



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas

*Obtención de contactos de tipo Cu_xTe en celdas solares
de $CdTe$ mediante ataques químicos de ácidos
nitrato-fosfórico y evaporación de Cu*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS FISICOMATEMÁTICO

PRESENTA

Antonio Arce Plaza

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Osvaldo Vigil Galán

México, D. F.

Diciembre 2011



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*ACTA DE REGISTRO DE TEMA DE TESIS
Y DESIGNACIÓN DE DIRECTOR DE TESIS*

México, D.F. a 07 de Noviembre del 2011

El Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM en su sesión Ordinaria No. 10 celebrada el día 9 del mes de Diciembre de 2009 conoció la solicitud presentada por el(la) alumno(a):

| | | |
|------------------|------------------|----------------|
| Arce | Plaza | Antonio |
| Apellido paterno | Apellido materno | Nombre (s) |
| Con registro: | | |
| B | 0 | 9 |
| 1 | 1 | 4 |
| 9 | | |

Aspirante de: **Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas**

- 1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:
"Obtención de contactos del tipo Cu₂Te en celdas solares de CdTe mediante ataques químicos de ácidos nítrico-fosfórico y evaporación de Cu"

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

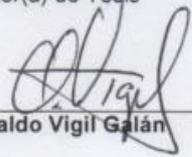
Se anexa hoja

- 2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:
Dr. Osvaldo Vigil Galán
- 3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:
El Departamento de Física

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

- 4.- El interesado deberá asistir a los seminarios desarrollados en el área de adscripción del trabajo desde la fecha en que se suscribe la presente hasta la aceptación de la tesis por la Comisión Revisora correspondiente:

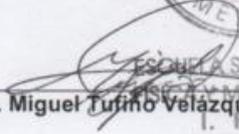
Director(a) de Tesis


Dr. Osvaldo Vigil Galán

Aspirante


Antonio Arce Plaza

Presidente del Colegio


Dr. Miguel Turino Velázquez



ESCUELA SUPERIOR DE
CIENCIAS MATEMÁTICAS
I. P. N.
SECCION DE GRADUADOS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 07 del mes de Noviembre del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM para examinar la tesis titulada:

"Obtención de contactos del tipo Cu₂Te en celdas solares de CdTe mediante ataques químicos de ácidos nítrico-fosfórico y evaporación de Cu"

Presentada por el alumno:

Arce

Apellido paterno

Plaza

Apellido materno

Antonio

Nombre(s)

Con registro:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B | 0 | 9 | 1 | 1 | 4 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|

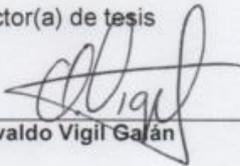
aspirante de:

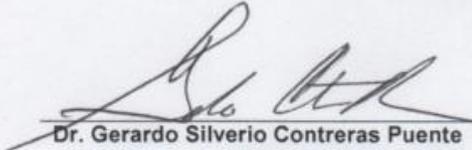
Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas

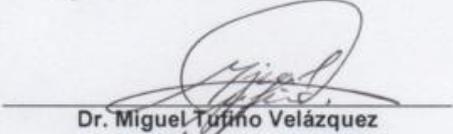
Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA DEFENSA DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

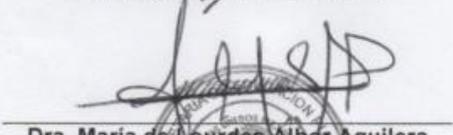
Director(a) de tesis


Dr. Osvaldo Vigil Galán

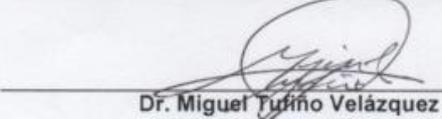

Dr. Gerardo Silverio Contreras Puente

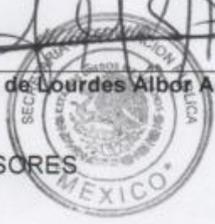

Dr. Miguel Turiño Velázquez


Dr. Rogelio Mendoza Pérez


Dra. María de Lourdes Albor Aguilera

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Miguel Turiño Velázquez


ESCUELA SUPERIOR DE
FÍSICA Y MATEMÁTICAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 31 del mes octubre del año 2011, el que suscribe *Antonio Arce Plaza* alumno del *Programa de Maestría en Ciencias Fisicomatemático* con número de registro *B091149*, adscrito a *Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Física y Matemáticas*, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Osvaldo Vigil Galán y cede los derechos del trabajo intitulado "*Obtención de contactos posteriores del tipo Cu_xTe en celdas solares de $CdTe$ mediante un ataque químico de ácidos nítrico-fosfórico y evaporación de Cu* ", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **aarce_plaza@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Lic. Antonio Arce Plaza

A G R A D E C I M I E N T O S

Este día no hubiera sido posible sin la ayuda de todas las personas que me rodean, es por eso que quiero dar el primer agradecimiento a mi familia, en especial a mi madre, **Xochilt Irene Plaza Lopez** puesto sin su apoyo no estuviera en el lugar que me encuentro, seguido de mis hermanos y hermana y familia en general.

Segundo lugar y no por eso menos importante a **Veronica Montes Vazquez**, que me ha brindado de su afecto, su compañía y su apoyo a lo largo de estos últimos meses.

También se agradece a mis profesores, en especial **Dr. Osvaldo Vigil Galán** por sus enseñanzas tanto académicas como personales, también destaca la importancia que tuvieron mis profesores de secundaria **Marisa Becerra** y preparatoria **Nuri Amelia Sánchez** puesto que si ellos no hubieran intervenido en mi vida es posible que no estuviera en este lugar.

Quiero agradecer a **Jorge Sastre Hernández** y **Rogelio Mendoza Pérez** por disponer de su tiempo con la finalidad de que este trabajo se realizará

También quiero agradecer de una manera muy especial a **Betsabee Martinez Arias** y su familia debido a que su participación en mi vida durante mis estudios de maestría fueron de suma importancia.

Eventos donde este trabajo ha sido presentado

- Photoluminiscense and I-V Characterization by Chemical Attack of N/P in $CdTe$. Photovoltaic, Solar Energy Materials and Thin-Films Symposium at the XVIII International Materials Research Congress IMRC 2009. Cancun, México. August 2009.
- Deposition of Te Layer by $CSV T$ Method on $CdTe$ Films: A Comparative Study With Traditional N/P Etching in The Formation of Te Rich Surface. Photovoltaic, Solar Energy Materials and Thin-Films Symposium at the XVIII International Materials Research Congress IMRC 2009. Cancun, México. August 2009.
- Estimating the Depth of Attack for $CdTe$ Thin Films with Chemical Threat Nitric-Phosphoric. XIV Reunión Nacional de Física y Matemáticas. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. Noviembre 2009.
- Caracterización de Ataque Químico, Como paso previo en la formación de Contactos Lineales Posteriores en Celdas Solares de $CdTe/CdS$. Seminario Departamental de los Posgrados en Física de la SEPI-ESFM. Noviembre 2009
- Evaluation Of Bi_2Te_3 Layers Deposited by $CSV T$ Method as Back Contacts to $P - CdTe$ Films. Photovoltaic, Solar Energy Materials and Thin-Films Symposium at the XIX International Materials Research Congress IMRC 2010. Cancun, México. August 2010.
- A Study on the Formation of Cu_xTe Back Contacts in $CdTe$ Based Solar Cells Using the N/P Etching Followed By Cu Deposition Methods. Photovoltaic, Solar Energy Materials and Thin-Films Symposium at the XIX International Materials Research Congress IMRC 2010. Cancun, México. August 2010.
- Obtención del Contacto Posteriores del Tipo Cu_xTe , en Celdas Solares del tipo $CdS/CdTe$ Partiendo de un Ataque Químico N/P . Cuarto Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular. Universidad Autónoma del Estado de Morelos. Enero 2011.
- Propiedades eléctricas para la interfase $Cu_xTe - CdTe$. Seminario Departamental de los Posgrados en Física de la SEPI-ESFM. 30 de marzo de 2011.

Resumen

En este trabajo de tesis se evalúa la obtención de contactos posteriores del tipo Cu_xTe en celdas solares de $CdS/CdTe$ mediante el proceso combinado de formación: a) de la formación de una región $p+$ (rica en Te) sobre la superficie del $CdTe$ mediante ataque químico N/P al Cd , b) un depósito de una películas de Cu y un posterior tratamiento térmico. El ataque químico consistió en una combinación de ácido nítrico y fosfórico. Esta combinación es conocida en la literatura especializada como N/P . Se prepararon dos soluciones con diferentes concentraciones de ácido nítrico y fueron utilizados diferentes tiempos de ataques con esas soluciones.

Películas de Cu con diferentes espesores fueron depositadas sobre la superficie enriquecida de Te , mediante evaporación térmica al vacío. El espesor de la película de Cu varió entre los 10 nm y los 1510 nm . El tratamiento térmico consistió en calentar la muestra de $CdTe$ con la finalidad de que el Cu difunda y al mismo tiempo se enlace con el Te que se tiene en la superficie para crear el Cu_xTe .

La fase mas estable en cuanto al enlace se refiere es cuando $x = 1,4$. Además que se deben de ser óhmicos, por lo tanto, el criterio de ohmicidad es fundamental en este trabajo, también se estudió la influencia del Cu en la barrera del grano con la finalidad de optimizar el deposito de Cu una vez optimizado el espesor se realizaron mediciones de resistencia de contacto mediante la técnicas TLM , como estamos buscando una fase en especifica del compuesto requerimos usar difracción de rayos X para la identificación de las fases obtenidas.

Es importante señalar que previo a este trabajo tenemos el estudio de los parámetros para obtener una óptima región $p+$.

Se fabricaron celdas solares de $CdS/CdTe$ donde la única diferencia es el contacto posterior de Cu/Au y $Cu_{1,4}Te$ donde en la primera se obtiene una eficiencia de $1,2\%$ y en las segundas $2,6\%$. Por lo tanto se tienen mejoras al utilizar el contacto $Cu_{1,4}Te$.

Summary

This thesis evaluates the acquisition of back contact type Cu_xTe to solar cell of $CdS/CdTe$ by chemical etching N/P to Cd films with a post-heat treatment. Chemical attack consisted of a combination of nitric and phosphoric acid this combination is known in the literature as N/P . Two solutions were prepared with different concentrations of nitric and were used at different times of attacks with these solutions.

Cu films with different thicknesses were deposited on the surface etched with Te , by thermal evaporation under vacuum. Heat treatment is aimed at a spread of cu inside the region $p+$ to create a link to the te and form compound is achieved Cu_xTe .

These processes have obtained the phase $x = 1,4$, this phase is reported as the most stable as back contact for $CdTe$ solar cells $CdS/CdTe$.

Subsequent contacts to be ohmic created so the ohmic approach is central to this characterization, we also studied the influence of the Cu in the barrier of the grain by measuring $I - T$, to discern which of the following is the contact create better metal-semiconductor contact resistance we measure by TLM techniques, the most important of these contacts is the phase thes created will use the x-ray techniques for identification.

It is important to note that prior to this work we study the optimum parameters for region $p+$.

Were manufactured solar cells for $CdS/CdTe$ where the only difference is the back-contact Cu/Au and $Cu_{1,4}Te$ where the first gives an efficiency of 1,2% and the second 2,6%. So you have improvements to use the contact $Cu_{1,4}Te$.

Índice de tablas

| | |
|--|----|
| 1.1. Resultados de la relación Cd/Te obtenidas en las muestras atacadas por nosotros con N/P y las obtenidas con B/M , obtenidas de la literatura [5][6] | 25 |
| 2.1. Algunos metales con el valor de su función de trabajo | 41 |
| 3.1. Soluciones N/P para la realización del ataque químico a las muestras de $CdTe$ | 47 |
| 4.1. Valores de la resistividad para los ataque químicos N/P $A - 30$ y $B - 30$ | 64 |
| 4.2. Criterio de ohmicidad para muestras atacadas con solución N/P $A - 30$ | 65 |
| 4.3. Valores del potencial asociado a la frontera de grano para muestras con ataque químico $A30$ y $B30$ para los diferentes espesores de las películas de Cu | 68 |
| 4.4. Distancias entre contactos utilizadas para la medición de la resistencia de contacto | 71 |
| 4.5. Valores de la resistencia de contacto para las diferentes muestras . | 71 |
| 4.6. Valores del tamaño de cristalito | 73 |
| 4.7. Parámetros calculados para las celdas solares con diferente contacto posterior | 77 |

Índice de figuras

| | |
|---|----|
| 2.1. Esquema de una Celda solar | 28 |
| 2.2. Característica $I - V$ para un diodo ideal y características de una celda solar bajo iluminación | 30 |
| 2.3. Diagramas de bandas de un metal (izquierda) y un semiconductor tipo p (derecha) antes de la unión | 34 |
| 2.4. Unión Metal-Semiconductor. En la imagen a) observamos cuando $\phi_M > \phi_S$ y en la figura b) se tiene $\phi_M < \phi_S$. El punto negro simboliza al electrón | 36 |
| 2.5. Diferentes tipos de contactos que se presentan en una celda solar . | 37 |
| 2.6. Circuito equivalente para dos diodos en oposición de fase | 38 |
| 2.7. Característica $J - V$ de una celda solar bajo el efecto de roll-over | 39 |
| 2.8. En rojo, curva de un diodo sin rectificación en los contactos, en negro curva típica de una celda $CdTe/CdS$ con problemas de ohmicidad en el contacto trasero | 40 |
| 3.1. Chalupas utilizadas para el depósito de $CSV T$ para $CdTe$ y $CdCl_2$ | 46 |
| 3.2. Equipo utilizado para el depósito de $CdTe$ y $CdCl_2$ mediante la técnica de $CSV T$ | 48 |
| 3.3. Equipo mediante el cual se realizó la evaporación térmica de Cu . | 49 |
| 3.4. Sistema de evaporación | 50 |
| 3.5. Preparación de la muestra para medir la resistencia del contacto . | 54 |
| 3.6. Gráfico de R_T vs L | 55 |
| 3.7. Método de cuatro puntas | 56 |
| 3.8. Condición general de difracción | 57 |
| 3.9. Representación esquemática para la interferencia constructiva entre los rayos dispersados por átomos. | 58 |
| 3.10. Cono de difracción con ejes de los conos paralelos que produce el policristal | 59 |
| 3.11. Efecto del tamaño de cristalito en los picos de difracción | 60 |

| | |
|--|----|
| 4.1. Característica $I - V$ realizado a los mejores ataques químicos . . . | 64 |
| 4.2. Característica $I - V$ para el compuesto Cu_xTe formado a partir de un ataque químico a) $B30$ y b) $A30$ y depósitos de Cu a diferentes espesores | 66 |
| 4.3. Aplicación del criterio de ohmicidad para el compuesto deseado formado a partir de un ataque químico a) $B30$ y b) $A30$ y depósitos de Cu a diferentes espesores | 67 |
| 4.4. Característica $I - T$ para muestras con ataque químico $A30$. . . | 69 |
| 4.5. Configuración de los contactos posteriores para la medición de la resistencia de contacto | 70 |
| 4.6. Calculo de la resistencia de contacto para los diferentes métodos de formación | 72 |
| 4.7. $\text{angle}=90$ | 74 |
| 4.8. Características $I - V$ para celdas solares donde la una diferencia entre los dispositivos es el contacto posteriores | 76 |

Índice general

| | |
|--|-----------|
| Índice de tablas | XVII |
| Índice de figuras | XIX |
| Índice general | XXI |
| 1. Introducción | 23 |
| 1.1. Justificación | 23 |
| 1.2. Antecedentes del trabajo | 24 |
| 2. Generalidades | 27 |
| 2.1. Dispositivos fotovoltaicos. La celda solar de $CdS/CdTe$ | 27 |
| 2.1.1. Dispositivos fotovoltaicos | 27 |
| 2.1.2. Celda solar de $CdS/CdTe$ | 29 |
| 2.2. Teoría del contacto metal-semiconductor | 34 |
| 2.3. Contactos óhmicos en celdas basadas en $CdTe$ | 35 |
| 2.4. Influencia de la existencia de contactos rectificantes en la característica $I - V$ de celdas solares de $CdS/CdTe$ | 36 |
| 2.4.1. Teoría roll-over | 37 |
| 2.5. Tipos de materiales utilizados como contactos óhmicos en el $CdTe$ | 40 |
| 2.5.1. Métodos de obtención del Cu_xTe como contacto posterior en celdas solares de $CdS/CdTe$ | 41 |
| 3. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización | 45 |
| 3.1. Desarrollo experimental | 45 |
| 3.1.1. Deposito de $CdTe$ | 45 |
| 3.1.2. Depósito de $CdCl_2$ y tratamiento térmico | 46 |
| 3.1.3. Creación de la región $p+$ por ataque químico | 47 |
| 3.1.4. Depósito de películas de Cu | 47 |
| 3.1.5. Tratamiento térmico al contactos posterior | 47 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2. Técnicas de caracterización | 51 |
| 3.2.1. Criterio de ohmicidad | 51 |
| 3.2.2. Característica $I - T$ | 52 |
| 3.2.3. Resistencia de contacto | 53 |
| 3.2.4. Rayos X | 55 |
| 4. Análisis de resultados | 63 |
| 4.1. Característica $I - V$ y criterio de ohmicidad | 63 |
| 4.2. Característica $I - T$ | 65 |
| 4.3. Resistencia de Contacto | 70 |
| 4.4. Rayos X | 73 |
| 4.4.1. Resultados en la celda solar del tipo $CdS/CdTe$ | 75 |
| 5. Conclusiones | 79 |
| Bibliografía | 81 |

Capítulo 1

Introducción

1.1. Justificación

El uso de celdas solares cada día es mayor y esto se debe a la demanda energética que el mundo requiere, por lo tanto la fabricación de buenos dispositivos fotovoltaicos es de vital importancia ya que favorecerá a satisfacer dicha demanda.

La calidad de los dispositivos fotovoltaicos se ve afectada por cada parte que lo compone, desde el contacto frontal hasta el contacto posterior. La tecnología más utilizada en dichos dispositivos es la de *Si*, sin embargo el *CdTe* muestra que puede tener mejor rendimiento a la hora de la conversión fotovoltaica, los dispositivos fotovoltaicos fabricados a base de este material presentan un problema en el contacto posterior.

Un buen contacto posterior debe de ser óhmico, dicha condición depende de la función de trabajo del material y es en esta condición donde el dispositivo se dificulta puesto se requieren materiales que su función de trabajo sea mayor a $4,5eV$. Los materiales que presentan dicha condición se consideran raros, entre los que destaca el *Au*, *Pt*, *Mo*, si estos metales se utilizan el dispositivo se encarece haciendo que esta tecnología no sea accesible desde el punto de vista económico. El contacto que se a utilizado en celdas solares de *CdTe* es una aleación de *Cu/Au*, debido que dicha aleación cumple con la condición de la función de trabajo. Al utiliza este contacto se han obtenido eficiencias de 16,4%[1] pero nos encontramos a la mitad del camino debido a que la eficiencia teórica es del 30 % [2], este contacto presenta dos problemas como uno es el uso de *Au* y el segundo lugar tenemos la difusión del *Cu* dentro del *CdTe*, las consecuencias son: aumento en el costo del watt producida y degradación del dispositivo respectivamente.

En este trabajo se propone cambiar el *Cu/Au* por un compuesto Cu_xTe lo cual nos elimina el uso de *Au* y la difusión de *Cu* no se dará debido a que el Cu_xTe

es un compuesto lo cual su difusión en el interior del $CdTe$ será mas complicada.

1.2. Antecedentes del trabajo

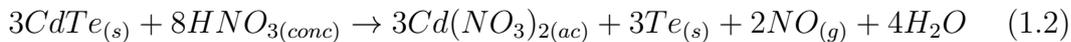
Se encuentra en la literatura que la formación del contacto del tipo Cu_xTe puede ser obtenida por diversos métodos, en particular el uso de una solución nítrico-fosfórico (N/P)[3] la cual crea una superficie $p+$ o con Te libre en la superficie del $CdTe$ para posteriormente depositar Cu y con un pos-tratamiento térmico se forme el compuesto de interés. Sin embargo no se encuentra estudios para definir la creación de una óptima región $p+$ por lo que previo a los depósitos de Cu se estudio la creación de la región $p+$ [4].

El ataque químico al $CdTe$ puede ser realizado por una solución bromo-metano (B/M) o bien una solución N/P , el motivo por el cual utilizamos N/P es debido que la creación de la región $p+$ es mejor que usando B/M . A continuación demostraremos dicha afirmación.

La probabilidad de formar el $CdBr_2$ es mayor que la formación de la molécula de $TeBr_4$ debido a que la valencia del Br es siete por lo que solo necesita de un electrón para completar la configuración del gas noble además que la molécula de Br existe de forma biatómica así que solo necesitaría de encontrarse con el Cd para formar el compuesto $CdBr_2$ en vez de buscar dos moléculas de Br y formar $TeBr_2$, recordemos que la naturaleza funciona bajo el principio de mínima energía, por lo tanto la reacción que predomina es 1.1. El $CdBr_2$ es un precipitado que esta en la superficie del $CdTe$ y es retirado cuando la muestra se enjuaga, y el Te es obtenido de forma metálica. La reacción que sucede en un ataque B/M es la siguiente



Cuando el $CdTe$ reacciona con la solución N/P se tiene la formación de burbujas posteriormente el color del $CdTe$ cambia. Primeramente se tiene una eliminación de óxidos de $CdTe$ en la superficie y al mismo tiempo se elimina iones de Cd , la reacción que predomina en el ataque químico N/P es



La eliminación del nitrato de Cd sucede cuando la película se enjuaga por lo cual el Cd es eliminado de la película y aumenta la cantidad de Te . También podemos apreciar tenemos que se forma tres veces más Te libre usando N/P

Tabla 1.1: Resultados de la relación Cd/Te obtenidas en las muestras atacadas por nosotros con N/P y las obtenidas con B/M , obtenidas de la literatura [5][6]

| Ataque Químico | Cd/Te |
|----------------|---------|
| $N/P - A30$ | 0,54 |
| $N/P - B30$ | 0,44 |
| $B/M1\%$ | 0,72 |
| $B/M2\%$ | 0,70 |
| $B/M10\%$ | 0,68 |

que B/M , además que experimentalmente se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la tabla 1.1.

Referente a las soluciones N/P se tienen dos parametros que se encarga de la eliminación de iones de Cd que a continuación describiremos

La concentración de ácido nítrico El ácido nítrico quien se encarga de la eliminación de iones de Cd por lo que si aumentamos esta concentración tendremos el número de iones eliminado es mayor.

Tiempo de ataque El tiempo de ataque es el tiempo en que la muestra es expuesta en la solución N/P por lo cual a mayor tiempo de ataque tendremos una superficie con mayor cantidad de Te libre.

Teniendo en cuenta estos dos aspectos se trabajo con dos soluciones A y B , donde la diferencia esta en que la solución B tiene mayor concentración de ácido nítrico. Por dicha razón en esta solución solamente utilizamos un tiempo de ataque que es de 30 segundo, mientras que en la solución A se manejaron tres tiempos diferentes 30, 40 y 50 segundos, de estos cuatro ataques diferentes solamente las mejores superficies ricas en Te obtenidas fueron para ambas soluciones con un tiempo de ataque de 30s.

Se estimo la profundidad del ataque químico, donde se obtiene una profundidad de $190nm$ para $A30$ y $280nm$ para $B30$.

En el capitulo dos hablaremos de la celda solar de $CdS/CdTe$, la teoría metal-semiconductor la cual es de suma importancia puesto que dicha teoría nos impone condiciones sobre los materiales a usar como contacto posterior si no se cumple esta condiciones tenemos contactos rectificantes por lo cual también hablaremos un poco de este tipo de contactos, además de los diferentes materiales utilizados para la fabricación de contactos posteriores en celdas de $CdS/CdTe$.

En el capítulo 3 hablaremos de las técnicas experimentales usadas y de las técnicas de caracterización implementadas para nuestros contactos.

En el capítulo 4 presentaremos nuestros resultados así como un análisis de ellos para finalmente dar las conclusiones en el capítulo 5.

Capítulo 2

Generalidades

La alternativa en costo y eficiencia de las celdas solares de la primera generación (fabricadas en base a silicio monocristalino y policristalino, lo constituye las celdas solares de la segunda generación (fabricadas en base a películas delgadas), destacándose las producidas en base al telurio de cadmio ($CdTe$), diseñuro de cobre e indio ($CISyCIGS$) y silicio amorfo, que ya son producidas en masa.

Anteriormente mencionamos que el $CdTe$ es el mejor candidato para la elaboración de celdas solares, sin embargo no explicamos las razones, estas son dos: (a) banda prohibida es de $E_G = 1,4eV$ el cual se acopla con el espectro de radiación solar, y (b) presenta transición directa de la banda de valencia a la banda de conducción, que se traduce en un alto valor del coeficiente de absorción y por lo tanto bajo valor de longitud de penetración de los fotones, lo cual permite hacer celdas solares a películas delgadas.

Como este trabajo se abordan las celdas solares, a continuación explicaremos brevemente el funcionamiento de dichos dispositivos y también daremos un resumen de las partes que constituyen a la celdas solar de $CdS/CdTe$.

2.1. Dispositivos fotovoltaicos. La celda solar de $CdS/CdTe$

2.1.1. Dispositivos fotovoltaicos

De manera general una celda solar es un dispositivo constituido por una unión $p-n$ que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica, su funcionamiento es el siguiente:

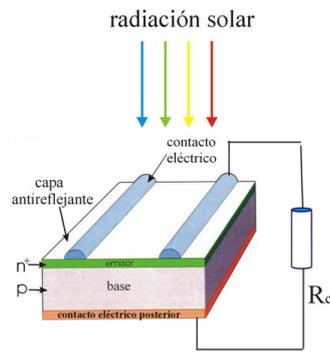


Figura 2.1: Esquema de una Celda solar

La radiación solar incide sobre la celda solar la cual es absorbida por el material semiconductor absorbente, en nuestro caso el $CdTe$ creando pares electrones-huecos fuera del equilibrio, los cuales tienen la energía de fotón absorbido. Los portadores de no equilibrio que se ven aumentados en cantidad considerable son los minoritarios, es decir los electrones en la región p y los huecos en la región n , de tal manera que los portadores minoritarios son los que gobiernan los fenómenos de conducción en el dispositivo. Los pares electrones-huecos tienen dos opciones llegar o no a la zona de empobrecimiento si llegan son separados por el campo eléctrico que se encuentra en la unión de lo contrario se recombinan y su energía se transforma en calor.

Los pares electrones-huecos creados por la luz no generan en sí una potencia eléctrica, porque para ello se necesita que aparezca un voltaje entre las terminales del diodo el cual surge mediante un proceso conocido como efecto fotovoltaico. La separación de huecos y electrones debido al campo eléctrico de la unión provoca que los electrones se muevan hacia la región n y los huecos hacia la región p . Bajo la condición de corto circuito ($V = 0$) la corriente que fluye por el circuito exterior es la corriente generada por la luz I_L .

En condiciones de circuito abierto ($I = 0$) la separación de las cargas creadas por el efecto fotovoltaico crea un campo eléctrico adicional en la zona de empobrecimiento, el cual es opuesto al ya existente en esta región, provocando una disminución de la barrera de potencial del diodo. Así, el flujo por difusión de electrones y huecos se incrementa de la misma forma en que ocurre cuando el diodo es polarizado en directa. Un nuevo equilibrio es alcanzado en el cual un voltaje aparece a través de la región de la unión. La corriente que circula ahora por el circuito externo es la diferencia entre I_L y la corriente polarizada en directa. Bajo condición de circuito abierto, el voltaje de la unión polarizada en directa incrementa hasta que la corriente generada por la luz es totalmente compensada

por la corriente de difusión que circula en dirección opuesta, entonces $I = 0$. La figura 2.1 muestra un esquema de una celda solar.

2.1.2. Celda solar de $CdS/CdTe$

El $CdTe$ es un semiconductor $II-VI$, que posee las propiedades óptimas para su utilización en celdas solares, tiene un alto valor del coeficiente de absorción y una brecha de energía prohibida de $1,42eV$ a temperatura ambiente, óptimo para el acoplamiento con el espectro de la radiación solar. El hecho de que el $CdTe$ sea un gran absorbente de la radiación solar, permite la utilización de capas delgadas, disminuyendo el costo del dispositivo. Además el $CdTe$ es uno de los pocos semiconductores $II-VI$ que puede ser obtenido con conductividad tipo p y n , lo que permite la fabricación de homouniones. Sin embargo, las celdas solares fabricadas en base a $CdTe$ muestran una elevada recombinación superficial, lo cual determina bajos valores de corriente de corto-circuito. Por esta razón, la homounión de $CdTe$ ha sido sustituida por una heterounión del tipo $CdS/CdTe$, en donde el CdS se utiliza para pasivar la superficie de $CdTe$, al tiempo que posee una brecha de energía prohibida del orden de $2,4eV$ permitiendo que buena parte del espectro solar sea absorbido en el volumen del $CdTe$.

La eficiencia record que se tiene para celdas solares de $CdS/CdTe$ es de $16,4\%$ [1], sin embargo este valor está muy por debajo de su valor teórico el cual es de 30% [2]. Los factores que limitan la eficiencia de este tipo de celda solar son los siguientes:

- La corriente a corto circuito (J_{cc})

$$I_{cc} = I_0 \left(\exp \left(\frac{qV}{nk_B T} \right) \right)$$

- El voltaje a circuito abierto (V_{ca})

$$V_{ca} = \frac{nk_B T}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right)$$

- El factor de forma (FF)

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{cc} V_{ca}}$$

En la figura 2.2 podemos apreciar la característica $I-V$ para el caso del diodo ideal así como las características que se pueden obtener de dicha curva para el caso de la celda bajo iluminación.

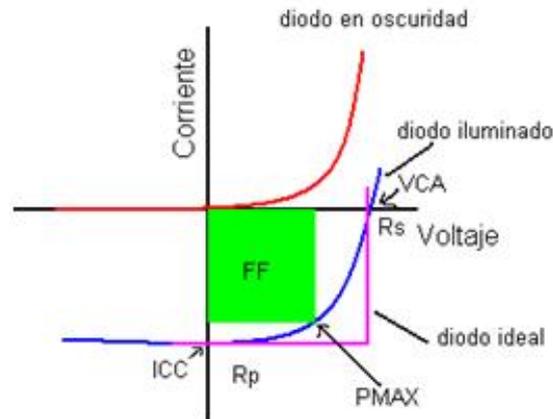


Figura 2.2: Característica $I - V$ para un diodo ideal y características de una celda solar bajo iluminación

Sin embargo todo esto está determinado por el procesamiento de las celdas solares y las propiedades que debe tener cada material que conforma el dispositivo. Una celda solar solar de $CdTe$ es conformada por las siguientes partes *Vidrio - $SnO_2 : F/CdS/CdTe/Cu - Au$* , a continuación explicaremos las propiedades que debe de tener cada material que conforman la celda solar.

Substrato vidrio conductor (*Vidrio - $SnO_2 : F$*)

Esencialmente el substrato es vidrio del tipo soda lima de un espesor de 3 mm , este tipo de substrato se utiliza debido a que su temperatura de fusión es de $800\text{ }^\circ\text{C}$, la cual está por encima de la temperatura utilizadas en los depósitos de las películas para la formación de la celda solar. Otra característica térmica es su coeficiente de expansión térmica el cual es de $9,35 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y una de las características a resaltar es que tiene un costo de $\$5\text{ dolares}/\text{m}^2$ por lo cual puede ser utilizado en escala industrial.

La parte conductora del vidrio la proporciona el óxido de estaño dopado con flúor, el cual comúnmente se le conoce como *FTO* y forma parte de los llamados *TCO* (Transparent Conducting Oxide). Comparativamente el *ITO* combina muy bien las propiedades ópticas y eléctricas de un buen *TCO*; sin embargo la difusión atómica del indio hacia las películas depositadas posteriormente provoca efectos de degradación en el dispositivo final. Un problema adicional del *ITO* es la escasez del indio, habiendo subido su precio en diez veces en los últimos años,

esto determina que su uso masivo en celdas solares sea limitado.

El TCO utilizado en este trabajo es el $SnO_2 : F$ el cual presenta las siguientes propiedades:

- Su brecha de energía prohibida es $E_G = 4,5 eV$
- Alta transmitancia óptica entre el 80 % y 90 %
- Resistencia laminar de $10\Omega/\square$
- Estabilidad química y térmica a altas temperaturas

En muchos grupos de procesamiento de este tipo de celdas el TCO es obtenido mediante las técnicas de rocío químico y sputtering. En nuestro caso se utilizan los llamados vidrios conductores comerciales, es decir el soporte de vidrio/ TCO es adquirido para el procesamiento de las celdas solares.

En los procesamientos de este tipo de celdas se ha introducido una capa, llamada "buffer" que debe cumplir con las siguientes propiedades:

- Disminuir posible difusión de átomos desde el TCO hacia el resto de las películas del dispositivo.
- Mejorar la morfología superficial del TCO en cuanto rugosidad y existencia de "pin-holes." huecos.
- Garantizar los depósitos de películas de CdS con espesores por debajo de los 100 nm con buen recubrimiento de la películas

Sulfuro de cadmio (CdS)

Como vimos la celda solar está formada por una unión $p - n$ donde el sulfuro de cadmio es el semiconductor tipo n que conforma nuestra unión. Esto se debe a la deficiencia estequiometría de S , es decir el semiconductor presenta vacancias de S o exceso de Cd .

Además de ser nuestro material tipo n este semiconductor es usado como material emisor o también conocido como semiconductor ventana. Una de las propiedades de dicho material es poseer una brecha de energía prohibida de aproximadamente $2,54 eV$. Este material se puede obtener por diversos métodos como es el baño químico (CBD), transporte de vapor en espacio cerrado (CSV), ablación laser y sputtering, las mejores celdas desarrolladas en el grupo se han obtenido usando la técnica de CBD para el depósito de CdS . La fase cristalina del CdS que comúnmente se obtiene corresponde a una fase hexagonal

de la estructura tipo wurtzita con orientación preferencia en la dirección [002], con una constante de red $a = 4,1 \text{ \AA}$ y $c = 6,7 \text{ \AA}$. Se trata de un material de transiciones directas lo cual permite realizar dispositivos a películas delgadas, el espesor que usualmente tenemos es del orden de 100 nm debido que para este valor se garantiza una homogeneidad en la morfología y al tratarse de un material emisor transmite entre el 75 % y 85 %, lo cual se garantiza con el valor del espesor antes mencionado.

Por otro lado la técnica que utilizamos para el depósito de $CdTe$ es el $CSV T-HW$ a temperaturas elevadas por lo tanto el material ventana requiere estabilidad térmica para dichas temperaturas y el CdS cumple con esta propiedad debido a que la energía del enlace iónico es mayor a 5 eV

Telurio de cadmio ($CdTe$)

Este material es el semiconductor de conductividad tipo- p de nuestra celda solar, además de ser el material activo de la celda y esto es debido al valor de su brecha de energía prohibida de $1,45 \text{ eV}$, el cual es muy está cercano al óptimo teórico para un absorbente, y es un semiconductor de transiciones directas por lo que de igual manera este material puede ser usado en películas delgadas. Entre las propiedades principales del $CdTe$ tenemos:

- Obtención de películas delgadas por diversas técnicas como lo es el $CSV T$, sputtering, ablación laser.
- Se puede obtener con conductividad tipo p o tipo n .
- En el caso de celdas solares es necesario obtenerlo tipo p cual se logra por deficiencias de Cd en los proceso de depósitos.
- La energía del enlace iónico tiene un valor de $5,72 \text{ eV}$.
- La estructura cristalina del $CdTe$ corresponde al tipo cúbico de zinc blenda con orientación preferencial [111].
- El valor de la constante de la red es $6,48 \text{ \AA}$.
- Tiene un coeficiente de absorción de $\alpha_0 > 10^5 \text{ cm}^{-1}$, es decir el 90 % de los fotones son absorbidos entre 3 y 7 \mu m .
- Altamente resistivo $> 10^5 \text{ \Omega.cm}$ y es difícil de dopar.
- Su función de trabajo es $5,7 \text{ eV}$.

- Los depósitos de $CdTe$ por la técnica $CSV\text{T}-HW$ requiere de la creación de una atmósfera con O_2 lo cual impurifica al $CdTe$ creando niveles aceptores y vacancias de Cd . Por otro lado se reduce el tamaño de grano y la densidad de "pinholes", se obtiene un $CdTe$ más compacto, además que el oxígeno beneficia la heterounión, pero no el volumen del $CdTe$.

Tratamiento térmico con cloruro de cadmio (TT con $CdCl_2$)

El tratamiento térmico con $CdCl_2$ que consiste en el transporte de dicho material en su fase vapor ha mostrado que mejora las propiedades de las películas por lo que se ve favorecido la eficiencia de las celdas solares, los efectos que tiene dicho tratamiento térmico son:

- Mejora la morfología del CdS y $CdTe$.
- Aumenta el tamaño del grano por lo cual la resistencia debido a las fronteras de grano dentro del material se ve disminuida.
- El TT mejora la interface de $CdS/CdTe$.

Contactos posteriores $Cu - Au$

El contacto posterior en las celdas solares del tipo $CdS/CdTe$ es la combinación de cobre y oro.

Para celdas solares uno de los aspectos críticos es la formación de un contacto óhmico en el $CdTe$, cuando hablamos que el contacto sea óhmico queremos significar que la resistencia entre el $CdTe$ y el contacto sea lo más baja posible. El $CdTe$ por tener una función de trabajo del orden de $4,5eV$ requiere que el material que forme el contacto posterior tenga una función mayor a la del $CdTe$. Materiales con estas características son raros y por lo tanto caros. El metal que se usa para este fin es el oro, que además resuelve el problema de oxidación del Cu, que dopa al $CdTe$ con conductividad tipo- p , pero debido al valor de su radio atómico ($R_{Cu} = 1,28\text{\AA}$) en comparación con el $CdTe$ y CdS ($R_{CdTe} = 3,14\text{\AA}$), CdS ($R_{CdS} = 2,81\text{\AA}$) difunde a través de la frontera de grano.

En este trabajo se propone la sustitución del contacto posterior de $Cu - Au$ por uno del tipo Cu_xTe con valores de $x = 1,4$, para entender el motivo por el cual cambiaremos el tipo de contacto posterior es necesario hablar primeramente de la unión metal-semiconductor lo cual lo explicamos a continuación.

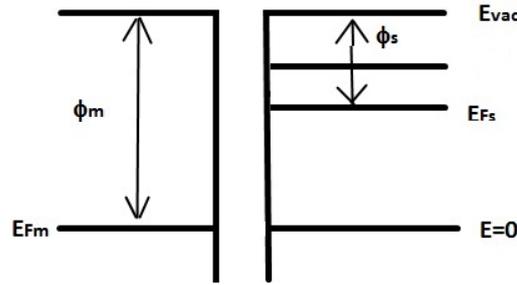


Figura 2.3: Diagramas de bandas de un metal (izquierda) y un semiconductor tipo p (derecha) antes de la unión

2.2. Teoría del contacto metal-semiconductor

Una unión rectificante puede ser formada mediante la unión de un metal con un semiconductor. Esta unión se conoce como unión de Schottky o diodo Schottky. En la figura 2.3 mostramos el esquema de bandas de un metal y un semiconductor tipo p .

Si denotamos por E_{Fm} la energía de Fermi del metal y por E_{vac} el nivel de energía correspondiente al vacío, la función de trabajo del metal está definida por

$$\phi_m = E_{vac} - E_{Fm} \quad (2.1)$$

Esta es la energía necesaria para sacar un electrón del metal al vacío. Si E_{Fs} denota el nivel de Fermi del semiconductor, la función de trabajo del semiconductor es:

$$\phi_s = E_{vac} - E_{Fs} \quad (2.2)$$

Además, se define la afinidad electrónica, energía necesaria para capturar un electrón, del semiconductor como

$$\chi = E_{vac} - E_c \quad (2.3)$$

donde E_c es la energía correspondiente al fondo de la banda de conducción. Tomando el cero de energía en el borde de la banda de valencia y combinando 2.2 y 2.3, se obtiene:

$$\phi_s - \chi = E_c - E_{Fm} \quad (2.4)$$

Cuando se une el metal y el semiconductor los niveles de Fermi se igualan y se tienen dos situaciones, dependiendo del valor de la función de trabajo del metal

respecto de la del semiconductor. Si la función de trabajo del metal es mayor a la del semiconductor, se establecerá un flujo de electrones del semiconductor al metal. La transferencia de los electrones del semiconductor al metal crea en el semiconductor una región de carga espacial, debido a las impurezas donoras no compensadas en esta región. Al mismo tiempo, los electrones que fluyen hacia el metal crean una densidad de carga superficial negativa. Este proceso, al igual que en una unión $p-n$, ocurrirá hasta que el campo creado equilibre la corriente de electrones. El campo eléctrico creado es resultado del gradiente de potencial electrostático. En estas condiciones, la energía potencial de los electrones en la banda de conducción, cerca de la superficie, es mayor que la del volumen del semiconductor.

Si la función del trabajo del metal es menor que la del semiconductor tipo n , las bandas de este último se curvarán hacia abajo en la superficie de contacto con el metal.

En caso de un semiconductor tipo p , lo explicado antes se invierte, es decir $\phi_m > \phi_s$ habrá una curvatura de las bandas hacia abajo, y si $\phi_m < \phi_s$, la curvatura será hacia arriba.

2.3. Contactos óhmicos en celdas basadas en $CdTe$

En nuestro caso de interés, el $CdTe$ es un semiconductor de tipo p , siendo los portadores mayoritarios los huecos. Analicemos lo que sucedería en cada caso. Si tuviéramos $\phi_m < \phi_s$, las bandas se curvarán hacia abajo (del semiconductor al metal), entonces el movimiento de los huecos a través del semiconductor al metal se vería afectado por una barrera de potencial lo cual sería un impedimento de la extracción de huecos de la celda solar. Si tenemos el caso contrario $\phi_m > \phi_s$ las bandas se curvarán hacia abajo por lo cual el movimiento de los huecos se verá favorecido a través del contacto. Por lo tanto para celdas solares del tipo $CdS/CdTe$ el contacto posterior requiere que sea un material con función de trabajo mayor a la del $CdTe$.

Por otro lado un contacto lineal debe de cumplir con la Ley de Ohm Generalizada, la cual consiste en escribir de una manera más general la ley de Ohm, como esta es una técnica con la cual caracterizamos nuestras películas hablaremos vas adelante de dicho criterio.

Por otro lado un contacto lineal debe de cumplir con la *Ley de Ohm Generalizada*, la cual es la siguiente

$$I = aV^n$$

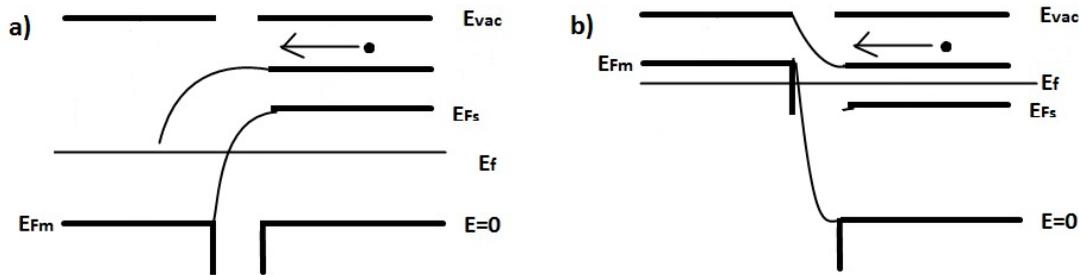


Figura 2.4: Unión Metal-Semiconductor. En la imagen a) observamos cuando $\phi_M > \phi_S$ y en la figura b) se tiene $\phi_M < \phi_S$. El punto negro simboliza al electrón

Mas adelante hablaremos de esta característica, debido que es una técnica importante en este trabajo

2.4. Influencia de la existencia de contactos rectificantes en la característica $I-V$ de celdas solares de $CdS/CdTe$

Cuando hablamos de la teoría del contacto metal-semiconductor, también es necesario hablar del contacto rectificante y la teoría roll-over. Por contacto rectificante de manera sencilla entenderemos que es aquel que no cumple con la *Ley de Ohm*. Gráficamente tenemos tres tipos de contactos, el primero es un contacto lineal dado por una recta, el segundo cuando se tiene la presencia de un diodo y por ultimo un contacto rectificante. En la figura 2.5, apreciamos una gráfica $J-V$ para los diferentes contactos que pueden aparecer en una celda solar, el caso ideal es la gráfica del medio, donde se tiene parte diodo y parte lineal la primer parte corresponde a nuestra unión $p-n$ de nuestra celda y la segunda parte corresponde la linealidad del contacto posterior.

Cuando tenemos un contacto rectificante se tiene la presencia de dos diodos los cuales se encuentran en oposición de fase, es decir tienen una parte (n o p) en común. Por otro lado si hacemos la gráfica $J-V$ de cada diodo para un diodo corresponde a la gráfica mostrada en la figura 2.5 y el otro diodo tendrá una gráfica similar pero la cual se encontrará invertida. Si superponemos las dos gráficas obtenemos la gráfica mostrada en la figura 2.5 para el contacto rectificante.

Si se tiene una celda con el contacto rectificante al aplicar un voltaje, este voltaje estaría en directa para un diodo sin embargo para el otro diodo estará en inversa, por encontrarse en inversa la barrera de potencial del diodo aumenta

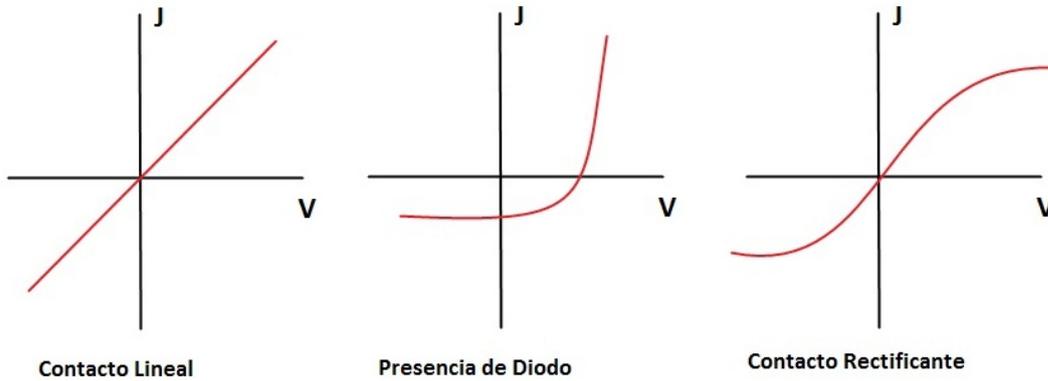


Figura 2.5: Diferentes tipos de contactos que se presentan en una celda solar

por consecuencia la corriente debida a los portadores minoritarios aumenta, el hecho de tener un contacto rectificante implica que la corriente que obtenemos de nuestra celda solar se verá afectada. En otras palabras, un contacto rectificante degrada nuestro dispositivo solar.

2.4.1. Teoría roll-over

La teoría roll-over del contacto metal/semiconductor con lleva a la obtención de la dependencia de la corriente con el e voltaje para un contacto rectificante. Para explicar lo anterior partimos de la dependencia de la corriente con el voltaje para dicho contacto, la cual esta determina por la siguiente ecuación

$$J_{b0} = qv_R p e^{-q\phi_b/kT} \quad (2.5)$$

$$J_{b0} = qv_R p e^{-q\phi_b/kT}$$

donde v_R es la velocidad de Richardson o velocidad térmica dada por

$$v_R = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sqrt{\frac{kT}{m^*}}}$$

Para el $CdTe$, la masa efectiva de los huecos es aproximadamente $0,8m_e$, por lo que la velocidad de Richardson es aproximadamente $3 \times 10^7 \text{ cm/s}$ a temperatura ambiente.

El parámetro dado por $\phi_b = \Phi_b - (E_F - E_v)$ es la diferencia de energía entre el volumen y la interface en el semiconductor-metal. La corriente dada por la ecuación 2.5 es debida al diodo en el contacto metal-semiconductor y da lugar al

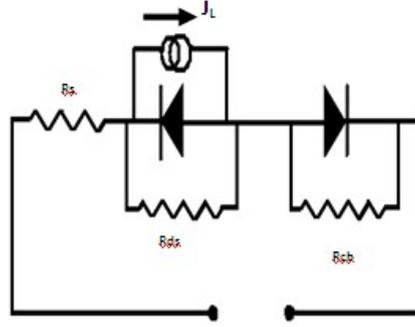


Figura 2.6: Circuito equivalente para dos diodos en oposición de fase

llamado efecto *Roll-Over* atribuido a la altura de la barrera ϕ_b , lo que se pretende es que esta corriente se aproxima a cero.

Cuando aplicamos un voltaje en polarización directa es aplicado a los diodos en oposición de fase, como se muestra en el circuito equivalente de la figura 2.6, el voltaje es dividido entre V_m , a través de la unión $p-n$ y V_b a través del contacto posterior y JR_s en los componentes resistivos

$$V = V_m + V_b + JR_s$$

Cuando iluminamos la densidad de corriente que fluye a través del contacto posterior es

$$J_b = -J_{bo} (e^{eV_b/kT} - 1) + V_b/R_{paralelo}^b$$

y en la unión la corriente está dada por

$$J_m = J_0 (e^{eV_m/nkT} - 1) - J_L + V_m/R_{serie}$$

por lo que la corriente en equilibrio es

$$J_0 (e^{eV_m/nkT} - 1) - J_L + V_m/R_{serie} + J_{bo} (e^{eV_b/kT} - 1) - V_b/R_{paralelo}^b = 0$$

En la figura 2.7 se muestra una característica típica J vs. V de una celda solar bajo iluminación con efecto de roll-over.

La altura de la barrera del contacto trasero puede determinarse a partir de una curva $C - V$ en polarización directa para altos valores de voltaje (mayores a V_{ca}), mientras que los parámetros J_0 , J_{cc} , n , R_s y R_p pueden ser extraídos a partir de las curva J vs V de la celda iluminada.

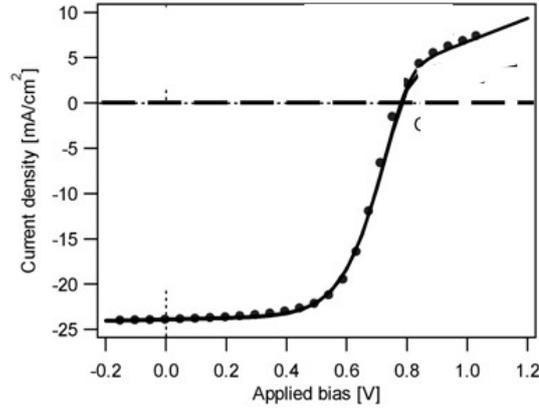


Figura 2.7: Característica $J - V$ de una celda solar bajo el efecto de roll-over

Bajo iluminación y a bajos voltajes aplicados en directa, el diodo trasero se encuentra en voltaje polarización inversa y la caída de voltaje. Cuando $V = V_{ca}$, la corriente total es cero y la caída de voltaje en el diodo trasero es cero. El voltaje en la unión satura a un voltaje V_s , dado por:

$$V_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{1}{J_0} \left(J_{bo} + J_L + \frac{V_s}{R_{paralelo}} \right) \right] \quad (2.6)$$

Si no tenemos efecto roll-over, entonces $\phi_b = 0$ por lo tanto $J_{bo} = qv_R N_v$ y $J_{bo} \gg J_L$, por lo cual V_s es grande y si tenemos roll-over es decir $\phi_b \neq 0$; J_{bo} es pequeño y el voltaje es

$$V_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{1}{J_0} \left(J_L + \frac{V_s}{R_{paralelo}} \right) \right] = V_{ca} \quad (2.7)$$

La saturación de la corriente comienza a partir de este valor de voltaje, como se muestra en la figura 2.8

La existencia de contactos rectificantes también se evidencia a través de las curvas de $C - V$. Para voltajes bajos, la unión de la celda limita la capacitancia del dispositivo, por lo que la capacitancia responde esencialmente a la señal del diodo. Para voltajes altos, y especialmente a bajas frecuencias, el contacto trasero de la celda comienza a rectificar, generando el equivalente a un segundo diodo polarizado en inversa, por lo que se pierde corriente, es decir la carga total entre las placas del diodo principal se ve disminuida por una carga depositada en diodo rectificante y por lo tanto la capacidad que es la carga por unidad de voltaje aplicado disminuye. El valor de capacitancia a altos voltajes corresponde a la capacitancia de la unión $CdTe$ /contacto. Por último, para valores intermedios,

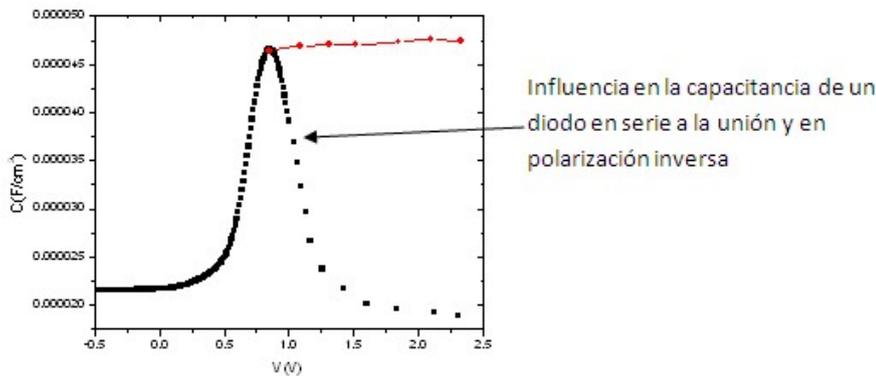


Figura 2.8: En rojo, curva de un diodo sin rectificación en los contactos, en negro curva típica de una celda $CdTe/CdS$ con problemas de ohmicidad en el contacto trasero

nos encontramos con que la capacitancia correspondiente a los dos diodos se encuentra en competición, como corresponde a un circuito equivalente a dos diodos con valores similares de capacitancia, que se encuentran en serie y polarizados en sentido contrario, dando lugar a una región en la que incluso puede aparecer un mínimo absoluto de capacitancia.

2.5. Tipos de materiales utilizados como contactos óhmicos en el $CdTe$

Como lo mencionamos al inicio del capítulo esta sección requerimos que el material con el cual el contacto posterior sea fabricado tenga una función de trabajo mayor a la función de trabajo del $CdTe$, en la tabla 2.1 mostramos algunos metales y el valor de su función de trabajo.

Como podemos apreciar en la tabla 2.1, metales con una función de trabajo mayor a $4,5eV$ son metales que en el mercado tienen un costo elevado, por lo cual no es viable usar estos metales debido a que el precio que tendría el dispositivo será elevado lo cual va en contra del objetivo de la producción de celdas solares que es generar energía eléctrica a bajo costo. Por lo anterior la fabricación de un buen contacto óhmico posterior es un compromiso.

Para evitar problemas de difusión de átomos a través de la frontera de granos podemos utilizar algún compuesto, tal es el caso del $HgTe$ el cual tiene una función de trabajo de $5,8eV$, sin embargo el problema que presenta este material es la estabilidad térmica lo que trae como consecuencia que su proceso de depósito

Tabla 2.1: Algunos metales con el valor de su función de trabajo

| Metal | Función Trabajo (eV) |
|-------|----------------------|
| Mo | 4,24 |
| Au | 5,1 |
| Co | 5 |
| Cu | 4,65 |
| Ni | 5,15 |
| Pd | 5,1 |
| Pt | 5,6 |

sea complicado[7]. El compuesto seleccionado deberá ser de un costo accesible y por lo tanto ser obtenido por técnicas relativamente simples.

Uno de los mejores contactos que se han encontrado es el Cu_xTe por lo cual hablaremos de este material.

2.5.1. Métodos de obtención del Cu_xTe como contacto posterior en celdas solares de $CdS/CdTe$

Una de las ventajas que presenta este material es que puede ser obtenido por diversos métodos como es partiendo de una región $p+$ para posteriormente un depósito de Cu con un pos-tratamiento térmico, o en vez de región $p+$ podemos depositar un compuesto de Te y repetir los pasos posteriores y de igual forma se obtiene el compuesto o la más sencilla es la evaporación térmica del compuesto.

De todas las fases posible que tiene el compuesto los mejores resultados de estabilidad de las celdas solares y eliminación del fenómeno Roll Over y por lo tanto mejor eficiencia del dispositivo corresponde a $x = 1,4$ [8]

Como lo explicamos al inicio de esta sección existen diversos métodos por el cual podemos obtener el compuesto, el que nos interesa es el de la región $p+$ mediante un ataque químico N/P por lo cual hablaremos en que consiste este método

Método de la región $p+$

Este método se basa en la creación de una región rica en Te para posteriormente realizar un depósito de Cu sobre dicha región. Inmediatamente del depósito de Te se realiza un tratamiento térmico con el cual se busca que el Cu y el Te se enlacen para formar el compuesto. La formación del compuesto estará en función del Te enlazado, que dependerá de la cantidad de Cu depositado y el tratamiento

térmico.

El nombre de región $p+$ se deriva del aumento de la conductividad debido al aumento de las vacancias de Cd , que como fue señalado se comportan como niveles aceptores en el $CdTe$. Para la creación de la región $p+$ utilizamos los siguientes métodos:

- Depósito de películas de Te
- Ataque Químico

Como lo explicamos en el capítulo anterior utilizamos una solución N/P para la creación de la región $p+$, una de las ventajas que presenta el uso del ataque químico es la eliminación de óxidos de Te en la superficie y otros contaminante al realizar dicha ataque.

Por otro lado, mediciones de la velocidad de recombinación para las muestras atacadas químicamente con la solución N/P demuestran que el ataque con N/P demuestra que este tipo de ataque pasiva la superficie del $CdTe$, es decir disminuye la velocidad de recombinación superficial [5].

Una vez dado el ataque químico depositamos películas de Cu y damos un pos-tratamiento térmico el cual tiene la finalidad de enlazar el Te y el Cu para la formación de Cu_xTe .

Depósitos de compuestos de Te

Este es similar al de la región $p+$ la diferencia es que parten de un depósito de algún compuesto de Te como es el caso del As_2Te_3 se depositan compuesto cuyo espesor varía entre los $100 - 200nm$, una vez depositado se procede como el caso de la región $p+$ depositar una película de Cu para posteriormente dar un tratamiento térmico aquí el tratamiento térmico tiene dos finalidades, la primera es liberar al Te para posteriormente enlazarlo con el Cu , la temperatura en la que se da este tratamiento térmico varía entre $150\text{ }^\circ C$ y $200\text{ }^\circ C$. Con esta técnicas se han la fase $x = 1,4$ del Cu_xTe [9]

Deposito de Cu_xTe

Esta técnica consiste depositar el compuesto Cu_xTe directamente mediante una evaporación térmica sobre el $CdTe$ y posteriormente un tratamiento térmico. Los resultados muestran que se tiene inicialmente una fase amorfa, la cual desaparece al aumentar la temperatura del tratamiento térmico, obteniéndose la fase policristalina en la proporción de Te y Cu de $1 : 1,44$. Por este método se han obtenido celdas solares de con eficiencia del $14,5\%$ [10].

La ventaja del método es que el riesgo de que el Cu difunda en el interior de la celda es menor. Su principal desventaja es que, el precio del compuesto es caro incidiendo directamente en el costo del watt producido.

Capítulo 3

Desarrollo experimental y técnicas de caracterización

El proceso de formación de contactos de tipo Cu_xTe siguió el siguiente procedimiento:

- Depósito de películas de $CdTe$ por la técnica de $CSV T - HW$ sobre sustrato de vidrio soda-lima.
- Tratamiento térmico de $CdCl_2$ al $CdTe$
- Ataque químico con N/P
- Depósito de Cu
- Tratamiento térmico

El paso fundamental está en el tratamiento térmico ya que en este proceso es donde se realiza la formación del compuesto Cu_xTe .

La caracterización del compuesto se realizó utilizando las siguientes técnicas experimentales: criterio de ohmicidad, característica $I-T$, resistencia de contacto y rayos X.

3.1. Desarrollo experimental

3.1.1. Deposito de $CdTe$

La técnica utilizada es $CSV T - HW$, conocida por su sigla en inglés como *Close Space Vapor Transport-Hall Wall*. El equipo utilizado consiste en dos bloques de grafito a los cuales denominamos fuente y sustrato. En la fuente se



Figura 3.1: Chalupas utilizadas para el depósito de *CSV*T para *CdTe* y *CdCl*₂

coloca una chalupa de grafito cuyas medidas son 3,1 X 3,1 *cm* y en el centro cuenta con un hueco cuyas medidas son 1,5 X 1,5 *cm* y una profundidad 3 *mm*, en dicho hueco se colocan 13 *mg* de *CdTe* en polvo con una pureza de 99,999 %. Una vez colocada se distribuye el polvo de *CdTe* uniformemente por todo el orificio, encima de la chalupa colocamos el sustrato. La chalupa con el sustrato de vidrio es colocada entre los dos bloques de grafitos para asegurar un buen contacto entre el sustrato y su bloque correspondiente así como el de la chalupa y el bloque de la fuente. El sistema antes descrito se introduce en la cámara de *CSV*T a la cual se le hace un vacío inicial del orden de 10⁻⁵ Torr y posteriormente se introducen 50 % de *O*₂ y 50 % de *Ar* hasta una presión final de 100 *mTorr*.

Las temperaturas del sustrato (530 °C) y de la fuente (630 °C) son obtenidas mediante el uso de lámparas infrarrojas. Bajo estas condiciones se obtiene películas delgadas de *CdTe* con un espesor de 4,8 μm en un tiempo de depósito es de 1 minuto.

La figura 3.1 se puede observar las chalupas utilizadas para los depósito de *CdTe* y *CdCl*₂ y en la figura 3.2 el equipo utilizado.

3.1.2. Depósito de *CdCl*₂ y tratamiento térmico

Para el depósito del *CdCl*₂ utilizamos la misma técnica *CSV*T – *HW* que en el caso del *CdTe*; utilizando una chalupa de 4 *cm*² de área y sobre la cual se colocan 100 *mg* de dicho material con una pureza de 99,99 %.

El depósito se realiza de manera análoga a la descrita para el *CdTe*, pero en este caso utilizando solo *Ar* a una presión final de 100 *mTorr*, con temperaturas de fuente y sustrato de 350 °C y 200 °C, respectivamente y un tiempo de depósito de 3 minutos.

Posteriormente las muestras son colocadas en un horno a 400 °C en una atmósfera de aire durante 30 *min*. Este último paso recibe el nombre de tratamiento térmico. En la figura 3.1 se muestran las fotos de las chalupas utilizadas para

Tabla 3.1: Soluciones N/P para la realización del ataque químico a las muestras de $CdTe$

| Solución | Ácido Nítrico (mol/l) | Ácido Fosforico (mol/l) | Agua (mol/l) |
|----------|-----------------------|-------------------------|--------------|
| A | 0,13 | 10,70 | 26 |
| B | 0,17 | 10,70 | 28 |

los depósitos de $CdTe$ y $CdCl_2$ y en la figura 3.2 el equipo utilizado con sus partes.

3.1.3. Creación de la región $p+$ por ataque químico

Para el ataque químico se prepara las soluciones A y B de acuerdo a la tabla 3.1 con el siguiente procedimiento: se introduce la muestra durante 30 s en la solución, se enjuaga con agua destilada se seca con nitrógeno extra seco comprimido.

Una ventaja que presenta el ataque químico es que los óxidos que se forman en la superficie de nuestra muestra son retirados durante el ataque químico, sin embargo una vez creada la región $p+$ aparecen TeO al rededor de una hora por lo cual estas muestras se deben de almacenar en vacío.

3.1.4. Depósito de películas de Cu

El depósito de dichas películas se realiza por evaporación térmica.

Los depósitos de Cu se realizaron a temperatura ambiente utilizando cobre metálico 99,99% depositado en una chalupa de tungsteno bajo una presión final de $10^{-5} Torr$. El espesor de la película es controlado mediante el uso de un sensor de cuarzo.

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestra una foto del sistema utilizado con sus partes.

3.1.5. Tratamiento térmico al contactos posterior

Se realiza el tratamiento térmico a la película de Cu recién depositada con la finalidad de que el Cu difunda a través del $CdTe$ y se enlace con el Te de la región $p+$ precedentemente creada por el ataque químico con la finalidad de formar el compuesto Cu_xTe .

El tratamiento térmico se realiza en una atmósfera controlada de 100 $mTorr$ de Ar a una temperatura de 200 °C durante 5 minutos.

Estos dos pasos tecnológicos son de vital importancia en la formación del compuesto Cu_xTe , debido a que la fase deseada y el posible exceso de Cu dependen

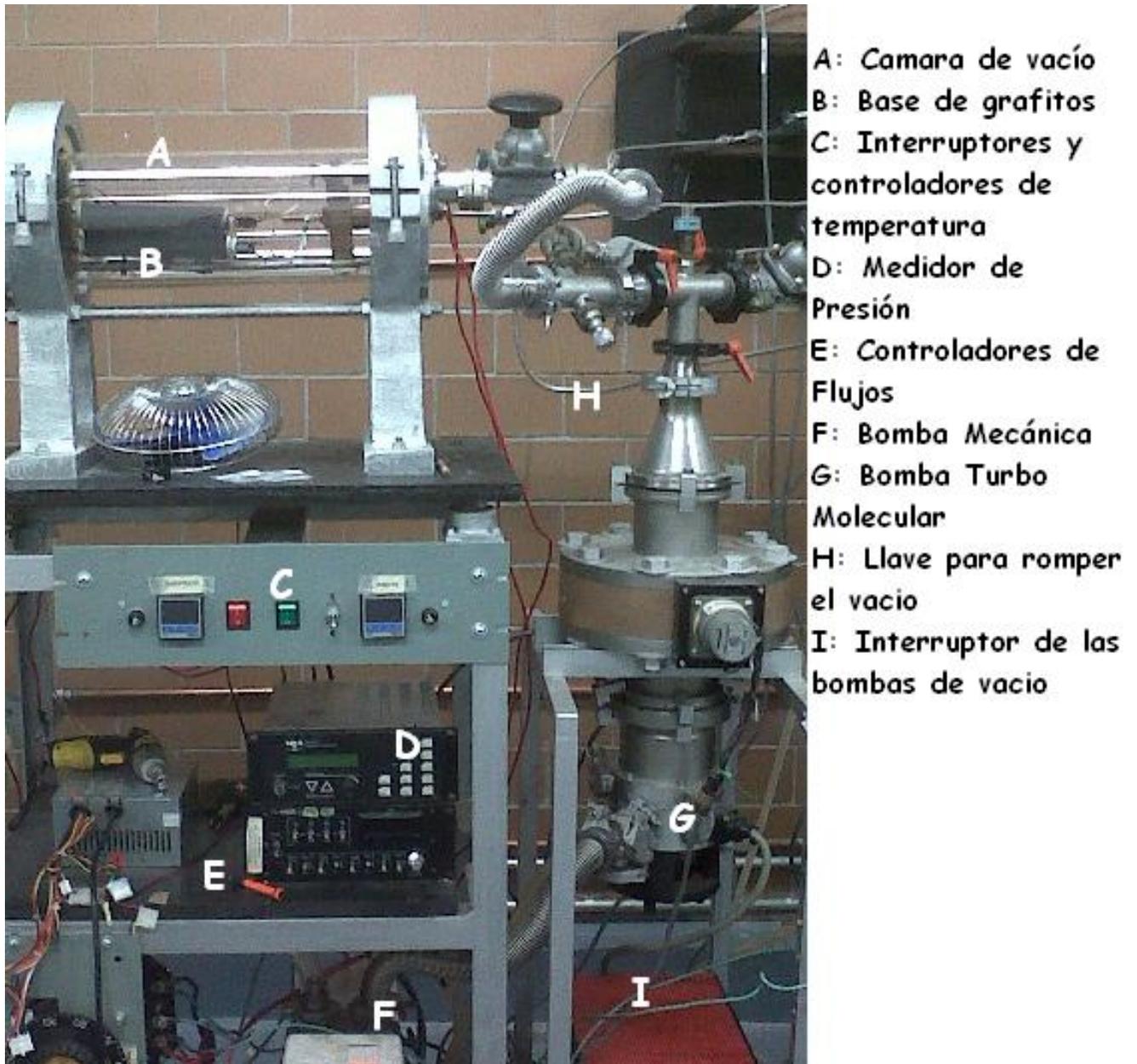


Figura 3.2: Equipo utilizado para el depósito de $CdTe$ y $CdCl_2$ mediante la técnica de *CSVT*



Figura 3.3: Equipo mediante el cual se realizó la evaporación térmica de Cu



Figura 3.4: Sistema de evaporación

del espesor de la película de Cu y los parámetros del tratamiento térmico. La temperatura utilizada en este tratamiento se escoge por las siguientes razones, la primera es la temperatura utilizada en nuestro grupo para otros procesos similares, y en segundo lugar temperaturas superiores a este valor favorecen una mayor difusión de Cu en el interior del $CdTe$, mientras que para tiempos mayores la probabilidad de formación de otras fases del Cu_xTe a la deseada ($x=1.4$) aumentan[3].

3.2. Técnicas de caracterización

Una de las caracterizaciones para evaluar la formación del compuesto Cu_xTe y su rol como contacto posterior en las celdas solares basadas en el $CdTe$, lo constituye las mediciones eléctricas. Para el estudio de la linealidad del contacto así como el de su ohmicidad usaremos la característica $I - V$ y el llamado criterio de Ohmicidad. Otro parámetro eléctrico importante a estudiar es la resistencia de contacto. También se estudiara el potencial asociado a frontera de grano, para dicho estudio realizamos mediciones $I - T$. El compuesto a formar es Cu_xTe donde la fase que nos interesa corresponde a $x = 1,4$ por lo cual se estudiará el fenómeno de difracción de rayos X para identificar las fases formadas en nuestro material

3.2.1. Criterio de ohmicidad

El criterio de ohmicidad consiste en expresar a la ecuación 3.1 en una forma más general dada por la ecuación 3.2

$$V = IR \quad (3.1)$$

$$I = aV^n \quad (3.2)$$

Donde $a \equiv \frac{1}{R}$ y $n \equiv 1$ en un contacto ideal óhmico, para realizar esta característica partimos de una medición $I - V$ y aplicando la logaritmos tenemos lo siguiente

$$\log I = n \log V + \log a \quad (3.3)$$

por lo tanto de un ajuste de la ecuación 3.3 se conocen los valores de n y a , donde el valor de n define la ohmicidad del contacto

En nuestro caso aplicaremos el criterio de ohmicidad en la caracterización del contacto Cu_xTe en el $CdTe$, como contacto posterior en las celdas solares de $CdS/CdTe$.

3.2.2. Característica $I - T$

La importancia de estudiar la barrera de potencial intergranular, que surge como consecuencia del carácter policristalino de nuestras muestras se basa en que la existencia de barreras de potencial intergranular representan pérdidas en la corriente eléctrica. El origen de las barreras de potencial es la existencia de estados creados en la frontera de los granos, como consecuencia de la discontinuidad del potencial en las fronteras y la posible emigración de átomos hacia estas regiones del semiconductor. Los estados creados se comportan como trampas o centros de recombinación en dependencia de su posición energética respecto al nivel de Fermi.

La naturaleza de las barreras de potencial puede ser estudiada a través de una característica $I - T$ que muestra el transporte de los portadores mayoritarios, controlada por dos mecanismos fundamentales: el sobrepasar las barreras mediante un proceso térmicamente activado o mediante un efecto de tunelaje. El primero es más probable a altas temperaturas, mientras que el segundo predomina a temperaturas bajas. De la teoría asociada a estos procesos se obtiene que la corriente en el primer caso presente una dependencia exponencial con la temperatura, mientras que en el segundo la corriente se hace independiente de este parámetro.

En nuestro caso es importante esta caracterización debido a que el Cu difunde en el interior del $CdTe$ creando cortos circuitos en el interior de la celda solar. Esta difusión se lleva a cabo a través de las fronteras de grano. Para disminuir lo más posible este problema es necesario optimizar el depósito de Cu de tal forma que nos garantice que la mayor cantidad del Cu depositado se enlace con el Te de la región $p+$.

Analicemos que sucede una vez que damos el tratamiento térmico al Cu depositado sobre la región $p+$: el Cu se enlaza con el Te formando alguna fase del compuesto Cu_xTe , si esto sucede el compuesto formado sobre el $CdTe$ estará próximo a la superficie con un mínimo efecto de difusión en el interior del $CdTe$. La otra opción es que no todo el Cu se enlace con el Te , quedando así Cu libre el cual difundirá a través de las fronteras de los granos, aumentando el potencial de la barrera. Esta última situación dependerá del espesor de la película de Cu que hayamos depositado.

La relación corriente-voltaje determinada por la altura de la barrera está dada

por

$$J = Mn_0 e^{\frac{qE_b}{kT}} \left[e^{-\frac{qV_B}{kT}} - 1 \right] \quad (3.4)$$

donde M es un factor que depende de la naturaleza de la barrera, V_B la caída del potencial a través de la barrera, n_0 la densidad de portadores mayoritarios (para el caso de un semiconductor tipo p sería p_0) y E_b la altura de la barrera de potencial de la frontera de grano.

Si el semiconductor está constituido por muchos granos, entonces la caída de potencial V_B es pequeña respecto de kT/q , por lo cual se puede aproximar

$$e^{-\frac{qV_B}{kT}} \approx \frac{qV_B}{kT} + 1$$

sustituyendo en la ecuación 3.4 tenemos

$$J = Mn_0 e^{\frac{qE_b}{kT}} \left[-\frac{qV_B}{kT} \right] \quad (3.5)$$

Para poder medir una corriente sobre nuestra muestra es necesario aplicar un voltaje el cual estará dado por

$$V_a = n_L L V_B$$

donde n_L es el número de granos por unidad de longitud y L la distancia entre los contactos entre los cuales se aplica el voltaje. Al despejar V_B y sustituirlo en 3.5 obtenemos

$$J = Mn_0 e^{-\frac{qE_b}{kT}} \left(\frac{qV_a}{n_L L} \right) \left(\frac{1}{kT} \right) = \frac{M}{n_L kT} q n_0 e^{-\frac{qE_b}{kT}} \frac{V_a}{L} = q \mu_b n_0 e^{-\frac{qE_b}{kT}} E \quad (3.6)$$

donde E es el campo eléctrico aplicado a la muestras.

La ecuación 3.6 muestra una dependencia exponencial de la corriente con la temperatura donde el mecanismo predominante de transporte de los portadores mayoritarios es sobrepasar la barrera de potencial debido a las fronteras de grano, por lo que de un gráfico de $\ln I$ contra $1/kT$ se obtiene el valor de la energía potencial asociada a la frontera de grano.

3.2.3. Resistencia de contacto

Otra forma de estudiar la interfase del metal-semiconductor es mediante el cálculo de la resistencia del contacto. El valor de la resistencia eléctrica debida al

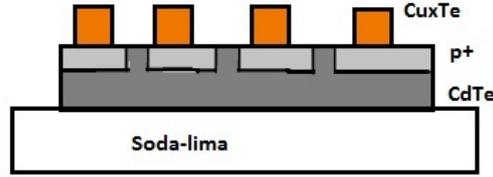


Figura 3.5: Preparación de la muestra para medir la resistencia del contacto

contacto posterior en las celdas solares de $CdS/CdTe$ tiene una incidencia directa en el valor de la resistencia en serie del dispositivo y por lo tanto en su eficiencia final. La resistencia en serie dependen además de las resistencias volumétricas de las películas de CdS y $CdTe$ y de la resistencia del contacto frontal formado por la combinación del TCO y la capa buffer.

El estudio de la resistencia del contacto que estamos formando sobre el $CdTe$ se prepara la muestra como se ilustra en la figura 3.5.

Es necesario aclarar que existen varios métodos para el cálculo de la resistencia de contacto, siendo el más utilizado el llamado TLM (transfer length measurement), el cual describiremos a continuación.

Los contactos metal-semiconductor introducen un valor adicional a la resistencia medida en un semiconductor. Si se utilizan dos contactos en la caracterización de un semiconductor, la contribución de la resistencia de los contactos a la resistencia total puede ser evaluada para un semiconductor homogéneo de resistividad con dos contactos idénticos de área A_C . La resistencia total $RT = V/I$ es medida a través de la corriente I que pasa por los dos contactos y del voltaje V a través de los mismos. La resistencia total es dada por:

$$R_T = 2R_C + R_s = 2R_C + \rho \frac{L}{A_C} \quad (3.7)$$

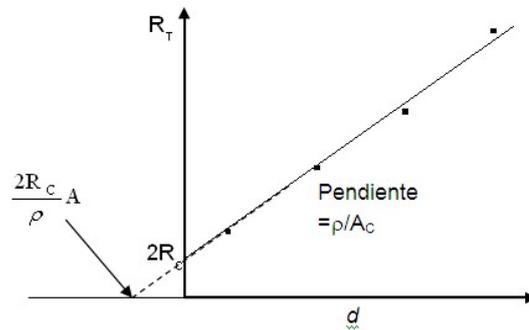
donde L es la distancia entre los contactos.

Para un flujo de corriente uniforme a través del área A_C , la resistencia específica de contacto puede ser calculada a partir de la relación:

$$R_{esp} = R_C A_C$$

Esta resistencia se mide en unidades de $\Omega - cm^2$.

En semiconductores con alto valor de resistividad, el segundo miembro de la ecuación 3.7 puede ser mucho mayor que el primero, por lo que $RT \sim R_s$. En este caso una forma de calcular R_C es midiendo R_T en función de L . Un gráfico

Figura 3.6: Gráfico de R_T vs L

R_T vs. L es una recta con intercepto $2R_C$, pendiente e intercepto para $R_T = 0$ correspondiente a $d - \frac{2R_C}{\rho} A_c$, como se muestra en la figura 3.6

Una variante del método anterior es pasar una corriente constante entre dos contactos extremos y medir la caída de potencial entre los intermedios, como se muestra en la figura 3.7

Se demuestra que la tensión generada entre el par de contactos de la rejilla, cuando una corriente constante es aplicada en los contactos exteriores es directamente proporcional a la resistencia de hoja (R_s) de la región difundida entre los contactos, la resistencia de los contactos (R_C), la distancia entre los contactos (L) y el ancho de estos (W) está dada por:

$$\frac{V_n}{I} = \left[R_C + \frac{nLR_s}{W} \right] \quad (3.8)$$

donde n es el número de rejillas de contacto sobre la estructura a medir. La tensión generada entre los contactos de rejillas adyacentes se midió en función del espaciado de la rejilla. Un gráfico de la tensión generada (V_n) vs el espaciado de la rejilla puede obtenerse suponiendo que existe una dependencia lineal de la tensión generada con el espaciado de la rejilla. El ajuste de los datos medidos da la pendiente $m = LR_s/W$ y el intercepto da el valor de la resistencia de contacto (R_c).

3.2.4. Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos $10nm$ hasta $0,001nm$. Cuando menor es la longitud de onda de los rayos X, mayor es su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta, se conocen como rayos X blandos; los

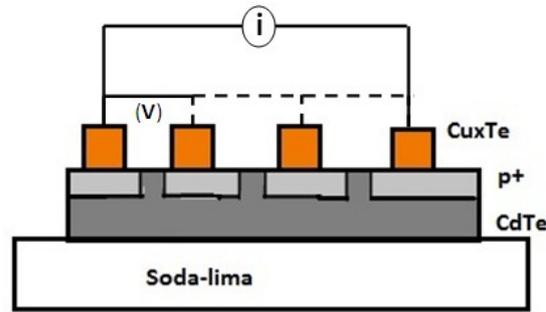


Figura 3.7: Método de cuatro puntas

de menor longitud de onda se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X blancos, para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos. Los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. Para los rayos X las transiciones son de electrones internos.

Para explicar el fenómeno de la difracción de rayos X se utilizan dos formalismos teóricos conocidos como teoría cinética y teoría dinámica de la difracción. El ámbito de aplicabilidad de cada una ellas está relacionado con las características de la interacción de los rayos X y el cristal. El suponer que la intensidad del haz difractado es débil con respecto al incidente, nos lleva a la teoría cinemática, el caso contrario sería la teoría dinámica. Esta última teoría es de aplicación más general, sin embargo su formalismo nos lleva a utilizar la mecánica cuántica por lo que se vuelve complicada, lo cual hace que se tienda a explicar la difracción en una primera aproximación utilizando la teoría cinemática en la que se aplican enfoques más sencillos; además, las condiciones para su aplicación incluyen la mayoría de los casos que se estudian en la práctica. Las condiciones para la aplicación son las siguientes:

- Los haces de rayos X viajan dentro del cristal con velocidad de la luz
- Los haces dispersados no se vuelven a dispersar dentro del cristal
- No existe absorción apreciable ni del haz incidente ni de los dispersados

Estas condiciones se cumplen debido que dentro del cristal existen regiones llamadas *dominios coherentes de difracción* que son pequeños volúmenes donde es posible aplicar rigurosamente la operación de simetría de traslación.

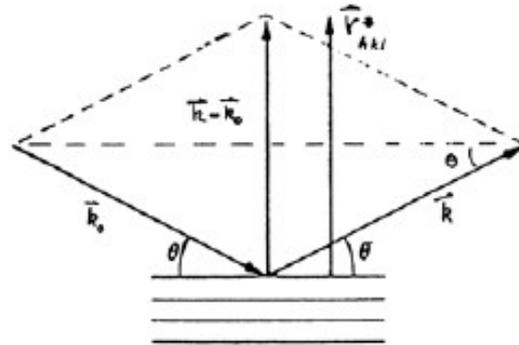


Figura 3.8: Condición general de difracción

Condición general de difracción

Para que se tenga difracción de rayos X es necesario que se cumpla una condición vectorial, por ser vectorial se imponen dos condiciones:

1. Sobre las *direcciones*, de modo que el vector diferencia entre el vector de propagación del haz difractado \vec{k} y el vector correspondiente del haz incidente \vec{k}_0 sea paralelo al vector de la red recíproca \vec{r}_{hkl}^* de los planes que difractan
2. Sobre los módulos de los vectores, que lleva a la que se conoce como la ley de Bragg. La condición general de difracción es equivalente a las ecuaciones de Laue y, cuando hablamos de esta condición se tiene que hablar de la *ley de Bragg*.

De manera general tenemos que la condición general de difracción está dada por la ecuación vectorial siguiente

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) = \vec{r}_{hkl}^*$$

Por lo que en su aspecto direccional se debe de cumplir

$$(\vec{k} - \vec{k}_0) \parallel |\vec{r}_{hkl}^*|$$

En la condición modular se cumple debe de cumplir la ley de Bragg, para ello consideramos que los planos cristalográficos son representados por espejos semi-transparentes en la que la radiación incidente es remitida en parte en cada uno de los planos. La interferencia constructiva cumple por la ley de Bragg. De

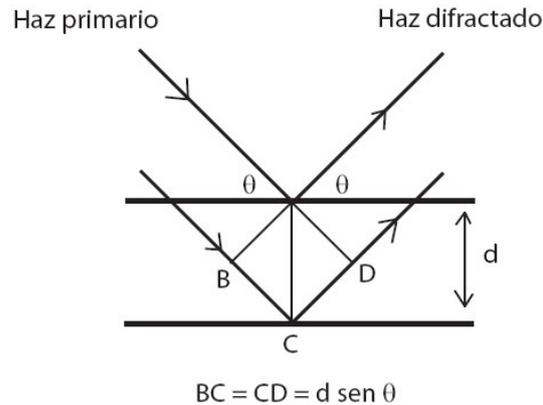


Figura 3.9: Representación esquemática para la interferencia constructiva entre los rayos dispersados por átomos.

manera más estricta hay que tener en cuenta que las ondas son dispersadas por átomos individuales alineados de manera periódica.

Si el espaciamiento entre los planos es d , ver figura 3.9, la diferencia de camino óptico recorrido por el haz es $2d \sin \theta$ y la condición de que hay interferencia constructiva es que esta diferencia sea múltiplo de la longitud de onda, la ley de Bragg está dada por la siguiente ecuación

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (3.9)$$

Esta ecuación se puede deducir de las figuras 3.8 y 3.9

$$\begin{aligned} \left| \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \right| &= \left| \vec{r}^*_{hkl} \right| \\ \left| \left(\vec{k} - \vec{k}_0 \right) \right| &= 2k \sin \theta = \frac{2}{\lambda} \sin \theta \\ \vec{r}^*_{hkl} &= \frac{1}{d_{hkl}} \\ \frac{2}{\lambda} \sin \theta &= \frac{1}{d_{hkl}} \Rightarrow 2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \end{aligned}$$

En las direcciones en que se producen los haces difractados tal que cumplen la condición general de difracción.

Difracción en policristales

Cuando se tiene un monocristal ideal, es decir sin defectos en la red depositado en una sola dirección al momento de realizar su difractograma solo se apreciará un

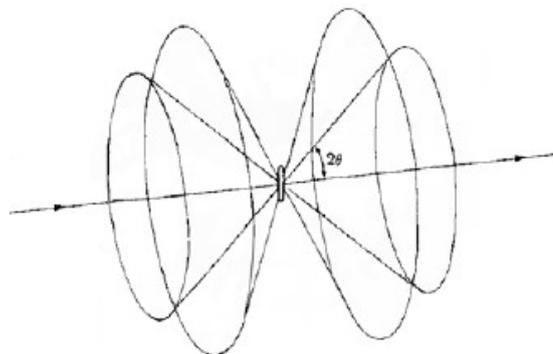


Figura 3.10: Cono de difracción con ejes de los conos paralelos que produce el policristal

pico de máxima intensidad el cual se comportaría como una función δ además que este pico no tendrían ancho. Cuando se aprecian más de un pico de intensidad lo que se tiene es un policristal si además estos picos muestran un ancho significa que los cristales que forman dicho policristal tienen impurezas, efecto del tamaño del cristalito, tensiones y deformaciones, también tenemos que considerar el "ruido" que se introduce por la función instrumental del equipo.

Si el policristal posee múltiples cristalitos en todas las posibles orientaciones, se puede prever que siempre existirá un cristalito en condiciones de difracción para un plano (hkl) dado con ciertas restricciones impuestas por la magnitud de la longitud de onda λ . Cada familia de planos dará lugar a un cono de difracción y tendremos así un conjunto de conos de ejes paralelos, cada uno de ellos con ángulos 2θ diferente como se observa en la figura 3.10

Sin embargo a pesar de que se tienen todas estas dirección el policristal tendrá una dirección preferencial de crecimiento la cual se denomina *textura*, es de suma importancia debido a que las propiedades del material dependerán de la textura que predomine.

Tamaño de la cristalito

El tamaño de cristalito trae como consecuencia un ensanchamiento de los picos de difracción. En la figura 3.11 del lado izquierdo se observa un cristal hipotético de tamaño t , formado por m planos; los haces A y d están en condiciones exactas de difracción, pero los haces B y c inciden con ángulos ligeramente diferentes a los de Bragg. En este caso, la interferencia no es completamente destructiva si el tamaño de cristal es finito; así, la forma de la curva de la intensidad difractada contra 2θ será la de un pico ancho, en contraste con el caso hipotético del cristal

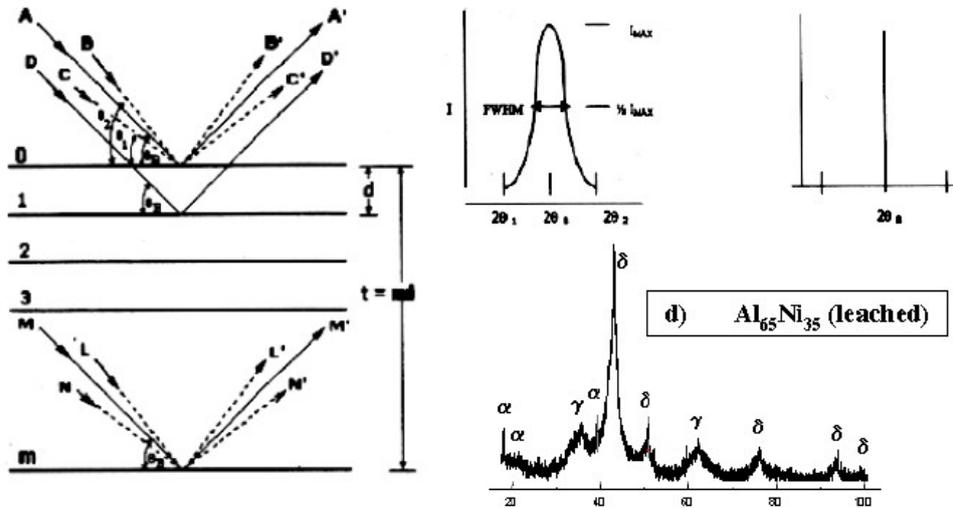


Figura 3.11: Efecto del tamaño de cristalito en los picos de difracción

infinito para el cual la difracción ocurrirá sólo en el exacto ángulo de Bragg y el pico de intensidad se aproximará a una función delta.

Para conocer el tamaño del cristalito es necesario tomar la mitad del ancho del pico, es decir la diferencia entre los dos ángulos extremos donde la intensidad es cero

$$B = \frac{1}{2} (2\theta_2 - 2\theta_1) = \theta_2 - \theta_1$$

Además estos ángulos se encuentran en condiciones de difracción, por lo que las ecuaciones para los cambios de ángulo son

$$2t\theta_1 = (m + 1) \lambda \quad (3.10)$$

$$2t\theta_2 = (m - 1) \lambda \quad (3.11)$$

recordemos que para el máximo de intensidad corresponde la ecuación

$$2t\theta = m\lambda$$

resolviendo el sistema de ecuaciones 3.10 obtenemos

$$2t \cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \lambda \quad (3.12)$$

sin embargo θ_1 y θ_2 son cercanos a θ por lo que podemos aproximar

$$\theta_1 + \theta_2 \approx 2\theta$$

entonces

$$\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)$$

por lo tanto

$$2t \cos \theta \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \approx \lambda$$

despejando t

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.13)$$

Un tratamiento más exacto

$$t = \frac{0,9\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.14)$$

A la ecuación 3.14 se le conoce como *Formula de Scherrer* y es usada para estimar el tamaño del cristalito.

Análisis cualitativo de fases

El análisis cualitativo es una de las principales aplicaciones de la difracción de rayos X en las diferentes ramas de estudio de los sólidos, Ante todo, debemos aclarar cuál es la información que proporciona comparada con otras técnicas, para lo cual es necesario recordar el concepto de fase de la termodinámica: se defina una *fase* como el volumen dentro del cual las propiedades intrínsecas del material son las mismas. Por ejemplo, la difracción distingue que el óxido de aluminio de estequiometría Al_2O_3 puede existir al menos 7 fases diferentes mientras que el análisis elemental de cada una de ellas reportaría los mismos elementos. Entonces en la definición de una fase aparece implícito el acomodo espacial de los átomos en los materiales.

El objetivo del análisis cualitativo es identificar la fase o fases presentes en un patrón de difracción de rayos X, por comparación con patrones de una colección de patrones de difracción que forman una base de datos. Los fundamentos del método son los siguientes:

1. Las posiciones de los máximos y sus intensidades relativas dependen de la periodicidad y posiciones de los átomos en la celda unitaria
2. Cada sustancia posee una distribución característica de sus átomos y esto da como resultado que su patrón de difracción sea único, no existiendo dos sustancias que posean exactamente el mismo patrón.

Hanawalt y colaboradores iniciaron la tarea de construir una colección de patrones de sustancias conocidas (1936); sin embargo, la American Society for Testing and Materials (ASTM) fue quien publicó por primera vez la colección de datos de los patrones de difracción.

Actualmente se utilizan tarjetas donde se almacena las características principales de los patrones de difracción y las catalogan de forma conveniente para ser usadas en la identificación de una sustancia desconocida. En la tarjeta se observan los siguientes datos:

- Número de la tarjeta
- Índice de calidad
- Distancias interplanares, intensidades relativas e índices de Miller
- Nombre de sustancias y fórmula química
- Datos del experimento de difracción
- Datos cristalográficos
- Datos física y químicos
- Anotaciones importantes sobre el material

La importancia de estas tarjetas es el almacenamiento y en la forma en cómo se realiza la búsqueda, gracias al avance de la informática existen programas como el *PCPDFWIN* que son útiles para hacer la identificación de una sustancia a partir de los datos experimentales de difracción. Dicho programa es utilizado en este trabajo de investigación.

Capítulo 4

Análisis de resultados

4.1. Característica $I - V$ y criterio de ohmicidad

Se repitieron las mediciones $-V$ sobre las diferentes regiones $p+$ formadas con la finalidad de garantizar que estos procesos se pueden repetir a continuación mostramos la característica $I - V$ sobre las muestras. El criterio utilizado para evaluar la efectividad del ataque químico es el siguiente

$$X = \frac{\rho_{N/P}}{\rho_{CdTe}}$$

Donde $\rho_{N/P}$ denota el valor de la resistividad de la superficie del $CdTe$ sometida al ataque con N/P , señalando con una letra en subíndice la solución empleada en dicho ataque, ρ_{CdTe} la de la muestra sin atacar. Conociendo el valor de la resistencia de la curvas de la figura 4.1 en cada caso y teniendo en cuenta la relación de Poillet entre resistividad y resistencia ($\rho = RA/L$) se obtiene:

$$X_A = 0,027$$

$$X_B = 0,007$$

Estos resultados muestran que el ataque con $B30$ reduce el valor de la resistividad superficial respecto a la muestra no atacada en un 26 % mayor que con el ataque con $A30$. En la tabla 4.1 se muestran los valores absolutos de las resistividades calculadas.

Con lo anterior se confirma el hecho de que el ataque químico $B30$ crea una región con mayor contenido de Te libre.

Si tenemos en cuenta que desde el punto de vista de las propiedades eléctricas el ataque $B30$ es 26 % más efectivo que el ataque $A30$ ($\frac{X_B}{X_A}$), mientras que por las

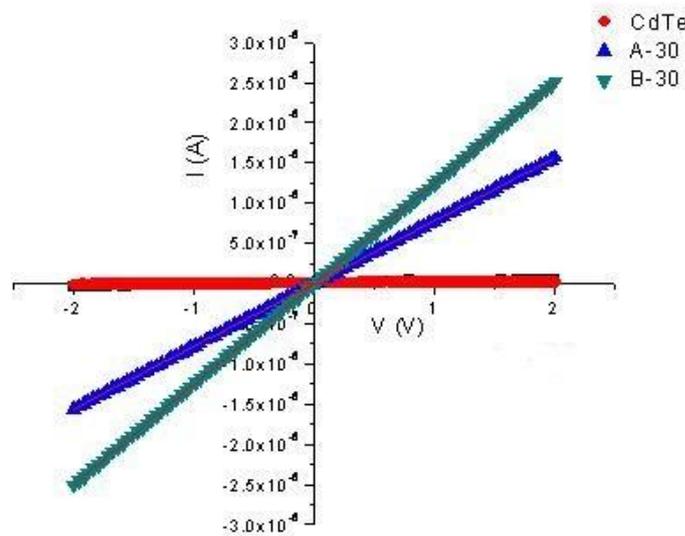


Figura 4.1: Característica $I - V$ realizado a los mejores ataques químicos

Tabla 4.1: Valores de la resistividad para los ataque químicos N/P $A-30$ y $B-30$

| Muestra | $\rho(\Omega cm)$ |
|---------|-------------------|
| $CdTe$ | $1,3X10^8$ |
| $A30$ | $1,5X10^6$ |
| $B30$ | $9,5X10^5$ |

mediciones de EDX resulta 81 % más efectivo que el $A30$ en crear una región $p+$, se piensa que no todo el exceso de Te contribuye a crear una región $p+$ efectiva (mejorar la conductividad), por lo que cual parte del Te debe ir a la frontera de grano y a la formación de óxidos de Te . Esta hipótesis será confirmada cuando realizamos una medición $I - T$.

Ahora evaluaremos la ohmicidad de nuestros contactos posteriores fabricados, deseamos que nuestro contacto sea óhmico, lo cual lo comprobaremos al realizar mediciones $I - V$ y aplicar el criterio de ohmicidad.

En la literatura se encuentra que los mejores resultados para la formación del compuesto Cu_xTe como contacto posterior se obtienen cuando el espesor de la película de Cu es de 10 nm [11], por lo cual partimos de dicho espesor.

Los resultados obtenidos de la caracterización $I - V$ para el compuesto Cu_xTe

Tabla 4.2: Criterio de ohmicidad para muestras atacadas con solución $N/P A-30$

| Muestra | $n(\pm 0,001)$ |
|--------------|----------------|
| $A30 - 10nm$ | 1,032 |
| $A30 - 13nm$ | 1,002 |
| $A30 - 15nm$ | 1,022 |
| $B30 - 10nm$ | 1,033 |
| $B30 - 13nm$ | 0,988 |
| $B30 - 15nm$ | 0,997 |

partiendo de un ataque químico se muestran en la figura 4.2, sobre el ataque químico depositamos películas de Cu con un espesor de 10, 13 y 15 nm . De esta gráfica apreciamos que nuestros contactos son lineales, sin embargo esto no significa que son óhmicos, por tal razón aplicamos el criterio de ohmicidad para determinar cual de ellos es un contacto óhmico.

El resultado importante del criterio de óhmicidad es el coeficiente de linealidad el cual se obtiene al calcular la pendiente de los gráficos mostrados en la figura 4.3, el valor de dicho coeficiente lo presentamos en la tabla 4.2. Como podemos apreciar todos nuestros contactos son óhmicos, sin embargo deseamos que el coeficiente n se aproxime a la unidad por lo tanto, de nuestras seis muestras nos quedamos con $A30 - 13nm$ y $B30 - 15nm$.

El hecho de variar el espesor de la película de Cu es porque se tiene la hipótesis de si se deposita Cu en exceso, este puede entrar a la frontera de grano perjudicando el fenómeno de transporte en el policristal. Para determinar si el Cu entra o no a la frontera de grano es necesario realizar una caracterización eléctrica del tipo $I - T$, la cual permite estudiar el potencial que se le asocia a la frontera de grano. La finalidad de realizar esta caracterización es optimizar el espesor de Cu .

4.2. Característica $I - T$

Cuando depositamos Cu en la región $p+$ pueden ocurrir tres cosas:

1. La cantidad de Cu no es suficiente como para enlazar el Te que se encuentra en la frontera de grano.
2. La cantidad de Cu es en exceso debido que además de enlazar el Te de la frontera de grano, queda Cu libre y este se queda en dicho lugar.
3. La cantidad de Cu es suficiente para enlazar el Te de la frontera de grano y al mismo tiempo no quede Cu libre en el material.

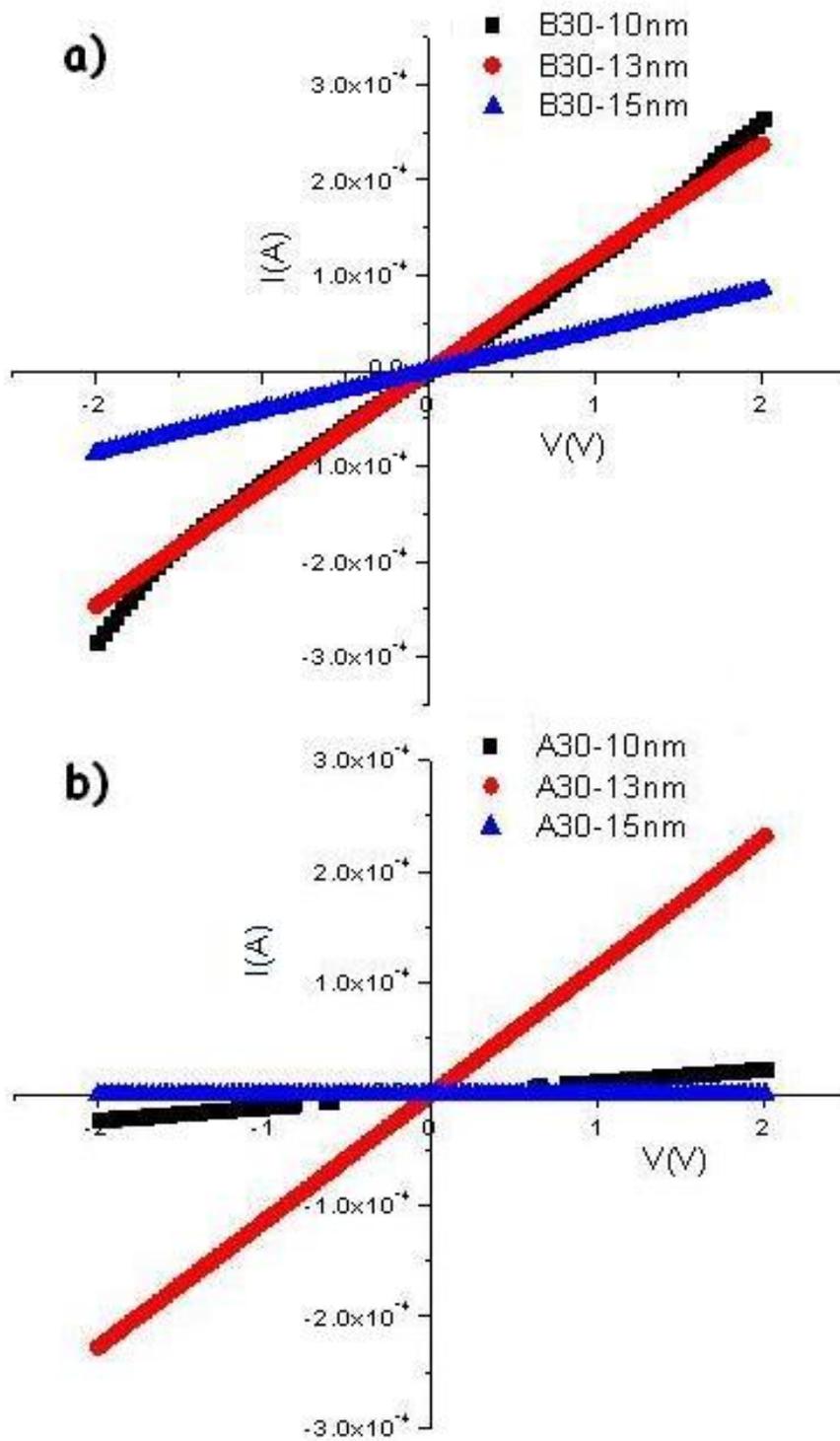


Figura 4.2: Característica $I - V$ para el compuesto Cu_xTe formado a partir de un ataque químico a) B30 y b) A30 y depósitos de Cu a diferentes espesores

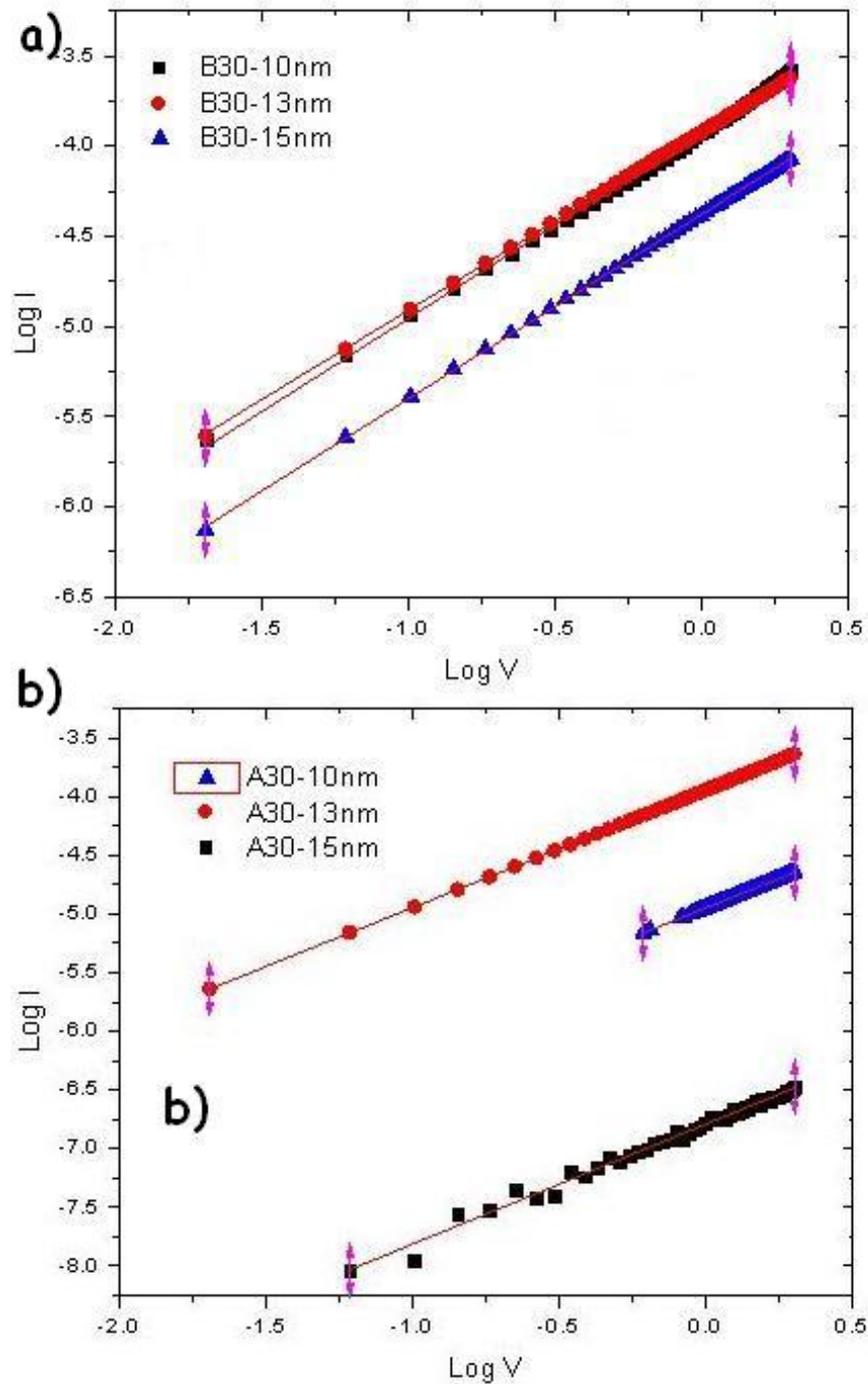


Figura 4.3: Aplicación del criterio de ohmicidad para el compuesto deseado formado a partir de un ataque químico a) B30 y b) A30 y depósitos de Cu a diferentes espesores

Tabla 4.3: Valores del potencial asociado a la frontera de grano para muestras con ataque químico *A30* y *B30* para los diferentes espesores de las películas de *Cu*

| Muestra | $E_b(eV)(\pm 0,01)$ |
|-------------------|---------------------|
| <i>CdTe</i> | 0,43 |
| <i>A30</i> | 0,21 |
| <i>A30 – 10nm</i> | 0,08 |
| <i>A30 – 13nm</i> | 0,04 |
| <i>A30 – 15nm</i> | 0,10 |
| <i>B30</i> | 0,26 |
| <i>B30 – 10nm</i> | 0,15 |
| <i>B30 – 13nm</i> | 0,10 |
| <i>B30 – 15nm</i> | 0,05 |

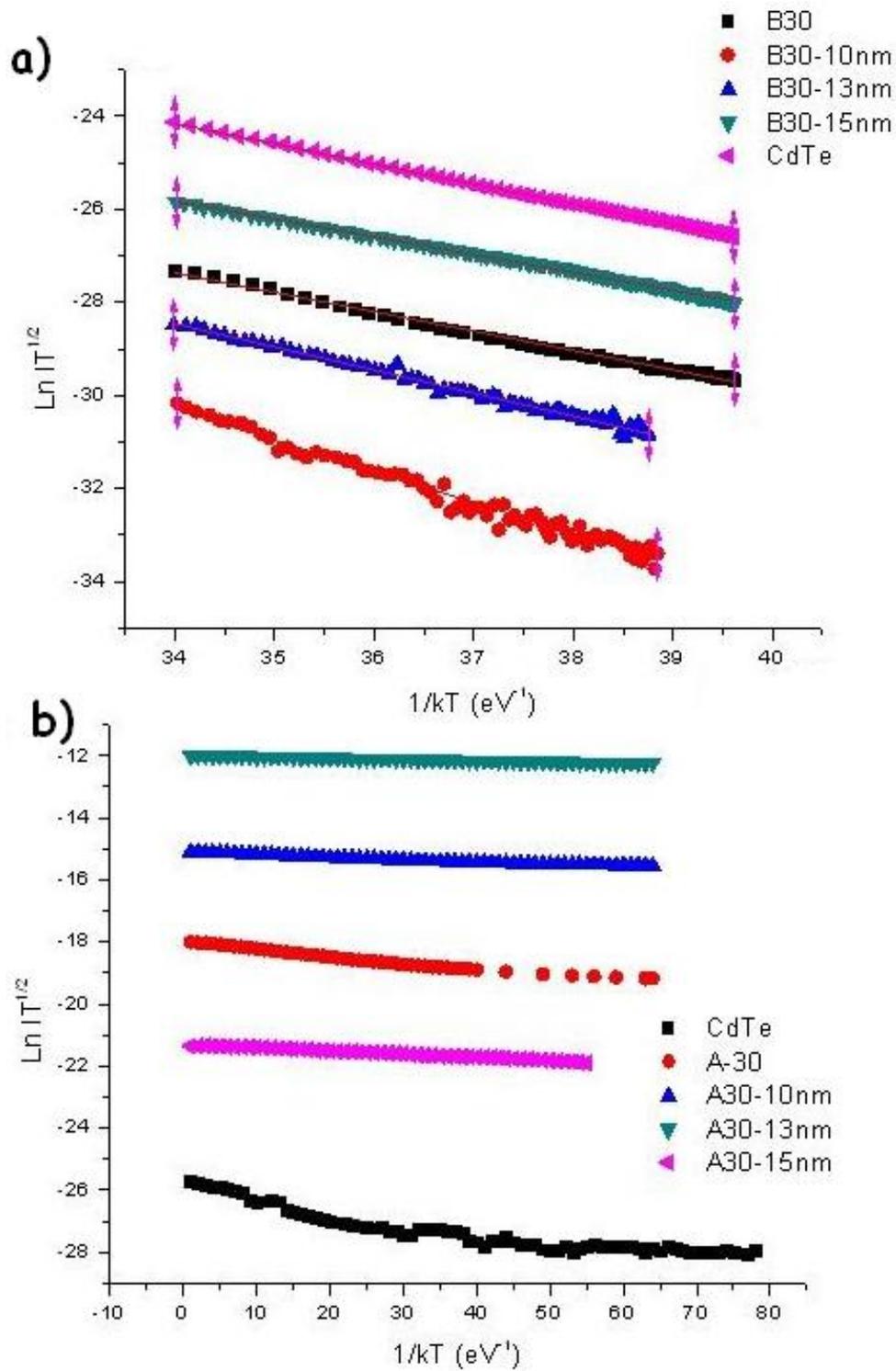
De los casos anteriores el que nos interesa es el número 3, puesto que los otros dos casos solo aumentan el valor del potencial asociado a la frontera de grano. Para poder discernir cual espesor es el óptimo para la obtención del compuesto Cu_xTe , realizamos una medición $I - T$.

Con esta medición obtendremos el potencial asociado a la frontera de grano el cual depende de los estados que se encuentran en dicho lugar, por mencionar uno de estos estados posibles tenemos, el *Te* libre que no logro enlazarse con el *Cu* o bien el *Cu* en exceso no enlazado.

En la figura 4.4 se muestran los resultados obtenidos por esta medición. Al calcular la pendiente de ese gráfico obtendremos el valor de la altura de potencial debido a la frontera de grano. Estos valores se muestran en la tabla ??.

El valor obtenido para el *CdTe* corresponde al que se reporta en la literatura [12]. Cuando realizamos el ataque químico tenemos que el valor de la barrera disminuye, lo cual implica que un mayor número de portadores mayoritarios pueden sobrepasar la altura de la barrera potencial, por lo tanto el proceso de ataque químico crea mayor cantidad de portadores que de estados en la frontera de grano, sin embargo podemos apreciar que el potencial es mayor para *B30*, lo cual implica que en la frontera de grano se tiene mayor cantidad de *Te*, este hecho lo confirma los resultados de *EDX* (ver capítulo introductorio).

Al realizar el depósito de *Cu* se aprecia que la barrera disminuye para ambos ataques químicos, entonces se confirma el hecho de que el *Te* creado por el ataque químico se introduce en la frontera de grano. También tenemos que el compuesto Cu_xTe se obtiene debido a que si no se enlazara el *Cu* con el *Te*, el valor del a frontera de grano aumentaría.

Figura 4.4: Característica $I - T$ para muestras con ataque químico A30

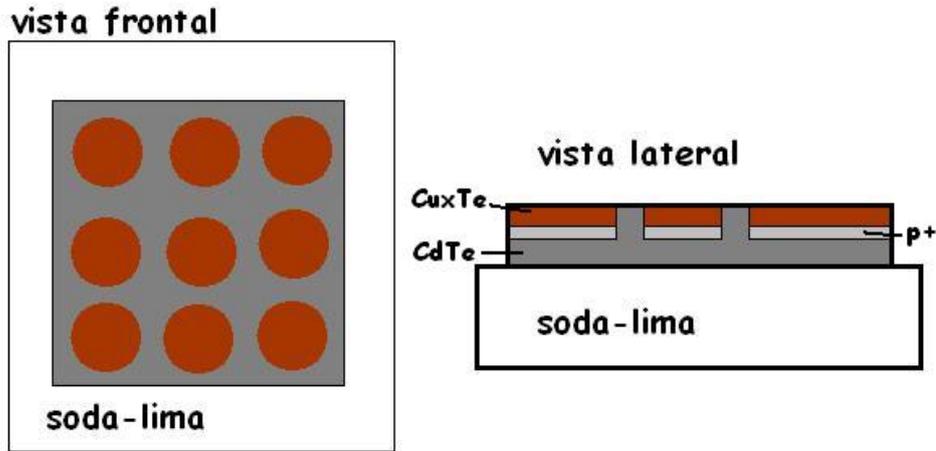


Figura 4.5: Configuración de los contactos posteriores para la medición de la resistencia de contacto

De la tabla ?? podemos apreciar que en el caso de *A30* al depositar 10 nm de *Cu* el valor disminuye, cuando el espesor de la película es de 13 nm vuelve a disminuir, pero cuando depositamos 15 nm de *Cu* este valor aumenta por lo cual podemos apreciar los tres casos explicados al inicio de la sección. Sin embargo para *B30* solo apreciamos el primer y tercer caso. Como lo dijimos al inicio de la sección nos interesa el caso número tres, por lo tanto nos quedaremos con las muestras *A30* – 13 nm y *B30* – 15 nm .

4.3. Resistencia de Contacto

Una vez que el espesor de *Cu* fue optimizado para los diferentes ataques químicos es necesario decidir cual de estos dos procesos para la formación del contacto posterior es el mejor desde el punto de vista de contacto posterior, realizaremos una medición de resistencia de contacto, la cual nos dirá la resistencia en la interfase metal-semiconductor ($Cu_xTe - CdTe$).

La técnica utilizada es *TLM* (descrita en el capítulo anterior). La configuración de los contactos se realizaron conforme a la figura 4.5. Se pueden apreciar 9 contactos que están equidistantes con una distancia de $d = 0,59\text{ cm}$, sin embargo de dichos contactos solamente se utilizaron 6 debido se tienen solamente 5 distancias diferentes de separación y un contacto es nuestra referencia. El área del contacto es $0,7\text{ cm}^2$ y las distancias utilizadas son las que se muestran en la

Tabla 4.4: Distancias entre contactos utilizadas para la medición de la resistencia de contacto

| Contactos | Distancia |
|-----------|-------------|
| C1-C2 | d |
| C1-C3 | $2d$ |
| C1-C4 | $\sqrt{2}d$ |
| C1-C5 | $\sqrt{3}d$ |
| C1-C6 | $\sqrt{8}d$ |

Tabla 4.5: Valores de la resistencia de contacto para las diferentes muestras

| Muestra | R_C ($\Omega.cm^2$) |
|--------------|-------------------------|
| $CdTe$ | 5×10^6 |
| $A30 - 13nm$ | 137,9 |
| $B30 - 15nm$ | 60,86 |

tabla 4.4.

En la figura 4.6 mostramos el gráfico de R_T en función de la distancia d para contactos de Cu_xTe formados a partir de los resultados anteriores.

En la tabla 4.5 mostramos los cálculos realizados para la determinación de la resistencia de contacto. Como podemos observar la menor resistencia es para nuestro compuesto formado a partir del ataque $B30$ el cual es 6 veces menor que para el caso de $A30$, esta medición justifica el hecho explicado en la característica $I - T$ la cantidad de Te libre es lo suficiente para crear el compuesto Cu_xTe y contribuir a la conducción del material.

Dicho de otra manera lo que tenemos es lo siguiente: el Te se une con el Cu formando el compuesto Cu_xTe en el caso de $A30 - 13nm$ la cantidad de Te libre no es la suficiente como seguir teniendo una región $p+$ en la superficie, al momento de la unión del metal con el semiconductor la superficie se empobrece en portadores mayoritarios causando un doblamiento en las bandas. Ahora con la muestra $B30 - 15nm$ se tiene que a pesar de formar el compuesto Cu_xTe la superficie sigue siendo $p+$ por lo tanto la superficie cuando se realiza la unión metal-semiconductor no se empobrece por tal razón sigue teniendo portadores mayoritarios suficiente como para reducir el ancho de la zona de carga espacial permitiendo un fenómeno de transporte por tunelaje por lo tanto se tiene una mejor recolección en los portadores.

Para finalizar necesitamos identificar la fase formada de nuestro compuesto, para ello utilizamos difracción de rayos x.

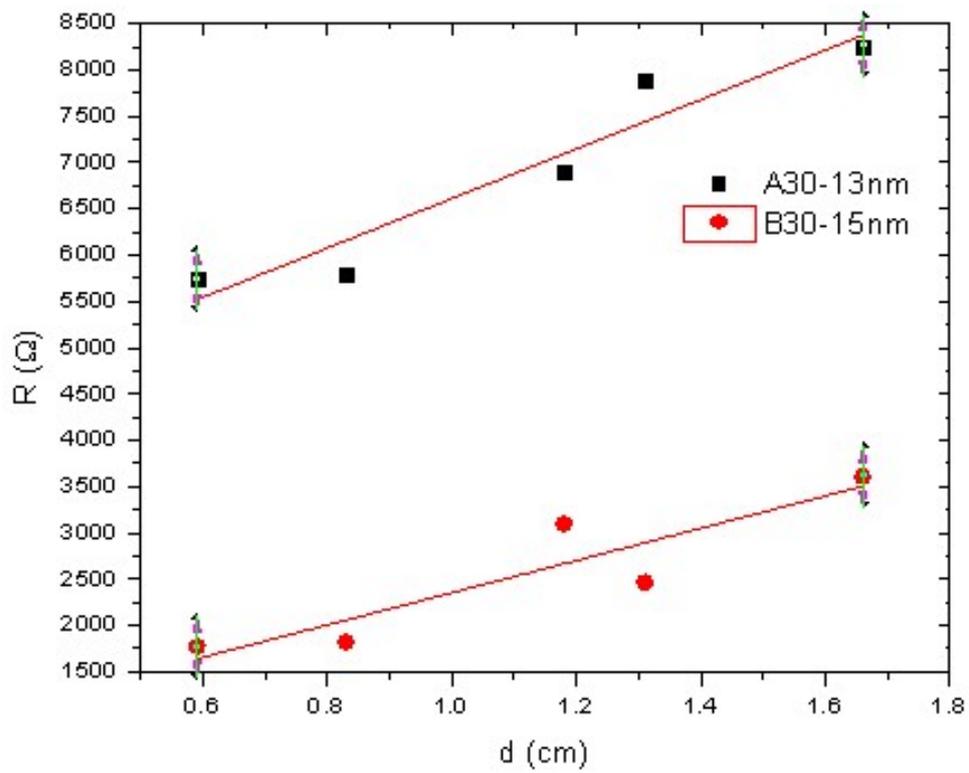


Figura 4.6: Cálculo de la resistencia de contacto para los diferentes métodos de formación

Tabla 4.6: Valores del tamaño de cristalito

| Material | $2\theta(^{\circ})$ | $t(\text{Å})$ |
|------------------|---------------------|---------------|
| $CdTe/B30$ | 27.74 | 868.5 |
| $Cu_{1,4}Te/B30$ | 30.92 | 316.2 |
| $Cu_{1,4}Te/B30$ | 44.54 | 321.6 |
| $CdTe/A30$ | 27.76 | 744.6 |
| $Cu_{1,4}Te/A30$ | 30.96 | 448.4 |
| $Cu_{1,4}Te/A30$ | 44.2 | 338.6 |

4.4. Rayos X

Para esta caracterización utilizamos la longitud de onda κ_{α} del Co , la cual tiene un valor de $\lambda = 1,7889$. Para identificar la fase utilizamos el programa *PCPDFWIN*, primeramente se observan tres máximos de intensidad estos máximos corresponden al $CdTe$, los denotados con el símbolo *I* correspondiendo a una estructura *FCC*. La segunda identificación es la del compuesto Cu_xTe , que en el programa antes mencionado se localizó con la tarjeta 85 – 0606 que corresponde con el compuesto $Cu_{1,4}Te$ con una estructura tetragonal denotados con el símbolo *II*, los picos asociados con el Te con la tarjeta 36 – 1452 con estructura hexagonal, denotados con el símbolo *III* y los picos asociados al TeO_2 con tarjeta 42 – 1363, denotados con el símbolo *IV*.

La intensidad y el número de picos está relacionada con la cantidad del material en la muestra, es decir a mayor intensidad corresponde mayor material y este hecho es relevante puesto que podemos apreciar más picos y más intensos de $Cu_{1,4}Te$ y Te en $B30 - 15nm$ lo que implica una mejor formación del compuesto $Cu_{1,4}Te$. Estos resultados reafirman los obtenidos en las propiedades eléctricas, es decir mejor linealidad y mejor formación de una región $p+$, lo cual contribuye a un mejor transporte de los portadores vía procesos de tunelaje.

Aplicando la ecuación 3.14 calculamos el tamaño del cristalito para el $CdTe$ y el $Cu_{1,4}Te$, los resultados lo mostramos en la tabla 4.6

Lo que se observa en estos cálculos que el Cu_xTe en ambos caso se forma de manera similar puesto que los cristalitos tienen aproximadamente el mismo tamaño, sin embargo vemos que el cristalito del $CdTe$ se ve modificado puesto que estudios previos se encuentra que su tamaño sin ataque es aproximadamente 700 Å . El aumento del tamaño lo atribuimos a que el Te libre tienden a formar planos en la superficie del grano, además el aumento del grano trae como consecuencia una mejor conductividad en el policristal puesto que el número de barreras se ve disminuido y esto concuerda con las mediciones de resistencias de

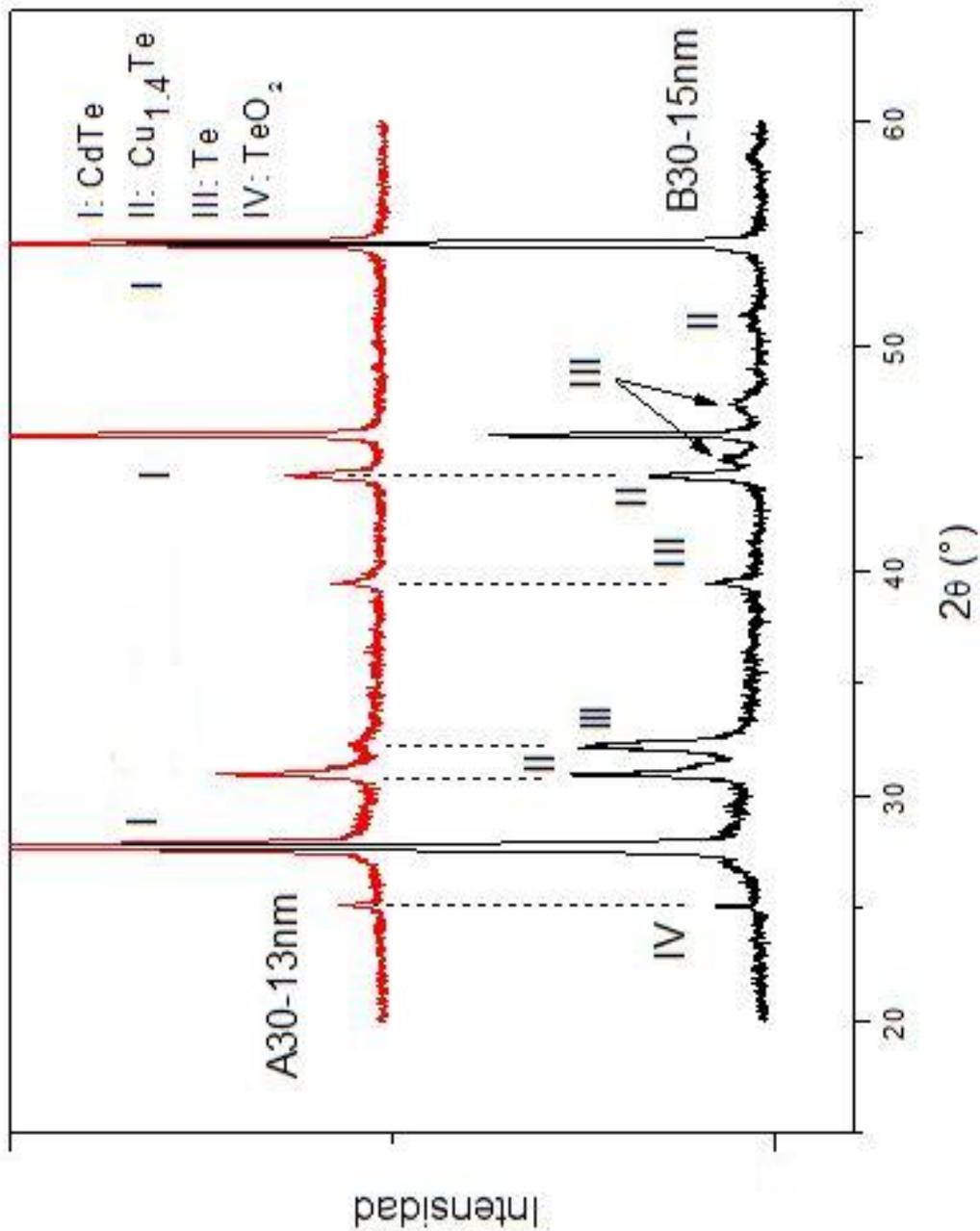


Figura 4.7: Patrón de Difracción de Rayos X experimental para la identificación de fases del Cu_xTe para nuestras muestras A30 – 13nm y B30 – 15nm el cuales corresponden al óptimo para la formación del compuesto

contacto.

4.4.1. Resultados en la celda solar del tipo $CdS/CdTe$

Para la evaluación del contacto posterior del tipo $Cu_{1,4}Te$ se fabricaron dos celdas solares idénticas, donde la única diferencia es el contacto posterior, en la primera se utilizó Cu/Au y en la segunda $Cu_{1,4}Te$ con el proceso de $B30 - 15nm$ debido que este fue nuestro mejor contacto obtenido sobre el $CdTe$.

El depósito de CdS no es un proceso de este trabajo, por lo cual no se habla de dicho depósito en el capítulo anterior, sin embargo este material se deposita sobre un TCO de $SnO_2 : F$ mediante la técnica de $CSVT - HW$, posteriormente se le dio tratamiento térmico de $CdCl_2$ para posteriormente realizar un depósito de $CdTe$ por la misma técnica, tratamos térmicamente esta muestra con $CdCl_2$. Las dos celdas se depositaron al mismo tiempo para garantizar las mismas condiciones de sublimación, en este paso separamos la muestra y a una de ellas le realizamos ataque químico $B30$ posteriormente se a ambas muestra se le realizó el depósito de Cu , a la primera $4 nm$ y $300 nm$ de Au , para la muestra atacada químicamente se realizó el depósito de $15nm$ de Cu , a ambas muestras se le dio tratamiento térmico para el contacto posterior. El área del contacto es de $0,07 cm^2$ para ambas muestras.

Para este evaluamos ambas celdas mediante una característica $I - V$ teniendo como figura de mérito la eficiencia de dichas celdas, como el único cambio que se tiene es el contacto posterior, la diferencia de las eficiencias será debido al contacto posterior. Es importante aclarar el TCO donde se realizó el depósito de CdS tiene problemas morfológicos, sin embargo ambos TCO son similares.

Podemos apreciar en la figura 4.8 que se tiene un cambio en las resistencias equivalente del dispositivo, recordemos que la resistencia en serie está asociada a la suma de las resistencias de los materiales del semiconductor, mas la resistencia de la unión metal-semiconductor, de los contactos, etc. y la resistencia en paralelo se le asocia las pérdidas debido a la recombinación. En el primer caso tenemos que este cambio debido a la condiciones de la función de trabajo de los materiales lo cual presenta una mejor unión metal-semiconductor, en el segundo caso tenemos que los procesos de recombinación disminuyen porque la unión metal-semiconductor no solamente se va favorecida en la disminución de la barrera sino que gracias a la región $p+$ existente se tiene que el ancho de la zona de carga espacial de esta unión es menor por lo cual los portadores pueden pasar por un fenómeno de tunelaje lo cual trae como consecuencia una mayor recolección de portadores.

En la tabla 4.7 tenemos los valores de V_{ca} , J_{cc} , FF , η , R_s y R_p obtenido para

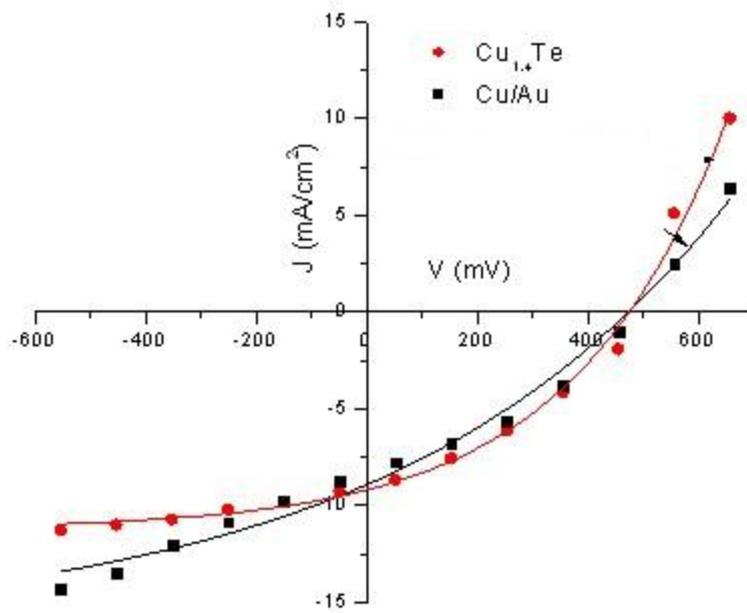


Figura 4.8: Características $I - V$ para celdas solares donde la una diferencia entre los dispositivos es el contacto posteriores

Tabla 4.7: Parámetros calculados para las celdas solares con diferente contacto posterior

| Tipo de contacto | V_{oc} (mV) | J_{cc} (mA/cm ²) | FF | η % | R_s (Ω) | R_p (Ω) |
|------------------|---------------|--------------------------------|--------|----------|--------------------|--------------------|
| Cu/Au | 474,029 | 8,928 | 0,3123 | 1,23 | 1292,757 | 485,436 |
| $Cu_{1,4}Te$ | 474,877 | 8,263 | 0,2781 | 2,61 | 1094,355 | 751,879 |

nuestras celdas solares. Como podemos observar se tiene un cambio en los valores de la resistencia en serie y paralelo, recordando la forma de una curva $J - V$ ideal en la cual $R_s \approx 0$ y $R_p \rightarrow \infty$, se concluye que el contacto $Cu_{1,4}Te$ tiene mejores propiedades que el Cu/Au . Lo más importante en una celda solar es la eficiencia de conversión, al cambiar el contacto posterior tenemos que este valor aumenta aproximadamente 1.6 veces. De lo anterior tenemos que al sustituir el contacto posterior de Cu/Au por un contacto del tipo $Cu_{1,4}Te$ la eficiencia de la celda se ve favorecida a consecuencia de la disminución de la resistencia en serie y el aumento de la resistencia en paralelo; sin embargo los valores obtenidos de J_{cc} , V_{ca} , R_s , R_p y están muy por debajo de los mejores valores reportados en nuestro laboratorio lo que significa que el procesamiento de las celdas necesita ser optimizado, en particular la sustitución del TCO por la bi-capa $TCO - buffer$ que es el objetivo de otro de los trabajos de maestría que se desarrolla en nuestro grupo.

Capítulo 5

Conclusiones

Para la formación del compuesto $Cu_{1,4}Te$ partimos del hecho de que debe existir la suficiente cantidad de Te libre en la superficie, pero además que exista un telurio remanente para la formación de una región rica en Te que permita un aumento de la conductividad del semiconductor en la región vecina al contacto y por lo tanto la disminución de la región de carga espacial en esta región, favoreciéndose la conducción por tunelaje de los portadores mayoritarios. Por lo que la región creada para la formación del contacto posterior debe de ser una región $p++$ de tal forma que sirva para la formación del compuesto $Cu_{1,4}Te$ y la disminución del ancho de la región de carga espacial, por tal razón al utilizar un ataque químico N/P B30 creamos una región $p++$.

Respecto a la linealidad y valor de la resistencia de contacto hemos demostrado que los contactos procesados en este trabajo son lineales, mostrando la muestra B30 – 15nm los mejores resultados, a partir de las caracterizaciones eléctricas realizadas. En particular bajos valores de la resistencia de contacto, influyen en bajos valores de la resistencia en serie de la celda solar. En este sentido debe aclararse que dado los valores elevados de resistencia del volumen del $CdTe$, el método TLM determina valores sobreestimados de la resistencia de contacto, es decir los valores reportados aquí sólo deben ser tomados de manera relativa para evidenciar como el valor de la resistencia específica de un tipo de contacto es mayor que la del otro.

Posteriormente se demostró que el procedimiento seguido en este trabajo de tesis garantiza la formación de la fase $Cu_{1,4}Te$ que ha sido identificada como el contacto más estable en las celdas solares basadas en el $CdTe$.

Finalmente se probó el contacto en una celda solar, para poder comparar este contacto la ambos dispositivos tuvieron un procesamiento semejante donde la variación estuvo en el contacto posterior, a pesar de que se tienen eficiencias

bajas podemos apreciar un aumento en dichas eficiencias, lo cual nos indica que el contacto mejora el rendimiento de la celda solar.

Por lo anterior podemos concluir que el procedimiento para obtener un contacto posterior del tipo $Cu_{1,4}Te$ es el seguido para la muestra $B30 - 15nm$. Como aporte original del presente trabajo para la obtención de contactos óhmicos de baja resistencia de contacto para celdas de $CdTe$, partiendo de la formación de ataque químicos con N/P se destaca la relación existente entre las propiedades del $CdTe$, derivadas del ataque químico bajo el cual el $CdTe$ fue sometido y el estudio de los espesores para los depósitos de las películas de Cu con la finalidad de optimizar dicho parámetro en función del ataque químico realizado a la muestra, lo cual se comprueba en $A30 - 13nm$ y $B30 - 15nm$. Este procedimiento debe constituir una herramienta de trabajo para el procesamiento de contactos traseros con procesamiento de una región $p+$, tanto en contactos metálicos como en los del tipo Cu_xTe en celdas solares de $CdS/CdTe$ en nuestro grupo de trabajo.

Bibliografía

- [1] Fundamental Electro-Optical Studies of CdTe Solar Cells by D. Feldman. Tesis Doctoral. Facultad de Colorado.
- [2] T. Potlog, L. Ghimpu and C. Antoniu. Comparative Study of CdS/CdTe Cells Fabricated With and Without Evaporated Te-Layer. Thin Solid Films. 2007. Vol 55. pp 5824-5827.
- [3] X.Wu, J Zhou, A. Duda, Y. Yan, G. Teeter, S. Asher, W.K. Metzger, S. Demtsu, Su-Huai. Wei and R. Noufi. Phase Control of Cu_xTe Film and Its Effects on $CdS/CdTe$ Solar Cells.
- [4] Caracterización de Ataques Químicos, Como Paso Previo en la Formación de Contactos Lineales Posteriores en Celdas Solares de $CdTe$. Antonio Arce Plaza. Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. México, D. F. Junio 2009.
- [5] O.Vigil-Galán, A Cruz-Orea, C. Mejía-García¹ and J. Fandiño³ Passivation properties of nitric/phosphoric etching on CdTe films: influence of the etching time and acid nitric concentration on the surface recombination velocity. Thin Film.
- [6] I. M. Kotina, L. M. Tukhkonen, G. V. Patsekina, A. V. Shchukarev and G. M. Gusinkii. Study of CdTe etching Process In Alcoholic solutions of Bromine. Semicond. Sci. Technol Vo 13, Año 1998 Pp. 890-894, UK.
- [7] D.H. Levi, L.M. Woods, D.S. Albin and T.A. Gessert. Back Contact Effects on the Electro-Optical Properties of CdTe/CdS Solar Cells. National Center for Photovoltaics Program Review Meeting Denver, Colorado September 8-11, 1998.
- [8] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Duda, G. Teeter S. H. Demtsu. The Formation of Different Phases of Cu_xTe and Their Effects on $CdTe/CdS$ Solar Cells. Thin Solid Films. 2007. Vol 515. Pp 7364-7369.

-
- [9] Nicola Romeo, Alessio Bosio, Samantha Mazzamuto, Alessandro Romeo, Lidice Vaillant-Roca. HIGH EFFICIENCY CdTe/CdS THIN FILM SOLAR CELLS WITH A NOVEL BACK-CONTACT. 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, 3-7 September 2007, Milan, Italy.
- [10] Song Huijin, Wu Xiaoli, Zheng Jiagui, Yan Qiang. Study of Cu_xTe Polycrystalline Thin Films for CdTe Solar Cells. Power and Energy Engineering Conference (APPEEC), 2010 Asia-Pacific. Marzo 2010.
- [11] J Zhou, X.Wu, A. Duda, G. Teeter, S.H. Demtsu, Su-Huai. Wei and R. Noufi. The Formation of Different Phases of Cu_xTe and Their effects on $CdTe/CdS$ Solar Cell.
- [12] O. Vigil-Galán, E. Sánchez-Meza, J. Sastré-Hernández, F. Cruz-Gandarilla, E. Marín, G. Contreras-Puentes, E. Saucedo, C.M. Ruiz, M. Tufiño-Velázquez, A. Calderón. Study of the physical properties of Bi doped $CdTe$ films deposited by close space vapour transport. Thin Solid Films Vol 516. Pp 3818-3823. Año 2008.
- [13] Brian E. McCandless and Kevin D. Dobson. Processing options for CdTe Thin Film Solar Cells. Solar Energy Volume 77, Issue 6, December 2004, Pp 839-856.
- [14] Rames Dhere et al; CdTe Solar Cells, National Center for Photovoltaics; XII IMRC 2003. Workshop CdTe Solar Cells
- [15] S. N. Alamri and A. W. Brinkman; J Phys. D: Appl Phys. 33. 200.
- [16] Desarrollo de Celdas Solares Prototipo de $CdTe$ Con CdS Procesada Por Baño Químico. Rogelio Mendoza Pérez. Tesis Doctoral. Instituto Politécnico Nacional México, D. F. Octubre 2007
- [17] Física de Semiconductores. Osvaldo Vigil, Andrés Martel, Michel Picquart. Primera Edición, septiembre 2008. Editorial Trillas.
- [18] Creación de una Región $p+$, Mediante el Depósito de Te por el Método CSV Tradicional y Modificado. Moises Espindola Rodriguez. Tesis de Licenciatura. Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional. México, D.F. Noviembre 2009.
- [19] Semiconductor material and device characterization. Dieter K. Schroeder. Arizona State University. Edf. Woodbine, Inc. 1990.

-
- [20] Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X a Materiales Policristalinos. Francisco Cruz Gandarilla, Gerardo Cabañas Moreno, Mayahuel Ortega Avilés. Sociedad Mexicana de Cristalografía. Octubre 2005.