



# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

Departamento de Investigación en Física

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE CdS Y CdTe  
MEDIANTE LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN POR LÁSER PULSADO PARA  
APLICACIONES EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

Para obtener el grado académico de

**MAESTRO EN CIENCIAS  
(FÍSICA)**

Presenta

**ING. MARCO ALEJANDRO RUIZ PRECIADO**

Director de Tesis

**DR. SANTOS JESÚS CASTILLO**

Co-director

**DR. MANUEL A. QUEVEDO LÓPEZ**

Hermosillo, Sonora

Enero 2013

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



“El saber de mis hijos  
hará mi grandeza”



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis compañeros del programa de Maestría en Física de la Universidad de Sonora que juntos logramos salir adelante en nuestras asignaturas.

A los compañeros de la Universidad de Texas en Dallas, que gracias a su apoyo y disposición aprendí a utilizar los equipos de síntesis y caracterización de materiales, además de un sinnúmero de tareas indispensables para la culminación de este trabajo de tesis. Agradecimiento especial para el Dr. Norberto Hernández.

Al Dr. Manuel Quevedo López por darme la oportunidad de realizar una estancia en la Universidad de Texas en Dallas y trabajar bajo su dirección.

Al Dr. Arturo Morales Acevedo por el asesoramiento con el análisis matemático y cualitativo de los resultados.

A CONACyT por el otorgamiento de las becas nacional y mixta y por su esfuerzo para brindar apoyo económico a quienes se interesan en expandir su preparación y desarrollar conocimiento científico y tecnológico.

A todos aquellos que directa o indirectamente facilitaron el desarrollo del trabajo de tesis.

Muy especialmente a mi director de tesis el Dr. Santos Jesús Castillo y al Dr. Mario Flores Acosta por el apoyo mostrado no sólo durante transcurso de la tesis, sino durante todo el trayecto del programa y que además de profesores se convirtieron en amigos.

Este trabajo se lo dedico a mi familia, especialmente a mi madre, porque gracias a su apoyo y formación es que me ha sido posible llegar hasta este punto.

# ÍNDICE DE CONTENIDO

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	6
<b>OBJETIVOS</b> .....	11
<b>CAPÍTULO 2: DESARROLLOS TEÓRICOS</b> .....	12
2.1. Técnicas de síntesis.....	12
2.1.1. Decapado químico (etching).....	12
2.1.2. Deposición por Láser Pulsado.....	14
2.1.3. Shadow-Mask .....	15
2.1.4. Lift-off.....	15
2.1.5. Evaporación de metales.....	16
2.2. Técnicas de Caracterización .....	18
2.2.1. Espectroscopia UV-VIS.....	18
2.2.2. Difracción de Rayos X (XRD) .....	21
2.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) .....	24
2.2.4. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....	26
2.2.5. Resistividad.....	27
2.3. Física de los materiales.....	31
<b>CAPÍTULO 3: DESARROLLOS EXPERIMENTALES</b> .....	46
3.1. Crecimiento de películas delgadas.....	46
3.2. Maximización del desempeño de dispositivos fotovoltaicos .....	54
3.3. Trabajo en Laboratorio .....	56
3.4. Procedimiento de fabricación de las muestras .....	58
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS</b> .....	64
4.1. Determinación de la temperatura de sustrato, cuando se deposita CdTe.....	65
4.2. Determinación de la presión parcial de la atmósfera de Argón correlacionada con la resistividad, la transmitancia y el espesor de la película de CdS.....	69
4.3. Determinación del espesor de la película de CdTe .....	73
4.4. Análisis de rugosidad .....	75
4.5. Análisis estructural.....	80
4.6. Mediciones I-V .....	84
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS</b> .....	88
<b>REFERENCIAS</b> .....	91
<b>ANEXO A</b> .....	95
<b>ANEXO B</b> .....	96



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Diagramas de la cámara de un sistema de deposición por láser pulsado
- Figura 2.** Esquema de la relación entre la fuente y el sustrato
- Figura 3.** Diagrama de un evaporador de metales por rayo de electrones
- Figura 4.** Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS
- Figura 5.** Esquema del fenómeno de difracción de rayos X
- Figura 6.** Imagen de SEM de un cantiléver con una punta de prueba triangular
- Figura 7.** Gráfica de las fuerzas de Van der Waals en función de la separación de la punta
- Figura 8.** Diagrama de un SEM
- Figura 9.** Esquema del diseño habitual de un cuatro puntas
- Figura 10. A:** Corte transversal y vista superior de la estructura CTLM,  $R_1$  y  $R_2$  son los radios de los discos de los contactos interior y exterior, respectivamente y  $S$  es la separación entre ellos, lo que es una variable. **B:** Diseño de la máscara para la realización de CTLM
- Figura 11.** Gráfica de la resistencia total contra espaciamento entre círculos antes y después de aplicar el factor de corrección
- Figura 12.** Diagrama de bandas de una unión p-n
- Figura 13.** Densidad de carga espacial en una unión p-n uniformemente dopada
- Figura 14.** Potencial eléctrico a través de la región de carga espacial en una unión p-n uniformemente dopada
- Figura 15.** Diagrama de bandas de un diodo polarizado inversamente
- Figura 16.** Gráfica de las barreras de energía para la adsorción
- Figura 17.** Nucleación homogénea
- Figura 18.** Diagrama que muestra el comportamiento de los átomos al producir una nucleación heterogénea.
- Figura 19.** Ilustración de los 4 tipos de morfología de películas delgadas
- Figura 20.** Coeficientes de absorción ópticos de varios semiconductores de cristal único comúnmente utilizados en dispositivos fotovoltaicos
- Figura 21.** Estructura básica de una celda de CdTe/CdS

- Figura 22.** Imagen de SEM de la muestra M1
- Figura 23.** Imagen de SEM de la muestra M2
- Figura 24.** Imagen de SEM de la muestra M3
- Figura 25.** Imagen de SEM de la muestra M4
- Figura 26.** Imagen de SEM de la muestra M5
- Figura 27.** Gráfica de transmitancias de CdS depositados a diferentes presiones
- Figura 28.** Gráfica de la variación del Band Gap en función de la presión para películas de CdS
- Figura 29.** Gráfica comparativa entre coeficiente de absorción y resistividad en función de la presión para películas de CdS
- Figura 30.** Gráfica de transmitancias de CdS depositados a RT, 40 mT pero con un espesor distinto
- Figura 31.** Espectro de radiación solar
- Figura 32.** Gráfica comparativa del coeficiente de absorción y la penetración de la luz en función de la longitud de onda para películas de CdS y CdTe
- Figura 33. a)** Vista superior de la superficie de una película de ITO/Vidrio tomada por AFM. **b)** Vista en 3D de la superficie de la película de ITO/Vidrio tomada por AFM
- Figura 34.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de ITO/Vidrio
- Figura 35. a)** Vista superior de la superficie de una bi-capa de CdS/ITO tomada por AFM. **b)** Vista en 3D de la superficie de la bi-capa de CdS/ ITO/Vidrio tomada por AFM
- Figura 36.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de CdS/ITO/Vidrio
- Figura 37. a)** Vista superior de la superficie de una estructura de CdTe/CdS/ITO/Vidrio tomada por AFM. **b)** Vista en 3D de la superficie de la estructura de CdTe/CdS/ ITO/Vidrio tomada por AFM
- Figura 38.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de CdTe/CdS/ITO/Vidrio
- Figura 39.** Difracto-gramas de películas de CdTe, CdS, ITO, sin tratamiento térmico
- Figura 40.** Difracto-gramas de películas de CdTe, CdS, ITO, con tratamiento térmico de 1 hora a 150 C en FG
- Figura 41.** Difracto-gramas de películas de CdTe, CdS, ITO, con tratamiento térmico de 1 hora a 300 C en FG
- Figura 42.** Difracto-gramas de películas de CdTe con tratamiento de CdCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones (75%, 50% y 40%) y tratamiento térmico de 20 minutos a 400 C en atmósfera de Hidrógeno
- Figura 43.** Circuito que representa a una celda solar ideal.

## LISTA DE TABLAS

**Tabla 1.** Lista de términos utilizados frecuentemente en la discusión

**Tabla 2.** Listado de los depósitos de prueba realizados durante el trabajo experimental

**Tabla 3.** Porcentaje de saturación de las soluciones de  $\text{CdCl}_2$

**Tabla 4.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, sin tratamiento de  $\text{CdCl}_2$ , ni tratamiento térmico

**Tabla 5.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, con tratamientos de  $\text{CdCl}_2$  de 75, 50 y 40 % de saturación, sin tratamiento térmico

**Tabla 6.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, con tratamiento de  $\text{CdCl}_2$  75% saturado y tratamiento térmico de 120° C por 10, 15 y 20 minutos

# INTRODUCCIÓN

El mundo en el que vivimos sería inconcebible sin la electrónica. En la actualidad, el uso de dispositivos electrónicos se ha convertido en una necesidad. Muchos de nosotros vivimos nuestras vidas cotidianas ligados a una gran diversidad de aparatos tecnológicos los cuales facilitan enormemente las actividades del día a día, por lo que el obtener dispositivos capaces de realizar más tareas y más rápidamente o mejor es ahora una ambición tanto individual como colectiva del ser humano. Es por ello que la investigación en materiales es hoy una de las ramas de la ciencia de más interés a nivel mundial.

Específicamente dentro del campo de la electrónica, la investigación en materiales ha conllevado a la creación de dispositivos cada vez más pequeños y a la vez más capaces y muchas veces menos costosos en su fabricación que sus predecesores.

El silicio es el material semiconductor en el que la mayoría de los dispositivos electrónicos basan su estructura, debido a su abundancia en la naturaleza y a sus propiedades físicas. Pero existen también otros materiales semiconductores que poco a poco han ido atrayendo la atención de los investigadores y ganando terreno en la industria electrónica por diversas razones, como por ejemplo que sus propiedades son óptimas para determinada tarea, que presentan ventajas cualitativas superiores a la tecnología del silicio o que simplemente son más baratos. Algunos de esos materiales alternativos son el Teluro de Cadmio [1-3] y el Sulfuro de Cadmio [4-6].



En la búsqueda de estos materiales semiconductores alternativos se comenzó a trabajar con lo que se denomina “películas delgadas”, lo que hace referencia a una capa de grosor muy delgado (nanómetros o micrómetros), depositado sobre algún material sustrato que mantiene a la estructura unida.

El trabajo con películas delgadas permite abarcar áreas relativamente grandes utilizando cantidades muy reducidas de material y por consecuencia se obtienen dispositivos de menores dimensiones [7-9].

Existen muchas técnicas que son usadas para la deposición de películas delgadas, tales como: Deposición por baño químico (CBD) [10-13], Rocío pirolítico químico [14], Sol-Gel [15], Pulverización catódica (Sputtering) [16], Evaporación por láser pulsado (PLD) [17-26], entre otras. Cada una de ellas presenta sus ventajas y desventajas frente a otras y dependiendo del interés que se tenga se escogerá una sobre otra. En este trabajo se utilizó la técnica de evaporación por láser pulsado.

Debido a que el hombre depende cada vez más de la tecnología, existe una mayor demanda de energía a nivel mundial, para lo cual la cantidad de combustibles fósiles, que es la principal fuente de energía actualmente, no será suficiente para cubrirla por mucho tiempo. Es por ello que existe una gran preocupación a nivel mundial por encontrar una fuente de energía alternativa a los combustibles fósiles, los cuales además de ser perjudiciales al ambiente, ya no podrán cubrir las necesidades energéticas de la población mundial en tan solo unas cuantas décadas, debido al agotamiento de los pozos petroleros. Gracias a esto se han realizado exhaustivos esfuerzos por desarrollar tecnología capaz de sustituir dicho recurso.

Varias han sido las alternativas propuestas a través de los años, tales como la energía eólica, hidroeléctrica, geotérmica, biomasa, nuclear, pero sin duda alguna la más prometedora es la energía solar.

La potencia solar que recibe el planeta Tierra (fuera de la atmósfera) es cerca de  $173 \times 10^{12}$  kW o una energía de  $15 \times 10^{17}$  kW por año. Al atravesar la atmósfera, cerca de 53% de esta radiación es reflejada y absorbida por el nitrógeno, oxígeno, ozono, dióxido de carbono, vapor de agua, polvo y las nubes. Por lo tanto al pasar esta radiación por una distancia de 150 millones de km, se reduce esta cantidad y al final el planeta recibe una energía promedio de  $3 \times 10^{17}$  kW al año, equivalente a 4000 veces el consumo del mundo entero en un año ( $7 \times 10^{13}$  kW/año) [27].

De ahí la inquietud por encontrar maneras de captar dicha energía y utilizarla para beneficio de la humanidad, con ventajas de igual importancia como lo son: provenir de una fuente renovable, ser 100% no contaminante, ser gratuita y disponible en todo el globo.

Como antecedente se debe mencionar el efecto fotoeléctrico descubierto por Heinrich Hertz en 1887 y explicado por Albert Einstein en 1905 que consiste en la liberación de electrones de un metal al hacer incidir radiación electromagnética (luz) sobre el mismo.

En los metales los electrones de valencia requieren de muy poca energía para saltar a la banda de conducción. Los electrones de valencia pueden obtener esa energía faltante de la luz. En este proceso se observa un efecto cuántico discrepando con la teoría electromagnética clásica, donde las ondas electromagnéticas portan energía proporcionalmente a su frecuencia,  $E = hf$ , donde  $f$  es la frecuencia de la onda y  $h$  la

constante de Planck, pero al interactuar con la materia, la luz deja de comportarse como ondas y se comporta como corpúsculos, estos corpúsculos conocidos como fotones son cuantos de energía de la misma magnitud  $hf$  que cuando se comportaba como onda.

Einstein explicó que los electrones de valencia en los metales podían absorber esos cuantos de energía y así alcanzar la energía necesaria para pasar a la banda de conducción produciéndose una corriente eléctrica en el metal [28].

Algo muy parecido ocurre en el caso de las celdas fotovoltaicas, donde en lugar de metales se tienen materiales semiconductores, la diferencia radica en la separación entre las bandas de valencia y de conducción, entre las cuales existe una banda prohibida o band gap en inglés, la cual ejerce una barrera de potencial a los electrones de valencia dificultando en cierta medida el paso a la banda de conducción.

Para lograr saltar la banda prohibida, los electrones de valencia del material semiconductor necesitan de cierta cantidad de energía la cual obtendrán de los fotones incidentes sobre ellos. La cantidad de energía necesaria para saltar el band gap varía según el material [29].

Ahora es clara la necesidad de investigar sobre materiales que permitan el aprovechamiento de la energía proveniente de nuestro sol para de esa manera lograr abastecer las crecientes necesidades energéticas del mundo tecnológico en que estamos inmersos, y dos de los materiales más prometedores dentro de éste campo en desarrollo son el Sulfuro de Cadmio (CdS) y el Teluro de Cadmio (CdTe) [30-39].

El CdS es un compuesto semiconductor de tipo-n que en celdas solares se utiliza como ventana óptica debido a su band gap directo de aproximadamente 2.45 eV a 300 K, lo cual significa que permite el paso de una gran parte del espectro electromagnético hacia la capa absorbente, que en este caso sería el CdTe.

El CdTe tiene un band gap directo casi óptimo de 1.44 eV a 300 K y un coeficiente de absorción mayor a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que es capaz de absorber gran parte de los fotones energéticos sin comprometer demasiado la movilidad de los portadores dentro de la estructura cristalina.

Ambos materiales generalmente presentan estructuras poli-cristalinas del tipo cúbico y hexagonal.[40,44]

Este trabajo de tesis es el resultado del estudio de los materiales semiconductores, (CdS y CdTe) depositados por la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) y analizados desde el punto de vista de la física del estado sólido para la aplicación de los mismos en dispositivos fotovoltaicos de capa delgada.



# OBJETIVOS

## Objetivo General

Crecimiento y caracterización de películas delgadas de CdS y CdTe para la aplicación en celdas fotovoltaicas.

## Objetivos Específicos

- ✓ Elaborar películas delgadas de CdS utilizando la técnica de deposición por láser pulsado (PLD).
- ✓ Elaborar películas delgadas de CdTe por la técnica de deposición por láser pulsado (PLD).
- ✓ Optimizar ambos procesos de elaboración de películas de CdS y CdTe.

# CAPÍTULO 2: DESARROLLOS TEÓRICOS

## 2.1 Técnicas de Síntesis

### 2.1.1 Decapado químico (etching)

En el proceso de decapado químico o etching en inglés, se ataca a la muestra con el fin de remover parcial o totalmente determinado material ya sea para limpieza o definición de alguna estructura o patrón en el dispositivo.

En general existen dos tipos de procesos de decapado:

- Decapado húmedo, donde se disuelve al material sumergiéndolo en una solución química, generalmente un ácido.
- Decapado en seco, donde se pulveriza o disuelve el material utilizando iones reactivos o un atacante de fase de vapor.

#### Decapado húmedo:

Esta es la tecnología más simple de ataque químico. Todo lo que se necesita es un recipiente con una solución líquida en la que se disuelve el material en cuestión. Desafortunadamente, existen complicaciones ya que normalmente es necesario usar una máscara para que se ataque selectivamente el material grabado por la máscara. Hay que encontrar una máscara que no se disuelva o por lo menos lo haga mucho más lento que el material a modelar. En segundo lugar, algunos materiales de cristal único, como el silicio, exhiben grabado aniso-trópico con ciertas sustancias químicas. Ataque químico anisotrópico en contraste con ataque químico isotrópico significa que se

presentan diferentes velocidades de ataque en direcciones diferentes en el material. El ejemplo clásico de esto son las paredes laterales planas  $\langle 111 \rangle$  de cristal que aparecen al intentar grabar un agujero en una oblea de silicio  $\langle 100 \rangle$  con un producto químico tal como hidróxido de potasio (KOH). El resultado es un agujero en forma de pirámide en vez de un agujero con paredes laterales redondeadas con un reactivo de ataque isotrópico.

#### Decapado en seco:

El decapado en seco se puede dividir en 3 categorías llamadas decapado por iones reactivos (RIE), decapado por pulverización (sputter etching), y decapado en fase vapor.

En el decapado por iones reactivos, el sustrato es puesto dentro de una cámara en la cual varios gases son introducidos. Un plasma es generado en la mezcla de gases utilizando una fuente de RF, separando las moléculas del gas en iones. Los iones son acelerados en dirección del material, produciéndose una reacción y liberando parte del material en forma de gas.

El decapado por pulverización es básicamente lo mismo que el proceso anterior solamente que no se lleva a cabo una reacción química entre los iones y el material sino que solamente depende de la energía cinética de los iones al golpear la superficie del blanco.

El decapado en fase vapor consiste en introducir el material en una cámara llena de algún vapor que bajo ciertas condiciones reaccionará con la superficie del material resultando en la evaporación del mismo [45].

## 2.1.2 Deposición por Láser Pulsado (PLD)

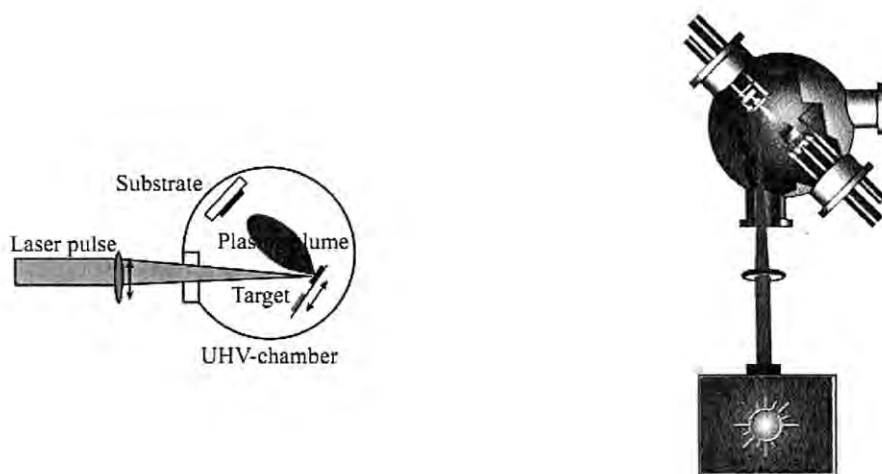
Es una técnica de fabricación de películas delgadas donde un láser pulsado de alto poder es concentrado dentro de una cámara de vacío para bombardear un blanco del material que se quiere depositar. Este material es vaporizado del blanco y se deposita en forma de capa delgada sobre un sustrato. El proceso puede llevarse a cabo en altos vacíos o en una atmósfera con algún gas inerte de fondo [46].

El proceso de PLD puede ser dividido en 4 etapas:

- Ablación láser del material blanco y creación del plasma
- Dinámica del plasma
- Deposición del material evaporado sobre el sustrato
- Crecimiento de la película delgada sobre la superficie del sustrato

Algunos aspectos que afectan el grosor de la película son:

- El material blanco
- La energía del laser
- La distancia del blanco al sustrato
- Tipo de gas y presión de la cámara



**Figura 1.** Diagramas de la cámara de un sistema de deposición por láser pulsado.



### **2.1.3 Shadow mask**

Una máscara con un grabado negativo del patrón deseado para el dispositivo es colocada sobre el sustrato antes de llevar a cabo una deposición del material del cual se desea resulte un patrón, terminada la deposición dicha máscara es retirada y el resultado obtenido será un grabado sobre el sustrato.

### **2.1.4 Lift-off**

En el proceso de lift-off un material de sacrificio, tal como foto-protector o foto-resina, es primero depositado y modelado sobre el sustrato. El material de interés se deposita entonces en la parte superior y el material de sacrificio se elimina posteriormente, dejando sólo el material depositado directamente en el sustrato. Estos procesos son útiles para los materiales de patrones que no pueden ser grabados sin afectar a los materiales subyacentes sobre el sustrato.

## 2.1.5 Evaporación de metales

### Razón de evaporación

$$r_{evap} = \sqrt{\frac{M}{2 \pi k T}} P_e \quad (1)$$

$r_{evap}$  = Razón de evaporación

$M$  = Masa atómica

$k$  = Constante de Boltzmann

$T$  = Temperatura

$P_e$  = Presión de vapor

### Razón de depósito

La razón de depósito depende de la localización y la orientación de la muestra en la cámara del evaporador.

$$r_{dep} = \frac{r_{evap}}{\Omega d^2 \rho} \cos(\theta) \quad (2)$$

$r_{dep}$  = Razón de depósito

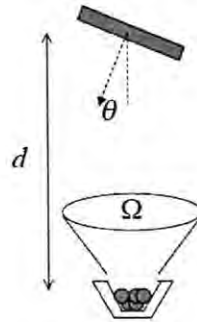
$r_{evap}$  = Razón de evaporación

$\Omega$  = Ángulo sólido sobre el que la fuente emite

$d$  = Distancia de la fuente al sustrato

$\rho$  = Densidad del metal

$\theta$  = Inclinación del sustrato en relación a la fuente



*Figura 2. Esquema de la relación entre la fuente y el sustrato.*

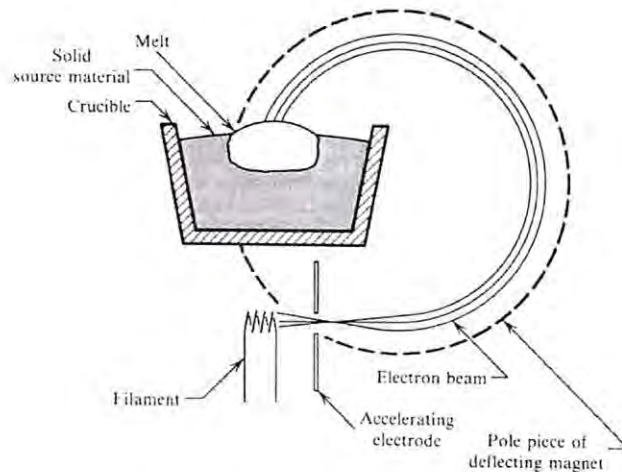
Para medir la razón de depósito se utiliza un monitor de cuarzo del cual se conoce la frecuencia de vibración y es expuesto al material evaporado. Al depositarse material sobre el cuarzo, éste cambia su frecuencia de vibración debido al exceso de masa. Como diferentes materiales tienen diferente masa atómica, entonces la medición varía según el material y eso debe tomarse en cuenta para hacer los cálculos.

Existen 3 tipos de evaporadores de metales: por filamento, rayo de electrones y sputtering.

En este trabajo se utilizó un evaporador de rayos de electrones por lo que se explicará el funcionamiento del mismo a continuación.

Un evaporador de metales de rayo de electrones se utiliza generalmente cuando altas temperaturas son necesarias para evaporar el material y la evaporación por filamento es insuficiente. Un filamento de tungsteno es calentado y electrones son extraídos térmicamente del mismo. Se utiliza un campo magnético para dirigir los electrones en forma de rayo hacia un material blanco a evaporar. Manipulando el campo magnético

se puede generar un barrido en el blanco para evitar que el rayo de electrones pueda atravesar el material y dañar el crisol contenedor o alguna otra parte del equipo.



**Figura 3.** Diagrama de un evaporador de metales por rayo de electrones.

## 2.2 Técnicas de Caracterización

### 2.2.1 Espectroscopía UV-VIS

Como sabemos, la luz al interactuar con la materia puede presentar diferentes fenómenos dependientes de las propiedades ópticas del material con el que entra en contacto, tales como absorción, transmisión, reflexión, refracción y dispersión.

La espectroscopía UV-VIS se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.



Esta técnica supone que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia, haciendo pasar a sus electrones de un estado base a un estado excitado y el resto de la radiación es transmitida. Por esto podemos analizar absorción o transmisión para conocer las características ópticas de nuestro material. La proporcionalidad entre intensidad de la luz absorbida o transmitida y la concentración de material viene definida por la ley de Beer-Lambert.

### Ley de Beer-Lambert

Se cumple para cualquier proceso de absorción en cualquier zona del espectro electromagnético y se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación.

Si tenemos un haz de luz monocromática  $I_0$ , que pasa a través de un material de espesor  $l$ , la disminución de la intensidad de la luz transmitida  $I_T$ , será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente  $C$ .

$$I = I_0 e^{-\epsilon lc} \quad (3)$$

El factor de proporcionalidad  $\epsilon$ , se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis. De ahí se puede obtener que,

$$\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon lc \quad (4)$$

Donde  $\log_{10}\left(\frac{I_0}{I}\right)$ , se denomina absorbancia  $A$ .

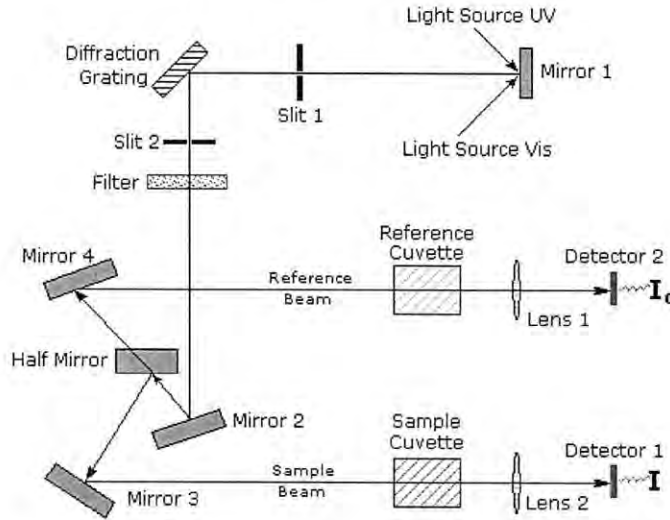
Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

### Espectrofotómetro

Es el equipo utilizado para hacer la medición de absorción o transmisión de la luz por parte de una muestra. Consta de las siguientes partes:

- Fuente de luz: Suele ser una lámpara que emite una luz poli-cromática, por incandescencia de un filamento, es decir, que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.
- Sistema óptico: A través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- Compartimiento de muestra: Es donde se coloca la muestra.
- Segundo sistema óptico: Recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda.

- Detector: Recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en una señal eléctrica que una computadora pueda procesar.



**Figura 4.** Diagrama de un espectrofotómetro UV-VIS.

### 2.2.2 Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X es de gran importancia en el análisis de materiales ya que permite obtener información de la estructura del material, bajo la premisa de que todo material tiene su propia “huella” particular según la dirección en que sus arreglos atómicos dispersan los haces incidentes de rayos X.

La ley de Bragg es utilizada para explicar el patrón de interferencia de los rayos X dispersados por los planos en una estructura cristalina.

$$n\lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (5)$$

Los planos atómicos de un cristal causan que un haz incidente de rayos X interfiera con otro cuando se alejan del cristal y a éste fenómeno se le denomina difracción de rayos X.

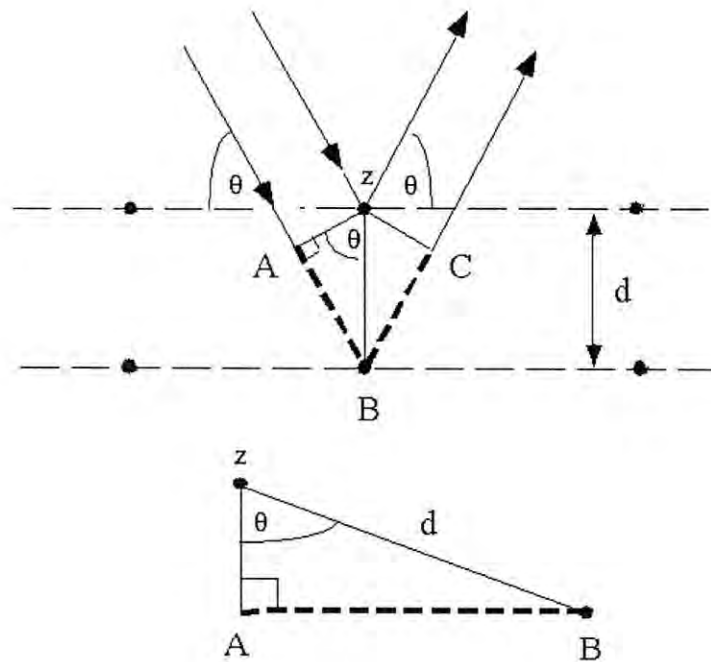


Figura 5. Esquema del fenómeno de difracción de rayos X.

A partir de la ley de Bragg puede obtenerse el valor de la distancia interplanar  $d$ .

$$\overline{AB} = \overline{BC} = d \sin(\theta) \quad (6)$$

$$\overline{AB} + \overline{BC} = n\lambda \quad (7)$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)} \quad (8)$$

Y a su vez, ya que se tiene el valor de  $d$  se puede obtener el valor de la constante de red para el caso de estructuras cúbicas y hexagonales.

Estructura cúbica: 
$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (9)$$

Estructura hexagonal: 
$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (10)$$

Donde  $a$  es la constante de red,  $d$  es la distancia inter-planar y  $h$ ,  $k$  y  $l$  son los índices de Miller.

También se puede calcular el tamaño de celda unitaria o de "grano" a partir de la ecuación de Debye-Scherrer.

$$GS(nm) = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (11)$$

$$B = \left( \frac{FWHM \cdot \pi}{180} \right) \quad (12)$$

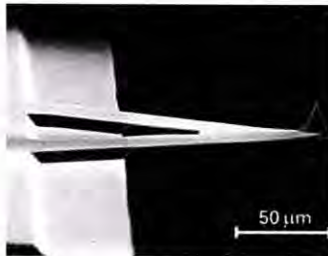
$$\theta = \frac{DA \cdot \pi}{360} \quad (13)$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X,  $\lambda = 0.1540562nm$  para el caso del cobre;  $FWHM$  es el valor medio del punto máximo obtenido por un ajuste a una Gaussiana de los picos de difracción;  $DA$  es el ángulo de difracción  $2\theta$  donde el pico máximo está localizado.



### 2.2.3 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El AFM provee un perfil tridimensional de la superficie en una escala nanométrica, midiendo las fuerzas entre una punta aguda ( $< 10 \text{ nm}$ ) y la superficie a una distancia muy corta ( $0.2 - 10 \text{ nm}$ ) entre la punta y la superficie. La punta está suspendida en un cantiléver flexible. La misma toca gentilmente la superficie de la muestra y registra la pequeña fuerza entre la punta y la superficie.



*Figura 6. Imagen de SEM de un cantiléver con una punta de prueba triangular.*

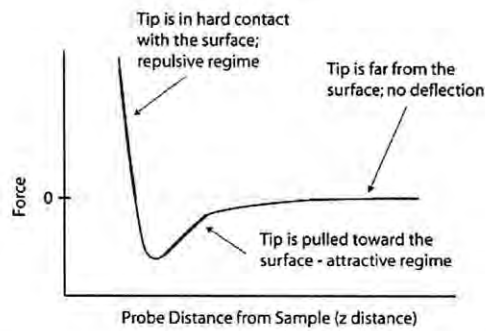
El cantiléver puede considerarse como un resorte y por lo tanto la fuerza entre la punta y la superficie es dependiente de la constante del resorte y la distancia entre la punta y la superficie. Dicha fuerza puede expresarse mediante la ley de Hooke:

$$F = -k \cdot x \quad (14)$$

$F$  = Fuerza

$k$  = Constante del resorte

$x$  = Deflexión del cantiléver



**Figura 7.** Gráfica de las fuerzas de Van der Waals en función de la separación de la punta.

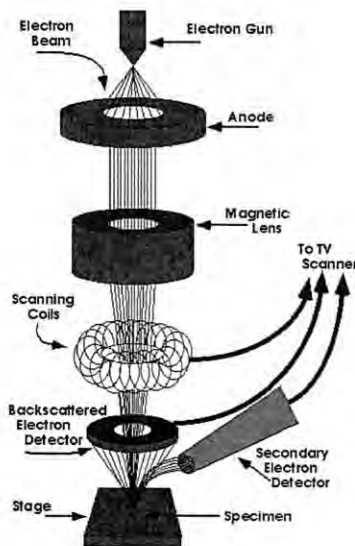
Las interacciones dominantes medidas por un AFM son fuerzas de Van der Waals, durante las interacciones de contacto la punta experimenta fuerzas repulsivas de Van der Waals y a medida que la distancia entre la punta y la superficie es aumentada la punta siente una fuerza dominante de atracción.

Existen 3 tipos principales de imagen de AFM:

1. Contacto (< 0.5 nm de separación punta-superficie)
2. Contacto intermitente (0.5 – 2 nm de separación punta-superficie)
3. Sin contacto (0.1 – 10 nm de separación punta-superficie)

## 2.2.4 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El SEM es un microscopio que usa electrones en vez de fotones para formar una imagen, presentando ventajas frente a otros tipos de microscopía; tiene gran profundidad de campo lo que permite tener más de un espécimen enfocado al mismo tiempo, tiene gran capacidad de resolución debido a que utiliza electroimanes en vez de lentes y eso permite un mejor control de la magnificación y una gran claridad de imagen.



*Figura 8. Diagrama de un SEM.*

Una pistola de electrones es usada para generar un rayo de electrones el cual sigue un camino vertical a través del microscopio, que es mantenido en vacío. El rayo viaja a través de campos electromagnéticos y lentes, que lo concentran en dirección a la muestra. Una vez que el rayo golpea la muestra, electrones y rayos X son eyectados de la muestra.

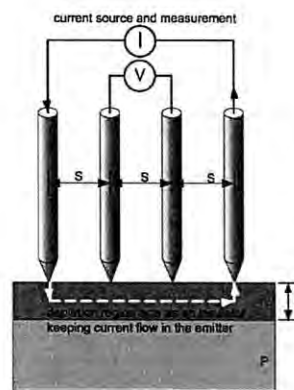
Detectores recogen éstos rayos X, electrones dispersados y electrones secundarios y los convierten en una señal que es enviada a una pantalla similar a la de una television, lo que produce la imagen final.

## 2.2.5 Resistividad

### Cuatro puntas

Es un aparato sencillo que sirve para medir la resistividad de materiales semiconductores. Al pasar corriente por las dos puntas exteriores y midiendo el voltaje en las dos puntas interiores se puede calcular la resistividad del sustrato.

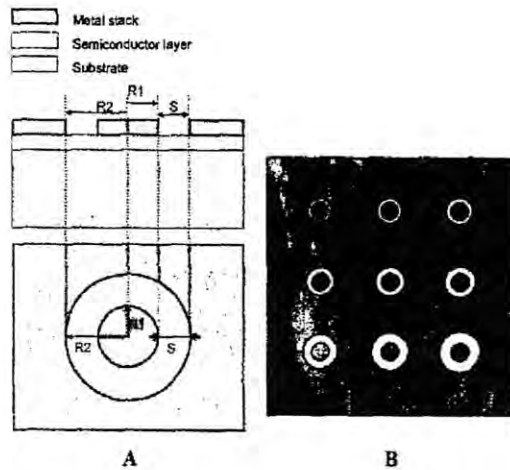
La principal ventaja de esta técnica es que al separar los electrodos de la corriente y el voltaje se elimina la contribución a la impedancia de las puntas y las resistencias de contacto, por lo que la caída de voltaje es muy baja [47].



**Figura 9.** Esquema del diseño habitual de un cuatro puntas.

### Circular Transmission Line Method (CTLM)

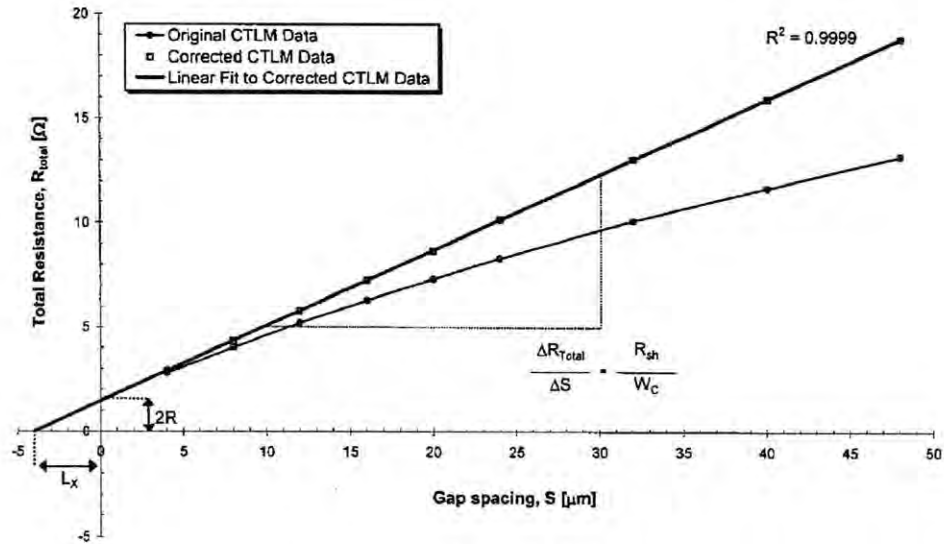
Es una técnica que utiliza dos puntas de prueba pero evita el esparcimiento de la corriente utilizando contactos cilíndricos concéntricos.



**Figura 10. A:** Corte transversal y vista superior de la estructura CTLM,  $R_1$  y  $R_2$  son los radios de los discos de los contactos interior y exterior, respectivamente y  $S$  es la separación entre ellos, lo que es una variable. **B:** Diseño de la máscara para la realización de CTLM.

Se utilizan diferentes pares de círculos en los cuales la separación entre ellos es variable y mediante un factor de corrección a la curva no lineal se puede trabajar con una variación lineal de la resistencia a través del material. Las resistencias medidas están en función del espaciado entre círculos.





**Figura 11.** Gráfica de la resistencia total contra espaciamento entre círculos antes y después de aplicar el factor de corrección.

Se hace un ajuste lineal a la curva corregida y a partir del mismo se pueden obtener los siguientes parámetros:

La intersección con el eje y es  $2R$ , lo que es la resistencia de contacto. Multiplicando  $R$  por  $W_c$  (área del contacto) resulta la resistencia de contacto normalizada  $R_c$  [ $\Omega\text{cm}$ ]. La intersección con el eje x es  $L_x = 2L_T$  [ $\mu\text{m}$ ], de donde podemos despejar  $L_T$ , el cual es una medida de la calidad del contacto óhmico obtenido, mientras menor sea su valor mejor contacto óhmico se tiene. De la pendiente del ajuste lineal se obtiene la resistencia de hoja de la película semiconductor estudiada, teniendo,  $R_{sh} = R_{sh,c}$ , donde  $R_{sh,c}$  es la resistencia de hoja de la capa semiconductor bajo el contacto metálico. Con esta resistencia de hoja la resistencia específica de contacto puede calcularse:

$$\rho_c = R_{sh,c} L_T [\Omega cm^2] \quad (15)$$

La resistencia  $R$  entre los contactos circulares se define según la siguiente ecuación:

$$R = \frac{R_{sh}}{2\pi} \left[ \ln \left( \frac{R_2}{R_2 - S} \right) + L_T \left( \frac{1}{R_2 - S} + \frac{1}{R_2} \right) \right] \quad (16)$$

Donde  $R_{sh}$  es la resistencia de hoja del material semiconductor sobre la que están depositados los contactos metálicos [48].

## 2.3 Física de los materiales

**Tabla 1.** Lista de términos utilizados frecuentemente en la discusión.

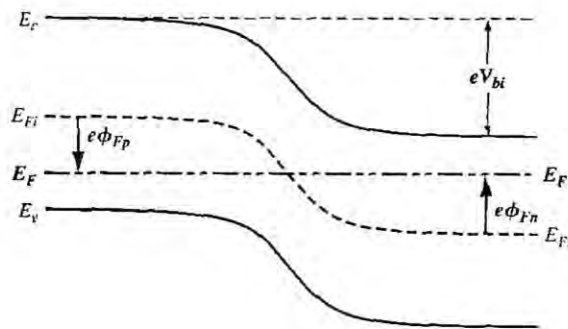
<b>Término</b>	<b>Significado</b>
$N_a$	Concentración de aceptores en la región p de la unión p-n.
$N_d$	Concentración de donadores en la región n de la unión p-n.
$n_{n0} = N_d$	Concentración de portadores mayoritarios (electrones) en la región n en equilibrio térmico.
$p_{p0} = N_a$	Concentración de portadores mayoritarios (huecos) en la región p en equilibrio térmico.
$n_{p0} = \frac{n_i^2}{N_a}$	Concentración de portadores minoritarios (electrones) en la región p en equilibrio térmico.
$p_{n0} = \frac{n_i^2}{N_d}$	Concentración de portadores minoritarios (huecos) en la región n en equilibrio térmico.
$n_p$	Concentración total de portadores minoritarios (electrones) en la región p.
$p_n$	Concentración total de portadores minoritarios (huecos) en la región n.
$n_p(-x_p)$	Concentración de portadores minoritarios (electrones) en la región p en el borde de la región de carga espacial.
$p_n(x_n)$	Concentración de portadores minoritarios (huecos) en la región n en el borde de la región de carga espacial.
$\delta n_p = n_p - n_{p0}$	Exceso de portadores minoritarios (electrones) en la región p.
$\delta p_n = p_n - p_{n0}$	Exceso de portadores minoritarios (huecos) en la región n.

## Barrera de potencial en la unión p-n

Si no se le suministra un voltaje a la unión p-n, entonces la misma se encontrará en equilibrio térmico y el nivel de Fermi será constante en todo el sistema.

Al acercarse a la región de carga espacial, las bandas de valencia y conducción se doblan debido a que la posición relativa entre las bandas y el nivel de Fermi cambian entre la región p y la n.

Debido a este doblaje de las bandas los electrones en la banda de conducción de la región n sienten una barrera de potencial para cruzar a la banda de conducción de la región p. Denotaremos  $V_{bi}$  a esta barrera de potencial. Este potencial mantiene el equilibrio entre los portadores mayoritarios (electrones) en la región n y los portadores minoritarios (electrones) en la región p, y también entre los portadores minoritarios (huecos) en la región n y portadores mayoritarios (huecos) en la región p, y por lo tanto no produce ninguna corriente. La diferencia de potencial  $V_{bi}$  no puede ser medida con un voltímetro pues esto implicaría la formación de una nueva diferencia de potencial, cancelando  $V_{bi}$ .



**Figura 12.** Diagrama de bandas de una unión p-n

El nivel de Fermi es equidistante de la banda de conducción a través de la unión, por lo que la barrera de potencial intrínseco de la unión se puede definir como la diferencia entre los niveles intrínsecos de Fermi de las regiones p y n.

$$V_{bi} = |\phi_{Fn}| + |\phi_{Fp}| \quad (17)$$

En la región n, la concentración de electrones en la banda de conducción está dada por:

$$n_0 = N_c \cdot e^{\left[ -\frac{(E_c - E_F)}{k \cdot T} \right]} = n_i \cdot e^{\left[ \frac{(E_F - E_{Fi})}{k \cdot T} \right]} \quad (18)$$

Donde  $n_i$  y  $E_{Fi}$  son la concentración intrínseca de portadores y la energía intrínseca de Fermi respectivamente.

Se puede definir el potencial  $\phi_{Fn}$  en la región n como:

$$e\phi_{Fn} = E_{Fi} - E_F \quad (19)$$

Y sustituyendo en la expresión (18) para  $n_0$  tenemos:

$$n_0 = n_i \cdot e^{\left[ \frac{-(e\phi_{Fn})}{k \cdot T} \right]} \quad (20)$$

Se puede despejar  $\phi_{Fn}$  obteniendo el logaritmo natural en ambos lados:

$$\ln(n_0) = \ln(n_i) - \frac{e\phi_{Fn}}{k \cdot T}$$



$$\phi_{Fn} = -\frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln\left(\frac{n_0}{n_i}\right) \quad (21)$$

Y para la región n,  $n_0 = N_d$ , es decir a la concentración de donadores:

$$\phi_{Fn} = -\frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln\left(\frac{N_d}{n_i}\right) \quad (22)$$

De la misma forma para la región p la concentración de huecos está dada por:

$$p_0 = N_a = n_i \cdot e^{\left[\frac{(E_{Fi} - E_F)}{k \cdot T}\right]} \quad (23)$$

Donde  $N_a$  es la concentración de aceptores. Podemos definir el potencial  $\phi_{FP}$  en la región p como:

$$e\phi_{FP} = E_{Fi} - E_F \quad (24)$$

De las dos ecuaciones anteriores podemos encontrar:

$$\phi_{FP} = \frac{k \cdot T}{e} \ln\left(\frac{N_a}{n_i}\right) \quad (25)$$

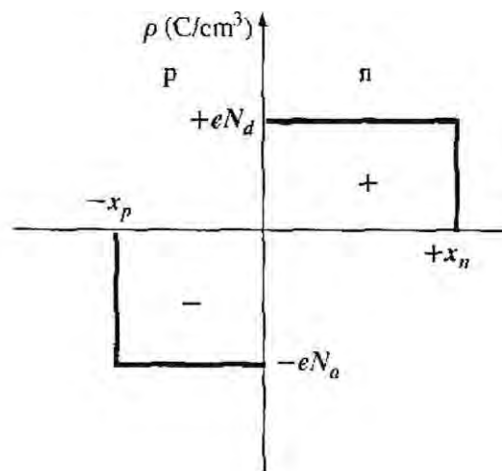
Finalmente substituyendo (22) y (25) en (17) obtenemos:

$$V_{bi} = \frac{k \cdot T}{e} \cdot \ln\left(\frac{N_a \cdot N_d}{n_i^2}\right) = V_T \cdot \ln\left(\frac{N_a \cdot N_d}{n_i^2}\right) \quad (26)$$

Donde  $V_T = \frac{k \cdot T}{e}$  y es llamado potencial o voltaje térmico.

### Campo eléctrico

Un campo eléctrico es creado en la zona de agotamiento por la separación de las densidades de carga espacial, positivas y negativas.



**Figura 13.** Densidad de carga espacial en una unión p-n uniformemente dopada.

Éste campo eléctrico está determinado por la ecuación de Poisson, la cual para el caso unidimensional es:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_s} = -\frac{dE(x)}{dx} \quad (27)$$

Donde  $\phi(x)$  es el potencial eléctrico,  $E(x)$  es el campo eléctrico,  $\rho(x)$  es la densidad de carga volumétrica y  $\epsilon_s$  es la permitividad del semiconductor.

De la **Figura 13** las condiciones de frontera son:

$$\rho(x) = -eN_a \quad -x_p < x < 0$$

$$\rho(x) = eN_d \quad 0 < x < x_n$$

El campo eléctrico en la región p se encuentra al integrar la ecuación (27):

$$E = \int \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} dx = -\int \frac{eN_a}{\epsilon_s} dx = -\frac{eN_a}{\epsilon_s} \cdot x + C_1 \quad (28)$$

Donde  $C_1$  es una constante de integración. Se asume que el campo eléctrico es cero para  $x < -x_p$  ya que las corrientes son cero bajo equilibrio térmico.

Como no hay densidad de carga superficial en la estructura de la unión p-n, el campo eléctrico es una función continua.

La constante de integración se determina igualando  $E = 0$  en  $x = -x_p$

$$C_1 = -\frac{e N_a x_p}{\epsilon_s}$$

El campo eléctrico para la región p queda entonces:

$$E = -\frac{e \cdot N_a}{\epsilon_s} \cdot (x + x_p) \quad -x_p < x < 0 \quad (29)$$

En la región n, el campo eléctrico se determina de forma similar:

$$E = \int \frac{\rho(x)}{\epsilon_s} dx = -\int \frac{e N_d}{\epsilon_s} dx = -\frac{e N_d}{\epsilon_s} \cdot x + C_2 \quad (30)$$

Donde  $C_2$  es constante de integración, y se determina asumiendo el campo eléctrico igual a cero para  $x = x_n$

$$C_2 = \frac{e N_d x_n}{\epsilon_s}$$

El campo eléctrico en la región n es:

$$E = -\frac{eN_d}{\epsilon_s} \cdot (x_n - x) \quad 0 < x < x_n \quad (31)$$

El campo es también continuo en la unión metalúrgica, es decir en  $x = 0$ . Igualando las ecuaciones (29) y (31) en  $x = 0$ , obtenemos:

$$N_a x_p = N_d x_n \quad (32)$$

Lo cual nos dice que la cantidad de cargas negativas por unidad de área en la región p es igual a la cantidad de cargas positivas por unidad de área en la región n.

Este campo eléctrico existe debido a la distribución de carga espacial intrínseca en los materiales, por lo que no es necesario que exista una diferencia de potencial aplicada externamente y, por lo tanto, estamos analizando un problema de electrostática, en el cual el campo eléctrico E no depende del tiempo t y de esta forma se cumple que:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = 0$$

Y de las bases del cálculo diferencial sabemos que un vector cuyo rotacional es igual a cero, puede definirse como el gradiente de una función escalar. En física, al estudiar



campos, ésta función escalar es llamada potencial, del cual hemos estado hablando y hemos previamente llamado  $\phi$ , entonces:

$$\vec{E} = - \vec{\nabla} \phi$$

Lo cual es ampliamente conocido y fácilmente comprobable a partir de la ley de Gauss aplicando el teorema de la divergencia.

Con éste conocimiento ahora es posible calcular el potencial para las regiones p y n a partir de las ecuaciones (29) y (31) respectivamente.

Para la región p tenemos:

$$\phi(x) = - \int E(x) dx = \int \frac{eN_a}{\epsilon_s} \cdot (x + x_p) dx$$

Resolviendo:

$$\phi(x) = \frac{eN_a}{\epsilon_s} \left( \frac{x^2}{2} + x_p \cdot x \right) + C_3 \quad (33)$$

Donde  $C_3$  es una constante de integración, que obtendremos considerando el potencial igual a cero en  $x = -x_p$

$$C_3 = \frac{eN_a}{2\epsilon_s} \cdot x_p^2$$

Substituyendo en (33), obtenemos la expresión para el potencial en la región p:

$$\phi(x) = \frac{eN_a}{2\epsilon_s} (x + x_p)^2 \quad -x_p < x < 0 \quad (34)$$

Para la región n:

$$\phi(x) = \int \frac{eN_d}{\epsilon_s} (x_n - x) dx$$

Resolviendo

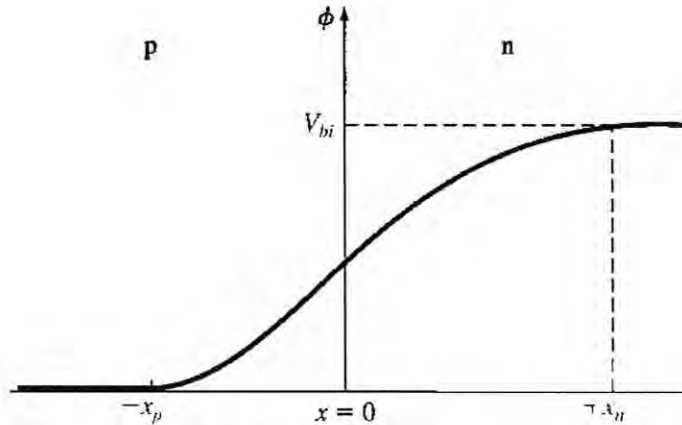
$$\phi(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s} \left( x_n \cdot x - \frac{x^2}{2} \right) + C_4 \quad (35)$$

Como el potencial es una función continua, podemos igualar la ecuación (34) a la ecuación (35) en  $x = 0$  para obtener la constante  $C_4$ , obteniendo:

$$C_4 = \frac{eN_a}{2\epsilon_s} \cdot x_p^2$$

El potencial en la región n nos queda entonces:

$$\phi(x) = \frac{eN_d}{\epsilon_s} \left( x_n \cdot x - \frac{x^2}{2} \right) + \frac{eN_a}{2\epsilon_s} \cdot x_p^2 \quad 0 < x < x_n \quad (36)$$



**Figura 14.** Potencial eléctrico a través de la región de carga espacial en una unión p-n uniformemente dopada.

La magnitud de la barrera de potencial  $V_{bi}$  en la unión p-n es igual al valor del potencial de la región n en  $x = x_n$ , es decir:

$$V_{bi} = |\phi(x = x_n)| = \frac{e}{2\epsilon_s} \cdot (N_d \cdot x_n^2 + N_a \cdot x_p^2) \quad (37)$$

### Ancho de la región de carga especial

Se puede conocer la extensión de la región de carga espacial en las regiones p y n a partir de la unión metalúrgica si conocemos las distancias  $x_p$  y  $x_n$ , la anchura  $W$  de la región de carga espacial sería igual a:

$$W = x_p + x_n \quad (38)$$

De la ecuación (32) despejamos  $x_p$ :

$$x_p = \frac{N_d x_n}{N_a} \quad (39)$$

Substituir en (37) y resolver para  $x_n$ :

$$x_n = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_a}{N_d} \right] \left[ \frac{1}{N_a + N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

Y repetimos de forma similar para obtener la expresión para  $x_p$ :

$$x_p = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_d}{N_a} \right] \left[ \frac{1}{N_a + N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

Substituyendo en la ecuación (38) obtenemos el ancho de la región de carga espacial:

$$W = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{bi}}{e} \left[ \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

### **Diodo de unión p-n**

El diodo es el dispositivo electrónico más sencillo que existe y está formado precisamente por la unión de dos semiconductores, uno tipo p y otro tipo n.

Un diodo permite el flujo de la corriente en un solo sentido, ya que al polarizarlo inversamente sucede que el nivel de Fermi de la región n es más bajo que el nivel de Fermi en la región p, en una magnitud igual al voltaje aplicado en unidades de energía.

En consecuencia la barrera de potencial en la unión p-n aumenta:

$$V_{total} = V_{bi} + V_R \quad (43)$$

Donde  $V_R$  es la magnitud del voltaje de reversa aplicado.

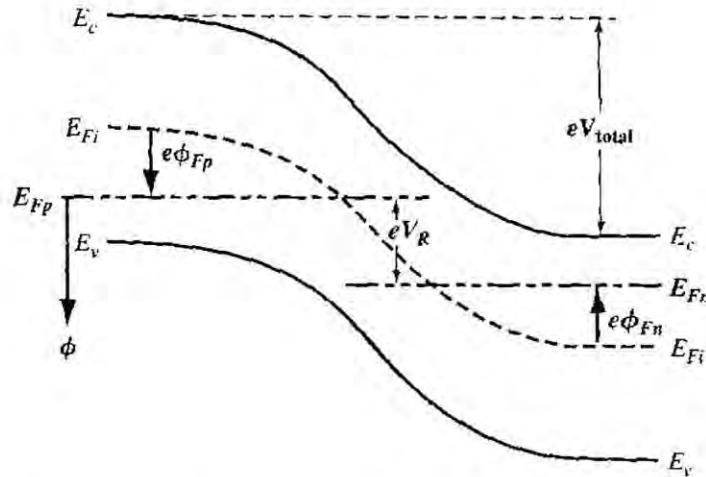


Figura 15. Diagrama de bandas de un diodo polarizado inversamente.

Al incrementarse el potencial podemos inferir que el campo eléctrico también aumenta, pero al aumentar el campo eléctrico también se estarían incrementando la cantidad de cargas positivas y negativas afectadas por el mismo y como la concentración de cargas en los materiales es un valor constante, todo esto solo puede ocurrir si el ancho de la región de carga espacial  $w$  aumenta.

Esto se puede ver claramente si describimos la ecuación (42), de la siguiente forma:

$$W = \left\{ \frac{2 \epsilon_s V_{total}}{e} \left[ \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} = \left\{ \frac{2 \epsilon_s (V_{bi} + V_R)}{e} \left[ \frac{N_a + N_d}{N_a N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (44)$$

Para calcular el valor máximo del campo eléctrico  $E_{max}$  podemos utilizar la ecuación

(32) escribiéndola de esta forma:



$$E_{\max} = -\frac{e N_d x_n}{\epsilon_s} = -\frac{e N_a x_p}{\epsilon_s} \quad (45)$$

Substituyendo las ecuaciones (40) y (41) en (45) tomando en cuenta que la barrera de potencial de la unión p-n ahora está definido por  $V_{total} = V_{bi} + V_R$  y no solamente por  $V_{bi}$ , obtenemos:

$$E_{\max} = -\left\{ \frac{2 e (V_{bi} + V_R)}{\epsilon_s} \left[ \frac{N_a N_d}{N_a + N_d} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (46)$$

Lo cual se puede expresar de la siguiente forma:

$$E_{\max} = -\frac{2 (V_{bi} + V_R)}{W} \quad (47)$$

Contrariamente la barrera de potencial es reducida al aplicar un voltaje en polarización directa permitiendo a los electrones y huecos traspasar la región de carga espacial, de tal manera que una corriente será inducida en el dispositivo.

# **CAPÍTULO 3: DESARROLLOS EXPERIMENTALES**

Con el fin de cumplir con los objetivos planteados, además de los conceptos teóricos del capítulo anterior es importante primero conocer algunos conceptos que dentro del estudio de los semiconductores involucran específicamente la deposición de películas delgadas y las propiedades cualitativas de los materiales que elevarían la eficiencia neta de un dispositivo fotovoltaico. Combinando dichos conceptos se pueden crecer películas óptimas para su aplicación en celdas solares.

## **3.1 Crecimiento de Películas delgadas**

### **Pasos del crecimiento de películas delgadas**

1. Adsorción (Fisorción)
2. Difusión en la superficie
3. Formación de enlaces químicos (Quimisorción)
  - a. Molécula - molécula
  - b. Sustrato - molécula
4. Nucleación
5. Formación de microestructuras
  - a. Estructura cristalina
  - b. Defectos
6. Cambios en los conglomerados
  - a. Difusión
  - b. Crecimiento de grano

## Fisorción

Un átomo que se aproxima puede ser reflejado o absorbido sobre la superficie del sustrato.

El proceso es dependiente del flujo entrante de átomos, la probabilidad de captura y el coeficiente de adhesión.

## Barreras de energía

Una vez fisorbido, el átomo puede ser quimisorbido o expulsado.

Tanto fisorción y quimisorción tienen que superar las barreras de energía locales.

$$k_r = \nu \exp\left(\frac{-E_b}{kT}\right) \quad (48)$$

$$\tau_r = \frac{1}{k_r} = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_b}{kT}\right) \quad (49)$$

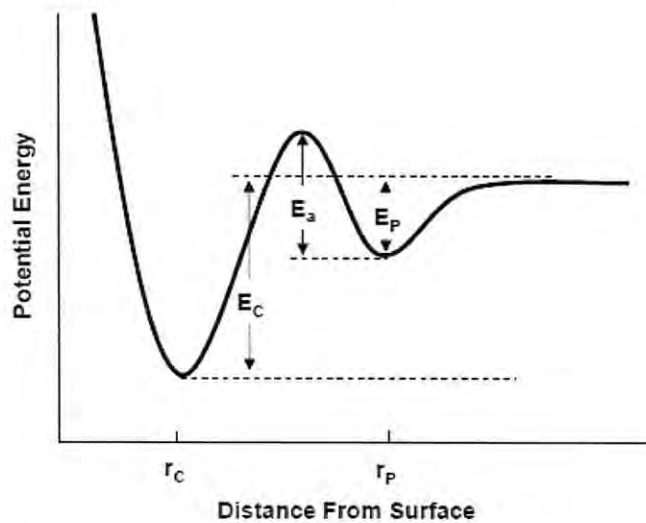


Figura 16. Gráfica de las barreras de energía para la adsorción.

- $E_p \sim 0.25 \text{ eV}$
- $E_c \sim 1 - 10 \text{ eV}$

## Efectos de la adsorción

Ya sea física o química, la adsorción es contra balanceada por desorción.

Si  $P$  es la presión parcial de los átomos en fase de vapor y  $k_{ads}$  y  $k_{des}$  las razones de adsorción y desorción, entonces el porcentaje de cobertura de la superficie  $\theta$  en función del tiempo es,

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \{1 - \exp[-k_{des}(1+KP)t]\} \quad (50)$$

Donde,

$$K = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$$

Si  $KP \gg 1$  entonces la cobertura es la unidad. Para tiempos muy grandes, la cobertura en equilibrio es,

$$\theta = \frac{KP}{1+KP} \quad (51)$$

## Energía de superficie

Una vez que el átomo se adhiere a la superficie, se genera una tensión (energía) en la superficie, debido al estiramiento de los enlaces de los átomos de la superficie en respuesta a la adsorción del átomo. Ésta tensión es función de los enlaces energéticos rotos de los átomos de la superficie expuestos y depende de la estructura cristalina del sustrato.

## Difusión de superficie

La energía de superficie puede minimizarse si los átomos tienen suficiente energía y tiempo para difundirse a un sitio de menor energía.

La razón de difusión se incrementa con la temperatura.

Una medida de la difusión puede definirse como:

$$\Lambda = a\sqrt{k_s t} \quad (52)$$

Donde  $k_s$  es la razón de difusión,  $t$  es el tiempo de difusión y  $a$  es la distancia de salto.

A bajas temperaturas, la medida de difusión se incrementa con la temperatura, y a altas temperaturas la desorción también aumenta y supera la adsorción, por lo que la medida de difusión disminuye.

## De átomo a película

Debido a que adherir un átomo a la superficie genera energía extra en la superficie, debe existir una fuerza impulsora para superar esta barrera y la naturaleza de dicha fuerza depende de la técnica de deposición empleada:

- PVD: El átomo o molécula debe tener un potencial químico más bajo como condensado que como vapor.
- CVD: La forma sólida debe ser predicha termodinámicamente sobre la forma gaseosa.

## Nucleación

Para una película estable, núcleos en un tamaño crítico son necesarios. Para “embriones” menores al tamaño crítico, la energía de superficie es muy grande y la reacción general es termodinámicamente desfavorable.

Un embrión estable es aquel que al agregarle más moléculas disminuye la energía libre de Gibbs.

### Tipos de nucleación

#### Homogénea (no deseada)

- La energía libre de los átomos en estado libre (gas) es menor cuando se nuclean.

$$\Delta G_{\text{total}} = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad (53)$$

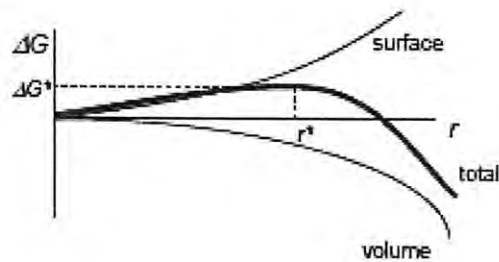


Figura 17. Nucleación homogénea

$$r^* = \frac{-2(a_1\gamma_{fs} + a_2\gamma_{fb} - a_2\gamma_{sv})}{3a_3\Delta G_v} \quad (54)$$

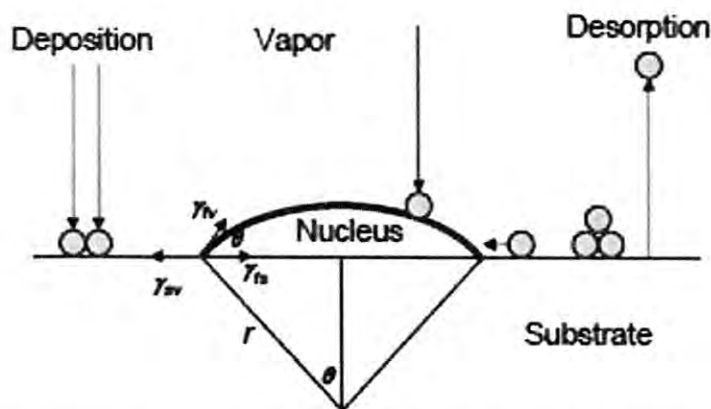


$$\Delta G^* = \frac{16\pi(\gamma_{fv})^3}{3(\Delta G_v)^2} \left\{ \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right\} \quad (55)$$

Heterogénea (deseada)

- La nucleación en la superficie del sustrato en forma sólida, reduce la energía de superficie reduciendo el área de la superficie.
- La nucleación depende de la energía de superficie relativa de las diferentes interfaces.
  - Sustrato – vapor
  - Película – sustrato
  - Película – vapor
- Tiene un comportamiento de barrera similar a la nucleación homogénea con un radio y energía críticos.

$$\Delta G_{total} = a_3 r^3 \Delta G_v + a_1 r^2 \gamma_{fv} + a_2 r^2 \gamma_{fs} - a_2 r^2 \gamma_{sv} \quad (56)$$



**Figura 18.** Diagrama que muestra el comportamiento de los átomos al producir una nucleación heterogénea.

## Dependencia de la nucleación en los parámetros de crecimiento

### Temperatura del sustrato:

- El tamaño crítico de los núcleos se incrementa con la temperatura.
- La barrera de nucleación es mayor al aumentar la temperatura.

### Razón de depósito:

- El tamaño crítico de los núcleos decrece al aumentar la razón de depósito.
- La barrera de nucleación es menor al aumentar la razón de depósito.

## Micro-estructura

Mayores temperaturas de sustrato favorecen menor cantidad de núcleos grandes.

Mayores razones de depósito favorecen mayor formación de núcleos pequeños.

Para obtener películas de cristal único o películas poli-cristalinas de granos grandes, se necesita tener altas temperaturas y menor razón de depósito.

## Morfología de la película

La nucleación y subsecuente combinación de los núcleos llevan a una micro-estructura final de la película. Esta morfología es influenciada por:

- Temperatura del sustrato
- Razón de depósito
- Geometría
- Desorción
- Difusión de conglomerados y de superficie

Comúnmente se identifican 4 tipos diferentes de morfologías de películas delgadas

Morfología de película: Z1

- Columnas de diámetro pequeño y baja cristalinidad o de estructura amorfa.
- Presenta grietas.
- Alta rugosidad.
- Alta densidad de dislocación que conduce a un material duro.

Morfología de película: ZT

- Las grietas y la rugosidad son menores que en Z1
- Las columnas tienen granos fibrosos y densas fronteras de grano.
- Aun se presenta alta densidad de dislocación conduciendo a un material duro.

Morfología de película: Z2

- Columnas con fronteras de grano delgadas.
- Los huecos o grietas son llenados por la difusión de superficie.
- Menos defectos.
- Menor rugosidad.

Morfología de película: Z3

- Crecimiento preferencial de los granos a expensas de otros, conllevando a tamaño de grano grande.
- Superficies lisas.
- Menor dislocación llevando a películas blandas.

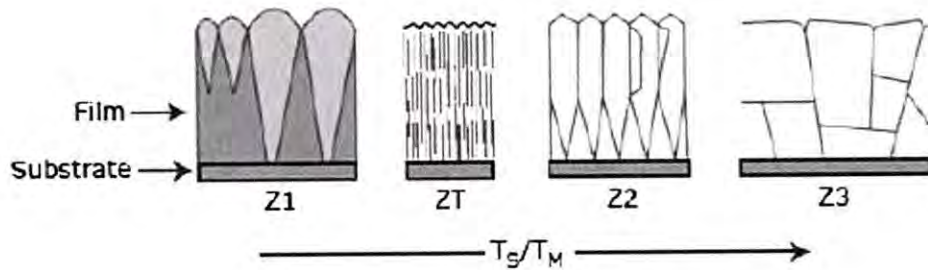


Figura 19. Ilustración de los 4 tipos de morfología de películas delgadas.

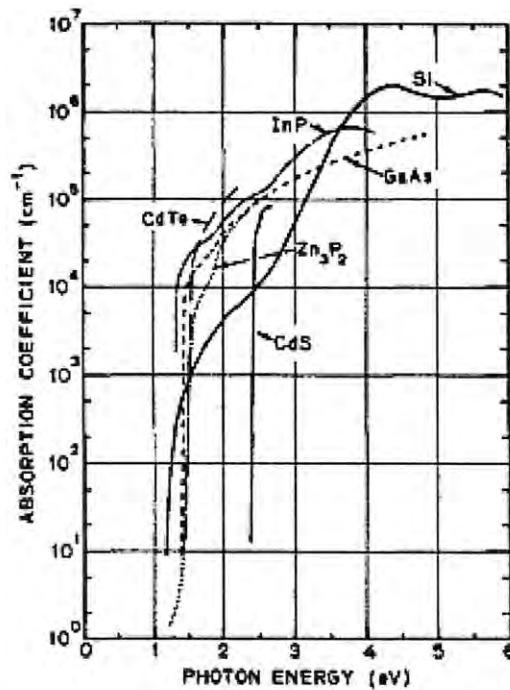
### 3.2 Maximización del desempeño de dispositivos fotovoltaicos

Para este fin deben maximizarse tanto la corriente de corto circuito  $J_{sc}$ , como el voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$ .

Para aumentar la  $J_{sc}$  es deseable absorber la mayor cantidad de luz incidente como sea posible, por ejemplo, teniendo un material con bajo ancho de banda (band gap) con un alto coeficiente de absorción. También dicho material debe de presentar propiedades tales que los electrones y huecos foto-excitados sean capaces de ser recolectados por el campo eléctrico interno y pasen al circuito externo antes de ser recombinados, por ejemplo, un material con un largo tiempo de vida de los portadores minoritarios y una alta movilidad.

Para aumentar  $V_{oc}$  es necesario tener una corriente de saturación  $J_{SAT}$  tan pequeña como sea posible ya que esta corriente de saturación disminuirá la diferencia de potencial inducido por la luz. Los detalles de la corriente de saturación varían según el mecanismo de transporte involucrado pero en general varía de manera inversa al band gap del material.

De estas dos características cualitativas se puede intuir que existe un band gap o un rango de band gap óptimo para maximizar  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ , y al mismo tiempo la eficiencia del dispositivo fotovoltaico.



*Figura 20. Coeficientes de absorción ópticos de varios semiconductores de cristal único comúnmente utilizados en dispositivos fotovoltaicos.*

Este rango de band gap óptimo se encuentra aproximadamente entre 1.2 y 1.8 eV.

En la figura claramente puede observarse que el CdTe se encuentra dentro del rango de materiales de band gap óptimo, además de poseer un coeficiente de absorción suficientemente elevado.



### 3.3 Trabajo en laboratorio

El depósito por láser pulsado (PLD) es una técnica poco utilizada en el crecimiento de películas delgadas para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos, debido en gran medida a que se requiere de equipo costoso y a pesar de que se obtienen películas de muy alta calidad es una técnica relativamente lenta y cubre áreas pequeñas. Pero para efectos de investigación es de gran utilidad debido a las bajas rugosidades y homogeneidad de las películas que se pueden obtener por dicha técnica bajo las condiciones adecuadas.

Anteriormente hemos mencionado cuales deben de ser las características que deben de tener los materiales empleados en la fabricación de celdas fotovoltaicas, las cuales deben maximizar los valores de  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , el tiempo de vida de los portadores y la movilidad.

Tanto  $J_{sc}$  como  $V_{oc}$  son conceptos de un dispositivo fotovoltaico terminado y funcional, por lo que primeramente debemos concentrarnos en el tiempo de vida de los portadores y de la movilidad cuyos valores pueden ser optimizados utilizando las condiciones de crecimiento correctas en cada una de las películas.

Con el fin de conocer dichas condiciones apropiadas de depósito para el CdS y CdTe, se llevaron a cabo una serie de depósitos de prueba, listados en la **Tabla 2**.



**Tabla 2.** Listado de los depósitos de prueba realizados durante el trabajo experimental.

MUESTRA	SUSTRATO	MATERIAL	DISPAROS	TEMPERATURA	PRESIÓN	FRECUENCIA
M1	SiO <sub>2</sub>	CdTe	100 k	RT	100 mT	10 Hz
M2	SiO <sub>2</sub>	CdTe	100 k	100 C	100 mT	10 Hz
M3	SiO <sub>2</sub>	CdTe	100 k	200 C	100 mT	10 Hz
M4	SiO <sub>2</sub>	CdTe	100 k	300 C	100 mT	10 Hz
M5	SiO <sub>2</sub>	CdTe	100 k	400 C	100 mT	10 Hz
M9	ITO/Glass	CdS	15 k	RT	40 mT	10 Hz
M10	ITO/Glass	CdS/CdTe	15 k/37.5 k	RT/100 C	40 mT/100 mT	10 Hz
M11	ITO/Glass	CdS/CdTe	9 k/37.5 k	RT/400 C	40 mT/100 mT	10 Hz
M12	ITO/Glass	CdS/CdTe	9 k/75 k	RT/400 C	40 mT/100 mT	10 Hz

El tiempo de vida de los portadores se maximiza eliminando los defectos en las películas y un crecimiento de grano columnar tal como lo tenemos en la microestructura tipo Z2 ayudaría a incrementar la movilidad de los portadores.

Sabido esto se realizó una caracterización morfológica, estructural y óptica de cada película, para comprobar que se hayan obtenido los resultados deseados, englobando las siguientes:

#### Morfología

- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) (Análisis superficial)
- Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) (Análisis superficial)

#### Estructura

- Difracción de rayos X (XRD)

#### Propiedades ópticas

- Elipsometría (Espesor de película)
- Absorción, Transmisión y Reflexión *Propiedades Eléctricas*
- Método de cuatro puntos

### 3.4 Procedimiento de fabricación de las muestras

#### Pasos a seguir para la fabricación de los dispositivos:

##### 1. Limpieza del sustrato

La erradicación de impurezas en el sustrato previo a la deposición de materiales es de suma importancia para la calidad de las películas que se desean obtener. Las dimensiones de las películas son tan pequeñas que el mínimo contaminante es capaz de alterar en gran medida a nuestra película. Es por ello que se llevó a cabo un riguroso proceso de limpieza pre-depósito que consta de lo siguiente:

- ✓ Limpieza con acetona en el baño ultrasónico (5 minutos).
- ✓ Limpieza con alcohol isopropílico en el baño ultrasónico (5 minutos).
- ✓ Limpieza con agua desionizada en el baño ultrasónico (5 minutos).
- ✓ Secado con nitrógeno.

##### 2. Crecimiento de películas

Después de limpiar los sustratos se procedía a situarlos dentro de la cámara de vacío del PLD, no sin antes revisar lo siguiente:

- ✓ Targets en posición dentro de la cámara.
- ✓ Alineación de las lentes que reflejan el láser dentro de la cámara.
- ✓ Limpieza de la cámara y de las ventanas por donde entra el láser.
- ✓ Energía adecuada del láser.
- ✓ Medición del área de impacto del láser.

Una vez realizado todo esto se procedía a generar el vacío dentro de la cámara, proceso que podía tardar entre una hora y media y dos horas.

La rutina de depósito que contiene los parámetros de presión, temperatura y razón de depósito era programada en la computadora controladora del PLD y una vez alcanzada la presión de  $1 \times 10^{-6}$  Torr se iniciaba la corrida de la rutina, que es en sí, el proceso de deposición, el cual podría tomar incluso hasta 12 horas para completarse.

En el caso del crecimiento bi-capas (CdS/CdTe) el crecimiento se hacía uno tras otro sin romper el vacío dentro de la misma rutina de depósito, con el fin de evitar contaminaciones al contacto con el ambiente.

Al terminar la rutina de depósito el siguiente paso era presurizar lentamente la cámara hasta la presión atmosférica y posteriormente retirar el sustrato del sujetador.

### 3. Tratamiento con cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ )

Un tratamiento de  $\text{CdCl}_2$  fue utilizado en búsqueda de una mejora de las propiedades tanto morfológicas como estructurales de la película de CdTe, el cual consiste en sumergir las muestras en una solución saturada de  $\text{CdCl}_2$ , se probaron 3 soluciones diferentes tal y como se muestra en la **Tabla 3**.

**Tabla 3.** Porcentaje de saturación de las soluciones de CdCl<sub>2</sub>.

<b>% DE SATURACION</b>	<b>GRAMOS CdCl<sub>2</sub></b>
75%	0.75
50%	0.6
40%	0.4

Las soluciones fueron preparadas disolviendo la cantidad de CdCl<sub>2</sub> deseado en 20 ml de agua desionizada y mezclando esa solución con etanol hasta alcanzar el volumen total de 100 ml de solución.

Generalmente se utiliza una típica solución de CdCl<sub>2</sub> y etanol ya que el mismo se evapora rápidamente dejando detrás una capa de cloruro de cadmio sobre la muestra, pero debido a que el cloruro de cadmio no es soluble en alcohol, se utilizó un pequeño porcentaje de agua para garantizar la distribución uniforme de CdCl<sub>2</sub> en todo el volumen, sin comprometer demasiado el tiempo de sedimentación.

#### 4. Tratamiento térmico (reestructuración de la película)

Una vez que se bañó la muestra en cloruro de cadmio y se permitió la evaporación de los solventes, se procede a calentar los sustratos en una plancha a 400° C durante 15 minutos en un ambiente de nitrógeno.

Este paso permite a los átomos de cadmio y de cloro incorporarse a la estructura de la película al mismo tiempo que relaja la tensión de la misma y esto favorece la formación de estructuras columnares y el aumento del tamaño de grano.

Finalmente al alcanzar la temperatura ambiente, las muestras son enjuagadas con agua desionizada para eliminar el exceso de CdCl<sub>2</sub> en la superficie.



## 5. Depósito de contactos metálicos

Con el fin de conseguir la menor resistencia de contacto y el mejor contacto óhmico entre los contactos metálicos y el CdTe, se suele utilizar primero una capa muy delgada de Cu (5-10 nm) y sobre esta se depositan contactos de Au (100 – 150 nm).

Dos procesos de depósito de contactos diferentes fueron probados: Lift-off y shadow mask.

**Shadow mask:** este proceso consistía en fijar las muestras en el cabezal del evaporador utilizando cinta kapton y sobre las muestras se colocaba una máscara con los patrones de contactos metálicos que se deseaba obtener. Al terminar el depósito la máscara era retirada y el patrón de contactos metálicos era evidente.

**Lift-off:** Ésta técnica presenta una mejor definición en el trazo de los patrones marcados en el sustrato, pero es un proceso más largo y relativamente más complicado.

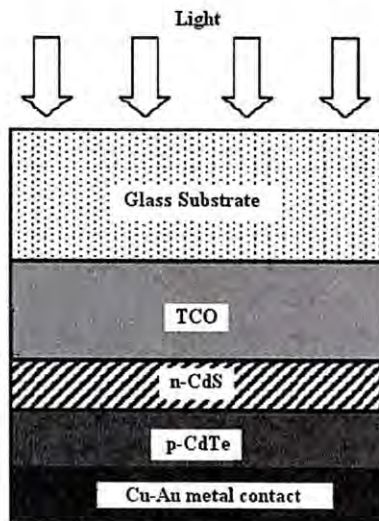
Primeramente una resina foto-sensible era depositada sobre la muestra y sometida a fuerzas centrípetas utilizando un spin coater, resultando en una capa delgada de foto-resina uniformemente distribuida sobre la superficie de la muestra. Seguidamente era necesario exponer dicha resina a luz ultravioleta a través de una máscara de cuarzo la cual tenía grabado el patrón deseado. Posteriormente se realizaba un proceso de revelado el cual consistía en sumergir las muestras en una solución reveladora que se encarga de disolver la foto-resina que no fue expuesta a la luz ultravioleta, dejando libre la superficie del material para la deposición de los metales. El paso siguiente es realizar la deposición de los metales en el evaporador.

Finalmente una vez concluida la evaporación el paso final es limpiar la foto-resina restante utilizando acetona en el baño ultrasónico por alrededor de 3 minutos.

#### 6. Tratamiento térmico (difusión del cobre)

Para finalizar la fabricación del dispositivo se realiza un último tratamiento térmico a  $120^{\circ}\text{C}$  en ambiente de nitrógeno, probándose 3 tiempos de recocido, 10, 15 y 20 minutos.

Este tratamiento térmico tiene la finalidad de difundir el cobre dentro de la estructura de CdTe de tal manera que se mejore el contacto entre el semiconductor y los metales pero evitando que la difusión sea tal que el Cu se difunda por completo y hasta alcance la capa de CdS, lo cual sería muy perjudicial para el dispositivo.



*Figura 21. Estructura básica de una celda de CdTe/CdS*



Listado de equipos utilizados en la fabricación de los materiales:

- ALD Cambridge Nanotech modelo Savannah (Crecimiento de  $\text{SiO}_2$ )
- Elipsómetro Sentech SE800 (Medición de espesores)
- PLD, marca Neocera (Depósito de materiales)
- LASER GAM LASER, INC modelo EX200 (Ablación de los blancos en PLD)
- Temescal modelo BJD-1800 (Evaporación de metales)
- Spin coating Cee modelo LS02
- Alineador de máscara Karl Suss MA 6/BA 6 (Lift-off)
- SEM ZEISS modelo Supra 40
- Rigaku Ultima III-XRD
- Alessi Four-Point Probe (Resistividad por cuatro puntas)
- CASCADE modelo Summit AP estación de pruebas (Mediciones I-V)

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS

Los resultados de los experimentos llevados a cabo serán presentados de manera ordenada, tal, que sea posible identificar el razonamiento que llevó a elegir los materiales con mejores características para ser aplicados en dispositivos fotovoltaicos.

Para ello debían determinarse:

- La temperatura del sustrato para el depósito del CdTe.
- La presión parcial de depósito del CdS.
- El espesor de la película de CdS.
- El espesor de la película de CdTe.

Además de corroborar que:

- La rugosidad no fuera tal que afectase la unión mecánica entre las capas.
- Los tratamientos térmicos y de  $\text{CdCl}_2$  favorezcan las características de los materiales.

#### 4.1 Determinación de la temperatura de sustrato, cuando se deposita CdTe

Con el fin de conocer el crecimiento de películas delgadas de CdTe se realizaron una serie de depósitos de prueba variando las temperaturas de sustrato para comparar resultados y determinar las condiciones que nos llevaran a obtener tamaños de grano mayores y un crecimiento columnar en la estructura de la película.

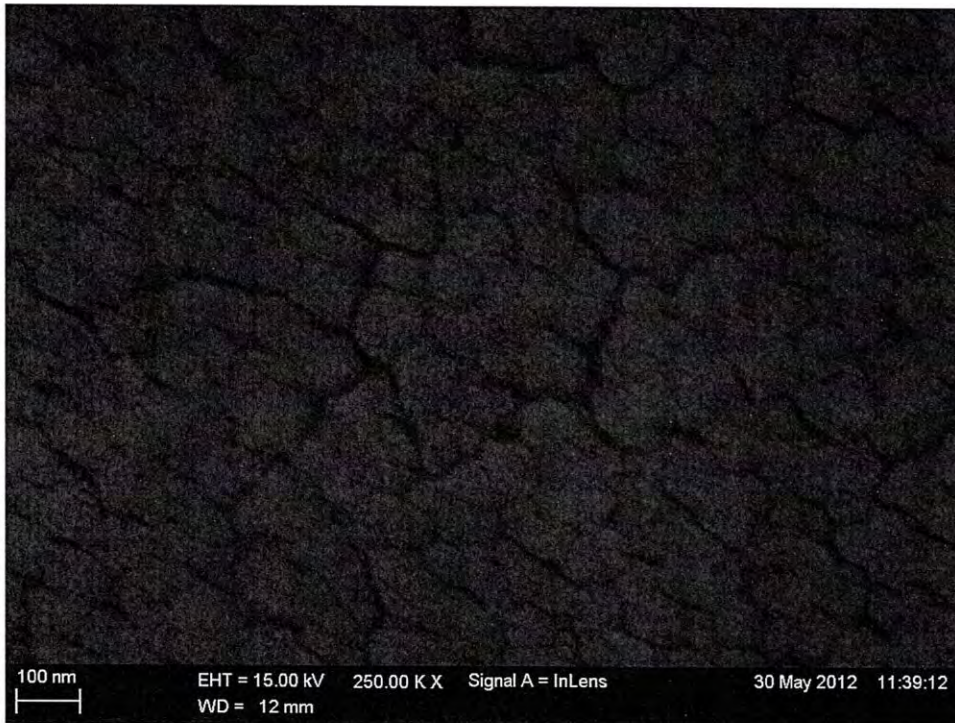
Se tomaron imágenes de la vista superior de las muestras con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) para medir el tamaño de los granos en cada una de las películas, la película que presentara el mayor tamaño de grano determinaría la temperatura de sustrato para el depósito de futuras películas de CdTe.

En la **Tabla 2** del capítulo anterior se puede ver una relación de las muestras fabricadas. Mediante imágenes de SEM podemos constatar que al elevar la temperatura del sustrato al momento de hacer el depósito se obtiene un mayor tamaño de grano en la película. Esto se muestra gráficamente en la secuencia de **Figuras de la 22 a la 26**.





**Figura 22.** Imagen de SEM de la muestra M1.

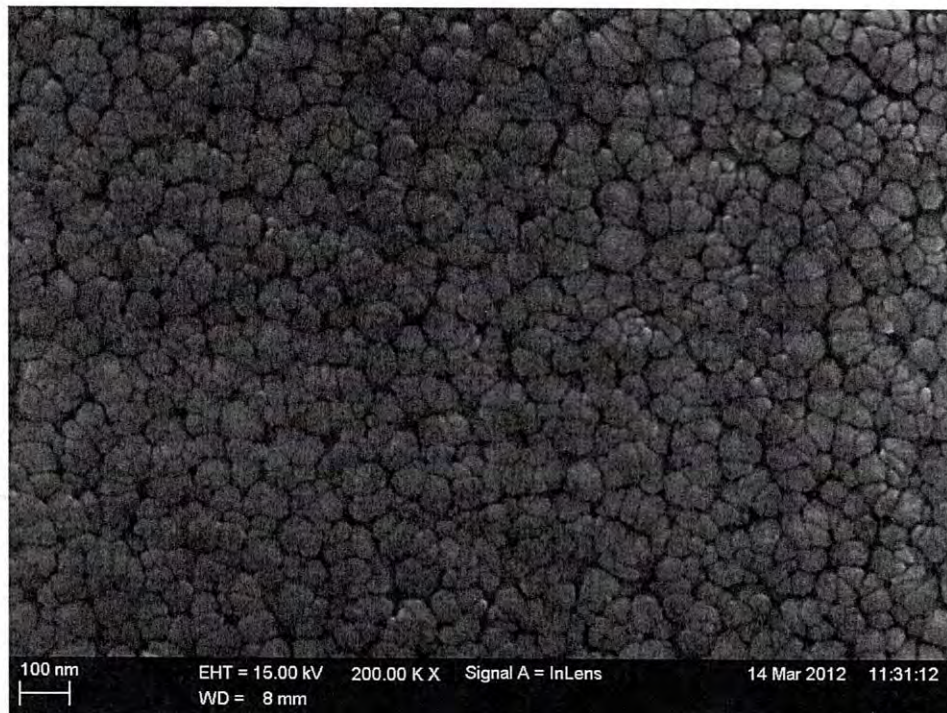


**Figura 23.** Imagen de SEM de la muestra M2.



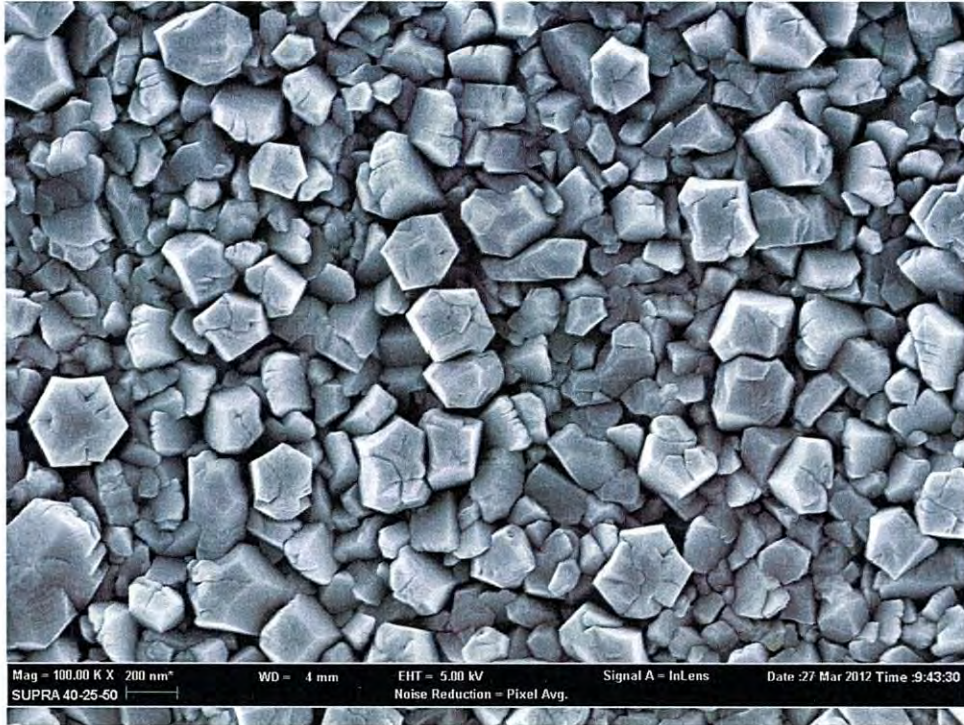


**Figura 24.** Imagen de SEM de la muestra M3.



**Figura 25.** Imagen de SEM de la muestra M4.





*Figura 26. Imagen de SEM de la muestra M5.*

La muestra M5, que experimentó una temperatura de 400 C al momento del depósito, presenta un tamaño de grano de alrededor de 200 nm, muy superior a las muestras M1, M2, M3 y M4, cuyas temperaturas eran RT, 100° C, 200° C y 300° C, respectivamente y cuyos tamaños de grano eran de apenas unas decenas de nanómetros. Por lo que se concluye que las condiciones de depósito de la muestra M5 serán las óptimas para fabricar los dispositivos en el futuro.

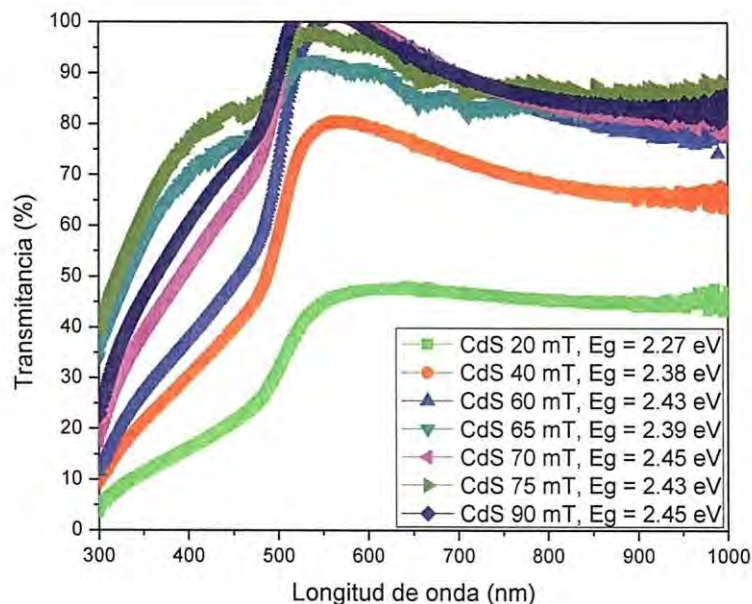
Elevar la temperatura más allá de 400° C podría provocar la re-evaporación del material en el sustrato afectando severamente el tiempo de depósito y el crecimiento de la estructura deseada.



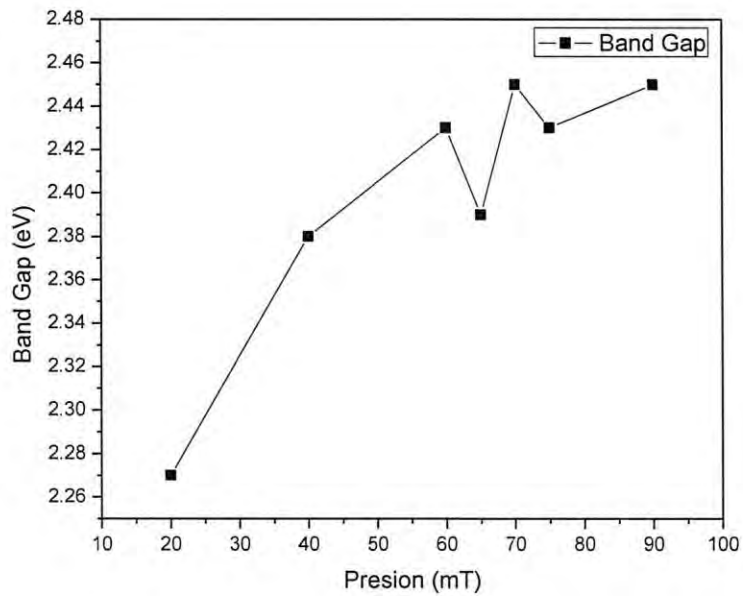
## 4.2 Determinación de la presión parcial de la atmósfera de Argón correlacionada con la resistividad, la transmitancia y el espesor de la película de CdS

En base a un estudio realizado previamente por estudiantes e investigadores de la Universidad de Texas en Dallas, en el cual se dieron a la tarea de realizar la medición de transmitancia de películas de CdS depositadas a diferentes presiones parciales, se ha encontrado que el índice de transmitancia varía en función de la presión parcial utilizada durante el depósito de las películas de CdS por PLD.

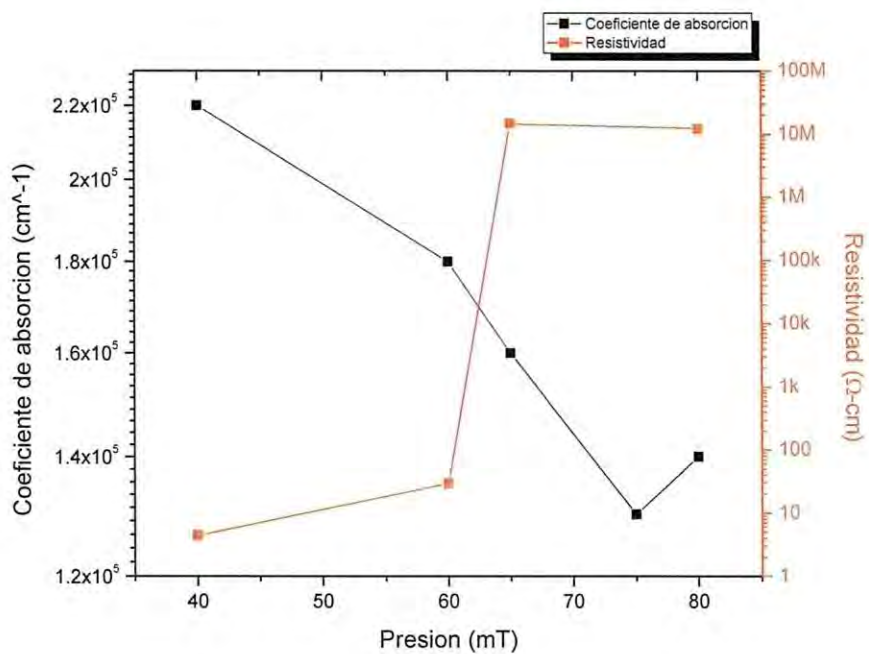
Los resultados de dicho estudio quedan plasmados en la **Figura 27**, en la cual se puede observar que el índice de transmitancia aumenta con la presión, lo que nos llevaría a pensar que una presión mayor sería ideal para nuestra capa de CdS para ser utilizada como ventana óptica en la celda solar.



**Figura 27.** Gráfica de transmitancias de CdS depositados a diferentes presiones.



**Figura 28.** Gráfica de la variación del Band Gap en función de la presión para películas de CdS.



**Figura 29.** Gráfica comparativa entre coeficiente de absorción y resistividad en función de la presión para películas de CdS.

Pero la medición de resistividad de esas mismas muestras revela que contrariamente, la resistividad disminuye de forma considerable al disminuir la presión del depósito.

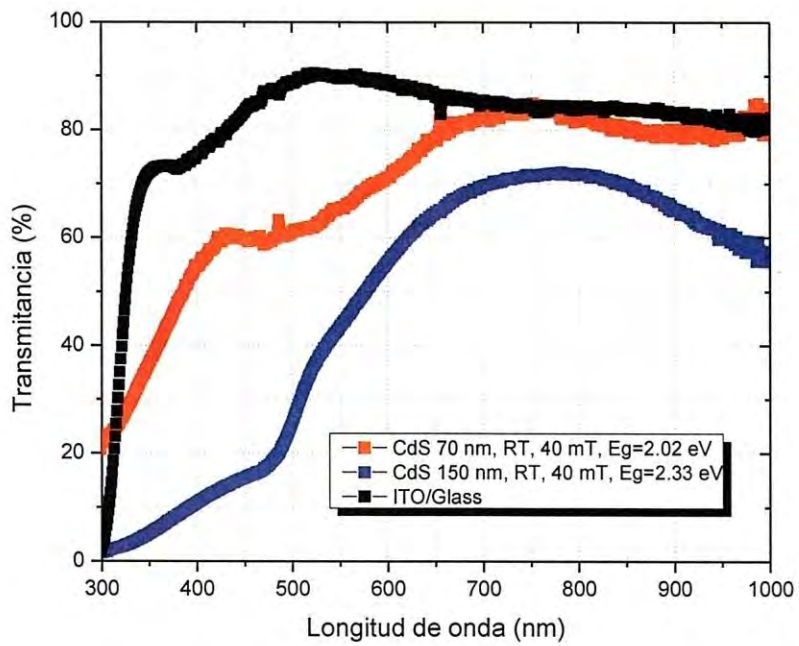
La **Figura 29** muestra una gráfica de coeficiente de absorción y resistividad contra presión y en ella podemos darnos cuenta de dos detalles muy importantes. Primeramente el coeficiente de absorción del CdS no tiene variaciones importantes con respecto a la presión parcial de depósito, se mantiene dentro del rango de (1-2) en un orden de magnitud de  $10^5$ . Por lo que independientemente de la presión parcial que elijamos, el coeficiente de absorción no reflejará cambios significativos.

Segundo, como se había mencionado previamente, podemos observar que junto con la presión también varía la resistividad de la película y que dicha variación es de varios órdenes de magnitud, lo que significa que variando la presión parcial del depósito podemos obtener películas desde muy conductivas hasta altamente resistivas.

Y como el objetivo es maximizar los valores de las corrientes generadas por los fotones incidentes en el dispositivo, sería útil obtener películas con bajo nivel de resistividad.

Por lo tanto, basándonos en los resultados mostrados en las **Figuras 27 y 29** podemos darnos cuenta de que con una presión parcial de 40 mT, aunque sacrificamos un porcentaje de luz transmitida en comparación a presiones más altas, la resistividad disminuye hasta una magnitud de alrededor de  $10 \Omega\text{-cm}$ . La transmitancia puede ser mejorada disminuyendo el espesor de la película.

En la **Figura 30** podemos ver una comparación entre una película de CdS de 150 nm y una de 70 nm y podemos observar que la transmitancia aumenta considerablemente al utilizar una película de 70 nm de espesor.



**Figura 30.** Gráfica de transmittancias de CdS depositados a RT, 40 mT pero con un espesor distinto.

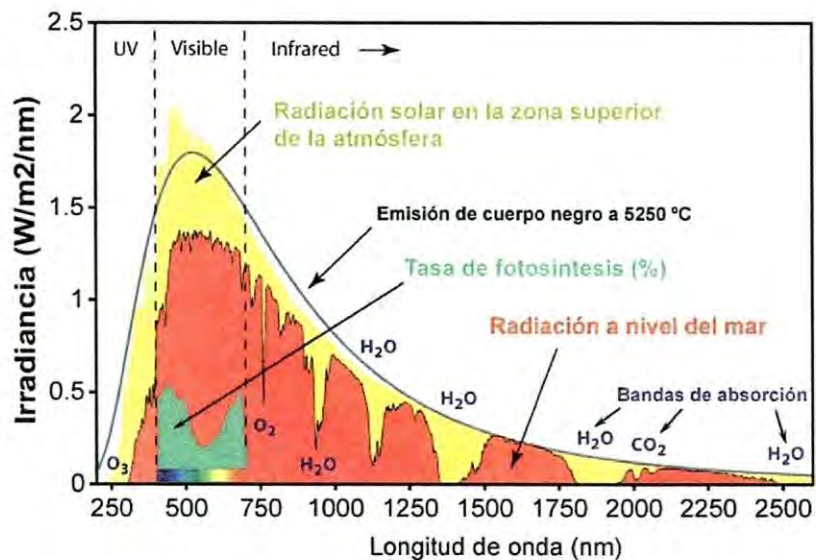


### 4.3 Determinación del espesor de la película de CdTe

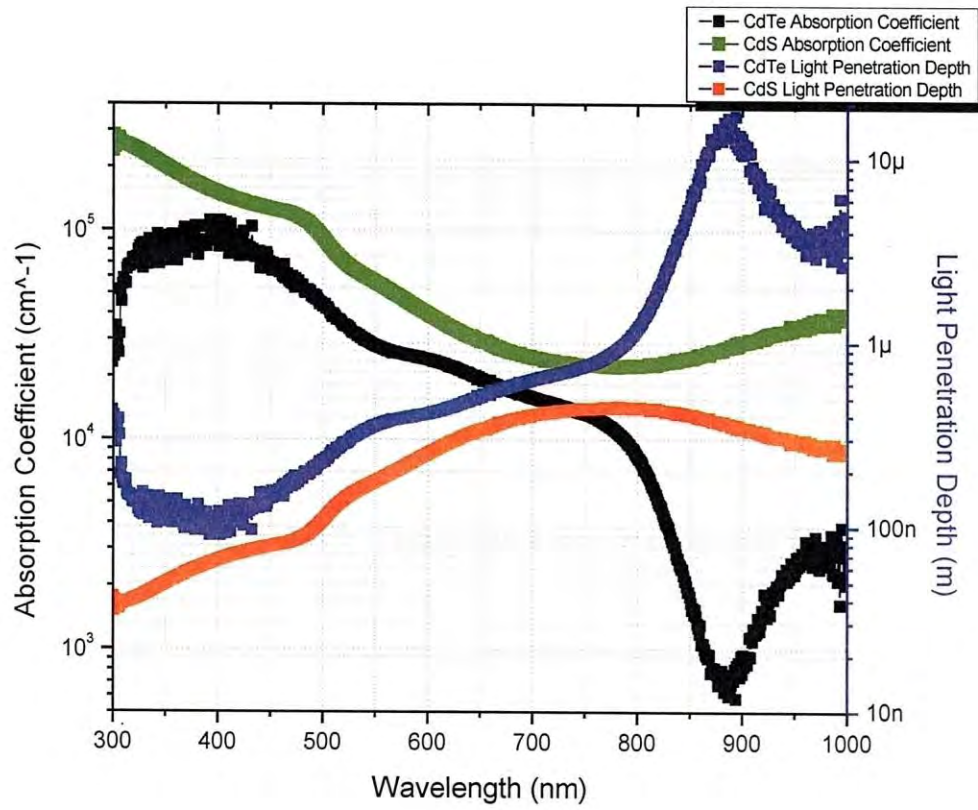
Utilizando el inverso del coeficiente de absorción obtenemos un parámetro que nos indica la distancia que recorre la luz dentro del material antes de ser absorbida por el mismo, conocido como índice de penetración de la luz.

Como podemos ver en la **Figura 31**, el pico máximo del espectro de irradiancia solar se encuentra aproximadamente entre los 400 y 750 nm de longitud de onda, lo que significa que si podemos absorber la energía referente a esas longitudes de onda seremos capaces de aprovechar gran cantidad de la energía proveniente del sol.

Para ello basta 1  $\mu\text{m}$  de espesor de CdTe. Éste parámetro lo obtuvimos de graficar el índice de penetración de la luz contra longitud de onda, dicha gráfica la podemos observar en la **Figura 32**.



**Figura 31.** Espectro de radiación solar.



**Figura 32.** Gráfica comparativa del coeficiente de absorción y la penetración de la luz en función de la longitud de onda para películas de CdS y CdTe.



#### 4.4 Análisis de rugosidad

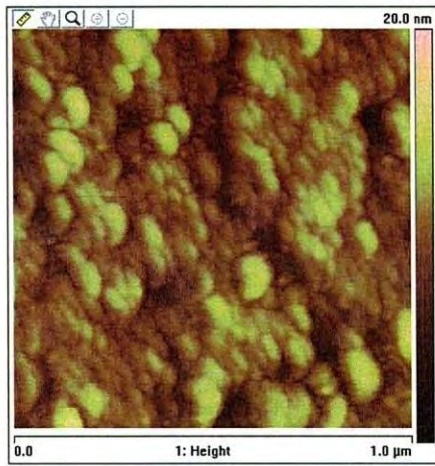
Paralelamente se realizaron estudios de superficie utilizando un Microscopio de Fuerza Atómica, con el fin de recopilar información sobre la rugosidad con que los depósitos se estaban llevando a cabo.

Los estudios de superficie se llevaron a cabo para cada una de las capas que conforman la estructura CdTe/CdS/ITO/Vidrio.

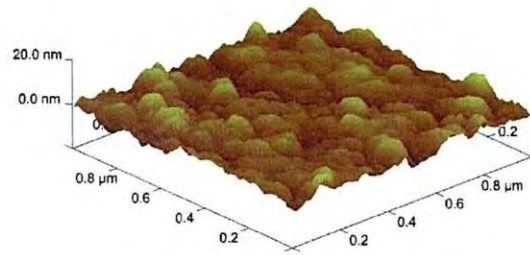
Se comenzó midiendo solamente la capa de ITO sobre vidrio, después se hizo el depósito de CdS sobre el ITO/Vidrio y se repitió la medición, finalmente tras depositar la película de CdTe, se realizó la última medición.

Las imágenes de dichas mediciones podemos verlas en la serie de la **Figura 33** a la **Figura 38**.

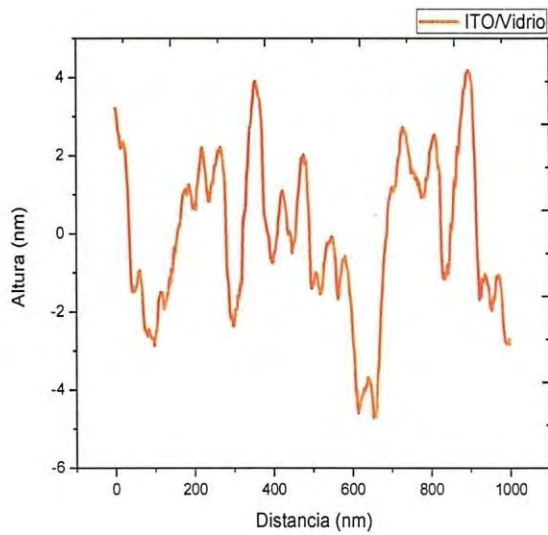
a)



b)



**Figura 33.** a) Vista superior de la superficie de una película de ITO/Vidrio tomada por AFM. b) Vista en 3D de la superficie de la película de ITO/Vidrio tomada por AFM.



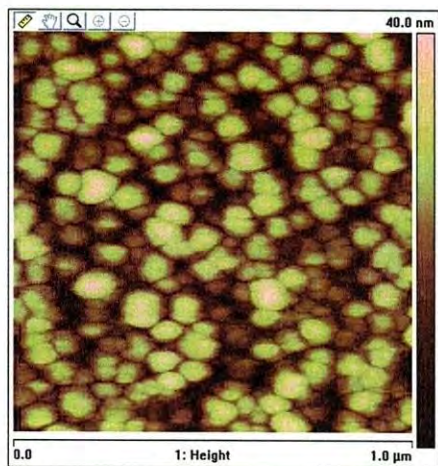
$$Rq = 2.03 \text{ nm}$$

$$Ra = 1.60 \text{ nm}$$

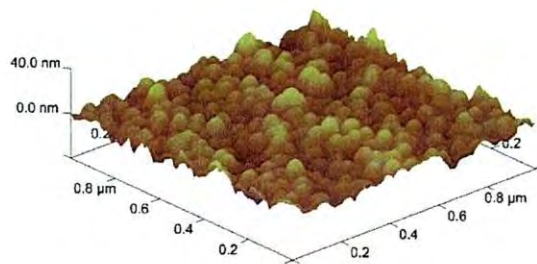
$$Rmax = 14.8 \text{ nm}$$

**Figura 34.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de ITO/Vidrio.

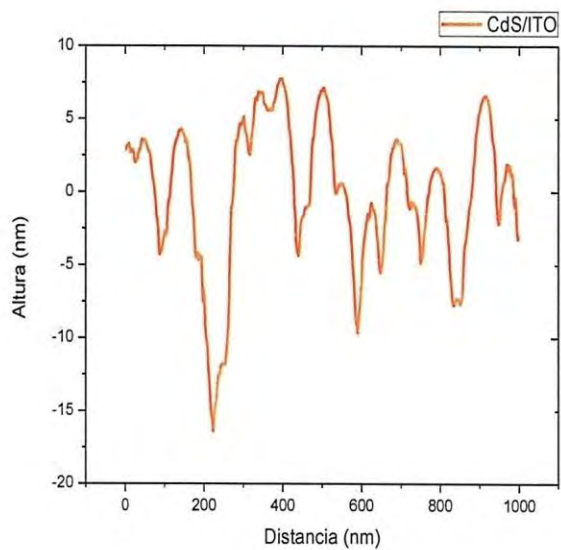
a)



b)



**Figura 35.** a) Vista superior de la superficie de una bi-capa de CdS/ITO tomada por AFM. b) Vista en 3D de la superficie de la bi-capa de CdS/ITO/Vidrio tomada por AFM.



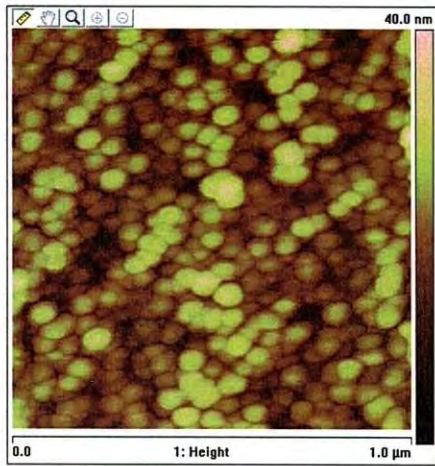
$$Rq = 4.73 \text{ nm}$$

$$Ra = 3.75 \text{ nm}$$

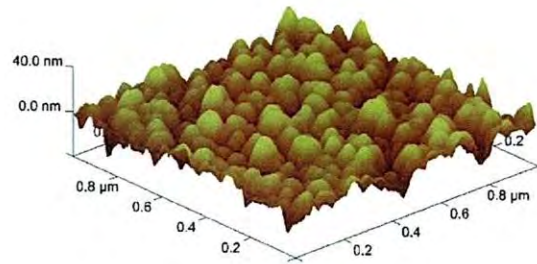
$$Rmax = 37.6 \text{ nm}$$

**Figura 36.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de CdS/ITO/Vidrio.

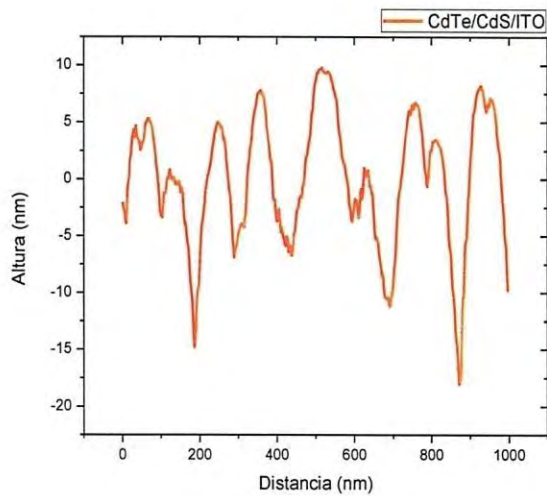
a)



b)



**Figura 37. a)** Vista superior de la superficie de una estructura de CdTe/CdS/ITO/Vidrio tomada por AFM. **b)** Vista en 3D de la superficie de la estructura de CdTe/CdS/ITO/Vidrio tomada por AFM.



$$Rq = 6.91 \text{ nm}$$

$$Ra = 5.56 \text{ nm}$$

$$Rmax = 48.4 \text{ nm}$$

**Figura 38.** Gráfica de la vista lateral de la superficie de una película de CdTe/CdS/ITO/Vidrio.



De las mediciones con AFM encontramos tres valores, la rugosidad media  $R_a$  (nm), la desviación cuadrática media de la rugosidad  $R_q$  (nm) y el pico máximo  $R_{max}$ .

Se puede observar que la película de ITO sobre vidrio tiene una rugosidad media de 1.60 nm, seguidamente al depositar una película de CdS se obtiene una rugosidad media de 3.75 nm, y finalmente al depositar la capa de CdTe encontramos que la rugosidad media es de 5.56 nm. También notamos que la desviación cuadrática media aumenta a un ritmo de aproximadamente 2.2 nm con cada capa, de manera similar que  $R_a$ .

Podemos concluir que efectivamente la técnica de Deposición por Láser Pulsado (PLD), tiene un índice de rugosidad mínimo en las películas formadas por dicha técnica y que por lo tanto la rugosidad de las películas no será un problema al momento de fabricar dispositivos pues no presentará impedimentos para que se forme una buena unión mecánicamente hablando entre las capas de CdTe, CdS y el ITO, ni tampoco deberían presentarse problemas al momento de depositar los contactos metálicos.

## 4.5 Análisis estructural

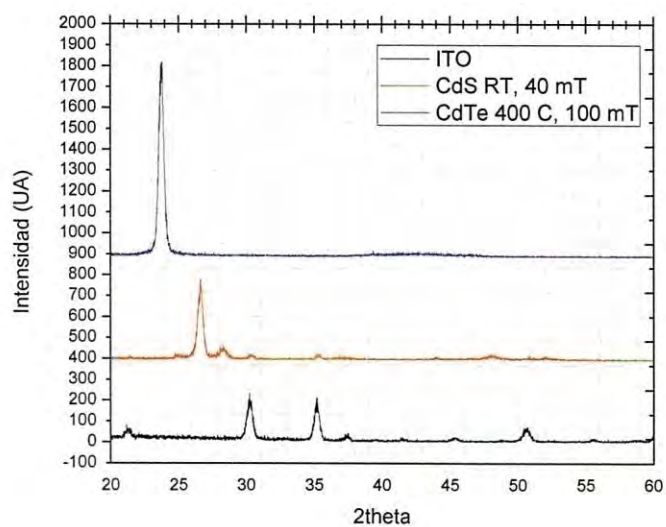
Para monitorear las características estructurales de las diferentes películas involucradas en el trabajo, antes y después de ser tratadas térmicamente, se tomaron mediciones de Difracción de Rayos X.

Primeramente se utilizaron películas de cada uno de los materiales por separado y sin haber sido expuestas a ningún tipo de tratamiento posterior al depósito. El difracto-grama de las películas no tratadas puede verse en la **Figura 39**.

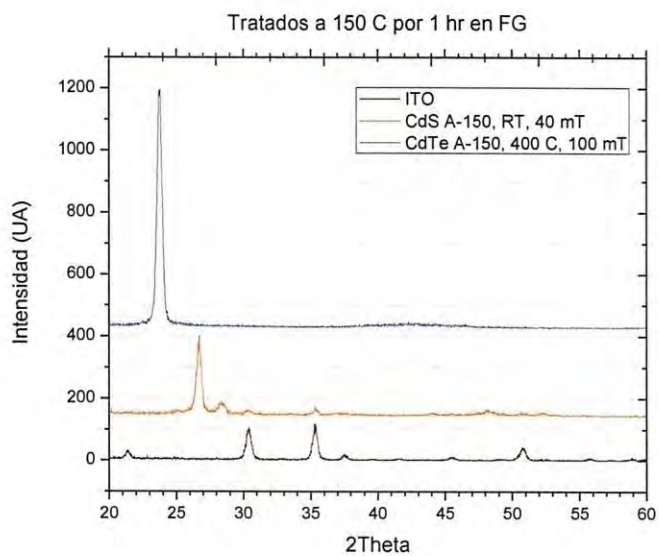
Posteriormente se les dio un tratamiento térmico de una hora a 150 C en Forming Gas y se repitió la medición. La **Figura 40** muestra los difracto-gramas de la medición.

Otro grupo de películas fue después sometido a un tratamiento térmico de una hora en Forming Gas pero esta vez utilizando una temperatura de 300 C. Los resultados pueden ser vistos en la **Figura 41**.

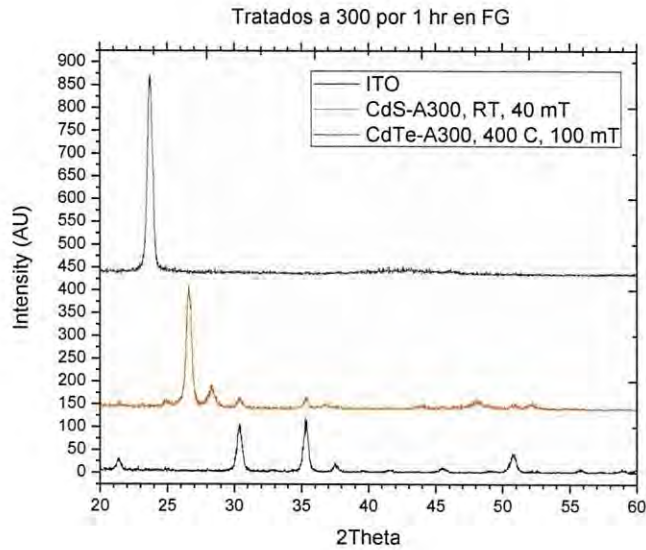




**Figura 39.** Difractogramas de películas de CdTe, CdS, ITO, sin tratamiento térmico.



**Figura 40.** Difractogramas de películas de CdTe, CdS, ITO, con tratamiento térmico de 1 hora a 150 C en FG.



**Figura 41.** Difractogramas de películas de CdTe, CdS, ITO, con tratamiento térmico de 1 hora a 300 C en FG.

No se puede observar cambios importantes en los espectros de rayos X, solamente pueden verse pequeñas variaciones en la intensidad de los picos que se deben a irregularidades en el equipo utilizado para la medición.

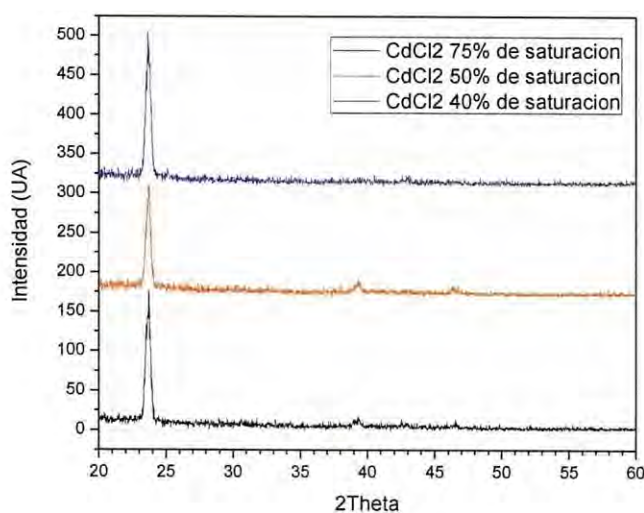
Y como era de esperarse al calcular el tamaño de celda unitaria para el CdTe mediante la ecuación de Scherrer, obtenemos valores que son muy parecidos todos entre sí: 19.7, 19.9 y 20 nm, para primero, segundo y tercer caso respectivamente.

Aunque parecen seguir una tendencia a aumentar el tamaño de celda unitaria, las variaciones son muy pequeñas y no representan un logro significativo para nuestro fin.

De igual forma se realizó un estudio para conocer el impacto de los tratamientos de CdCl<sub>2</sub> en la estructura de la película de CdTe.

Tres soluciones de CdCl<sub>2</sub> fueron preparadas, cada una con un nivel de concentración distinto, como se menciona en la tabla 2 del capítulo 3. Tres películas distintas de CdTe

depositadas bajo las mismas condiciones (400 C, 100 mT, 10 Hz) fueron sumergidas, cada una en una de las soluciones y posteriormente sometidas a un tratamiento térmico de 20 minutos a 400 C en atmosfera de Hidrógeno.



**Figura 42.** Diffractogramas de películas de CdTe con tratamiento de CdCl<sub>2</sub> a diferentes concentraciones (75%, 50% y 40%) y tratamiento térmico de 20 minutos a 400 C en atmósfera de Hidrógeno.

El difractograma mostrado en la **Figura 42**, no muestra diferencias entre ninguna de las 3 películas de CdTe tratadas bajo diferentes niveles de concentración de CdCl<sub>2</sub>. Aunque los cálculos para el tamaño de la celda unitaria muestra que para el caso de la película tratada con la solución 75% saturada el tamaño de grano es de 20.6 nm, siguiendo la tendencia del análisis anterior, pero los resultados para las soluciones de 50% y 40% muestran 15.2 y 15.19 nm respectivamente. Lo que significa que el tratamiento de CdCl<sub>2</sub> a 50% y 40% con llevan a una disminución en el tamaño de la celda unitaria del material.



## 4.6 Mediciones I-V

Después de realizar las pruebas en el difractómetro de rayos X en las películas tratadas con el  $\text{CdCl}_2$ , se llevaron a cabo otra serie de experimentos con el fin de conocer el efecto de éstos tratamientos al momento de depositar contactos metálicos.

Se utilizaron películas de CdTe, depositadas bajo las mismas condiciones antes especificadas, con contactos metálicos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente y se utilizó la técnica de CTLM para hacer los cálculos de resistividad, resistencia de hoja, resistencia de contacto y resistencia específica de contacto.

Para el caso que muestra la **Tabla 4** las películas de CdTe no fueron expuestas a ningún tipo de tratamiento anterior ni posterior al depósito de contactos.

**Tabla 4.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, sin tratamiento de  $\text{CdCl}_2$ , ni tratamiento térmico.

Muestra	Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja ( $\Omega/\text{sq}$ )	Resistividad ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Resistencia de contacto	Resistencia específica de contacto
	m	B	t	Rsh	$\rho$	Rc	pc
1	8.25E+08	5.44E+09	696	5.19E+11	3.61E+07	2.72E+09	5.62E+04
2	7.36E+08	2.28E+09	696	4.63E+11	3.22E+07	1.14E+09	1.11E+04
3	2.21E+09	9.19E+09	500	1.39E+12	6.95E+07	4.60E+09	6.00E+04

En el caso de las muestras que conforman la **Tabla 5**, son películas de CdTe depositadas a 400 C, 100 mT y 10 Hz y tienen contactos circulares de Au/Cu de 100 y 5 nm respectivamente y fueron tratadas cada una con una solución con distinta concentración de  $\text{CdCl}_2$  (75, 50 y 40 %).

**Tabla 5.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, con tratamientos de CdCl<sub>2</sub> de 75, 50 y 40 % de saturación, sin tratamiento térmico.

Muestra	Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja ( $\Omega/sq$ )	Resistividad ( $\Omega\cdot cm$ )	Resistencia de contacto	Resistencia específica de contacto
	<b>m</b>	<b>B</b>	<b>t</b>	<b>Rsh</b>	<b><math>\rho</math></b>	<b>Rc</b>	<b>pc</b>
<b>75%</b>	6.47E+08	2.53E+09	100	4.07E+11	4.07E+06	1.26E+09	1.55E+04
<b>50%</b>	1.55E+08	1.02E+09	100	9.75E+10	9.75E+05	5.12E+08	1.06E+04
<b>40%</b>	5.28E+08	6.70E+08	100	3.32E+11	3.32E+06	3.35E+08	1.33E+03

Basado en que no se presentan diferencias significativas en el estudio anterior, se consideró el hecho de que las soluciones de 50% y 40% reducen el tamaño de celda unitaria según la ecuación de Scherrer, por lo que las muestras de la **Tabla 6** son todas tratadas con la solución 75% saturada previo al depósito de contactos. Una vez depositados los contactos metálicos se aplicó un tratamiento térmico de 120° C variando la duración del tratamiento entre 10, 15 y 20 minutos con el fin promover la difusión de cobre por la película de CdTe y así facilitar la obtención de un contacto óhmico.

Un contacto óhmico reduciría la resistencia de contacto lo cual favorecería en gran medida la recolección de la corriente de salida de la celda fotovoltaica, al ayudar a reducir el valor de la resistencia en serie en el circuito interno del dispositivo, el cual se muestra en la **Figura 43**.

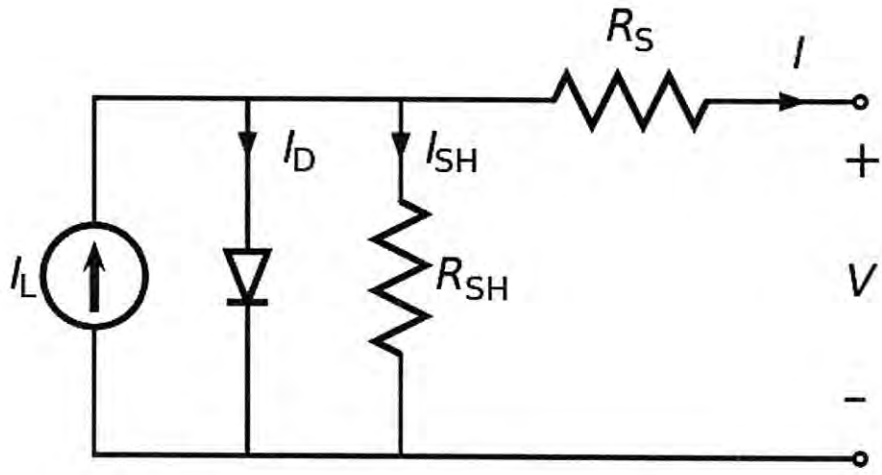


Figura 43. Circuito que representa a una celda solar ideal.

Donde,

- $I_L$  = Corriente fotogenerada
- $I_D$  = Corriente del diodo
- $I_{SH}$  = Corriente de Shunt
- $R_{SH}$  = Resistencia de Shunt o en paralelo
- $R_S$  = Resistencia en serie

Idealmente  $R_S = 0$  y  $R_{SH} = \infty$



**Tabla 6.** Resultados de las mediciones I-V, en películas delgadas de CdTe, depositadas a 400 C y 100 mT con contactos circulares de Au/Cu con 100 y 5 nm de espesor respectivamente, con tratamiento de CdCl<sub>2</sub> 75% saturado y tratamiento térmico de 120° C por 10, 15 y 20 minutos.

Muestra	Pendiente	Intersección	Espesor (nm)	Resistencia de hoja ( $\Omega/sq$ )	Resistividad ( $\Omega\text{-cm}$ )	Resistencia de contacto	Resistencia específica de contacto
	m	B	t	Rsh	$\rho$	Rc	pc
10-1	2.51E+08	-1.11E+09	1000	1.58E+11	1.58E+07	-5.56E+08	7.74E+03
10-2	3.80E+08	-2.39E+09	1000	2.39E+11	2.39E+07	-1.19E+09	2.36E+04
15-1	7.12E+07	-5.40E+07	1000	4.47E+10	4.47E+06	-2.70E+07	6.42E+01
15-2	7.82E+07	-9.66E+07	1000	4.92E+10	4.92E+06	-4.83E+07	1.87E+02
15-3	8.14E+07	-1.44E+07	1000	5.11E+10	5.11E+06	-7.19E+06	3.99E+00
20-1	5.06E+07	-6.55E+08	1000	3.18E+10	3.18E+06	-3.27E+08	1.33E+04

Los resultados de la **Tabla 6** no fueron concluyentes respecto a cuál tiempo de tratamiento térmico es el más adecuado para la difundir el cobre en la capa de CdTe, se observan variaciones en los datos obtenidos pero habría sido necesario repetir el experimento más veces para definir el tiempo óptimo del recocido. Llevar a cabo más experimentos no fue posible debido al término de la estancia en la Universidad de Texas en Dallas.

# CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se determinaron los parámetros básicos para la fabricación de películas delgadas de CdS y CdTe depositadas por la técnica de Deposición de Láser Pulsado (PLD).
- La técnica de PLD permite modificar ampliamente las características de los materiales que se desea fabricar.
- Se requiere hacer más investigación en el proceso de tratamiento químico-térmico con CdCl<sub>2</sub>.
- Se requiere mayor investigación con el fin de mejorar el contacto metálico en la capa de CdTe.
- Se requiere de una técnica adicional para lograr cubrir la totalidad de la superficie del sustrato cuando se presentan escalones, para evitar cortos circuitos en futuros dispositivos fotovoltaicos.
- Se requiere un diseño que maximice el área de contacto entre la superficie de la celda y del contacto metálico.
- Se requiere equipo de medición con iluminación especializado para dispositivos fotovoltaicos.

Se debe seguir investigando sobre cómo obtener películas de CdTe por PLD que presenten tamaños de grano mayores. Trabajos en la literatura establecen que por otras técnicas de depósito, por ejemplo CSS, se alcanzan tamaños de grano de hasta 3  $\mu\text{m}$ . Una posible solución al problema podría ser disminuir la frecuencia de disparos del láser, ya que eso otorgaría mayor tiempo a los átomos de utilizar la energía térmica para acomodarse mejor dentro de la red, resultando en una estructura más ordenada con mayor tamaño de grano.

Es necesaria la realización de un estudio profundo sobre el tipo de contacto trasero sobre el material CdTe, el cual es uno de los mayores problemas encontrados al momento de trabajar con dicho material. La obtención de un contacto óhmico sería un gran adelanto en la tecnología fotovoltaica basada en dispositivos de capas delgadas de CdTe y CdS.

Teniendo en mente el equipo que será utilizado para realizar la caracterización eléctrica es importante que se ingenie un diseño de contactos, los cuales se mantengan accesibles a las herramientas de medición del equipo. Para el caso de una celda fotovoltaica en sí, se debe considerar el hecho de que al momento de hacer mediciones bajo iluminación los contactos quedarían en la parte inferior del dispositivo, ya que la luz debe entrar primero por el vidrio, pasando por la ventana óptica (CdS) y llegando hasta la capa absorbente (CdTe), dejando como capa inferior a los contactos metálicos.

Al diseñar celdas solares se debe también buscar promover los flujos de corriente vertical ya que flujos de corriente laterales afrontarían una mayor resistencia al flujo debido a que los defectos en las fronteras de los granos afectan directamente a la

resistencia de hoja. Si se tiene una estructura de crecimiento de película del tipo Z2 se esperan tener pocos defectos en las columnas de material por lo que la resistencia sería mínima en dirección vertical. El flujo de corriente vertical puede promoverse delimitando el área de la celda en base a los contactos frontales y traseros.



# REFERENCIAS

- [1] John P. Lemmon, a) Evgueni Polikarpov, Wendy D. Bennett, and Libor Kovarik  
"Thin metal oxide films to modify a window layer in CdTe-based solar cells for improved performance".
- [2] Akhlesh Gupta, Viral Parikh, Alvin D. Compaan  
"High efficiency ultra-thin sputtered CdTe solar cells".
- [3] C. Ferekides, j. Britt  
"CdTe solar cells with efficiencies over 15%".
- [4] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodriguez, Victor Sosa, P. Quintana  
"Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito". Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vidrio, Superficies y Vacío No.10 (2000) p.15-19.
- [5] KL NARAYANAN, KP VIJAYAKUMAR, KGM NAIR and GVN RAO.  
"Chemical bath deposition of CdS thin films and their partial conversion to CdO on annealing".
- [6]. M. Caicedo, L. C. Moreno, G. Cediell y G. Gordillo  
"Estudio de propiedades ópticas y cristalográficas de películas delgadas de CdS depositadas sobre sustratos de SnO<sub>2</sub> y vidrio."
- [7] Krishna Seshan, Handbook of thin-film deposition, processes and techniques, Intel corporation, 2002
- [8] Aicha Elshabini-Riad and Fred Barlow, Thin film technology handbook, McGraw-Hill, 1998
- [9] Donald Smith, Thin film deposition, MacGraw-Hill, 2005
- [10] Lincot Daniel, Hodes Gary,  
"Chemical Solution Deposition of Semiconducting and Non-Metallic Films", Ed. The Electrochemical Society, E.U.A. 2003.
- [11] Arreola-Jardón, L.A. González, L.A. García-Cerda, B. Gnade, M.A. Quevedo-López and R. Ramírez-Bon,  
"Ammonia-free chemically deposited CdS films as active layers in thin film transistors",  
G., journal of Thin Solid Films, 517-520, Vol.519, Issue 1, 29 October (2010)
- [12] J. J. Valenzuela Jáuregui,  
"Síntesis y caracterización de películas delgadas semiconductoras de PbS mediante la técnica de depósito químico, variando parámetros de tiempo y temperatura", Tesis profesional, División de Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad de Sonora, 1998



- [13] Pauer S.M., Pauer B.S., Kim J.H., Oh-Shim Joo, C.D. Lokhande, "Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films", *Current Applied Physics* Vol. 11, p.117-161 (2011)
- [14] Bhavana Godbole, Nitu Badera, S. B. Shrivastav and V. Ganesan, "A simple chemical spray pyrolysis apparatus for thin film preparation", *Jl. Of Instrum. Soc. Of India*, 2009
- [15] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schunk, G.C. Frye, C. "Review of sol-gel thin film formation".
- [16] Carcia, P. F. McLean, R. S. Reilly, M. H. Nunes, G. *Applied Physics Letters* Feb 2003  
"Transparent ZnO thin-film transistor fabricated by RF magnetron sputtering".
- [17] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jorg Faupel, Erik Suske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Stormer; Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback.  
"Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique"
- [18] D. B. Chrisey and G. K. Hubler (Eds.).  
*Pulsed Laser Deposition*, New York: John Wiley and Sons, 1994.
- [19] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, and J. B. Wachtman,  
"Observation of two distinct components during pulsed laser deposition of high T<sub>c</sub> superconducting films", *Appl. Phys. Lett.*, 52, 1193 (1988).
- [20] *MRS Bulletin*,  
"Special issue on pulsed laser deposition", February 1992.
- [21] J. C. Miller (Ed.). *Laser Ablation*, Berlin/Heidelberg: "Springer Series in Materials Science", 1994.
- [22] J. T. Cheung and H. Sankur. *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 15, 63-109 (1988).
- [23] M. J. Schoening, Yu. G. Mourzina, J. Schubert, W. Zander, A. Legin, Yu. G. Vlasov, and H. Lueth  
"Pulsed Laser Deposition: An Innovative Technique for Preparing Inorganic Thin Films".
- [24] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jorg Faupel, Erik Suske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Stormer;, Kai Sturm;, Michael Seibt, Harald Kijewski, Dorit Nelke, Elena Panchenko, and Michael Buback  
"Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique"
- [25] T. Cheung Jeffery, *History and Fundamentals of Pulsed Laser Deposition*, capitulo 1 en: Chrisey D.B. y Hubler G.K., editores, 1994, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons Inc, p. 1-20.
- [26] A.D. Compaan, in: J.J. Dubowski (Ed.),  
"Laser Induced Thin Film Processing" *Proceedings of SPIE*, vol. 2403, 1995, p. 224.

[27] Análisis de los datos sobre la Radiación solar para su aprovechamiento en Costa Rica. Presentado en el Seminario Sobre Energía en Centroamérica: Situación actual y Perspectivas, organizado por Confederación Universitarias Centroamericanas, (CSUCA), San José, Costa Rica, del 21 al 25 de Noviembre de 1983. Publicado en la memoria, pp. 1-16.

[28] Alejandro Cassini, Marcelo Leonardo Levinas.

"La explicación de Einstein del efecto fotoeléctrico: un análisis histórico-epistemológico".

[29] Martin A. Green Solar Cells Operating Principles, Technology, and System Applications (Prentice-Hall series in solid state physical electronics) Prentice\_Hall(1981).

[30] A.Romeo, D.L. Bätzner, H. Zogg and A.N. Tiwari

"A comparison of the vacuum evaporated CdTe for substrate and superstrate solar cells".

[31] L. A. Kosyachenko<sup>^</sup>, E. V. Grushko, and T. I. Mikityuk

"Absorptivity of Semiconductors Used in the Production of Solar Cell Panels".

[32] Xavier Mathew, Jose S. Cruz, David R. Coronado, Aduljay R. Millán,

Gildardo C. Segura, Erik R. Morales, Omar S. Martínez, Christian C. García, Eduardo P. Landa

"CdS thin film post-annealing and Te–S interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell".

[33] Brian E. McCandless and James R. Sites

"Cadmium Telluride Solar Cells".

[34] R. Ochoa-Landín, J. Sastre-Hernández, O. Vigil-Galan, R. Ramírez-Bon

"Chemically deposited CdS by an ammonia-free process for solar cells window layers".

[35] Durose, K., Edwards, P.R., Halliday, D.P., 1999.

"Materials aspects of CdTe/CdS solar cell". J. Cryst. Growth 197, 733–742.

[36] Mendoza-Pérez, R., Aguilar-Hernández, J., Sastre-Hernández, J., Ximello-Quebras, N., Contreras-Puente, G., Santana-Rodríguez, G., Vigil-Galán, O., Moreno-García, E., Morales-Acevedo, A., 2006.

"Photoluminescence characteristics of CdS layers deposited in a chemical bath and their correlation to CdS-CdTe solar cell performance". Sol. Energy 80, 682–686.

[37] Potlog, T., Ghimpu, L., Antoniuc, C., Gashin, P., Pudov, A.O., Sites, J.R., 2003.

"Photovoltaic parameters of CdS/CdTe solar cells as a function of processing parameters". In: Proceedings of the ISES Solar World Congress. Goteborg, Sweden, June 14–19, p. 4.30.

[38] Romeo, N., Bosio, A., Canevari, V., Podesta, A., 2004.

"Recent progress on CdTe /CdS thin films solar cell". Sol. Energy 77, 795–801.

[39] Arturo Morales-Acevedo

"Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives".

[40] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, Victor Sosa, P. Quintana.

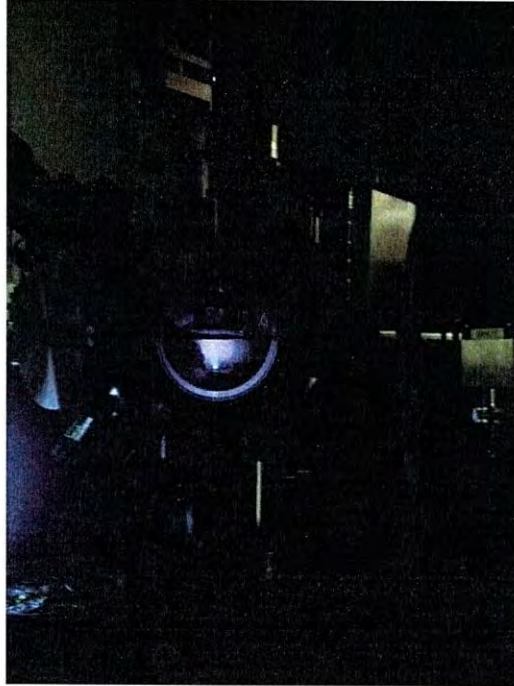
"Películas delgadas de CdS: Preparación y comparación de propiedades usando diferentes técnicas de depósito". Sociedad Mexicana de Ciencia de Superficies y Vidrio, Superficies y Vacío No.10 (2000) p.15-19.

- [41] Marc Burgelman.  
"THIN FILM SOLAR CELLS BY SCREEN PRINTING TECHNOLOGY"
- [42] KL NARAYANAN, KP VIJAYAKUMAR, KGM NAIR and GVN RAO.  
"Chemical bath deposition of CdS thin films and their partial conversion to CdO on annealing".
- [43] S.J. Castillo, A. Mendoza-Galván, R. Ramírez-Bon, F.J. Espinoza-Beltrán, M. Sotelo-Lerma, J. González-Hernández, G. Martínez.  
"Structural, optical and Electrical characterization of InrCdSrglass thermally annealed system".
- [44] Bolko von Roedern.  
"How do Buffer Layers Affect Solar Cell Performance and Solar Cell Stability?"
- [45] CRC PRESS, Editors: Perrin Walker, William H. Tarn, "Handbook of metal etchants."
- [46] Wiley-Interscience, John wiley & Sons, INC., edited by Robert Eason  
Pulsed laser deposition of thin films: Applications-LED growth of functional materials
- [47] Dieter K. Schroder, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, 2006
- [48] J.H. Klootwijk, C.E. Timmering  
Philips Research Laboratories, Prof. Holstlaan 4, 5656 AA Eindhoven, The Netherlands.  
"Merits and Limitations of Circular TLM structures for contact resistance determination for novel 111-V HBTs".



# ANEXO A

Fotografías del PLD en proceso de deposición



## ANEXO B

Fotografías de una estructura CdTe/CdS/ITO/Vidrio con contactos metálicos de Au/Cu

