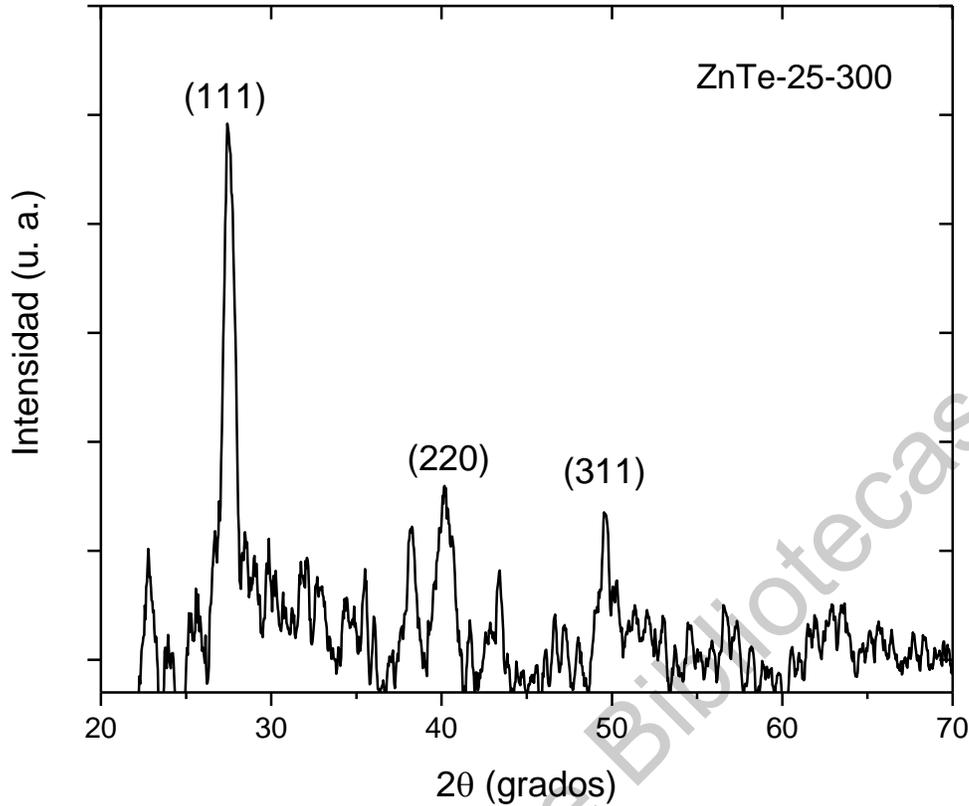


Figura 7.1. Patrón de difracción para la muestra ZnTe-25-300.

De acuerdo a la teoría Raman, un corrimiento a la derecha indica que existen esfuerzos de compresión en la red cristalina de la película, por lo tanto se puede apreciar que para el primer y segundo modo hay un ligero corrimiento de dos y una unidad, respectivamente (Bermejo, 1988; Gutiérrez y Otero, 2014; Shobana y Meher, 2018).

El depósito de ZnTe sobre vidrio común a partir de un blanco de 99.9999% de pureza hace que se obtengan películas altamente reproducibles y con las propiedades inherentes al semiconductor, en el cual se basa este trabajo y puede ser corroborado con la difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

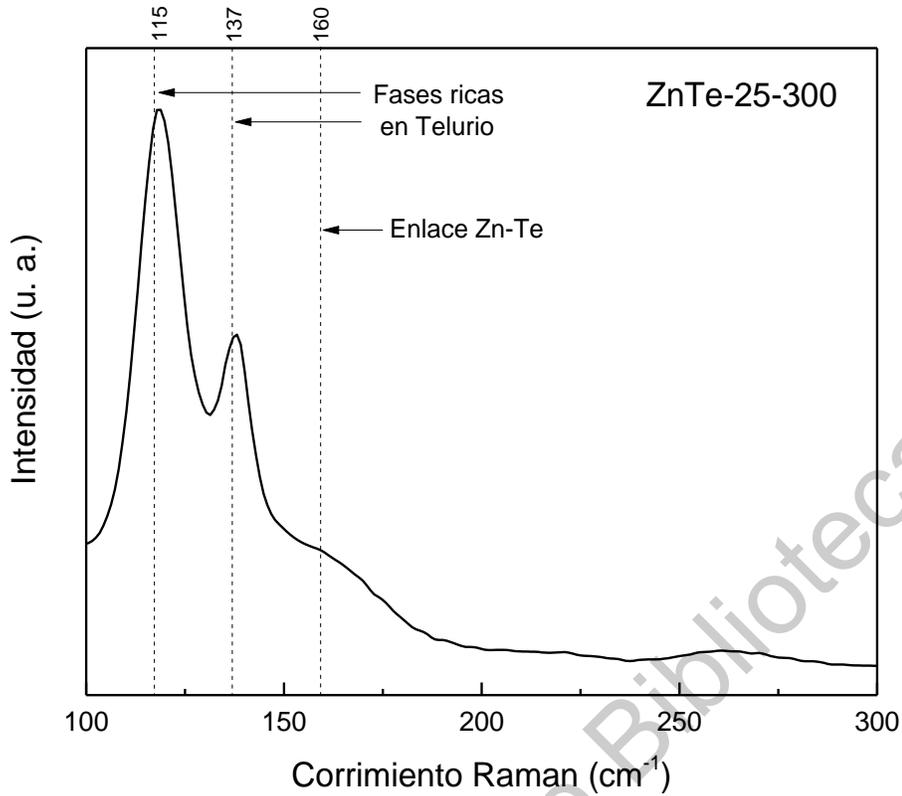


Figura 7.2. Espectro Raman para la muestra ZnTe-25-300.

Para comprender mejor el rol de las condiciones de depósito en esta caracterización, en la Figura 7.3 se presentan 4 espectros Raman para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380, ZnTe-25-27 cuyas condiciones de depósito se muestran en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1. Condiciones de depósito para 4 películas de ZnTe.

Muestra	Potencia (W)	Temperatura del sustrato (°C)
ZnTe-25-300	25	300
ZnTe-35-360	35	360
ZnTe-25-380	25	380
ZnTe-25-27	25	27

En la Figura 7.3, las muestras están ordenadas de menor a mayor temperatura (de abajo hacia arriba), en donde se puede apreciar que el modo longitudinal transversal en 160 cm^{-1} considerado como un hombro en el espectro, como se mencionó anteriormente, va haciéndose más visible conforme la temperatura de depósito se incrementa. Es de importancia mencionar que para las muestras ZnTe-25-27 y ZnTe-25-380 existe un corrimiento a la derecha de los modos vibracionales correspondientes a 115 cm^{-1} y 137 cm^{-1} , debido a esfuerzos de compresión en la red cristalina. La muestra depositada a temperatura ambiente crece estresada, lo cual indica que al aplicar temperatura la red cristalina se relaja porque para las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-35-360 coinciden con los modos característicos. Sin embargo, la muestra depositada a $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ presenta de nuevo estrés en su red.

Además, es preciso denotar que para la muestra ZnTe-35-360, la intensidad de las fases ricas en telurio se ve afectada por efecto de la potencia ya que fue la única con valor distinto. Esta disminución en la intensidad de las señales puede atribuirse a defectos por estrés en la estructura cristalina.

7.1.2. Perfilometría

La Tabla 7.2 muestra los espesores para las películas ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27. Se realizó la medición en tres distintas zonas para cada una de ellas y se obtuvo el promedio, para posteriormente trabajar con estos datos en la caracterización óptica y eléctrica. Se puede ver claramente que la diferencia entre cada medición es amplia, esto es debido a que existen zonas en donde se da un crecimiento de mayor espesor en la parte del sustrato más cercana al cañón.

Se puede inferir de los resultados mostrados en la Tabla 7.2, que el parámetro de la temperatura del sustrato tiene un impacto directo en el espesor de las películas.

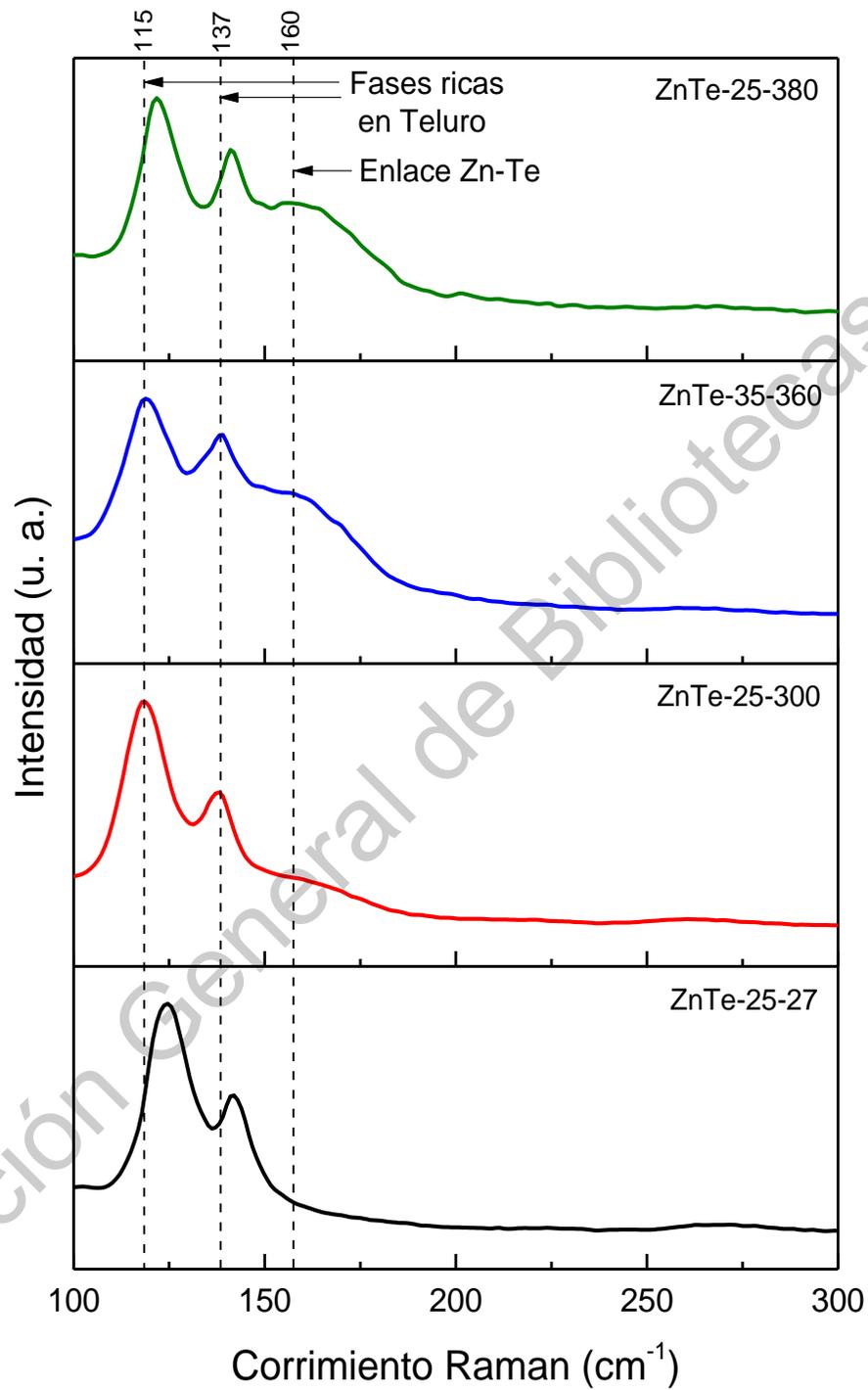


Figura 7.3. Espectros Raman para las muestras ZnTe-25-380, ZnTe-35-360, ZnTe-25-300 y ZnTe-25-27.

Para las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-25-27 con espesores de 450 nm y 330 nm, respectivamente y cuyos valores de temperatura del sustrato son más bajos respecto a las otras dos, se obtuvieron los resultados de mayor espesor. Es necesario mencionar que, si la temperatura del sustrato fuera inversamente proporcional al espesor, entonces la muestra ZnTe-25-27, tendría un espesor mucho mayor a 450 nm. Sin embargo, el aplicar temperatura durante el depósito hace que el sustrato adquiera energía vibracional, haciendo que los átomos del blanco puedan acomodarse y distribuirse de una mejor manera sobre la superficie del sustrato, es por ello que la muestra ZnTe-25-27, depositada a temperatura ambiente tuvo un menor espesor respecto a la muestra ZnTe-25-300. No se puede afirmar que solo el parámetro de la temperatura del sustrato influye en el crecimiento de las películas sino que debe analizarse junto con el factor de la potencia durante el depósito.

Las muestras ZnTe-35-360 y ZnTe-25-380 presentaron espesores de 200 nm y 245 nm, respectivamente. Esta ligera variación radica principalmente en el cambio de potencia. Al haber una mayor potencia para la muestra ZnTe-35-360 en la fuente de radiofrecuencia, era de esperarse que las partículas durante el depósito adquirieran una mayor energía cinética, impactando al sustrato con mayor velocidad, dejando la posibilidad de que menos partículas del blanco se adhieran a él, obteniendo así un espesor de 200 nm. Aunque, en realidad este proceso no es tan simple. Un incremento en la energía cinética de las partículas al arribar genera mayor difusión, por lo que las partículas en la superficie siempre tienden a buscar espacios de baja energía para quedarse ahí, si la diferencia de energía entre las partículas que arriban y los sitios disponibles en el sustrato es muy alta, se presenta un fenómeno conocido como desorción, donde la partícula tiene tanta energía que no encuentra un sitio adecuado y vuelve a ser “repelida” por las partículas en el sustrato.

Otro fenómeno importante que puede estar ocurriendo es el re-sputtering, que consiste en que partículas energéticas arriban a la superficie e impactan con partículas que ya están fijadas, intercambian energía y esta puede ser suficiente como

para desprender las partículas que ya depositadas. Entonces, es claro que influyó más el cambio en la potencia debido a los fenómenos o interacciones mencionadas que la temperatura del sustrato.

Tabla 7.2. Espesores para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27.

Muestra	Medición 1 (nm)	Medición 2 (nm)	Medición 3 (nm)	Promedio (nm)
ZnTe-25-300	448	485	422	450±3
ZnTe-35-360	202	197	203	200±2
ZnTe-25-380	250	254	232	245±2
ZnTe-25-27	244	237	439	330±3

7.1.3. Caracterización óptica

En la Figura 7.4 se muestran los espectros de transmitancia en función de la longitud de onda en el intervalo ultravioleta – visible para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27. Para la muestra ZnTe-25-300 se puede observar que su porcentaje de transmisión es prácticamente cero en la región visible del espectro, mientras que para la infrarroja alcanza un porcentaje del 20%. Esta película presenta un borde absorción en aproximadamente 700 nm. La muestra ZnTe-35-360, siendo esta la de menor espesor con 200 nm, exhibe un comportamiento con alta transmitancia en ambas regiones del espectro alcanzando un 68% y teniendo un borde de absorción cercano a los 500 nm. La muestra ZnTe-25-380 llega a un porcentaje de transmitancia del 50%, con un borde de absorción no tan definido como en la muestra ZnTe-35-360 y finalmente, la muestra ZnTe-25-27 presenta una transmitancia alrededor del 40%, con un borde de absorción en 600 nm. Se puede asegurar claramente que el porcentaje de transmitancia de las películas depende fuertemente del espesor, es decir que éstos son dos factores inversamente proporcionales; al aumentar el espesor se disminuye la transmisión óptica.

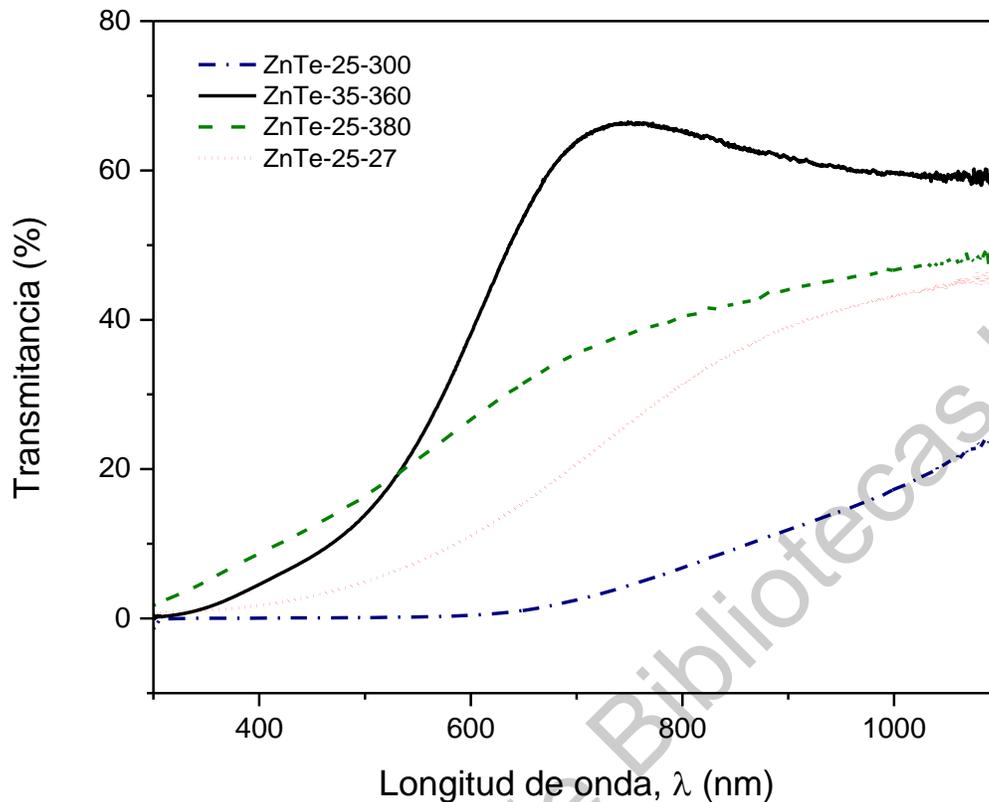


Figura 7.4. Espectros de transmittancia para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27.

Una técnica ampliamente utilizada para determinar el ancho de banda prohibida de un material es a través del modelo de bandas parabólicas de Tauc. La Figura 7.5 muestra una gráfica de Tauc, a partir de la cual se estimaron los valores de ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe-35-360 y ZnTe-25-27; con un valor de 2.38 eV y 2.04 eV, respectivamente. La diferencia se debe principalmente al corrimiento observado en el espectro Raman para la muestra ZnTe-25-27 depositada a temperatura ambiente, lo cual indica que existe estrés dentro de la red. En cambio, para la muestra ZnTe-35-360, los modos vibraciones se encuentran alineados con los característicos para el material (véase Figura 7.3), conllevando a una diferencia en el ancho de banda prohibida para estas dos muestras y por ende una diferencia en el borde de absorción (V. Kumar *et al.*, 2012; Seyam, 2012).

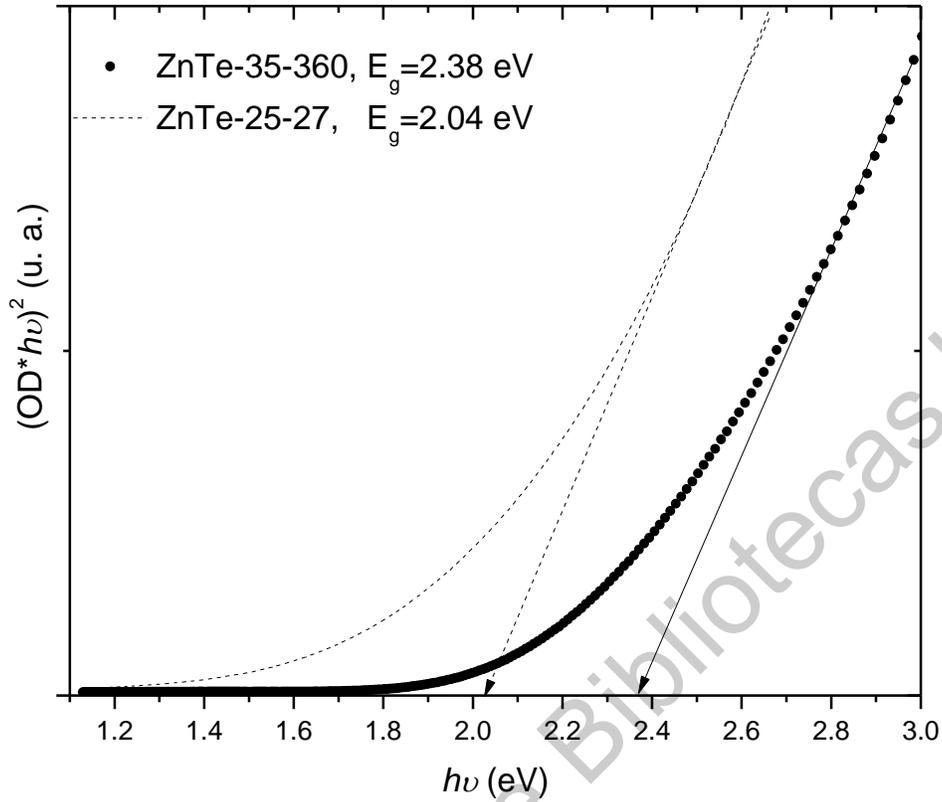


Figura 7.5. Cálculo del ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe-35-360 y ZnTe-25-27.

7.1.4. Caracterización eléctrica

La Tabla 7.3 solo muestra los resultados obtenidos para las mediciones del efecto Hall de las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-35-360 debido a la diferencia que existe en los porcentajes atómicos de Zn y Te, de cual se discute ampliamente en la sección 7.1.5. Esto con propósito comparativo y sean más entendibles las diferencias discutidas. Para ambas muestras la concentración de portadores dio positivo, lo que indica que es un semiconductor tipo p . Aunque no se puede concluir contundentemente que sea así, ya que la muestra ZnTe-35-360 tiene un mayor porcentaje de Zn respecto al de Te, lo que podría indicar distinta conductividad o simplemente un material tipo p con una muy baja densidad de portadores en comparación con la muestra ZnTe-25-300 tal y como se muestra en la Tabla 7.3,

conlleando a una mayor resistividad. Sin embargo, el objetivo de este trabajo es obtener películas de ZnTe con una elevada concentración de portadores (10^{17} - 10^{20} cm^{-3}) de acuerdo a lo reportado en la literatura (Uličná *et al.*, 2017; Wolden *et al.*, 2016; Rakhshani y Thomas, 2013).

Tabla 7.3. Propiedades eléctricas de las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-35-360.

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)
ZnTe-25-300	6.99×10^{16}	174	27.9
ZnTe-35-360	5.62×10^{12}	22	7.95×10^4

7.1.5. Caracterización morfológica

La Figura 7.6 exhibe las imágenes SEM de la superficie para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27 (refiérase a la Tabla 7.1). La imagen 7.6 (a) muestra una superficie rugosa con algunas irregularidades y poros, se puede observar con ayuda de la escala en la imagen, que el tamaño de grano es menor a los 100 nm. La Figura 7.6 (b) muestra una superficie más lisa con algunos aglomerados, además no se puede percibir de manera concreta los granos de la película. La 7.6 (c) puede verse que tiene una superficie más lisa comparada con la imagen (a), aunque presenta similitud en el tamaño del grano siendo menor a los 100 nm. En la Figura 7.6 (d), se puede apreciar una superficie lisa y más uniforme que en las demás muestras, con la característica de tener un tamaño de grano pequeño de igual magnitud que las muestras ZnTe-25-300 y ZnTe-25-380.

Es necesario mencionar que esta técnica se caracteriza por hacer un crecimiento de películas con un tamaño de grano pequeño, como puede observarse en las imágenes SEM. Además, se aprecia una aparente elongación de los granos al incrementar la temperatura del sustrato, pudiéndose inferir que es a causa del fenómeno de re-sputtering mencionado en la sección 7.1.2

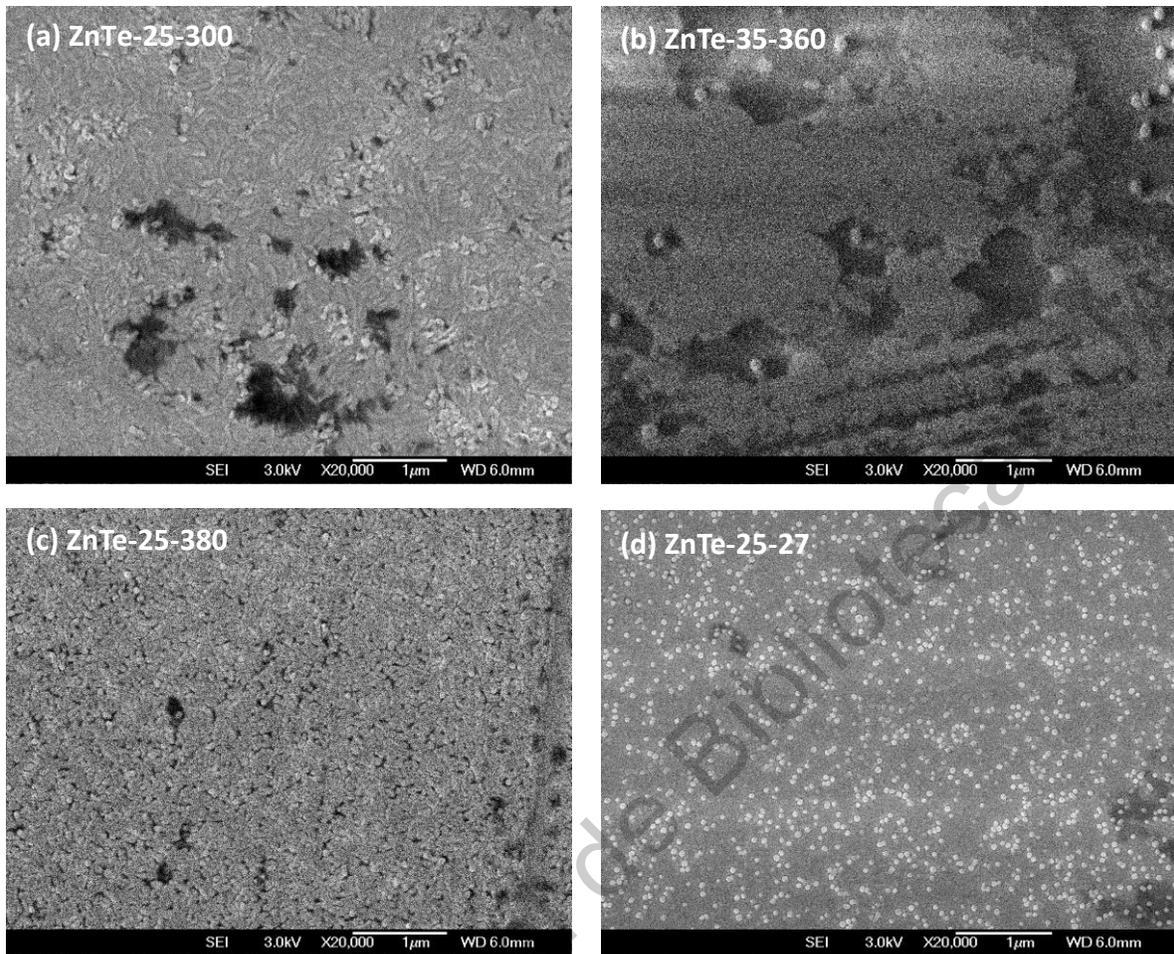


Figura 7.6. Imágenes SEM de películas de ZnTe depositadas a: (a) 25 W y 300 °C, (b) 35 W y 360 °C, (c) 25 W y 380 °C, (d) 25 W y temperatura ambiente.

La Tabla 7.4 muestra los resultados de EDS obtenidos para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27. Las películas de ZnTe tienen propiedades como semiconductor tipo p , debido a un mayor porcentaje de telurio presente, lo cual induce la formación de vacancias de zinc en la red cristalina (Rakhshani y Thomas, 2013).

Tabla 7.4. Porcentajes atómicos de Zn y Te para películas de ZnTe depositadas a distinta temperatura de sustrato.

Muestra	Temperatura (°C)	Zn (% atómico)	Te (% atómico)
ZnTe-25-27	27 °C	49.23	50.77
ZnTe-25-300	300 °C	44.98	55.02
ZnTe-35-360	360 °C	60.72	39.28
ZnTe-35-380	380 °C	61.75	38.26

La Figura 7.7 muestra de manera gráfica que las muestras ZnTe-25-27 y ZnTe-25-300 tienen un mayor porcentaje de telurio por lo que, a primera instancia, se puede afirmar que son tipo p . Mientras que para el resto de las películas hay un mayor porcentaje de zinc lo que podría indicar diferente conductividad de semiconductor. El rol de la temperatura del sustrato muestra que, para temperaturas mayores a 350 °C, se tiene una elevada concentración de zinc respecto a la de telurio, debido a que este comienza a sublimarse en temperaturas igual o mayores a la mencionada en relación la presión de trabajo en un orden de 10^{-3} torr en la cámara del equipo de erosión catódica a radiofrecuencia (Lide, 2003).

7.2. Películas de telururo de zinc impurificadas con nitrógeno obtenidas mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia

7.2.1. Caracterización estructural

Generalmente, al impurificar el semiconductor ZnTe con nitrógeno en una atmósfera de argón con el elemento reactivo más allá del 1%, éste cambia su estructura cristalina cúbica centrada en las caras a una hexagonal y el tamaño de cristal se ve reducido. La Figura 7.8 muestra el patrón de difracción para la muestra ZnTe:N-3, donde el número indica el porcentaje de nitrógeno para la impurificación, siendo del 3%. La impurificación se realizó empleando una atmósfera mixta de nitrógeno y argón, con condiciones de depósito de 30 W de potencia y 350 °C para la temperatura del sustrato.

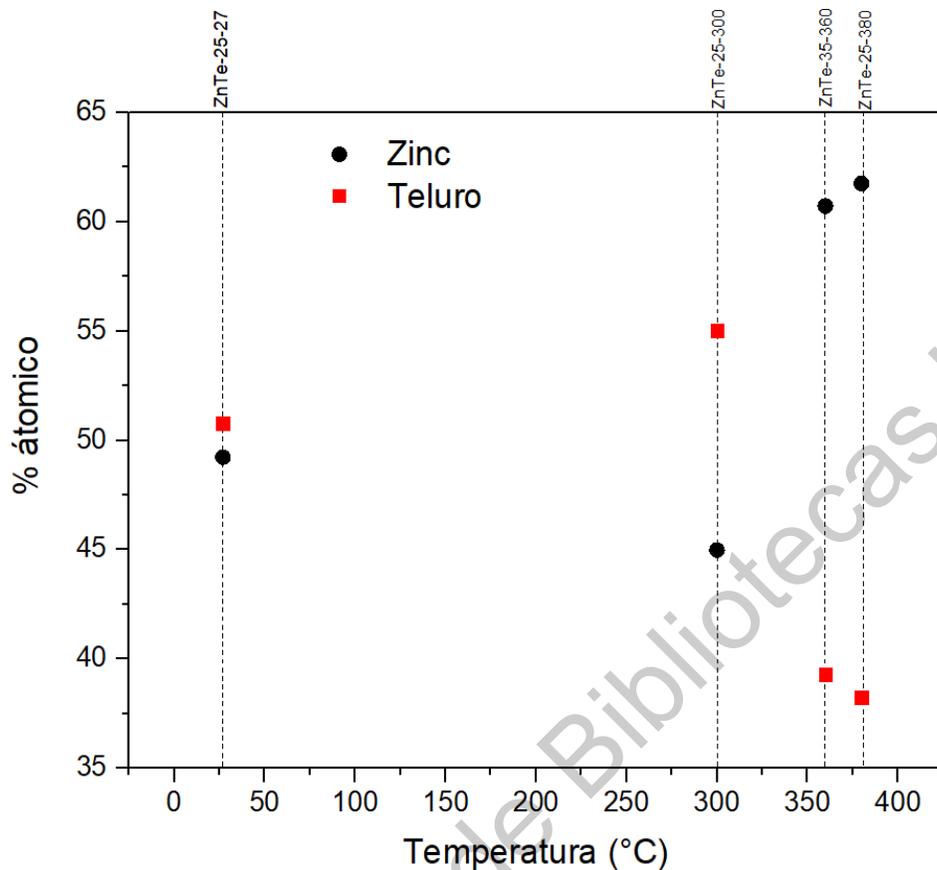


Figura 7.7. Porcentajes atómicos para las muestras ZnTe-25-300, ZnTe-35-360, ZnTe-25-380 y ZnTe-25-27 en función de la temperatura.

Esta película se caracteriza por tener tres picos de difracción en 22.50° , 27.00° y 40.00° correspondientes a los planos (100), (003) y (110) de la fase hexagonal, respectivamente. Esto indica que la muestra ZnTe:N-3 es de naturaleza policristalina, al presentar distintos ángulos de difracción. La intensidad del pico en el plano (100) indica que el haz es difractado por una gran cantidad de cristales orientados en el ángulo atribuido a este plano, por ello se puede decir que tiene un crecimiento preferencial en (100) (Rakhshani y Thomas, 2013).

La película presenta buena cristalinidad al tener señales o picos estrechos, sin embargo, se puede observar que existe un exceso de ruido en el difractograma, que principalmente es atribuido a la interferencia del sustrato en el que fue

depositada la película y a un corto periodo de tiempo durante la medición de 0.5 segundos por paso. Se utilizó una la línea espectral $\text{CuK}\alpha$ de 1.5406 Å.

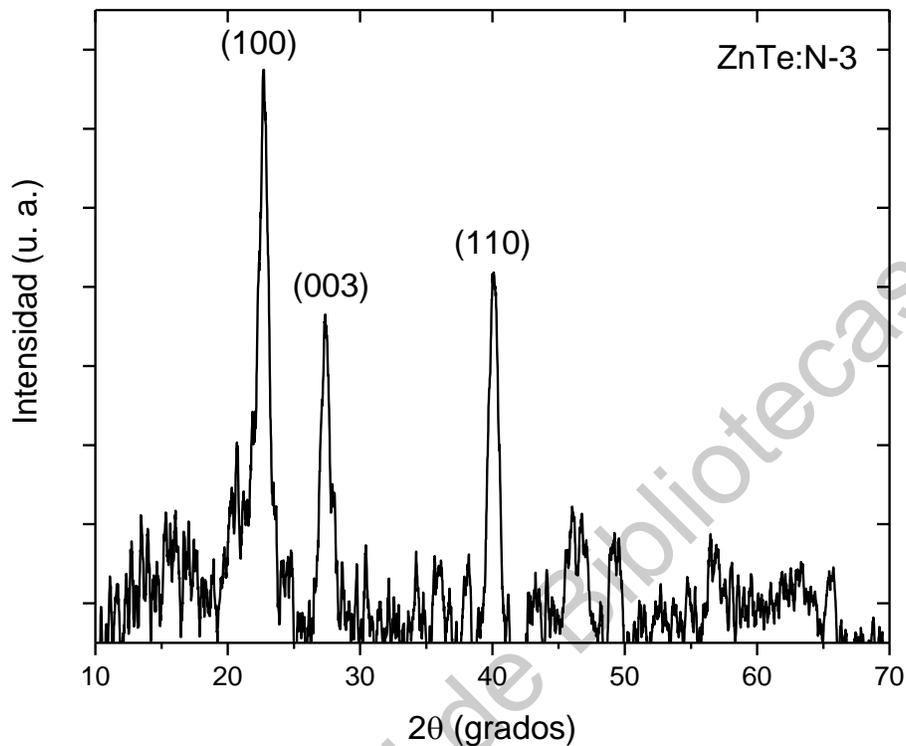


Figura 7.8. Patrón de difracción para una muestra de ZnTe impurificada con nitrógeno al 3%.

En la Figura 7.9 se presentan cuatro espectros Raman para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4; películas que van desde el 1 hasta el 4% de nitrógeno en la atmósfera reactiva para la impurificación. Las condiciones de depósito fueron 30 W y 350 °C para la temperatura del sustrato para cada una de las películas de ZnTe:N, siendo estas condiciones las óptimas encontradas. Las muestras están ordenadas de menor a mayor porcentaje de nitrógeno. De acuerdo a lo reportado los dos primeros modos para el ZnTe, correspondientes a fases ricas en telurio, deben estar en 115 cm^{-1} y 137 cm^{-1} . Sin embargo, se puede observar que, para todas las películas, éstos se encuentran en una frecuencia de 117 y 138 cm^{-1} , es decir, un ligero corrimiento a la derecha. Este desplazamiento significa que

existen esfuerzos de compresión dentro de la red cristalina. Para el tercer modo óptico transversal en 160 cm^{-1} , definido como un hombro en el espectro, corresponde a la energía del enlace de los átomos zinc y telurio. Además, puede verse con claridad que para la muestra ZnTe:N-1 con un porcentaje de uno de nitrógeno, el modo óptico transversal es el que se presenta con mayor intensidad. Contrariamente, para la muestra ZnTe:N-4 impurificada con 4% de N, este modo no se ve de forma definida en el espectro, con lo cual se puede afirmar que con un mayor porcentaje de nitrógeno este modo desaparece debido al cambio de estructura cristalina, pasando de una estructura cúbica a una hexagonal con porcentajes de nitrógeno mayores al 1%. Para las muestras ZnTe-2 y ZnTe:N-3 la señal en 160 cm^{-1} va decreciendo considerablemente (Shobana y Meher, 2018).

7.2.2. Perfilometría

En la Tabla 7.5 muestra los espesores para las películas ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4. Se realizó una medición en tres distintas zonas para cada una de ellas y se obtuvo el respectivo promedio, para posteriormente usar estos datos en la caracterización óptica y eléctrica. Se observa que existe diferencia mínima entre cada medición para las cuatro películas, esto puede deberse a que la potencia y temperatura del sustrato fueron las mismas para todas las muestras (30 W y $350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además, puede existir homogeneidad superficial en cada una de las películas. Aunque, serían necesarias más mediciones para corroborar esta afirmación.

Tabla 7.5. Espesores obtenidos para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.

Muestra	Medición 1 (nm)	Medición 2 (nm)	Medición 3 (nm)	Promedio (nm)
ZnTe:N-1	192	188	189	190 ± 1
ZnTe:N-2	190	193	194	192 ± 1
ZnTe:N-3	194	203	195	196 ± 1
ZnTe:N-4	199	193	196	196 ± 1

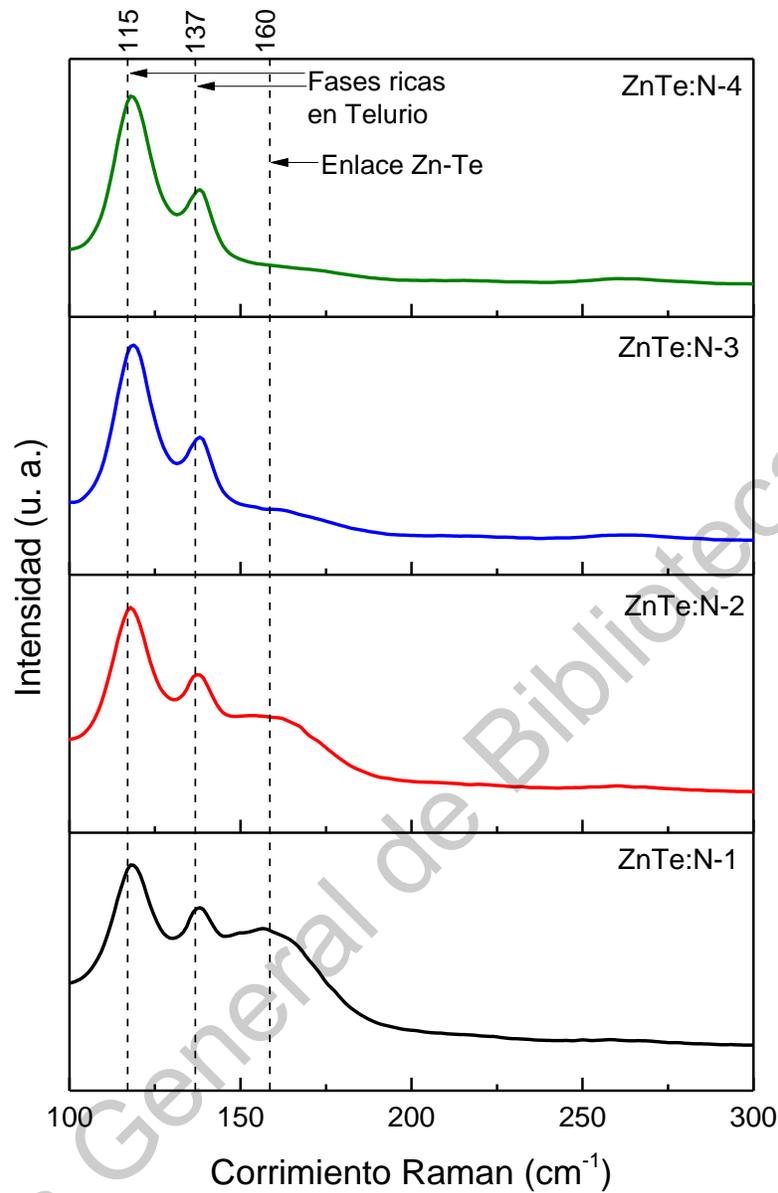


Figura 7.9. Espectros Raman para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.

7.2.3. Caracterización óptica

En la Figura 7.10 se muestra la transmitancia en función de la longitud de onda para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4 obtenidas por erosión catódica a radiofrecuencia. Las películas presentan espectros con un

comportamiento similar, teniendo todas un borde absorción alrededor de los 650 nm. Sin embargo, el porcentaje de transmitancia en la región ultravioleta y visible difiere, especialmente para la muestra ZnTe:N-4. Es posible afirmar que el nivel de impurificación en las películas influye en la transmitancia para las regiones que abarca esta técnica, es decir, que, a mayor porcentaje de nitrógeno, menor transmitancia en dichas regiones. La película ZnTe:N-4 presenta un porcentaje de transmitancia nulo en la región ultravioleta y parte de la visible. Las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2 y ZnTe:N-3 tienen un transmitancia alrededor del 10% para las regiones ya mencionadas y alcanzado una alta transmitancia en la región infrarroja del espectro (800 nm – 10,000 nm). El material ZnTe presenta un alto coeficiente de absorción mayor a 10^5 cm^{-1} , con lo que alcanzaría a absorber gran parte del espectro visible. No obstante, el espesor de las películas es pequeño (véase Tabla 7.5) para se obtenga este efecto.

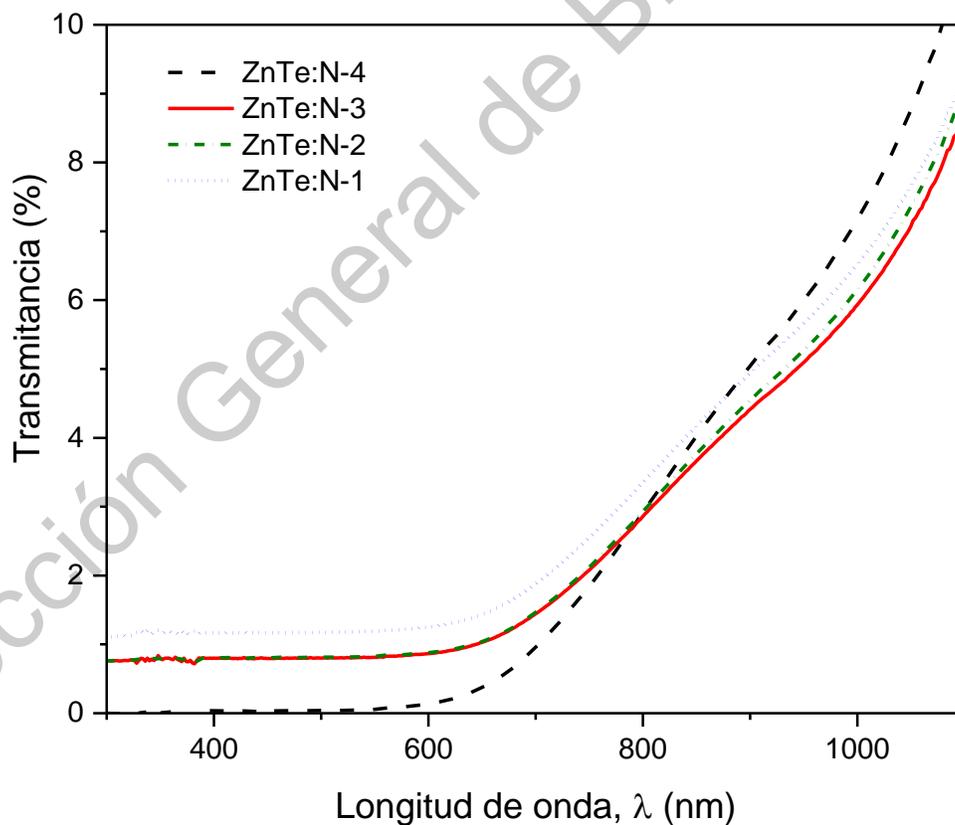


Figura 7.10 Espectros de transmitancia para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.

En la Figura 7.11 se muestra el cálculo para el ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe:N-2 y ZnTe:N-3 obteniéndose un valor de 1.54 y 1.50 eV, respectivamente. El valor reportado para películas de ZnTe:N es de 1.3 a 1.4 eV con un nivel de nitrógeno en la atmósfera reactiva entre 2 y 4%. Esta reducción en el ancho de banda prohibida es de esperarse comparándose con una película sin impurificar, ya que se sabe que a un nivel de nitrógeno no mayor al 5%, éste introduce vacancias en la red reduciendo considerablemente la distancia de ancho de banda prohibida. Por lo tanto, existe una diferencia de unidades decimales por encima de lo establecido. Sin embargo, es de importancia mencionar que el modelo de Tauc es de aproximación y que además el ancho de banda puede ser comprobado con la ayuda de la Figura 7.10 utilizando el borde de absorción establecido para cualquier muestra (ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4) con ayuda de la expresión 3.17.

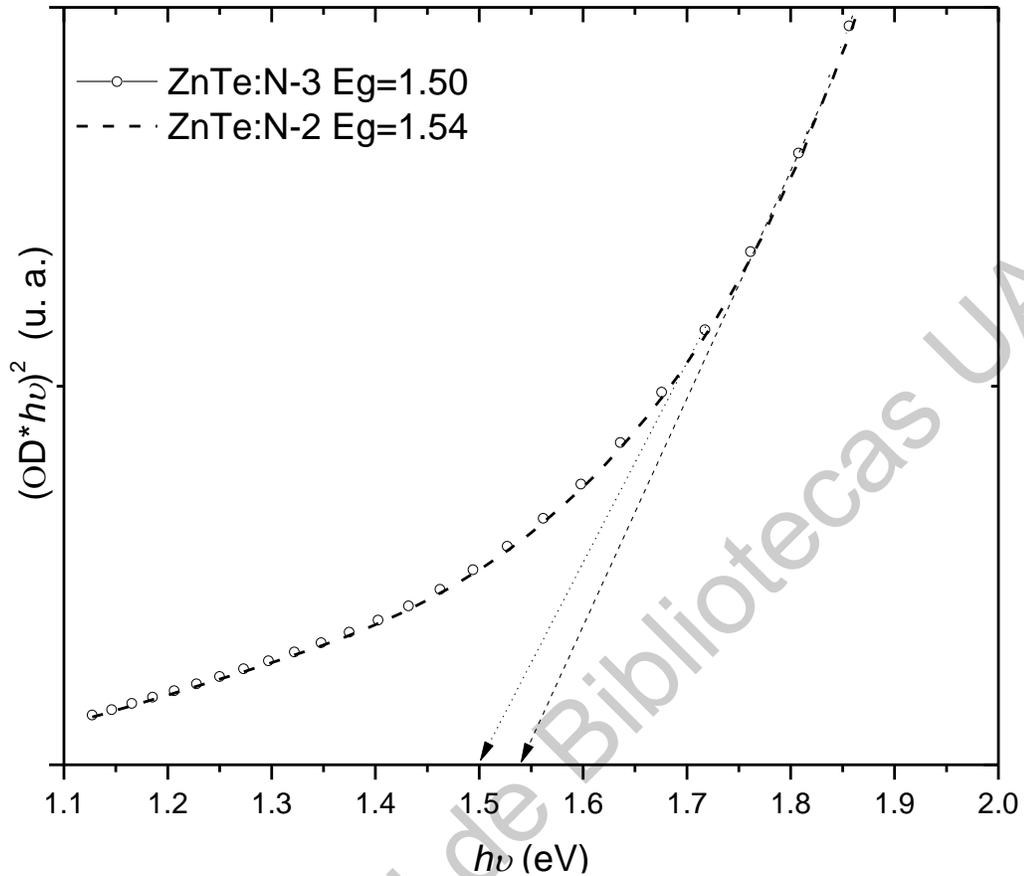


Figura 7.11. Energía de ancho de banda prohibida para las muestras ZnTe:N-3 y ZnTe:N-4.

7.2.4. Caracterización eléctrica

La Tabla 7.6 muestra los resultados obtenidos para las mediciones del efecto Hall de las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3, ZnTe:N-4 y ZnTe:N-5 impurificadas con nitrógeno en porcentajes desde 1 hasta 5%, además se agregan valores obtenidos de la literatura con propósito comparativo. De acuerdo a lo reportado, con concentraciones más allá de 5% en la atmósfera reactiva, las propiedades eléctricas de las películas decrecen considerablemente. Incluso, se puede observar en la Tabla 7.3 un incremento en la concentración de portadores y una disminución en la resistividad con valores de movilidad no esperados durante las mediciones para todas las muestras.

Aunado a lo anterior, se ha reportado que las mejores condiciones de impurificación con nitrógeno se encuentran en 2 – 3% como se puede observar en

la Tabla 7.3. Las muestras ZnTe:N-2 y ZnTe:N-3 se encuentran a estas concentraciones dando como resultado una concentración de portadores en un orden de 10^{16} y 10^{17} cm^{-3} , respectivamente. Con valores de resistividades bajas, como era de esperarse, aunque con datos de movilidades muy superiores a lo reportado. Entonces, a una mayor cantidad de huecos, la resistividad se vea disminuida considerablemente, lo cual indica que los electrones pueden fluir con mayor libertad a través del semiconductor. No obstante, la movilidad debería de mantenerse baja porque al existir una mayor cantidad de cargas positivas éstas tendrían a repelerse entre sí, afectando significativamente este valor.

7.2.5. Caracterización morfológica

La Figura 7.12 muestra las imágenes SEM de las características superficiales para las muestras ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3, ZnTe:N-4 y ZnTe:N-5. La Figura 7.12 (a) muestra una superficie rugosa y, se puede observar con ayuda de la escala en la imagen, un tamaño de grano mucho menor a los 100 nm. La Figura 7.12 (b) muestra una superficie rugosa, aunque más homogénea con un tamaño de grano pequeño al compararse con la escala de la imagen, mucho menor a los 100 nm.

Tabla 7.6. Propiedades eléctricas de las muestras ZnTe-35-360, ZnTe:N-1, ZnTe:N-2, ZnTe:N-3, ZnTe:N-4 y ZnTe:N-5 (Rakhshani y Thomas, 2013).

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)
ZnTe-35-360	5.62×10^{12}	22	7.95×10^4
ZnTe:N-1	6.72×10^{16}	31.75	4.06
ZnTe:N-2	7.71×10^{16}	37.05	3.60
ZnTe:N-3	1.21×10^{17}	28.75	3.83
ZnTe:N-4	4.13×10^{16}	42.54	7.07
ZnTe:N-5	3.99×10^{16}	30.15	12.75
Reportado (2 - 3% N ₂)	2 - 3 $\times 10^{18}$	0.4 – 1.9	1.5 – 2.7

En la 7.12 (c) se observa claramente una superficie rugosa con algunos poros y con un tamaño de grano de igual magnitud que para el resto de las películas. La Figura 7.12 (d) tiene una superficie rugosa, con irregularidades y poros en ella. La 7.12 (e) muestra una superficie muy rugosa e inhomogénea. Como se mencionó con anterioridad, esta técnica se caracteriza por hacer un crecimiento de películas con un tamaño de grano pequeño y se puede observar que para concentraciones más allá de 4%, las películas presentan mayor irregularidad en la superficie, es decir que en porcentajes elevados en la atmósfera es de esperar que superficie presente gran porosidad y un crecimiento más irregular.

7.3. Celdas solares con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe

Una vez determinadas las condiciones óptimas para el crecimiento de las películas de ZnTe:N, se procesaron celdas basadas en telururo de cadmio sin la capa $p+$ de telururo de zinc impurificada con nitrógeno con el propósito de evaluar la eficiencia en la celda para posteriormente incorporarla en la celda con la heteroestructura CdS/CdTe. La Tabla 7.7 muestra las celdas 90CdS-CdTe50 y 120CdS-CdTe35 con las condiciones de crecimiento para cada una de las películas que las forman.

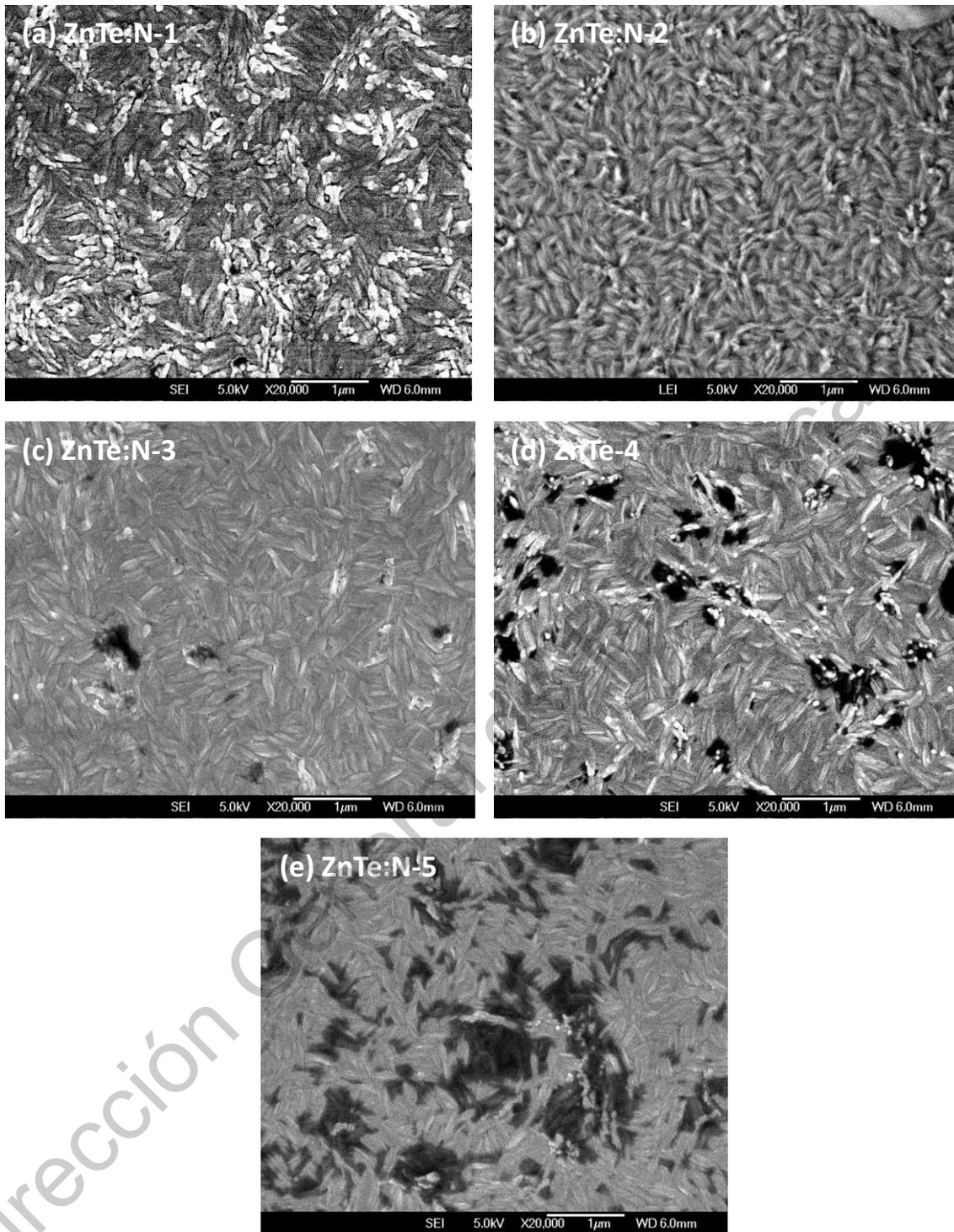


Figura 7.12 Imágenes SEM de películas de ZnTe:N en un porcentaje de impurificación con nitrógeno de 1 hasta 5%.

Tabla 7.7. Condiciones de crecimiento para las celdas 90CdS-CdTe50 y 120CdS-CdTe35.

Celda (lote)	Película	Condiciones de depósito		
		Potencia (W)	Temperatura del sustrato (°C)	Tiempo (min)
90CdS-CdTe50	ZnO	50	300	40
	CdS	30	300	90
	CdTe	50	300	240
120CdS-CdTe35	ZnO	50	300	40
	CdS	30	300	120
	CdTe	35	300	240

De la Tabla 7.7 se puede observar que los parámetros variantes de una celda respecto a la otra son el tiempo de depósito para el CdS y la potencia para el CdTe.

Ahora, la Tabla 7.8 muestra dos celdas provenientes del lote 90CdS-CdTe50, etiquetadas como 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F. Es necesario mencionar de nuevo que, de cada lote se obtienen 9 muestras clasificadas desde la letra A a la I. Se presentan el voltaje de circuito abierto, la densidad de corriente, el factor de llenado y eficiencia correspondiente para cada dispositivo. La finalidad de medir la eficiencia para dos celdas provenientes del mismo lote, es dejar en claro la reproducibilidad del experimento.

Tabla 7.8. Características la curva J-V para las celdas 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F.

Muestra	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
90CdS-CdTe50-E	0.55	11.75	41.56	2.83
90CdS-CdTe50-F	0.60	11.36	37.76	2.68

En la Figura 7.13 se muestran las curvas densidad de corriente con voltaje (J-V) para las celdas 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F. Las eficiencias para ambas celdas muestran un valor muy similar, ya que tienen las mismas condiciones

de depósito para cada una de las películas y un tratamiento de activación equivalente, con eficiencias de 2.83 y 2.68 respectivamente.

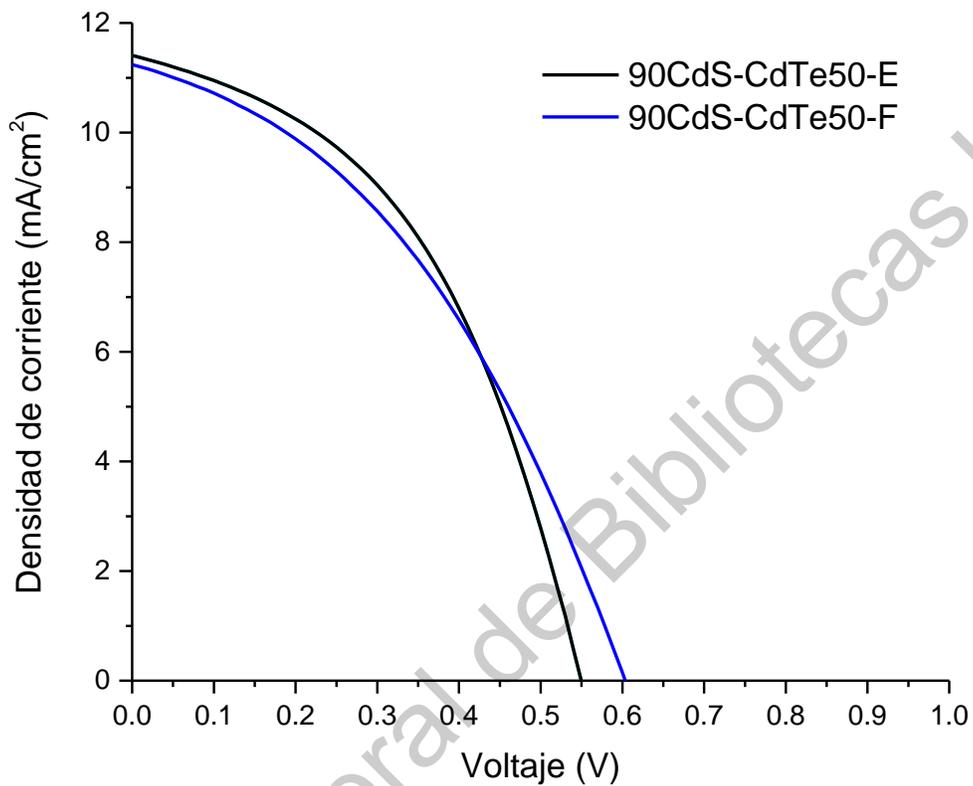


Figura 7.13 Curva J-V para las celdas 90CdS-CdTe50-E y 90CdS-CdTe50-F.

La Figura 7.14 muestra la curva J-V para la muestra 120CdS-CdTe35-B, con la cual se obtuvo una eficiencia de 3.56% de todas las celdas procesadas empleando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia, con el propósito de incorporar posteriormente la capa $p+$, es decir, replicar esta celda para añadir la capa de ZnTe:N.

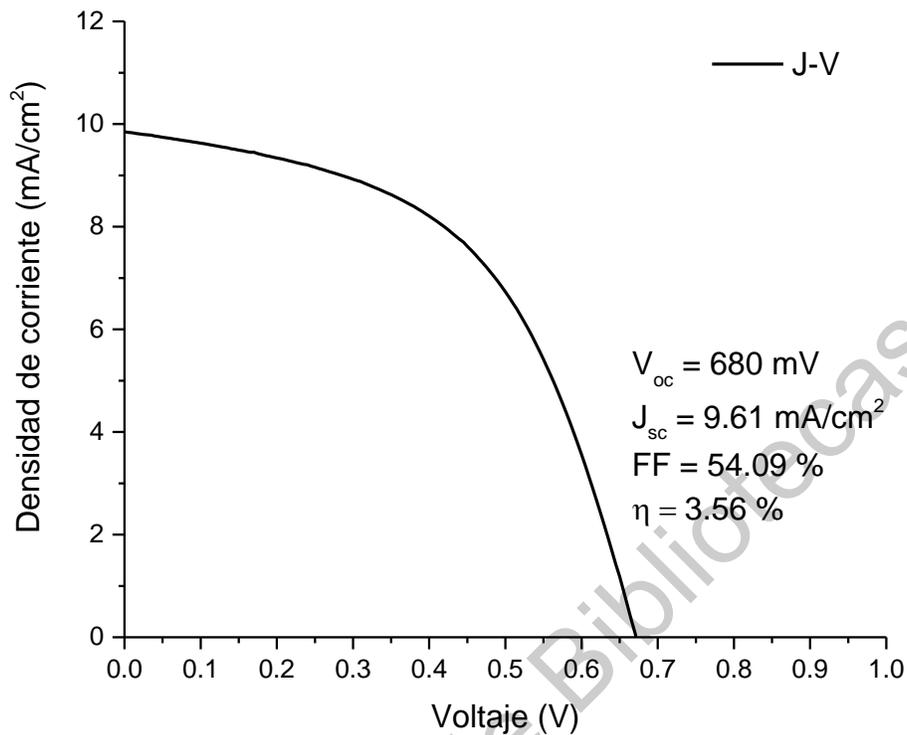


Figura 7.14. Curva J-V para la celda 120CdS-CdTe35-B.

La diferencia entre las eficiencias de las muestras 90CdS-CdTe50-E y 120CdS-CdTe35-B, 2.83 y 3.56% respectivamente; se debe principalmente a las condiciones de depósito establecidas en la Tabla 7.7, ya que a la celda 90CdS-CdTe50-E se le depositaron 90 minutos de CdS y a la celda 120CdS-CdTe35-B 120 minutos. Esta diferencia en el tiempo hace que se pueda afirmar que existe una capa de CdS con mayor espesor en la celda con mayor tiempo de crecimiento para dicha capa. Por otro lado, existe diferencia entre las dos celdas en el parámetro de la potencia de depósito para la capa CdTe. La celda 90CdS-CdTe50-E tuvo una potencia de 50 W, mientras que para la 120CdS-CdTe35-B una de 35 W. Se podría asegurar que al tener una menor potencia la capa de CdTe tuvo un mayor espesor, dando como resultado una mejor absorción de la luz para el efecto fotovoltaico. Entonces, en este punto se puede decir que un tiempo de depósito de 120 minutos para el CdS y 35 W de potencia para el de CdTe, hacen que se mayores eficiencias.

7.4. Celda solar con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N

Con la finalidad de evaluar la incorporación de las películas de ZnTe en dispositivos fotovoltaicos, se procesó una celda solar basada en la heteroestructura CdS/CdTe. Para esto, se emplearon las condiciones óptimas encontradas para las películas de ZnTe:N. Las condiciones de crecimiento para cada una de las películas que las conforman a la celda 20ZnO-105CdS se presentan en la Tabla 7.9, incorporando la capa tipo $p+$ de ZnTe:N, con la cual se obtuvo la muestra con la mejor eficiencia alcanzada en este trabajo.

Tabla 7.9 Condiciones de crecimiento para la celda 20ZnO-105CdS.

Celda (lote)	Película	Condiciones de crecimiento		
		Potencia (W)	Temperatura de sustrato (°C)	Tiempo (min)
20ZnO-105CdS	ZnO	30	300	20
	CdS	30	300	105
	CdTe (CSS)	-	570	10
	ZnTe:N (3% de N ₂)	30	350	120

Las películas de ZnO y CdS para la celda 20ZnO-105CdS se obtuvieron empleando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia, igualmente para la película ZnTe:N con un porcentaje de nitrógeno del 3%, mientras que para la película de CdTe se obtuvo mediante la técnica de CSS con una temperatura en la fuente de 600 °C, es por eso que en esta técnica el factor potencia en la Tabla 7.9 queda en blanco. Además, se han alcanzado buenas eficiencias con el uso de ésta. Se le dio un tratamiento de activación a la celda como el mencionado en la sección 6.2.4.

La Figura 7.15 muestra la curva J-V para la muestra 20ZnO-105CdS-C con la cual se obtuvo una eficiencia de 7.06 %, la más alta en este trabajo de investigación.

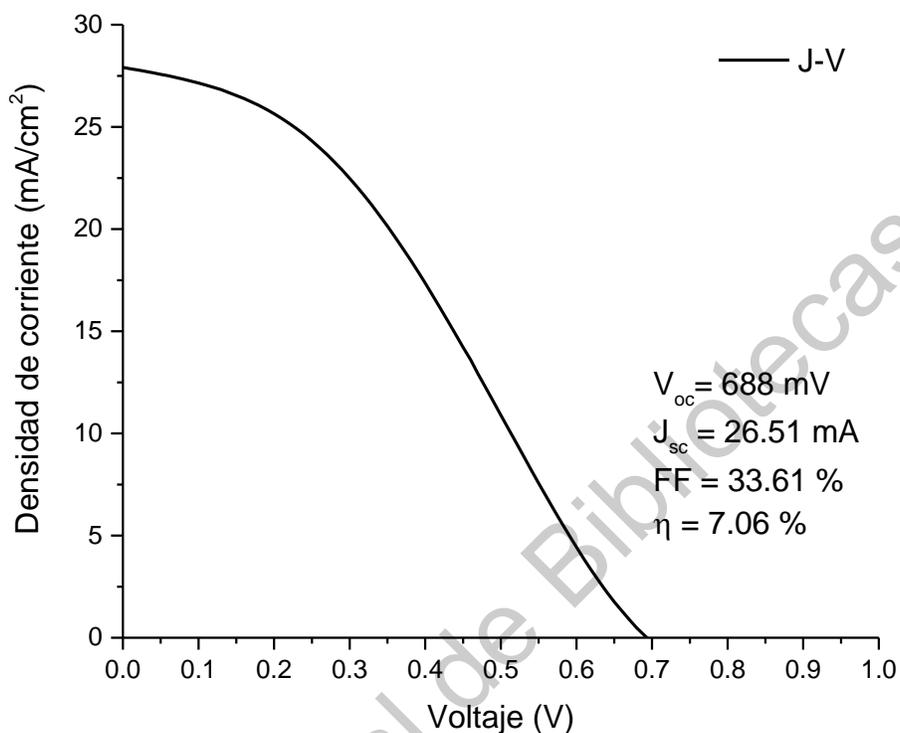


Figura 7.15. Curva J-V para la celda 20ZnO-105CdS-C.

De la Figura 7.15 se puede observar que se tiene un valor de 688 mV para el voltaje en circuito abierto y uno de 26.51 mA para la corriente de corto circuito, cifras elevadas en comparación con las celdas 90CdS-CdTe50-E, 90CdS-CdTe50-F y 120CdS-CdTe35-B. Sin embargo, el mayor inconveniente para la celda 120CdS-CdTe35-B es su bajo factor de llenado, lo cual se ve claramente con la forma que tiene la curva J-V. Este comportamiento se debe principalmente a que no se le dio a la celda un proceso denominado tratamiento térmico rápido (RTP por sus siglas en inglés), el cual se realiza con la finalidad de lograr una difusión entre la capa $p+$ de ZnTe:N con la película de CdTe. Entonces, es necesario mencionar que se requiere realizar un estudio más completo en cuanto al RTP, para de esta forma mejorar la eficiencia de las celdas basadas en CdTe después de la incorporación de la película ZnTe:N.

8. Conclusiones

Empleando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia se obtuvieron películas delgadas de ZnTe y ZnTe:N, a partir de un blanco de ZnTe con pureza del 99.9999%. La caracterización estructural permitió conocer la naturaleza policristalina de las películas con una estructura de tipo cúbica con un crecimiento preferencial en el plano (111). Los patrones de difracción de rayos X muestran una gran cantidad de ruido en la medición, lo que puede deberse a una gran contribución amorfa o a defectos presentes en las películas de ZnTe. Mediante los espectros Raman de las muestras de ZnTe analizadas se localizaron tres modos vibracionales en 117 cm^{-1} , 138 cm^{-1} y 160 cm^{-1} , teniendo para los dos primeros modos un corrimiento de dos y una unidad, respectivamente, la cual indica que existen esfuerzos de compresión en la red. La transmitancia de las películas de ZnTe no presentan un borde de absorción abrupto, presentando una absorción no lineal, lo que puede atribuirse a defectos en las películas de ZnTe; coincidiendo con el análisis estructural. Las propiedades eléctricas de las películas de ZnTe sin impurificar, dependen del espesor; son altamente resistivas y con una densidad de portadores en un orden de 10^{12} cm^{-3} para un espesor promedio de 200 nm. La caracterización mediante microscopía electrónica de barrido mostró que las películas de ZnTe tienen tamaños de grano menor a los 100 nm, una característica esperada con el uso de la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. La caracterización estructural, óptica y eléctrica permitió determinar las condiciones críticas de crecimiento de las películas de ZnTe; 30 W para la fuente de radiofrecuencia, 350 °C para la temperatura de sustrato y un tiempo de depósito de 120 minutos.

A partir de las condiciones críticas de crecimiento encontradas para las películas de ZnTe, se obtuvieron películas de ZnTe impurificadas con nitrógeno (ZnTe:N), introduciendo a la cámara de depósito una atmósfera mixta de Ar + N₂, con un porcentaje de nitrógeno que se varió en un intervalo de 1 a 5%. La caracterización estructural mostró que una impurificación induce un cambio de estructura, al pasar de una cúbica a hexagonal con un crecimiento preferencial en

el plano (100). Los espectros Raman mostraron que el tercer modo vibracional transversal en 160 cm^{-1} reduce su intensidad conforme aumenta el porcentaje de nitrógeno en la atmósfera reactiva, debido al cambio en la estructura cristalina.

La caracterización óptica mostró que las películas delgadas de ZnTe:N tiene un borde de absorción en aproximadamente 650 nm, el cual es más abrupto en comparación con las películas sin impurificar, lo que puede atribuirse a una reducción de los defectos. Mediante la aproximación de bandas parabólicas y el modelo de Tauc se determinó el ancho de banda prohibida para las películas de ZnTe:N el cual fue de 1.5 eV, el cual presentó una reducción respecto a las películas de ZnTe sin impurificar. Una reducción esperada al introducir átomos de nitrógeno en la red, debido a un aumento en la densidad de huecos, es decir hay más espacios energéticos en la banda de valencia.

Las propiedades eléctricas mostraron que cuando las películas son depositadas con una atmósfera reactiva, la cual contiene un porcentaje de nitrógeno del 5%, la densidad de huecos comienza a decrecer considerablemente debido a la compensación de los aceptores en el nitrógeno con las partículas donadoras del telurio por el exceso de nitrógeno. La variación en la resistividad y densidad de huecos cambia según el porcentaje de impurificación con nitrógeno. Para una película sin impurificar se obtuvo un valor de resistividad con un orden de $10^4\ \Omega\cdot\text{cm}$ y una densidad de huecos de 10^{12} cm^{-3} . La resistividad de las películas impurificadas se redujo en cuatro órdenes de magnitud hasta alcanzar un valor de 3.60-3.83 $\Omega\cdot\text{cm}$ con un porcentaje de nitrógeno en la atmósfera de crecimiento de 2 y 3% respectivamente. En estos porcentajes de impurificación se obtuvieron valores para la densidad de huecos entre 7.71×10^{16} y $1.21 \times 10^{17}\text{ cm}^{-3}$. En este trabajo, la muestra ZnTe:N-3, con un porcentaje del 3% de nitrógeno en la atmósfera reactiva, fue la que obtuvo mejores valores en cuanto a propiedades eléctricas. La caracterización morfológica mostró que las películas de ZnTe:N presentan un tamaño de grano menor a los 100 nm. Además, conforme aumenta el porcentaje de nitrógeno, se producen poros e irregularidades en la superficie. Estos resultados muestran que

las películas de ZnTe:N pueden ser utilizadas en el procesamiento de dispositivos fotovoltaicos.

Con la finalidad de evaluar el efecto que tiene la incorporación de una película de ZnTe:N, se procesaron celdas con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe/ZnTe:N utilizando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia para todas las películas exceptuando a la capa de CdTe, la cual fue depositada empleando la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS), obteniéndose un eficiencia record de 7.06%. Este resultado revela que la incorporación de películas de ZnTe en celdas solares basadas en CdTe es viable, sin embargo, también indica que es necesario realizar un estudio amplio sobre el efecto que tiene el tratamiento térmico rápido sobre la eficiencia del dispositivo.

Dirección General de Bibliotecas UNQ

9. Referencias

Adievovich, E. I., Yuabov, Y. M. y Yagudaev, G. R. (1969). Investigation of n-CdS/p-CdTe Thin Film Heterojunctions. *Physica Status Solidi (a)*, 3, 61-65.

Albright, S. P., Jordan, J. F., Ackerman, B. y Chamberlin, R. R. (1989). Developments on CdS/CdTe photovoltaic panels at photon energy, inc. *Solar Cells*, 27, 77-90.

Antón, J. L. B., Barrio, J. P. y Andrés, D. M. C. (2008). *Física y química (1ra Ed., p. 168)*. España: Editex.

Aramoto, T., Kumazawa, S., Higuchi, H., Arita, T., Shibutani, S., Nishio, T., Nakajima, J., et al. (1997). 16.0% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics*, 36, 6304-6305.

Atkins, P. y De Paula, J. (2011). *PHYSICAL CHEMISTRY FOR THE LIFE SCIENCE (2da Ed., pp. 415, 419)*. New York, Estados Unidos de America: W.H. Freeman and Company.

Bermejo, D. (1988). *Introducción a la espectroscopia raman (1ra Ed., pp. 1-2)*. Washington, DC: Organización de Estados Americanos -OEA-.

Boksteen, B. K. (2010). *A Simulation Study and Analysis of advanced Silicon Schottky Barrier Field Effect Transistors*.

Bonnet, D. y Rabenhorst, H. (1972). New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. *Photovoltaic Specialists Conference*, 9, 129-132.

Burbano De Ercilla, S., Burbano, E. G. y Gracia, C. M. (2003). *Física general (1ra Ed., pp. 703-707)*. Madrid, España: Tébar.

Chu, T. L., Chu, S. S., Ferekides, C., Wu, C. Q., Britt, J. y Wang, C. (1991). 13.4% efficient thin-film CdS/CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics*, 70(12), 7608-7612.

Chu, T. L., Chu, S. S., Ferekides, C., Wu, C. Q., Britt, J. y Wang, C. (1992). 14.6% efficient thin-film cadmium telluride heterojunction solar cells. *IEEE Electron Device Letters*, 3(5), 2851-2852.

Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3, 133-146. Bogotá, Colombia.

Crespo, J. L. (2015). *Fundamentos de Electrónica* (1ra Ed., pp. 2-4). Madrid, España: Paraninfo.

Dharmadasa, I., Bingham, P., Echendu, O., Salim, H., Druffel, T., Dharmadasa, R., Sumanasekera, G., et al. (2014). Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique. *Coatings*, 4, 380-415.

Espindola, M. R. (2011). Obtención de contactos de tipo CuxTe en celdas solares de CdTe mediante depositos de Te por la técnica de CSVT y evaporación de Cu. Instituto Politécnico Nacional.

Estrada, J. M. (2008). Caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de TiO₂ depositadas por RF-Sputtering sobre acero inoxidable 304. Instituto Politécnico Nacional.

Ferekides, C. y Britt, J. (1994). CdTe solar cells with efficiencies over 15%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 35, 255-262.

Foster, R., Majid, G. y Cota, A. (2010). *Solar Energy* (1ra Ed., pp. 115-116,122-123). New Mexico, Estados Unidos de America: CRC Press.

Green, M. A. (2016). Commercial progress and challenges for photovoltaics. *Nature Energy*, 1, 15015. Macmillan Publishers Limited.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. y Dunlop, E. D. (2014). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 17, 115-125.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. y Dunlop, E. D. (2017). Solar cell efficiency tables (version 50). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25, 668-676.

Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. y Dunlop, E. D. (2019). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 27, 668-676.

Green, R. (2011). *Hall Effect Measurements in Materials Characterization*. Cleveland, Ohio: Keithley Instruments Inc.

Gutiérrez, V. C. y Otero, J. M. (2014). *Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones*. Ciudad de México, México.

Hernández, L. H. y González, C. P. (2002). *Introducción al análisis instrumental* (1ra Ed., pp. 33-35,45). Barcelona, España: Ariel.

International Energy Agency. (2017). *Reporte de las Energías Renovables*. Recuperado febrero 13, 2019, a partir de <https://www.iea.org/renewables2017/>

International Energy Agency. (2019). *World Energy Balances Overview*, 6.

Irvine, S. J. C. (2015). *Materials Challenges: Inorganic Photovoltaic Solar Energy* (Primera Ed., pp. 3,135-140,144-145). Wrexham, Gales: Royal Society of Chemistry.

Jenny, D. A. y Bube, R. H. (1954). Semiconducting Cadmium Telluride. *Physical Review*, 96, 1190-1191.

Jutglar, L. (2004). *Energía Solar* (1ra Ed., p. 7). Barcelona, España: ceac.

Khan, M. R., Chuan, T. W., Yousuf, A., Chowdhury, M. N. K. y Cheng, C. K. (2015). *Schottky barrier and surface plasmonic resonance phenomena towards the photocatalytic reaction: study of their mechanisms to enhance photocatalytic activity*. *Catalysis Science & Technology*. Royal Society of Chemistry.

Kumar, S. G. y Rao, K. S. R. K. (2014). Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: Fundamental and critical aspects. *Energy and Environmental Science*, 7, 45-102.

Kumar, V., Kumar, V. y Dwivedi, D. K. (2012). Growth and characterization of zinc telluride thin films for photovoltaic applications. *Physica Scripta*, 86(1).

Kuribayashi, K., Matsumoto, H., Uda, H., Komatsu, Y., Nakano, A. y Ikegami, S. (1983). Preparation of low resistance contact electrode in screen printed CdS/CdTe solar cell. *Japanese Journal of Applied Physics*, 22(12R), 1828-1831.

Lee, T. D. y Ebong, A. U. (2017a). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(December), 1286-1297. Elsevier.

Lee, T. D. y Ebong, A. U. (2017b). A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 70(November), 1286-1297. Elsevier.

Lide, D. R. et al. (2003). CRC Handbook of Chemistry and Physics. En B. Baysinger, L. Berger, R. Goldberg, H. V Kehiaian, K. Kuchitso, & G. Rosenblatt (Eds.), (85ta Ed., pp. 805-806). Pensilvania, Estados Unidos de America: Advisory Board.

Loferski, J. J. (1956). Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion. *Journal of Applied Physics*, 27(7), 777-784.

Luque, A. y Hegedus, S. (2011). Handbook of Photovoltaic Science (2da Ed., pp. 600-604,610,614-615,622-624). West Sussex, Reino Unido: John Wiley & Sons.

Martínez, J. U., Narros, A. S., García-Soto, M. del M. de la F., Pozas, F. R. y Díaz, V. M. L. (2009). Experimentación en Química General (1ra Ed., p. 139). Madrid, España: Paraninfo.

Matsumoto, H., Kuribayashi, K., Uda, H., Komatsu, Y., Nakano, A. y Ikegami, S. (1984). Screen-printed CdS/CdTe solar cell of 12.8% efficiency for an active area of 0.78 cm². *Solar Cells*, 11(4), 367-373.

Mercado, A. M., Facio, M. M., Flores, F. F. y Moya, A. G. (2016). Historia Y Evolución De La Industria De Semiconductores Y La Integración De México En El Sector. *European Scientific Journal, ESJ*, 12(18), 65-78.

Meyers, P. V. (1988). Design of a thin film CdTe solar cell. *Solar Cells*, 23(1-2), 59-67.

Mitchell, K. W., Eberspacher, C., Cohen, F., Avery, J., Duran, G. y Bottenberg, W. (1988). Progress towards high efficiency thin film CdTe solar cells. *Solar Cells*, 23(1-2), 49-57.

Mitchell, Kim W., Fahrenbruch, A. L. y Bube, R. H. (1977). Evaluation of the CdS/CdTe heterojunction solar cell. *Journal of Applied Physics*, 48(10), 4365-4371.

Morales-Acevedo, A. (2006). Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives. *Solar Energy*, 80(6), 675-681.

Morris, G. C., Tanner, P. G. y Tottszer, A. (1990). Towards high efficiency electrodeposited CdS/CdTe thin film cells. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 1, 575-580.

de Moure Flores, F., Nieto Zepeda, K. E., Quiñones-Galván, J. G., Hernández-Hernández, A., Santos-Cruz, J., Mayén-Hernández, S. A., Olvera, M. . d. la L., et al. (2013). Electrodo Transparentes. *Ciencia@UAQ*, 1, 1-8.

Mutalikdesai, A. y Ramasesha, S. K. (2017). Solution process for fabrication of thin film CdS/CdTe photovoltaic cell for building integration. *Thin Solid Films*, 632, 73-78. Elsevier B.V.

Nakayama, N., Matsumoto, H., Yamaguchi, K., Ikegami, S. y Hioki, Y. (1976). Ceramic Thin Film CdTe Solar Cell. *Japanese Journal of Applied Physics*, 15(11), 2281-2282.

National Renewable Energy Laboratory. (2020a). Best Research-Cell Efficiency Chart. Recuperado febrero 11, 2020, a partir de <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

National Renewable Energy Laboratory. (2020b). Best Research-Cell Efficiencies. Recuperado marzo 12, 2020, a partir de <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>

Neamen, D. A. (2012). Semiconductors Physics and Devices (pp. 2-4, 12-16, 27-28, 31-34, 44-46, 72-74, 80-82, 241).

Plotnikov, V. V., Carter, C. W., Stayancho, J. M., Paudel, N. R., Mahabaduge, H., Kwon, D., Grice, C. R., et al. (2013). Semitransparent PV windows with sputtered CdS/CdTe thin films. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 405-408.

Prados, C. E. (1995). Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica: películas Delgadas Amorphas de TbFe y Multicapas de Ni/Co. Universidad Complutense de Madrid.

Quintero, R. T. (1996). Electrónica física: Principios físicos, materiales y dispositivos (1ra Ed., pp. 37-39). Ciudad de México, México: Sans Serif Editores.

Rakhshani, A. E. y Thomas, S. (2013). Nitrogen doping of ZnTe for the preparation of ZnTe/ZnO light-emitting diode. Journal of Materials Science, 48, 6386-6392.

Rappaport, P. (1959). The photovoltaic effect and its utilization. Journal of Applied Physics, 27, 777-784.

Ribeyron, P. J. (2017). Crystalline silicon solar cells: Better than ever. Nature Energy, 2(5), 17067.

Rioux, D., Niles, D. W., Höchst, H. y Niles, D. W. (1993). ZnTe : A potential interlayer to form low resistance back contacts in CdS / CdTe solar cells. Journal of Applied Physics, 8381, 2-7.

Salinas, J. F. T. (2009). Fabricación y estudio de celdas fotovoltaicas basadas en polímeros y moléculas orgánicas. Centro de Investigaciones en Óptica A.C.

Seyam, M. A. M. (2012). Effect of substrate temperature on photoconductivity, structural, and optical properties of vacuum evaporated Zinc Telluride films. Journal of Alloys and Compounds, 541, 448-453. Elsevier B.V.

Shobana, M. y Meher, S. R. (2018). Experimental and ab-initio study of the structural, electronic and vibrational properties of ZnTe. *Journal of Alloys and Compounds*, 762, 260-271. Elsevier B.V.

Skoog, D. A., Holler, F. J. y Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental* (6ta Ed., p. 133,347,481). CENGAGE Learning.

Stuart, R. V. (1984). *Vacuum technology, thin films and sputtering: An introduction* (1ra Ed., pp. 123-130). Minesota, Estados Unidos: Academic press.

Sun, J. y Jasieniak, J. J. (2017). Semi-transparent solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50, 093001. IOP Publishing.

Tams, C. (2009). *UV/Vis/NIR Spectroscopy*. Courtaboeuf, France: PerkinElmer Inc.

Tipler, P. A. y Gene, M. (2005). *FÍSICA PARA LA CIENCIA Y LA TECNOLOGÍA VOLUMEN 2* (5ta Ed., pp. 783-784). Nueva York, Estados Unidos: Reverté.

Tipler, P. A. y Mosca, G. (2005). *Física para la ciencia y la tecnología. Física moderna. 2C: Física moderna* (5ta Ed., pp. 1041-1042). Nueva York, Estados Unidos: Reverté.

Tyan, Y.-S. (1980). Polycrystalline thin film CdS/CdTe photovoltaic cell. Estados Unidos de América.

Tyan, Y.-S. (1982). Semiconductor devices having improved low-resistance contacts to p-type CdTe, and method of preparation. Estados Unidos de América.

Tyan, Y.-S. y Perez-Albuerne, E. A. (1982). Efficient thin-films CdS/CdTe solar cells. *Proceedings of the 16th photovoltaic specialists conference*.

Uličná, S., Isherwood, P. J. M., Kaminski, P. M., Walls, J. M., Li, J. y Wolden, C. A. (2017). Development of ZnTe as a back contact material for thin film cadmium telluride solar cells. *Vacuum*, 139, 159-163.

Vázquez, A. J. V. y De Damborenea, J. J. G. (2001). *Ciencia e ingeniería de la superficie de los materiales metálicos* (1ra Ed., pp. 485-487). Madrid, España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.

Wolden, C. A., Abbas, A., Li, J., Diercks, D. R., Meysing, D. M., Ohno, T. R., Beach, J. D., et al. (2016). The roles of ZnTe buffer layers on CdTe solar cell performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147, 203-210. Elsevier.

Wood Mackenzie. (2016). Oil Discoveries at 70-Year Low Signal Supply Shortfall Ahead. Bloomberg. Recuperado febrero 4, 2020, a partir de <https://www.bloomberg.com/news/articles/2016-08-29/oil-discoveries-at-a-70-year-low-signal-a-supply-shortfall-ahead>

Wu, X., Keane, J. C., Dhere, R. G., DeHart, C., Duda, A., Gessert, T. A., Asher, S., et al. (2001). 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell. *Proceedings of the 17th European photovoltaic solar energy conference*, 995.

Wu, X., Ribelin, R., Dhere, R. G., Albin, D. S., Gessert, T. A., Asher, S., Levi, D. H., et al. (2001). High efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. *NCPV program review meeting*, 14-17.