



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TUXTLA GUTIÉRREZ

INFORME DE RESIDENCIA PROFESIONAL

ESTUDIO ELÉCTRICO, ÓPTICO Y ESTRUCTURAL DE LA CELDA SOLAR OTC/CdS/CdTe ACTIVADA CON $MgCl_2$

Ingeniería Eléctrica

Autor:

Gerardo Mijangos Garrido

Núm. De Control: 10270598

Correo: mijangos_gerardo@hotmail.com

Asesor Interno:

Dr. Rubén Herrera Galicia

Tuxtla Gutiérrez, Chiapas, Junio 2015

1. Introducción	3
1.1 Antecedentes.....	3
1.2 Estado del arte.....	3
1.3 Justificación	4
1.4 Objetivo.....	5
1.5 Metodología; diagrama a bloques.....	5
2. Fundamento teórico	5
2.1 Celda solar CdS/CdTe	5
2.2 Fundamentos básicos de las celdas solares	6
2.3 principios básicos: transmitancia, fotoconductividad y fotoluminiscencia.....	16
3. Desarrollo.....	17
3.1 Deposito de la capa ventana, CdS.....	17
3.2 Deposito de la capa absorbente, CdTe	18
3.3 Tratamiento térmico con vapores de MgCl ₂	19
3.4 Contacto eléctrico trasero: Cu/Au	20
4. Resultados.....	23
4.1 Difracción de Rayos X, XDR.....	23
4.2 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM.....	25
4.3 Transmitancia, absorbancia y bandgap, E _g , de la capa ventana, CdS.....	26
4.4 Característica curva J-V	28
5. Conclusiones.....	29
5. Referencias.....	29
6. Anexos	31
6.1 Baño Químico, CdS.....	31
6.2 Telururo de Cadmio, CdTe.....	34
6.3 Dióxido de estaño dopado con flúor, SnO ₂ : F.....	38
6.4 Limpieza de vidrio-SnO ₂ :F (desengrasado).....	40

1. Introducción

1.1 Antecedentes

La energía es vital para los seres humanos, lo que conlleva un progreso energético en el mundo, así como el crecimiento económico y protección medioambiental. Históricamente la generación de energía eléctrica utiliza combustibles que aumentan e impactan nuestro medio económico y ambiental. La energía solar, es una fuente de energía renovable y una opción atractiva desde su descubrimiento.

Representa una oportunidad tecnológica para países en vías de desarrollo que, como México, cuentan con periodos prolongados de exposición solar, de 5.2 a 5.7 KW/H m². Debido a su localización geográfica y extenso territorio. La energía fotovoltaica proviene del proceso de convertir la energía solar directamente en eléctrica mediante un dispositivo opto-electrónico, celda solar.

La comunidad científica no solo busca celdas solares con altas eficiencias, sino, éstas deben contar con materiales abundantes en la tierra, económicos y de preferencia no tóxicos. La investigación desarrollada sobre energías renovables es un tema prioritario y fundamental para los centros de investigación, laboratorios, universidades y empresas privadas, debido a la importancia que ésta tiene en la vida cotidiana, y por su profundo impacto en el medio ambiente y la sociedad.

La celda solar, se basa en el fenómeno físico llamado Efecto Fotovoltaico. Las celdas solares con base en películas delgadas CdS/CdTe son un ejemplo. Este tipo de celdas muestran viabilidad, potencial aplicación, versatilidad, escalabilidad, bajos costos y casi nula emisión de contaminantes, con una eficiencia capaz de alimentar una casa.

El Sulfuro de Cadmio CdS, en forma de película delgada, es de interés por su excelente fotoconductividad que se emplea en dispositivos fotoelectrónicos. La preparación de películas delgadas de compuestos que contengan elementos de los grupos II y VI de la tabla periódica, como el CdS, se efectúa mediante diferentes técnicas, una de las cuales es el método de deposición por Baño Químico, Chemical Bath Deposition, CBD.

1.2 Estado del arte

José A. Flores Livas, J. L. Peña, E. Martínez Guerra, E. Pérez Tijerina, Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, en Nuevo León, realizaron depósitos de películas delgadas de telururo de cadmio, CdTe, policristalinas, sobre sustratos de-borosilicato, para diferentes temperaturas, estudiando sus efectos sobre la morfología y propiedades estructurales [1].

C. Santiago Tepantlán, A.M. Pérez González y I. Valeriano Arreola, en México, realizaron Películas delgadas de sulfuro de cadmio han sido preparadas por el método químico de rocío pirolítico. Las propiedades estructurales del material

obtenido fueron estudiadas utilizando la técnica de difracción de rayos X, y los patrones de difracción muestran la presencia de la fase hexagonal del CdS [2].

G. Cediél, L.M. Caicedo, M. Flórez y G. Gordillo, en Colombia, desarrollan el efecto de las temperaturas del sustrato y de evaporación, de la distancia entre el evaporador y el sustrato sobre la fase y la orientación cristalográfica de películas delgadas de CdS, preparadas por el método de Sublimación en Espacio Semicerrado C.S.S., usando la técnica de difracción de rayos-x [3].

José N. Ximello Quiebras, Instituto Politécnico Nacional, en México, desarrollan el estudio, procesamiento y caracterización de celdas solares de Sulfuro de Cadmio/Teluro de Cadmio, CdS/CdTe. Crecidas en dos partes, la primera por la técnica de Sputtering y la segunda por la técnica de Deposición por Baño Químico, CBD. También un tratamiento térmico con Cloruro de Cadmio, CdCl₂. Posteriormente se depositó Cobre y Oro sobre el CdTe [4].

G.H. Tariq, M. Anis-ur-Rehman, Institute of Information Technology, Pakistan, desarrollan películas delgadas de CdTe. Las cuales se crecieron en los sustratos de vidrio por la técnica de evaporación térmica en la cámara de temperatura ambiente y se templaron durante una hora en vacío 1×10^{-5} mbar a 400° C. Estas se dopan con Cobre Cu, a través de intercambio iónico mediante la inmersión de estas películas en solución de Cu durante 20 minutos [5].

Bing Li, Lianghuan Feng, Jiagui Zheng, Wei Cai, Yaping Cai, Jingquan Zhang, Wei Li, Lili Wu, Zhi Lei, College of Materials Science and Engineering Sichuan University, Chengdu, China, desarrollan un crecimiento de CdTe por la técnica de Sublimación por Espacio Cerrado, CSS, depositadas en sustratos de vidrio. Se han estudiado las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de CdTe depositadas en diferentes presiones. CdS/CdTe/ZnTe:Cu [6].

En este proyecto propone obtener heteroestructura de OTC/CdS/CdTe con MgCl₂. Sobre sustrato de vidrio recubierto de un semiconductor de SnO₂:F a este OTC se le cubrirá con una película delgada de CdS crecida por la técnica de Baño Químico. La película delgada de CdTe se crece sobre el OTC en un equipo de sublimación en espacio cerrado, CSS por sus siglas en inglés, partiendo de polvo de CdTe a temperatura de crecimiento de 550° C.

Optimizar los parámetros y las propiedades físicas necesarias, para obtener las capas finas de CdTe. Optimizar y satisfacer los requerimientos de uso como celdas solares. Realizar tratamientos térmicos a la heteroestructura OTC/CdS/CdTe con vapores del polvo de MgCl₂, en otra cámara de crecimiento del equipo de CSS, de acuerdo al procedimiento estándar de trabajo de la UAQ.

1.3 Justificación

Este proyecto presenta la celda solar, OTC/CdS/CdTe con vapores de MgCl₂, la cual tiene una eficiencia del 4.8266%. Esta celda es una heteroestructura sencilla comparada con las reportadas actualmente. La celda desarrollada se activa con

el compuesto $MgCl_2$ el cual muestra menor toxicidad, menor costo con similares eficiencias comparadas con el compuesto $CdCl_2$ utilizado tradicionalmente.

1.4 Objetivo

Desarrollar tratamientos térmicos en la heteroestructura TCO/CdS/CdTe con vapores de $MgCl_2$.

1.5 Metodología; diagrama a bloques

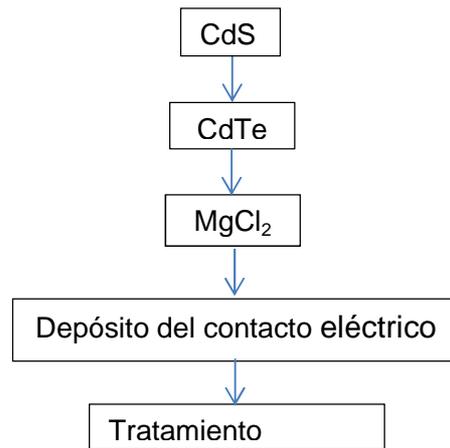


Fig. 1.1 Diagrama a bloques del hardware

CdS: La película de CdS es suficientemente delgada, para atravesarla con luz y llegar al CdTe. Por ello es capa ventana, produciendo una corriente adicional en el dispositivo. Debido a que tiene una concentración mayor al del CdTe. **CdTe:** La película CdTe, también llamada capa absorbadora, recibe fotones de baja energía para producir pares de electrón-hueco, bajo iluminación con luz solar. Siendo entonces en esta capa donde ocurre el mayor porcentaje de la generación.

MgCl₂.- Este tratamiento mejora las propiedades estructurales, morfológicas y eléctricas de las celdas solares de CdTe/CdS, lo que es un incremento de su eficiencia de conversión. **Depósito de contacto eléctrico.**- El panel del contacto eléctrico en las celdas de CdTe/CdS, es el de proveer de una conexión eléctrica al CdTe.

Impurificando la vecindad con el contacto trasero, así obtiene un contacto cuasi-ohmico. **Tratamiento térmico.**- Luego la estructura es tratada térmicamente, con el fin de que las impurezas se difundan en el CdTe y produzcan la capa p+.

2. Fundamento teórico

2.1 Celda solar CdS/CdTe

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en energía eléctrica. Ya sea directamente mediante el efecto fotovoltaico o indirectamente

mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del fotovoltaje o del potencial entre las capas.

Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil. La celda solar de CdS/CdTe es un dispositivo que consiste de varias capas, ver figura 2.1. Estas celdas se fabrican en configuraciones tipo “substrato” o tipo “superestrato”. Esta última es la estructura más común en las celdas de alta eficiencia.

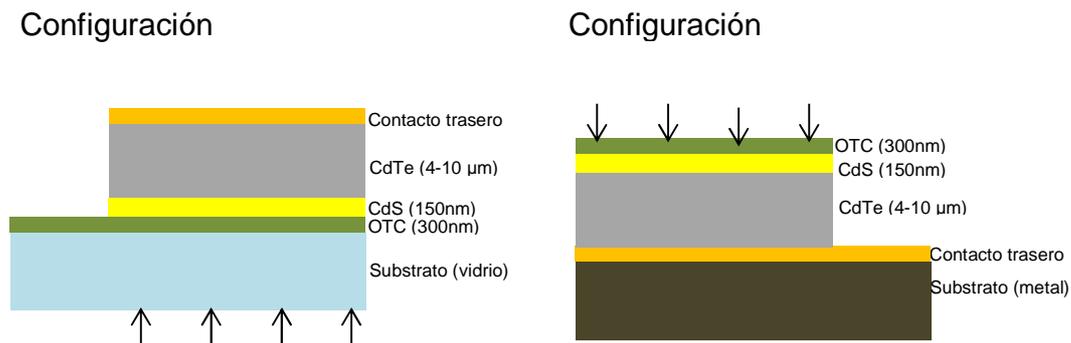


Fig.2.1 Configuración básica de una celda solar de película delgada de CdTe/CdS.

Cada una de las capas que constituyen una celda típica de CdTe/CdS tipo superestrato es descrita a continuación. Substrato: La elección del substrato es importante, ya que de entrada debe soportar las temperaturas del proceso de fabricación de la celda, sin contaminar las capas subsecuentes. Las celdas solares de CdTe/CdS en configuración tipo superestrato.

Requieren de un substrato transparente, ya que la luz incidente pasa a través del substrato antes de llegar a las capas de CdS y CdTe; cualquier grado de absorción en el substrato es perjudicial para la generación de corriente en la celda. Como substrato generalmente se elige un vidrio, por ser transparente, barato y resistente a temperaturas relativamente altas. Los más utilizados para este propósito son el vidrio de soda-lima y el vidrio de borosilicato.

Este último posee una temperatura de reblandecimiento mayor, por lo que es comúnmente utilizado cuando se emplean métodos de depósito que involucran altas temperaturas, sin embargo al ser mucho más costoso, el vidrio de soda-lima es comúnmente preferido. Se sabe que diferentes tipos de vidrios como substratos tienen diferentes influencias sobre el crecimiento de las capas y las características del dispositivo.

2.2 Fundamentos básicos de las celdas solares

Al incidir los fotones en una celda solar se generan pares electrón-hueco que son separados por el campo eléctrico interno se forma la heterounión p-CdTe-n-CdS. Los portadores minoritarios de carga; electrones en la región-p se desplazan hacia

la región-n y los huecos en la región-p se mueven hacia la región-p. El campo eléctrico provoca un movimiento direccional de los portadores minoritarios.

Esta carga que se superpone al movimiento caótico, que este a su vez produce la fotocorriente eléctrica en la celda solar. Cuando se le aplica un voltaje positivo a la región tipo-p y un voltaje negativo a la región tipo-n. La celda solar se polariza directamente y se generan portadores de carga fuera del equilibrio, ver figura 2.2 a. Esta caída de voltaje origina un campo eléctrico en dirección contraria al campo eléctrico interno creado por las cargas de los átomos de impurezas ionizados.

La superposición de esto lleva a disminución del campo eléctrico que provoca una reducción del potencial de contacto. Este efecto ocasiona el aumento de la difusión del flujo de portadores. La corriente de la difusión incrementa mientras, que la corriente de deriva casi inalterada. Cuando se polariza inversamente la unión p-n, aparece un campo eléctrico adicional que refuerza al campo interno, ver figura 2.2 b. Esto provoca que disminuya el flujo de portadores de carga.

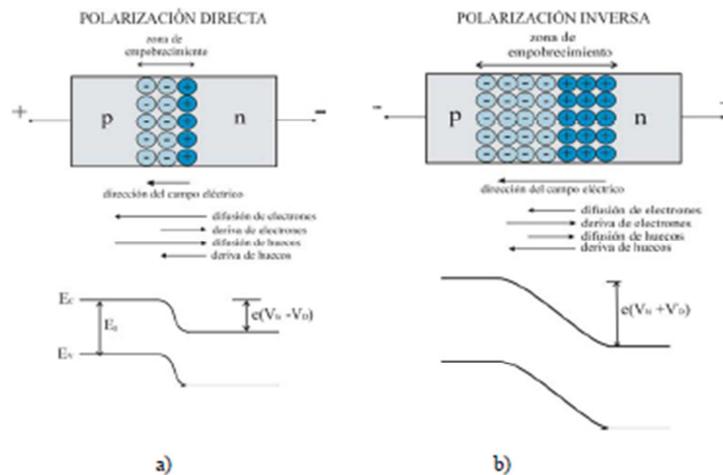


Fig. 2.2. Regiones tipo-p, tipo-n y de empobrecimiento. Componentes de difusión, deriva de electrones, huecos, el diagrama de bandas de energía en polarización, a) Directa e b) Inversa

Semiconductores.- Un átomo aislado posee un conjunto de niveles discretos de energía. Cuando una gran cantidad de átomos se agrupan, como en un sólido, el número de niveles discretos de energía es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos es tan pequeña, que se considera como si estos niveles formarían en conjunto bandas de energía continuas.

La banda de energía que está ocupada por los electrones de valencia, son aquellos electrones que se encuentran en la última capa atómica y que son los responsables de formar los enlaces, es conocida como la banda de valencia, BV. La banda de conducción, BC, es la banda de energía que está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos, y que contribuye a la corriente eléctrica.

El “gap” o banda prohibida es la banda de energía comprendida entre el valor máximo de la banda de valencia, E_V , y el valor mínimo de la banda de conducción, E_C . La energía que define a la banda prohibida es $E_g = E_C - E_V$. En el caso ideal en la banda prohibida no hay estados de energía permitidos, aunque en realidad existen estados ocupados debidos a impurezas y defectos del cristal, que son los responsables de las aplicaciones de los semiconductores.

El principio de exclusión de Pauli establece que cada estado cuántico es ocupado únicamente por un electrón. De esta forma, en el estado base, los electrones comienzan a llenar los niveles de energía a partir del estado más bajo. La energía del nivel más alto ocupado en el estado base se conoce como la energía de Fermi, E_F .

A una temperatura finita ($T = 0$ K) el sistema ya no se encuentra en el estado base, por lo que algunos electrones llenan estados de energía mayores a E_F . La probabilidad de que un estado cuántico de energía E esté ocupado por un electrón está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

Donde $k=1.38 \times 10^{-23}$ J/K es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura absoluta.

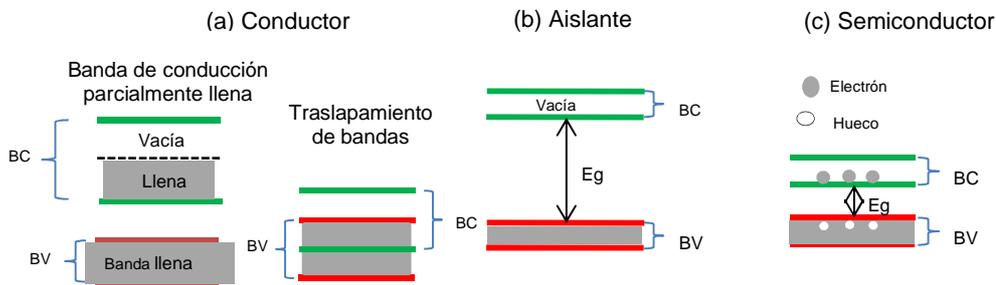


Fig. 2.3 Esquema de las bandas de energía de (a) un conductor, (b) un aislante, y (c) un semiconductor.

La estructura de las bandas de energía gobierna las propiedades de los sólidos, como se ilustra en la Fig. 2.3. Por ejemplo, un conductor, Fig. 2.3 (a), se caracteriza por tener la banda de conducción parcialmente llena. Esto ocurre en sólidos cuyos átomos poseen un electrón de valencia, tales como el cobre, el oro y la plata.

Los sólidos cuyos átomos contienen dos electrones de valencia conductores siempre que ocurra un traslapamiento entre la banda de valencia y la banda de conducción. En el conductor, los electrones de la banda de conducción son libres

de moverse bajo la influencia de un pequeño campo eléctrico. Esto no sucede en un material aislante, Fig. 2.3 (b).

En el cual existe una banda prohibida tan grande que esencialmente ningún electrón es excitado a la banda de conducción, para que contribuya al flujo de corriente. La cerámica y la madera pertenecen a la gama de materiales aislantes. Por otra parte, un semiconductor, Fig. 2.3 (c), posee una banda prohibida relativamente pequeña.

El silicio y el germanio son ejemplos clásicos de éstos. A bajas temperaturas, el semiconductor se comporta como un aislante. A altas temperaturas existe una probabilidad razonable de excitar electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción. Así que estos electrones contribuyen a la corriente eléctrica en la banda de conducción.

En la banda de valencia, los electrones conducen una corriente neta a través de los estados de energía no ocupados, comúnmente referidos como huecos. El movimiento de una gran cantidad de electrones en la banda de valencia es descrito de forma más simple por un número relativamente pequeño de movimientos de huecos en la dirección opuesta.

Propiedades de los semiconductores.- Un semiconductor que contiene una cantidad despreciable de impurezas comparada con el número de portadores generados térmicamente, se define como un semiconductor intrínseco. En equilibrio térmico, es decir, a una temperatura fija y sin excitaciones externas tales como luz o campos eléctricos, la densidad de electrones (n) se define como:

$$n = N_c \exp [-(E_c - E_F) / kT] \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción. Similarmente, la densidad de huecos (p) en la banda de valencia se expresa como:

$$p = N_v \exp [-(E_F - E_v) / kT] \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde N_v es la densidad de estados en la banda de valencia. Para semiconductores intrínsecos, la densidad de electrones en la banda de conducción es igual a la densidad de huecos en la banda de valencia, esto es: $n = p = n_i$, donde n_i es la densidad intrínseca de portadores. La densidad intrínseca de portadores se obtiene de las ecuaciones 2.1 y 2.2.:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v \exp(-E_g / 2kT)} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Aquellos semiconductores que son dopados con impurezas son llamados semiconductores extrínsecos. Los dopantes crean estados discretos en la banda prohibida. Aquellos dopantes que crean estados muy cerca de la banda de conducción, con una energía de ionización relativamente pequeña, son conocidos como donadores, ver figura. 2.4 a.

Los electrones en los estados donadores son ionizados a la banda de conducción a una temperatura moderada. Un semiconductor dopado con impurezas donadoras tiene portadores de carga negativos adicionales, y por tanto se dice que es de tipo n. Similarmente, los dopantes que crean estados con energía de ionización relativamente pequeña muy cerca de la banda de valencia son conocidos como aceptores, ver figura 2.4 b.

Los electrones son excitados desde la banda de valencia a los estados aceptores a una temperatura moderada, dejando huecos cargados positivamente en la banda de valencia. Un semiconductor dopado con aceptores usualmente tiene portadores de carga positivos adicionales, por lo que se dice que es de tipo p. Los electrones son los portadores mayoritarios en el semiconductor tipo n, mientras los huecos lo son en el semiconductor tipo p.

La densidad de electrones (n) es generalmente cercana a la concentración de donadores (N_D) en los semiconductores tipo n, mientras que la densidad de huecos (p) es cercana a la concentración de aceptores (N_A) en los semiconductores tipo p. La energía de Fermi de los semiconductores extrínsecos obedece a las siguientes ecuaciones:

$$E_C - E_F = kT \ln (N_C/N_D) \quad \text{Ec. 2.4}$$

Para semiconductores tipo n, y

$$E_F - E_V = kT \ln (N_V/N_A) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Para semiconductores tipo p, la energía del nivel de Fermi, E_F , de un semiconductor n es cercano a la banda de conducción, mientras que en nivel de Fermi del semiconductor tipo p es cercano a la banda de valencia.

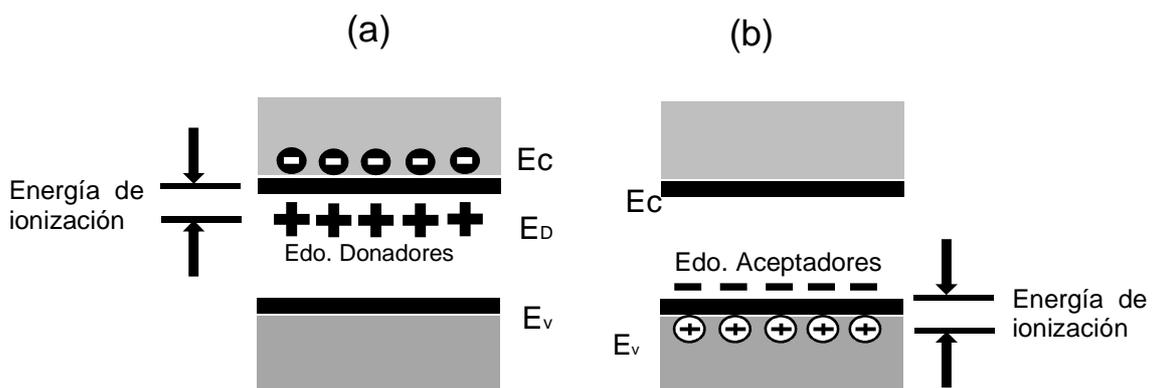


Fig. 2.4 Diagrama de bandas de un semiconductor de (a) tipo n, y (b) tipo p.

Los procesos mediante los cuales se excitan portadores desde los niveles ocupados a los niveles vacíos son los llamados mecanismos de generación de portadores. La generación de portadores libres en un semiconductor se debe a causas internas, excitación térmica, o externas, radiación electromagnética, campos intensos, inyección desde otra zona del material.

Los portadores libres excitados por estímulos externos no permanecen en ese estado, ya que existen diversos procesos que tienden a hacerlos volver al estado inicial. Estos procesos son los llamados mecanismos de recombinación. Básicamente, existen tres mecanismos de recombinación: (a) Recombinación radiativa: ocurre por el encuentro directo entre un electrón y un hueco que se recombinan emitiendo un fotón de energía igual a la banda prohibida.

(b) Recombinación Auger: en este proceso de recombinación, la energía del electrón que se recombina para excitar a otro electrón de la banda de conducción a un nivel de energía más alto, en lugar de emitir luz, y (c) Recombinación por trampas: las impurezas y defectos forman niveles de energía en la banda prohibida.

Los electrones son capturados por estos niveles localizados, trampas, quedando en un estado metaestable y cediendo el exceso de energía a la red, a través de la interacción entre ésta y el estado localizado, interacción que es, en general, intensa debido a que los niveles profundos producen una fuerte deformación de la red en torno a ellos. Posteriormente dicho nivel captura un hueco de la banda de valencia, completándose así la recombinación.

El tiempo de vida de los portadores se define como el tiempo promedio que le toma a los portadores recombinarse, y la longitud de difusión es la distancia promedio que recorren los portadores antes de recombinarse. En equilibrio térmico, la velocidad de generación es igual a la de recombinación, manteniéndose entonces constante la concentración de portadores.

Unión de semiconductores.- Si un semiconductor tipo n y tipo p son unidos, se forma un dispositivo de unión p-n. Si el material de las regiones n y p es el mismo, se tiene una homounión, cuando el material de las regiones n y p es diferente, se habla de una heterounión. Las celdas solares son esencialmente dispositivos de unión p-n. Los diagramas de bandas de energía, en condiciones de equilibrio, para celdas solares de CdTe de homounión y de heterounión, ver Figura 2.5.

En la homounión, las bandas prohibidas de los semiconductores n y p son iguales $E_{g1}=E_{g2}$, por lo que no existen discontinuidades en las bandas. En la heterounión se tiene que $E_{g1} \neq E_{g2}$, lo que da origen a las discontinuidades ΔE_V y ΔE_C en las bandas de valencia y de conducción, respectivamente. Estas discontinuidades representan una barrera al flujo de portadores, por lo que se limita la eficiencia de colección en la unión.

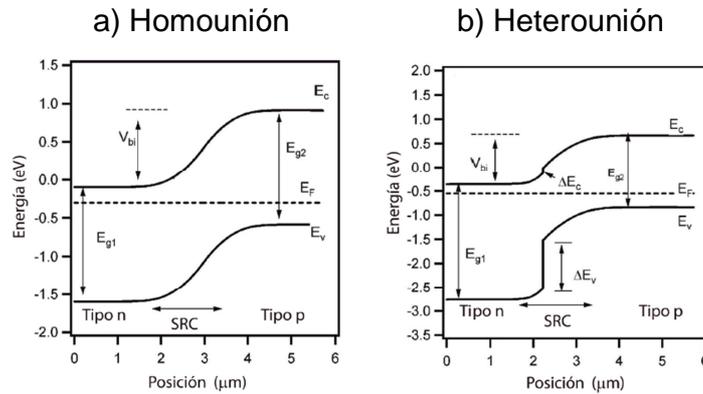


Fig. 2.5. Diagrama de bandas de energía de: (a) una homounión n-CdTe/p-CdTe, y (b) una heterounión n-CdS/p-CdTe.

La unión p-n fundamentalmente se estudia bajo las condiciones descritas a continuación:

(a) Unión p-n en equilibrio

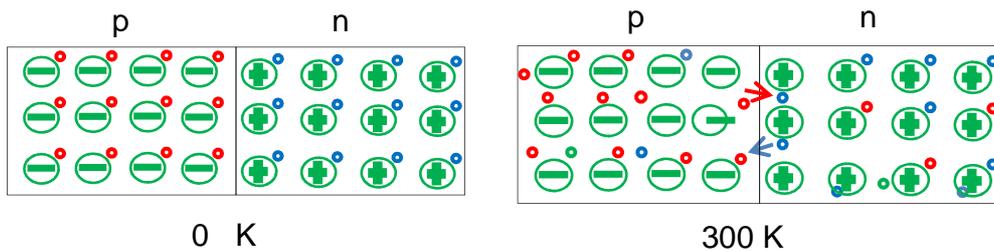


Fig. 2.6 Modelo de la unión p-n en equilibrio a 0 K y a temperatura ambiente (~300 K). Los círculos pequeños vacíos representan los huecos y los círculos pequeños rellenos corresponden a los electrones libres, mientras los círculos con signo (+) o (-) representan las impurezas donadoras o aceptoras, respectivamente.

Una unión p-n se encuentra en equilibrio cuando no está polarizada, o bien, no está conectada a un circuito eléctrico. Cuando la unión p-n en equilibrio se encuentra a una temperatura de 0 K, los portadores de carga mayoritarios, electrones en la zona n y huecos en la zona p, están ligados a sus respectivos átomos.

A temperatura ambiente estos portadores se encuentran libres para la conducción eléctrica, como se muestra en la figura 2.6. En este último caso, debido a los gradientes de concentración de huecos y electrones libres en la zona de la unión, huecos de la zona p se mueven por difusión hacia la zona n y electrones de la zona n pasan a la zona p. Esto da lugar a una corriente de difusión desde la zona p hacia la zona n, y a otra de la zona n a la zona p.

Los huecos que pasan a la zona n, donde son portadores minoritarios, tienen una gran probabilidad de recombinarse con los electrones allí presentes en exceso, mientras los electrones que se difunden a la zona p también podrán recombinarse

con los huecos presentes en esa región. En la vecindad de la interface, la concentración de portadores de carga es prácticamente nula, quedando dicha zona cargada únicamente con los iones de las impurezas.

A esta zona se le conoce como región de carga espacial, SCR, por tener una carga neta, o también como región de agotamiento ya que en equilibrio térmico se encuentra desprovista de portadores móviles. La distribución dipolar de las cargas en la región de agotamiento da origen a un campo eléctrico interno E , dirigido de la zona n a la zona p, ver figura 2.6.

Debido a la existencia de este campo eléctrico se produce una corriente de desplazamiento en la misma dirección del campo, que incrementa hasta equilibrarse con la corriente de difusión. Así, en la unión p-n en equilibrio, la corriente eléctrica total, desplazamiento + difusión, es nula.

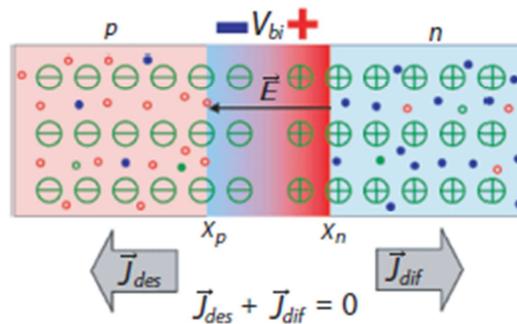


Fig. 2.7. Unión p-n en equilibrio, mostrando el campo eléctrico interno (E), el potencial de contacto (V_{bi}), y las corrientes de difusión (J_{dif}) y de desplazamiento (J_{des}). Los límites de la región de carga espacial se denotan por x_p y x_n .

La presencia del campo eléctrico en la región de carga espacial implica la existencia de una diferencia de potencial en esta zona. Este potencial, denotado por V_{bi} , en figura 2.7, se denomina potencial de contacto, y representa la diferencia de potencial entre los extremos de la región de carga espacial. El potencial de contacto no genera una tensión capaz de producir una corriente eléctrica, sino constituye una barrera que se opone a la difusión de los portadores mayoritarios de cada zona.

El V_{bi} no se mide con un voltímetro conectado a las terminales del diodo, pues aparecen potenciales de contacto tipo metal-semiconductor en las conexiones, de forma tal que la suma de las caídas de potencial es cero. Las técnicas comúnmente utilizadas para medir o estimar este parámetro son: la electroabsorción, las mediciones de capacitancia-voltaje y las de fotocorriente modulada.

(b) Unión p-n polarizada

Al aplicar una diferencia de potencial externa sobre una union tipo p-n en equilibrio, tal y como se indica en la figura 2.8, es decir, colocado en la terminal positiva de la zona p y la terminal negativa en la zona n, dicha nonexion recibe el nombre de polarizacion directa. En este caso la polarizacion el voltaje aplicado, es opuesta a la del potencial de contacto, lo que provoca una disminucion del campo electrico en la region de carga espacial y una reduccion de la barrera de potencial.

$$V^I = V_{bi} - V_D$$

Donde V^I representa el potencial en la zona de la union, V_{bi} el potencial de contacto, y V_D el voltaje aplicado mediante la fuente de alimentaci3n. Al aplicar una plorarizacion directa se facilita la difusion de los portadores mayoritarios en la union. Esto hace que lo electrones libres se muevan con facilidad en la region η hacia la region ρ , mientras que los huecos lo hacen de la region ρ a la region η .

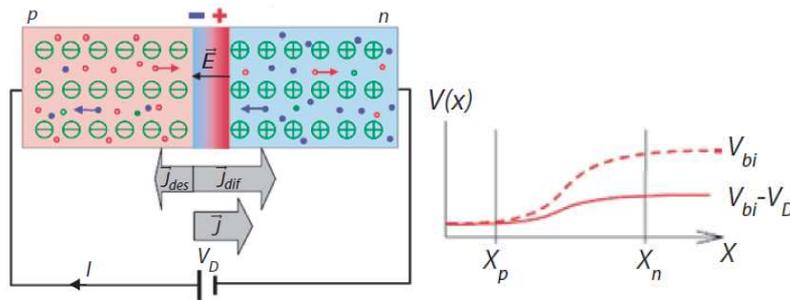


Fig. 2.8 Union p-n bajo polarizacion directa, y su diagrama de potenciales correspondientes. Los limites de la region de carga espacial son x_p y l_n .

Esto constituye una inyecci3n de portadores minoritarios en cada zona de la uni3n. Si aumentamos V_D hasta que iguale a V_{bi} , entonces $V^I=0$, y no hay ninguna barrera de potencial, ni campo el3ctrico que se oponga a la difusi3n de portadores mayoritarios. Si V_D es mayor a V_{bi} entonces la barrera de potencial y el campo el3ctrico son favorables a la difusi3n y la corriente aumenta exponencialmente.

Pero al pasar la corriente por el diodo, 3ste disipa calor, por lo que en la pr3ctica V_D no debe ser mucho mayor que V_{bi} . Consideremos ahora un segundo caso, en el cual se conecta la terminal negativa es conectada a la regi3n n, como se muestra en la figura 2.9. Este tipo de conexi3n se llama polarizaci3n inversa, y en este caso la polarizaci3n del voltaje aplicado es la misma que la del potencial de contacto.

Esto produce un desplazamiento de huecos de la zona η , donde son minoritarios, hacia la zona p, y de electrones de la zona p hacia la zona η , incrementando con ello el ancho de la regi3n de carga espacial, as3 como el campo el3ctrico interno y la barrera de potencial:

$$V^I = V_{bi} + V_I$$

Donde V^l representa el potencial en la zona de la unión, V_{bi} el potencial de contacto, y V^l es el voltaje inverso aplicado por la fuente de alimentación. El resultado de aplicar V^l es que fluye una pequeña corriente I_s , debida únicamente a los pares electrón-hueco que se generan en el cristal como resultado de los enlaces que se rompen por efecto térmico. Dicha corriente se llama corriente inversa de saturación.

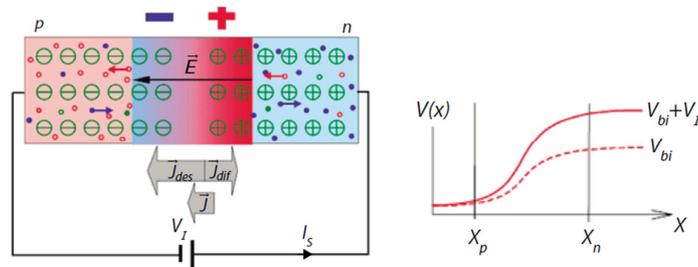


Fig. 2.9 Unión p-n bajo polarización inversa, mostrando el diagrama de potenciales. Los límites de la región de carga espacial son x_p y x_n .

(C) Unión p-n bajo iluminación

Cuando una unión p-n en equilibrio es iluminada, la luz que incide en las regiones p y n crea pares electrón-hueco en ambas regiones. Para obtener una corriente fotogenerada, estos pares de portadores libres se separan antes de que se recombinen. El campo eléctrico interno E , en figura 2.7, creado en la zona de carga espacial separa eficazmente a los portadores de carga opuesta una vez que están bajo su influencia.

Este campo eléctrico se opone al flujo de electrones desde la región n a la región p, pero favorece el movimiento de los electrones desde la región p a la región n. Por ello, el exceso de electrones fotogenerados en la región p se difunde a la interfase hasta llegar a la región n, en tanto que el exceso de huecos creado por excitación óptica en la región n se difunde también hasta la interfase y entrar en la región p.

Casi todos los pares electrón-hueco generados por luz absorbida dentro de la región de carga espacial podrán separarse y contribuir así a la corriente eléctrica. Sin embargo, los pares de portadores libres generados por la absorción de luz fuera de la región de carga espacial, permanecen separados durante suficiente tiempo para viajar hasta la zona efectiva del campo eléctrico interno.

Si ningún proceso de recombinación ocurre durante su tiempo de vida, los portadores encuentran el campo eléctrico interno vía difusión, y ser conducidos por éste al otro extremo del dispositivo. La recombinación volumétrica, algunos de los portadores libres generados cerca de la superficie del material se pierden por efecto de la recombinación superficial, sin contribuir así a la generación de corriente eléctrica.

La mayor parte de la radiación solar es absorbida cerca de la capa superficial, es muy importante tener una superficie que minimice las pérdidas por recombinación superficial. En la unión p-n bajo iluminación, los portadores minoritarios transportan la corriente, y tanto los electrones como los huecos contribuyen al flujo de ésta.

Durante el proceso se obtiene una carga neta positiva en el lado p de la unión y una carga neta negativa en el lado n. El efecto de estas densidades de carga es tal que reducen el potencial de contacto V_{bi} a un valor $V_{bi} - V_{oc}$, como se muestra en la figura 2.10. El voltaje V_{oc} es conocido comúnmente como voltaje de circuito abierto, y es aquel que aparece como un voltaje medible en las terminales del dispositivo.

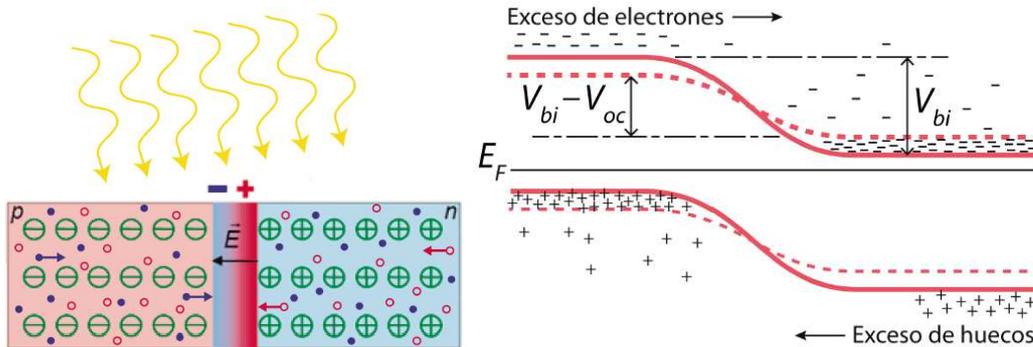


Fig. 2.10 Unión p-n bajo iluminación, mostrando el diagrama de potenciales. La línea continua son las bandas de la unión sin iluminar, la línea punteada corresponde a las bandas de la unión bajo iluminación.

2.3 principios básicos: transmitancia, fotoconductividad y fotoluminiscencia

Para que este fenómeno ocurra algunas consideraciones son tomadas en cuenta en una celda solar del tipo CdS/CdTe. Lo primero que se requiere es la radiación solar llegue hasta la película de CdTe. Por lo que la luz que pase el semiconductor capa ventana debe ser la mayor cantidad posible. El CdS tiene la mayor transmitancia posible.

Un bajo coeficiente de absorción, buena fotoconductividad, baja resistencia, alta concentración y baja recombinación de los portadores de carga, y además un buen acople reticular con el CdTe. Con es importante conocer la intensidad de luz reflejada y transmitida por el CdS. A la relación entre la intensidad de la luz transmitida, I_T , desde la segunda frontera de la capa del material hacia el aire.

La intensidad de la luz incide, I_i se le conoce como coeficiente de transmisión o transmitancia, T . las reflexiones múltiples que contribuyen al rayo que emerge de la capa de CdS se atenúan por un factor $\exp(-\alpha d)$ donde d es el espesor de la capa de CdS y α su coeficiente de absorción. Por lo que la transmitancia depende del espesor y de la morfología del CdS:

$$T = \frac{I_T}{I_i} = \exp(-\alpha d)$$

Por lo que entre mayor sea la transmitancia mayor es la cantidad de la luz que pasa a través del CdS y llega al CdTe. Para semiconductores procesados como películas delgadas ocurre un fenómeno de interferencia. A partir de este fenómeno se determina el espesor de una película si se conoce el valor del índice de refracción del semiconductor.

Otra propiedad importante que se considera para el semiconductor CdS es su fotoconductividad bajo iluminación. Para encontrar la variación de la fotoconductividad del CdS bajo iluminación, se evalúa de forma combinada. El efecto de su transmisión óptica y su conductividad, resistividad. La resistividad de un material semiconductor depende de cierta manera de la cantidad y tipo de impurezas y/o defectos que tenga.

Los cuales son determinados por la técnica de fotoluminiscencia, que es una técnica no destructiva. La cual consiste en la emisión de luz de un material cuando este es estimulado por un haz de luz, como un láser. El fenómeno consiste en irradiar el material, con fotones de energía, los cuales excitan un átomo y/o electrones del material.

3. Desarrollo

3.1 Deposito de la capa ventana, CdS

En la preparación de nuestra película delgada de CdS durante todo el proceso se utiliza agua desionizada. El sistema se mantiene bajo agitación magnética constante y con los siguientes parámetros de depósito: El proceso de depósito del CdS por la técnica de baño químico, se trata de mezclar reactivos dentro de un reactor con 450 mL de agua desionizada.

Disoluciones acuosas, con grado de pureza 99.99%, de Acetato de Cadmio ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), Acetato de Amonio ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), Hidróxido de Amonio (NH_4OH con 0.2 M) y Tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$). En este orden se agregan los reactivos al reactor para que se lleve a cabo el baño químico. La temperatura del baño químico, $T = 90^\circ\text{C}, \pm 2^\circ$

Paso 1.- Preparación de reactivos para el baño químico. Los reactivos se prepara por separado en vasos de precipitado, diluidos en agua desionizada. Para posterior verterlos en el reactor.

Reactivo	Peso (mg)	Volumen de agua desionizada (mL)
Ac. De Cadmio	57.5	8
Ac. De Amonio	334.2	5

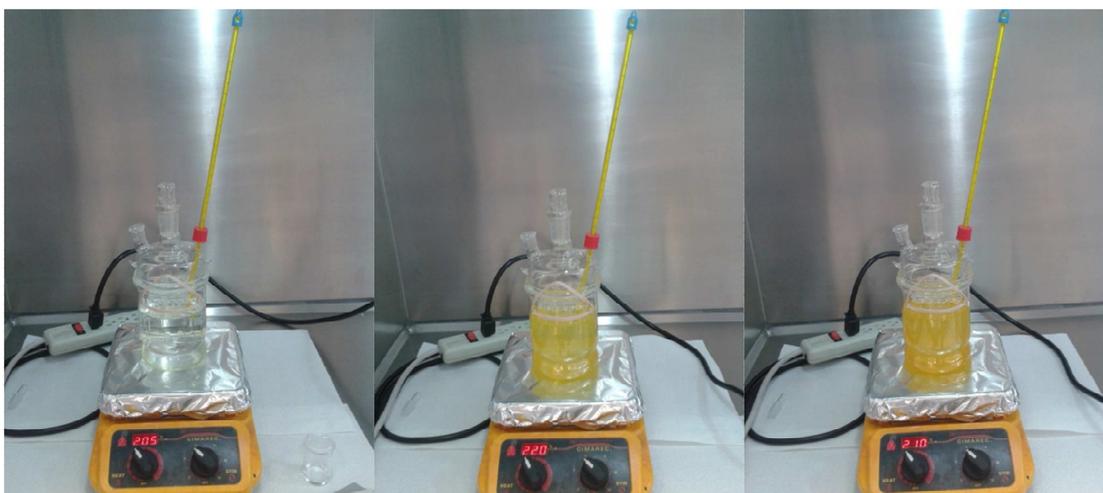
Hidróxido de Amonio	12 mL*	
Tiourea	33.4	8

* El hidróxido de amonio se toma 12mL, excepción.

Cuando el agua desionizada la que está en el reactor se encuentra en 90 °C, se comienzan agregar los reactivos preparadas en el paso 1, las siguientes cantidades en el orden que se sigue.

1) Ac. Cadmio	8 ml
2) Ac. Amonio	5 ml
3) Hidróxido de Amonio	12.3 ml en tres alícuotas de 4.1ml.
4) Tiourea	8 ml en cuatro alícuotas de 2 ml cada 10 minutos.

Cuando se empieza verter los reactivos la temperatura tiende a bajar 5 °C, por lo que esperamos a que se reestablezca la temperatura para seguir vertiendo. A partir de la última alícuota se toma el tiempo treinta minutos, para llevar a cabo el baño químico.



Proceso del baño químico a vidrio conductor.

3.2 Deposito de la capa absorbente, CdTe

Las Condiciones de depósito en las que se crecieron las películas de CdTe por CSS son las siguientes: i) Temperatura de la fuente, $T_f = 650$ °C. ii) Temperatura del sustrato, $T_s = 570$ °C. iii) Separación entre la fuente y el sustrato, $h = 5$ mm. iv) Tiempo de depósito, $t_{dep} = 5$ minutos. v) Presión base, vacío: 1.4×10^{-1} Torr. vi) Masa de polvo de CdTe: 50 mg.

Las Condiciones de depósito en las que se crecieron las películas de CdTe por CSS son las siguientes: i) Temperatura de la fuente, $T_f = 650$ °C. ii) Temperatura del sustrato, $T_s = 570$ °C. iii) Separación entre la fuente y el sustrato, $h = 5$ mm. iv)

Tiempo de depósito, $t_{dep} = 5$ minutos. v) Presión base, vacío: 1.4×10^{-1} Torr. vi) Masa de polvo de CdTe: 50 mg.

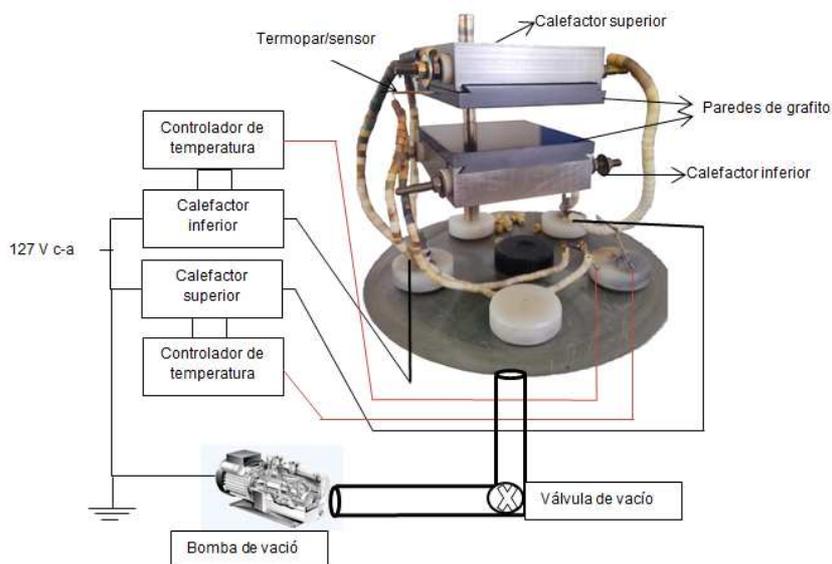


Fig. 3.1 Sistema CSS empleado en el depósito de películas de CdTe.

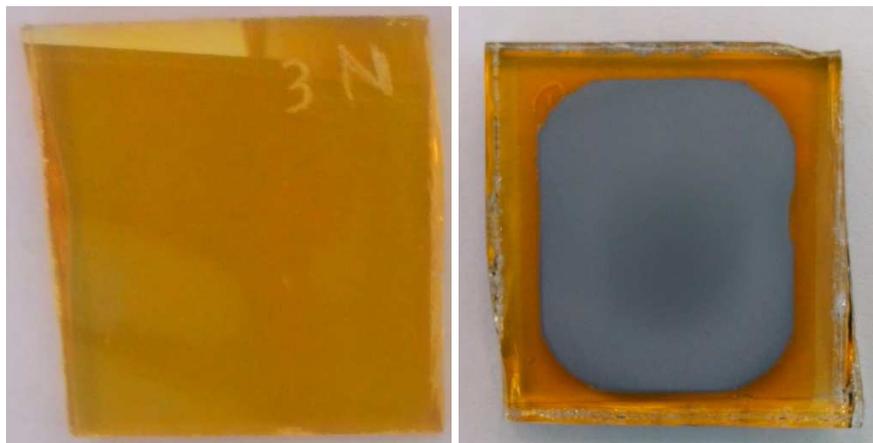


Fig. 3.2 El antes y el después del crecimiento del CdTe.

3.3 Tratamiento térmico con vapores de $MgCl_2$

En otra cámara de vacío se coloca polvo de $MgCl_2$ en la caja de grafito, se coloca el sustrato de vidrio para realizar los vapores de $MgCl_2$. Se hace vacío hasta que llegue a una presión de 1.5×10^{-1} Torr. Para el tratamiento se incrementa la temperatura teniendo una diferencia de 5 °C entre calefactor inferior y superior. Cuando llegue a la temperatura deseada se le toma en tiempo de tratamiento de acuerdo a experiencia previa en el laboratorio.

Este tratamiento térmico post-depósito con Dicloruro de Magnesio, $MgCl_2$, también llamado proceso de activación. Se realiza después del depósito de la

capa de CdTe y antes del depósito del contacto trasero. Para el tratamiento térmico con MgCl_2 se utiliza un método in-situ que consiste en exponer a la superficie del CdTe al vapor de MgCl_2 , a temperaturas 440 °C.

Este proceso se trabaja con la técnica de sublimación en espacio cercano, CSS, en la que la fuente es el MgCl_2 , y el sustrato es el CdTe. El sistema empleado para este proceso es idéntico el que se usó para para el depósito de las películas de CdTe, ver figura 3.1. Con la diferencia de condiciones para dicho tratamiento térmico.

Condiciones para el tratamiento térmico de MgCl_2 , son las siguientes: i) Temperatura de la fuente, $T_f = 435$ °C. ii) Temperatura del sustrato, $T_s = 440$ °C. iii) Separación entre la fuente y el sustrato, $h = 10$ mm. iv) Tiempo de depósito, $t_{\text{dep}} = 40$ minutos. v) Presión base, vacío: 1.4×10^{-1} Torr. vi) Masa de polvo de $\text{MgCl}_2 =$ la caja de grafito cubierto a la mitad. Ver figura 3.3.

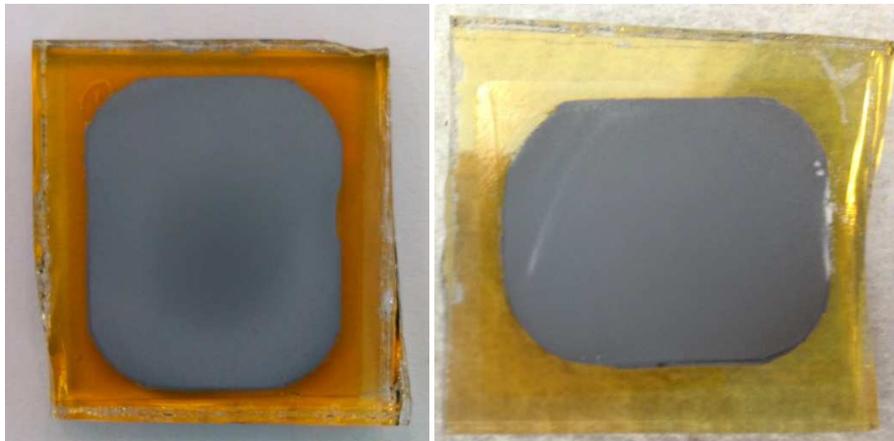


Fig. 3.3 El antes y después de los vapores de Dicloruro de Magnesio.

3.4 Contacto eléctrico trasero: Cu/Au

Para este trabajo se utilizaron dos materiales Cu y Au, cobre y oro, primero se depositó una película de Cu sobre el sustrato $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}$. Basándonos en la curva de calibración previamente calculada para el crecimiento de la película de cobre en el equipo de evaporación. Se evaporó cobre a diferentes tiempos para conocer el espesor del cobre a depositar en las celdas, ver figura 3.4.

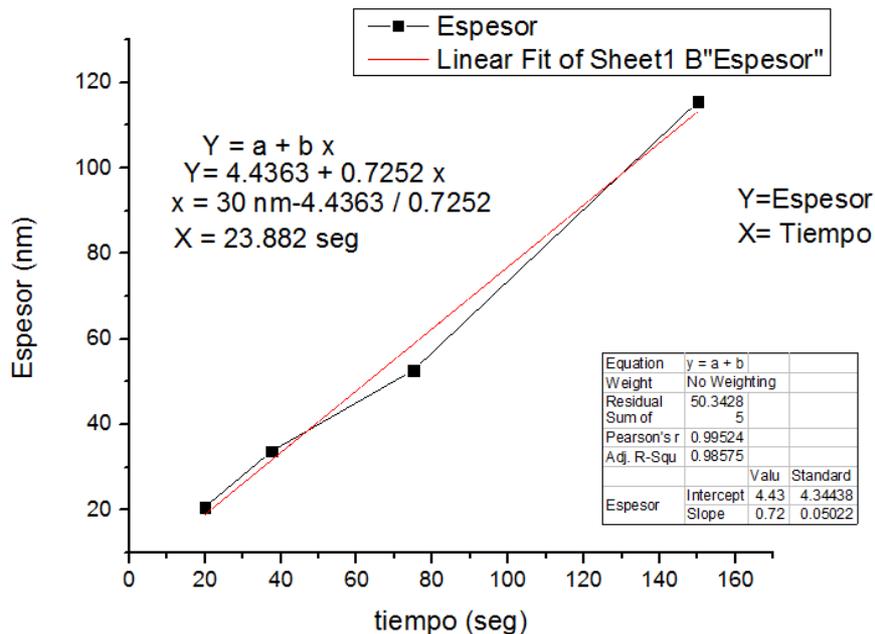


Fig. 3.4 Curva de calibración del cobre, evaporado el chalupa EVS6005MO con una corriente de 115 A.

Para las celdas solares basadas en CdTe, uno de los aspectos críticos es la formación de contactos óhmicos con el CdTe. Este semiconductor tiene una función de trabajo alto, el metal elegido tiene una función de trabajo mayor que la del CdTe, esto para que forme un buen contacto óhmico, baja resistencia de contacto, con el CdTe.

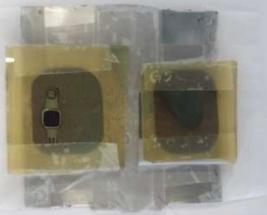
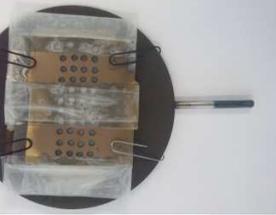
Por lo tanto el metal más utilizado es el Cobre, Cu, sin embargo tiende a oxidarse con el medio ambiente, debido a sus propiedades. Hay un efecto de difusión del Cu a través de las fronteras de granos del CdTe, por lo que sobre el mismo se deposita una película de Oro, Au. Esta combinación ha dado buenos resultados en cuanto a un buen contacto óhmico.

En el equipo evaporación térmica al vacío, se colocan las chalupas EVS6005MO, para Cu y Au, entre las terminales. Se coloca la celda con la mascarilla en la base del equipo así como 1 cm de Cu, para crear los contactos óhmicos. Se hace vacío hasta que llegue a una presión de 7.5×10^{-5} mbar, posteriormente se empieza a incrementar la corriente hasta 115 A, para el cobre, a la chalupa para que empiece la evaporación de cobre con un tiempo de 24 segundos.

Al término del tiempo se apaga la fuente suministradora de corriente y se baja a cero la corriente y se deja enfriar por 10 minutos. Posterior se pone a ventear hasta que se abra la puerta. Se coloca el Oro, 60 mg, y se cierra inmediato para que no se oxide tanto la película de cobre. Una vez cerrada se hace nuevamente vacío hasta llegar a los 7.5×10^{-5} mbar.

Se incrementa la corriente a 135 A, para el Oro, para hacer la evaporación del oro con un tiempo de 8 minutos. Después del tiempo de evaporación se deja enfriar 10 minutos y posteriormente se da ventear hasta que se habrá la tapa del equipo. Una vez abierta se retira las celdas con los contactos óhmicos y se le pone plata líquida sobre la película de oro.

Posteriormente se limpia el exceso del sulfuro de cadmio con ácido clorhídrico, limpiando la celda con agua destilada y acetona para que no siga haciendo efecto el ácido. Teniendo limpias las celdas se le aplica plata líquida a los contactos, por encima de la película de oro. Posterior se lleva a una mufla, horno, para el tratamiento térmico a temperaturas de 150° C por un tiempo de 20 minutos y así se fundas todas las películas.

		<p>Puesta de chalupa EVS6005MO en las terminales.</p>
		<p>Colocación de celdas en la mascarilla de metal para hacer los contactos óhmicos.</p>
		<p>Puesta de las celdas y mascarillas en el shutter, sujetados con clips para su agarre.</p>
		<p>Celda después de la evaporación de Cu/Au. Para los contactos óhmicos.</p>
		<p>Celda limpia del exceso del Sulfuro de Cadmio alrededor del CdTe.</p>

	<p>Plata líquida aplicada a los contactos óhmicos, para evitar el desgaste de la película de oro, anteriormente evaporada.</p>
	<p>Tratamiento en mufla.</p>

Procedimiento para la evaporación de cobre y oro a las celdas.

4. Resultados

Este tema aborda los resultados de las capas depositadas en las técnicas utilizadas en este proyecto, CBD, CSS y evaporación. Los resultados obtenidos se realizaron en diferentes momentos del desarrollo de la celda. Las películas fueron caracterizadas con el difractómetro de rayos X, el microscopio electrónico de barrido, equipo de UV-vis, un simulador de irradiación solar. Es por esto que cada crecimiento de las capas efectúa la estructura y resultados de la celda solar.

4.1 Difracción de Rayos X, XDR

La caracterización por difracción de rayos X, XRD por sus siglas en inglés, primero se enfocó en cerciorarse si existía la película de TCO en el vidrio conductor comercial, el difractograma de estos resultados se muestra en la figura 4.1, el cual concuerda con el patrón de difracción PDF #70-4175.

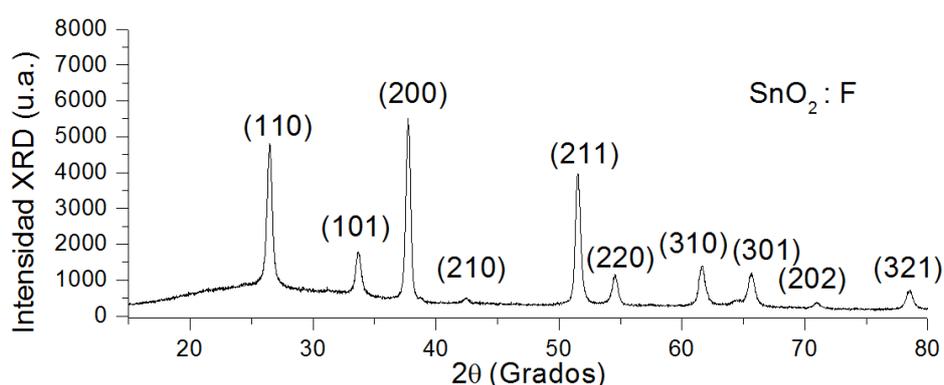


Fig. 4.1 Difractograma del Vidrio Conductor, $\text{SnO}_2:F$.

El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 26.58, 33.87, 37.94, 38.97, 42.63, 51.76, 54.75, 61.87, 64.72, 65.95, 71.26, 78.69$ que corresponden a los planos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (310), (112), (301), (202) y

(321) respectivamente del SnO₂:F, el SnO₂:F cuenta con estructura tipo casiterita con grupo espacial P42/mnm.

Capa ventana, CdS.- En la figura 4.2 se muestra el difractograma del sustrato, Vidrio conductor SnO₂:F/CdS, estos resultados muestran las fases del vidrio conductor con PDF #70-4175 y la capa buffer con PDF #10-0454, debido a que la capa buffer es muy delgada, 90 – 100 nm, aparecen en el difractograma las fases de ambos materiales.

El difractograma del vidrio SnO₂:F tiene un crecimiento preferencial en la dirección (111) y el difractograma del Vidrio conductor SnO₂:F/CdS que también cuenta con un crecimiento preferencial en la dirección (111). El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 26.5, 30.8, 43.96, 52.13, 54.58, 64.02, 70.35, 72.8$ que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) respectivamente del CdS, posee una estructura cubica con grupo espacial F-43m.

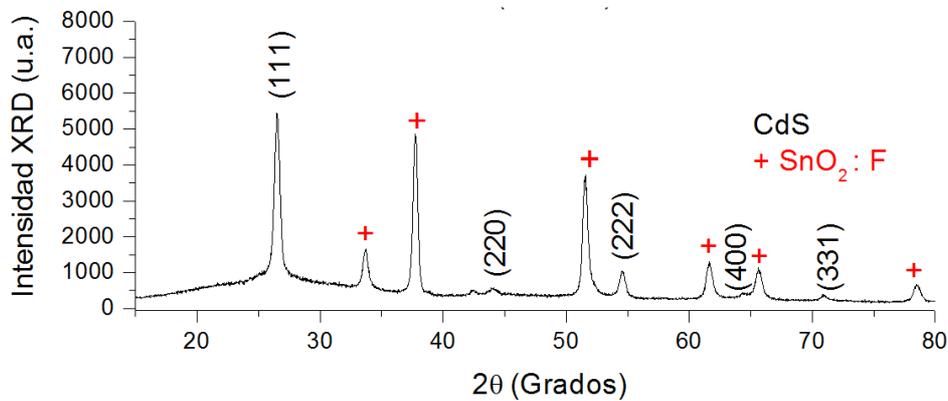


Fig. 4.2 Difractograma del sustrato, Vidrio Conductor SnO₂:F / Sulfuro de Cadmio, CdS.

Capa Absorbente, CdTe.- Posteriormente se realizó la caracterización de XRD del material CdTe, en el vidrio conductor SnO₂:F/CdS/CdTe, sin ningún tratamiento térmico. Como la capa absorbente del sustrato es gruesa, » 6 μm, el difractograma muestra solamente la fase del CdTe el cuál concuerda bien con el patrón de difracción PDF #15-0770.

Que tiene un crecimiento preferencial en la dirección (111) ver figura 4.3, a diferencia de los difractogramas del vidrio conductor y de la capa ventana donde se muestran mezcladas las fases. El difractograma muestra picos de difracción en $2\theta = 23.75, 39.31, 46.43, 56.82, 62.35, 71.21, 76.29$ que corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (331), (422) y (511) respectivamente del CdTe. El CdTe tiene estructura cúbica con grupo espacial F-43m.

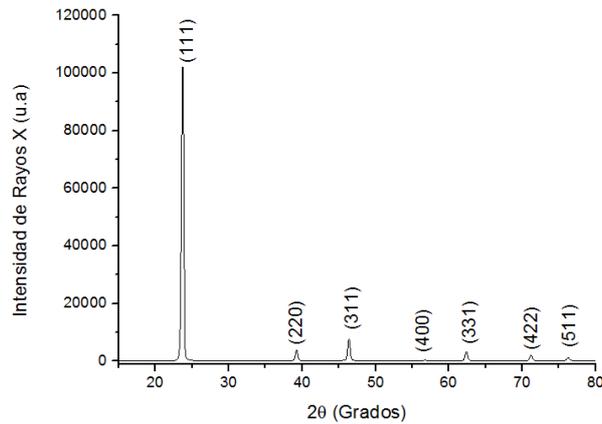


Fig. 4.3 Difractograma del sustrato, Vidrio conductor, $\text{SnO}_2\text{:F}$ / Sulfuro de Cadmio / Teluro de Cadmio.

4.2 Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido, SEM

Capa ventana.- Para el análisis morfológico se emplearon imágenes de microscopía electrónica de barrido. Para conocer la morfología superficial de cada una de las capas comenzando por la capa CdS sin ningún tratamiento térmico. Así como se obtuvo del baño químico, en la figura 4.4 se muestra que los granos tienen una dimensión entre 100 y 200 nm aproximadamente, la película es uniforme, adherente al sustrato y libre de huecos.

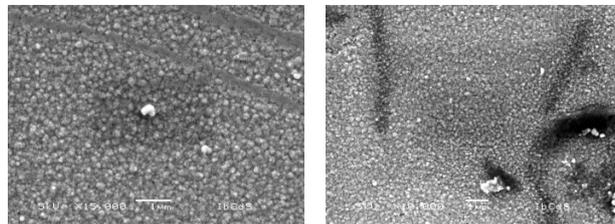


Fig. 4.4 Imagen SEM del CdS en el Vidrio Conductor, $\text{SnO}_2\text{:F}$.

Capa absorbente.- Para conocer la influencia que tiene la temperatura de tratamiento térmico en la morfología de la capa absorbente, se adquirieron imágenes de SEM. En estas imágenes se comprueban los resultados obtenidos en los difractograma. En la figura 4.5 se muestra una imagen SEM de la morfología del CdTe.

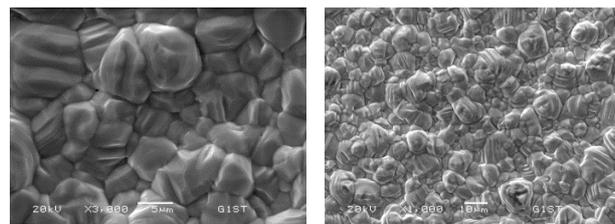


Fig. 4.5 Imagen SEM de la celda OTC/CdS/CdTe sin tratamiento térmico.

4.3 Transmitancia, absorbancia y bandgap, E_g , de la capa ventana, CdS

Para conocer la transmitancia, absorbancia y determinar el ancho de banda prohibida, bandgap, de la capa ventana de CdS. Se usó un equipo UV-vis y el software Origin, la figura 4.6.a. muestra la transmitancia de la capa de CdS. Esta gráfica se ve que se incrementa la transmisión de la película y permite también la transmisión de longitudes de onda mayores.

Cuando la exponemos a un tratamiento térmico a 410 °C durante un periodo de 10 minutos, esto nos indica la variación del bandgap después del tratamiento térmico. La película de CdS se depositó en un sustrato, vidrio porta objetos marca Corning, en el cual se creció la capa de Sulfuro de Cadmio. Esto debido a que si se realiza la caracterización por UV-vis sobre el sustrato vidrio/SnO₂:F/CdS.

La transmitancia del sustrato tendría la contribución de la película de SnO₂:F, lo que se muestra es solamente la transmisión de la capa de CdS y se etiquetó como ConT, el sustrato que no recibió tratamiento térmico, muestra una menor transmisión y tiene el nombre de SinT. Para obtener la absorbancia de la capa ventana se empleó el mismo equipo de UV-vis.

En la figura 4.6.b. se muestra la gráficas del sustrato que recibió tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C durante 10 minutos con nombre ConT. Esta grafica muestra una mayor absorbancia en longitudes de onda en intervalo 300 – 530 nm con respecto a la gráfica del sustrato que no se le aplico tratamiento térmico y que se llamó SinT. También se observa que el tratamiento térmico modifica la absorción en longitudes de onda en el intervalo 530 – 800 nm.

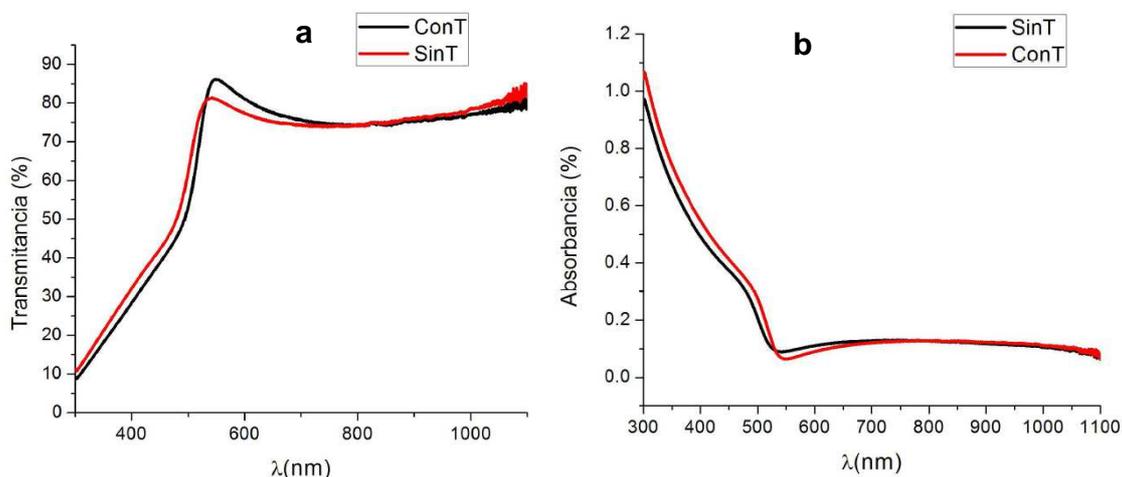


Fig. 4.6. a) Transmitancia de la capa de sulfuro de cadmio (CdS), con y sin tratamiento térmico a 410 °C. b) Absorbancia de la capa de sulfuro de cadmio, con y sin tratamiento térmico a 410 °C.

Finalmente para determinar el bandgap, E_g , de la capa ventana se utilizó la gráfica de absorbancia de la película con tratamiento térmico a 410 °C por 10 minutos y la gráfica de absorbancia de la película sin tratamiento térmico. Partiendo de estos

datos utilizamos la ecuación relación de Tauc, $(\alpha hv)^n \propto hv - E_0$, para determinar el bandgap de forma directa e indirecta.

Estos resultados se observa en la figura 4.7.a) para obtener el bandgap directo e indirecto de la película de CdS con tratamiento térmico, donde el bandgap directo es de 2.39 eV y el indirecto de 2.28 eV para la película delgada de CdS con tratamiento térmico. Los resultados correspondientes a la película de CdS sin tratamiento térmico se observan en la figura 4.7.b).

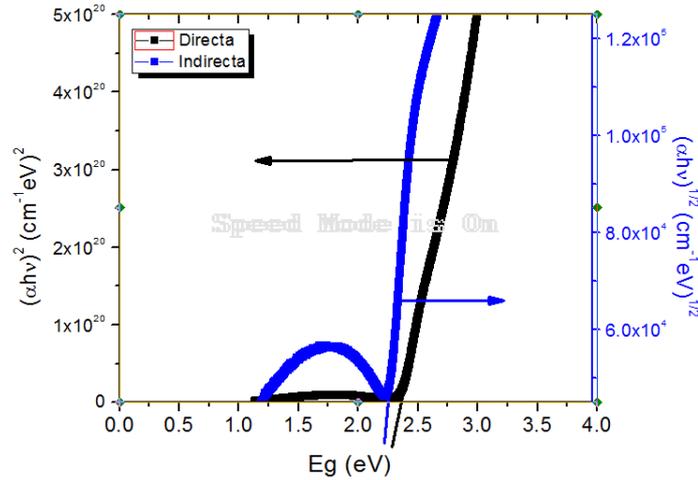


Fig. 4.7. a) *Calculo del E_g mediante el modelo de bandas parabólicas del CdS con tratamiento térmico.*

Se obtiene el bandgap directo con un valor de 2.418 eV y el indirecto con un valor de 2.32 eV, los resultados anteriores del bandgap directo de la película que recibió tratamiento térmico y la película que no se expuso al tratamiento térmico concuerdan con el bandgap reportado en la literatura que tiene un valor de 2.42 eV que es directo.

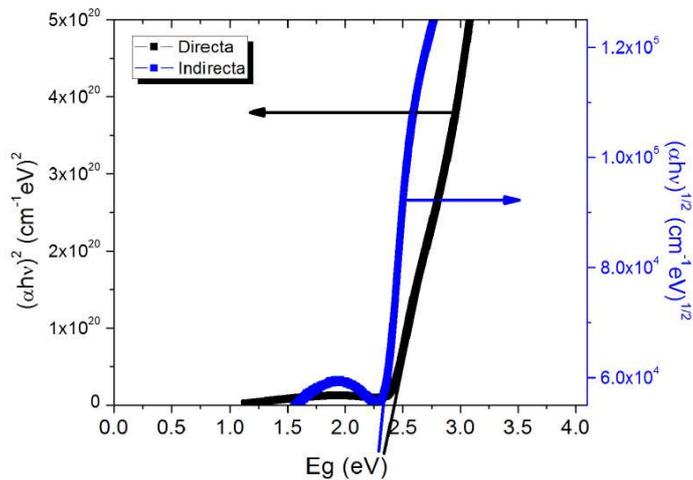


Fig. 4.7. b) *Calculo del E_g usando la absorbancia de la película sin tratamiento térmico.*

4.4 Característica curva J-V

Para la caracterización eléctrica de los dispositivos solares que fueron crecidos a 1.5×10^{-1} Torr, se muestra la característica curva J – V, ver figura 4.8, se utilizó un simulador de la irradiancia solar calibrado a condiciones AM1.5 con una celda solar estándar-calibrada de la empresa Newport. Se observa que la celda con mayor eficiencia alcanzada es la que tuvo un crecimiento de la capa absorbente (CdTe), con una presión de 1.5×10^{-1} Torr.

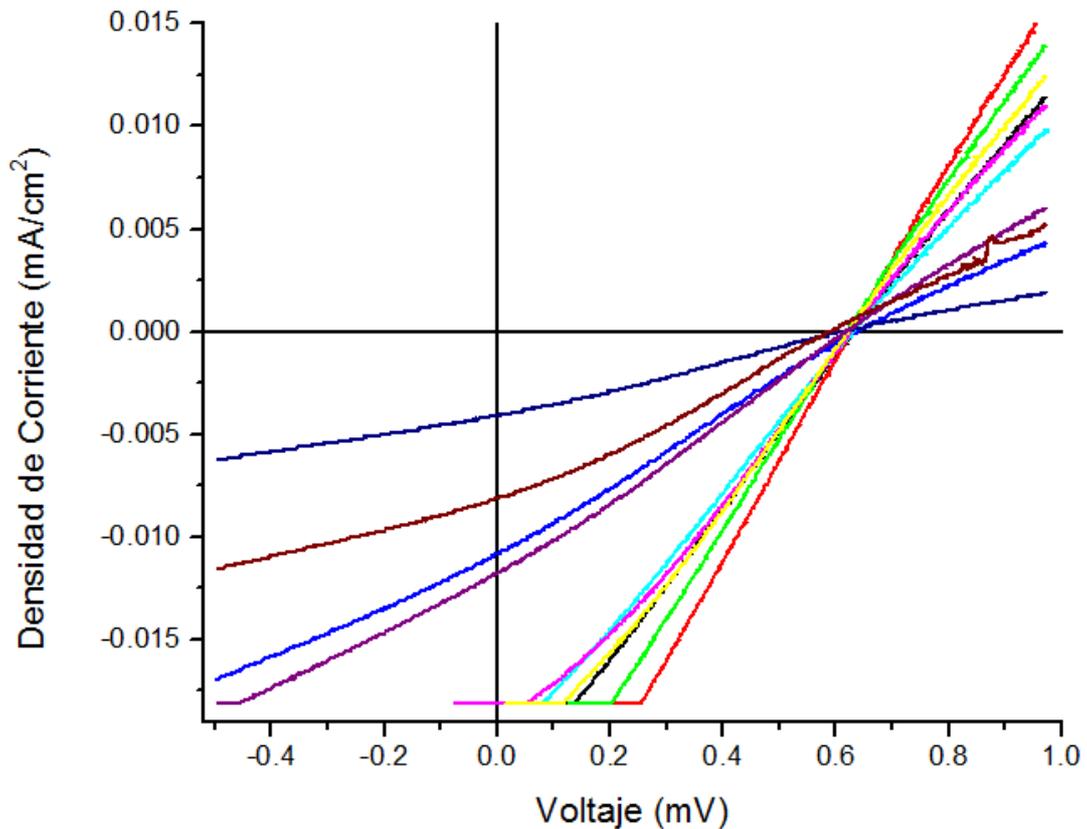


Fig. 4.8 Curva característica J-V, de la celda solar OTC/CdS/CdTe/ con vapores de $MgCl_2$.

Celda	η (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm^2)	Rs ($\Omega\text{-}cm^2$)	Rsh ($\Omega\text{-}cm^2$)
1.5×10^{-1} Torr	4.8266	0.4255	0.0876	0.06274	19.9787	88.99

Tabla 4.1 Eficiencia de la curva característica J-V.

5. Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló dispositivos fotovoltaicos con estructura tipo superestrato Vidrio/SnO₂:F/CdS/CdTe/Cu/Au. Variando el nivel de vacío en el crecimiento de la película de CdTe y la temperatura de activación de la celda solar mediante tratamiento térmico de la capa absorbente con vapores de MgCl₂. El crecimiento de la película de CdTe por la técnica de sublimación en espacio cercano, CSS.

Proporciona buenas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales, obteniendo eficiencias competitivas. Para las propiedades ópticas se observó que el band gap es dependiente de la temperatura de activación y se obtuvo el de $E_g=1.456$ eV que se muy cercano al reportado en la literatura para el CdTe, $E_g=1.45$ eV. Para las propiedades estructurales se obtuvo difractogramas que muestran perfectamente definidas las direcciones de crecimiento preferencial, para el CdTe.

Las imágenes SEM muestran una morfología superficial uniforme, densa y con los agregados bien definidos. Esta morfología también es dependiente de la temperatura de activación. En cuanto a las propiedades eléctricas, se observa la tendencia del incremento de las propiedades eléctricas del dispositivo. Cuando se eleva la temperatura de activación el decremento del nivel de vacío para el crecimiento de la película de CdTe.

Finalmente se concluye con la obtención de buenas eficiencias de los dispositivos fotovoltaicos. Esto se verifica con el mejor dispositivo que se desarrolló bajo esta metodología, alcanzando una eficiencia de $\eta = 4.8866$ % en un simulador solar bajo condiciones de AM1.5. Mediante este trabajo de investigación se demuestra que es posible disminuir los costos de producción al disminuir la presión de crecimiento del CdTe.

5. Referencias

- [1] José A. Flores Livas, J. L. Peña, E. Martínez Guerra, E. Pérez Tijerina, "Primeras etapas en el crecimiento de películas delgadas de Teluro de cadmio (CdTe) por sublimación en espacio cerrado", Academic Journals Database, p.p. 46, July 2011.
- [2] Santiago Tepantlán, A. M. Pérez González, I. Valeriano Arreola, "Structural, optical and electrical properties of CdS thin films obtained by spray pyrolysis" Revista Mexicana de Física, vol. 54, núm. 2, p.p. 112-117, abril 2008.
- [3] G. Cediél, L.M. Caicedo, M. Flórez Y G. Gordillo, "Estudio de Propiedades Estructurales de Películas Delgadas de CdS Depositadas por Sublimación en Espacio Semicerrado", Revista Depto. Física Universidad Nacional de Colombia Número 8, Abril de 1993.

- [4] José N. Ximello Quiebras, tesis de Maestro el Ciencias, “Propiedades de Películas Delgadas de CdS Depositadas por Baño Químico-Sputtering en Celdas Solares de CdS/CdTe”, México, D.F., Junio 2005.
- [5] G.H. Tariq, M. Anis-ur-Rehman, Institute of Information Technology, Pakistan, “Annealing effects on physical properties of doped CdTe thin films for photovoltaic applications”, Applied Thermal Physics Laboratory, Department of Physics, COMSATS Institute of Information Technology, Volume 30, p.p. 665–671, Islamabad 44000, Pakistan, February 2015.
- [6] Bing Li, Lianghuan Feng, Jiagui Zheng, Wei Cai, Yaping Cai, Jingquan Zhang, Wei Li, Lili Wu, Zhi Lei, College of Materials Science and Engineering Sichuan University, “The Electrical and Optical Properties of CSS CdTe Thin Films Deposited in Ar+O₂ Atmosphere”, Volume 491, Issues 1–2, 22, P.P. 104–109, Chengdu, China, November 2005.
- [7] Velasco, Jaime González, Energías Renovables. Barcelona: Reverté, S.A., 2009.
- [8] G. Hodes, “Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films”, Editorial Marcel Dekker Inc. 2003, New York, USA.
- [9] W. G. Moffatt, G.W. Pearsall, and J.Wulff, the Structure and Properties of Materials, Vol. I, Structure, p. 51. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.
- [10] P.P Dawar and J.C. Joshi, J. Mat. Sci., 19 (1984).
- [11] T. Minami, MRS Bulletin 25(8) (2000) 38.
- [12] K. S. Ramaih and V. S. Raja, Appl. Sur. Sci., 253 (2006) 1451.

6.1 Baño Químico, CdS



Fig. 6.1 Baño químico en vidrio conductor

La técnica de Baño Químico CBD, por sus siglas en inglés, es el método de depósito del material CdS, llamado también “Ventana”. Esta es una de las mejores técnicas con características para aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Ya que esta técnica ha brindado las mejores eficiencias en celdas solares del tipo CdS/CdTe además de su simplicidad y bajo costo.

El sustrato es sumergido en esta solución y a la vez la solución es sometida a calentamiento constante por un tiempo de tres horas a 90° C, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película. Su implementación es relativamente simple, en la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película, es posible obtener grandes áreas de película y de buena calidad.

Los elementos que forman esta solución serían, un compuesto que aporte los iones metálicos, otro que sea la fuente de los iones no metálicos. Refiriéndonos al CdS y en general existen cuatro componentes básicos. La fuente del ion metálico en las películas de CdS, el Cd (NO₃·4H₂O), la fuente que suministra los iones OH⁻ (pH alcalino 11) sería Cloruro de Amonio [NH₄Cl/NH₄OH] y la fuente del ión no metálico la Tiourea [CH₄N₂S] y como agente acomplejante el Hidróxido de

El CBD ha resultado ser uno de los métodos en el cual se varía la concentración de azufre con respecto al cadmio, S/Cd, en la solución del CBD durante el depósito del CdS. Este método está basada en la precipitación controlada del material que se desea obtener sobre el sustrato caliente mediante un sistema de

reacciones químicas que tiene lugar en disoluciones acuosa, de tal forma que la precipitación ocurre uniformemente sobre el sustrato.

El logro de este depósito se necesita que los iones a precipitar, Cd^{2+} y S^{2-} , Cadmio y Azufre, en este caso, no se encuentren libres, para obtener concentraciones muy pequeñas en la disolución. Por lo que existen ciertas generalidades y condiciones experimentales que se establecen para obtener el depósito del material [7].

La cinética de crecimiento del CdS se divide en tres etapas: primero un periodo de inducción donde no hay crecimiento de CdS, después un crecimiento casi lineal y por último una saturación. Estas etapas son independientes del tipo de mecanismo de inducción, nucleación, que ocurra en el CBD. Se realiza un equilibrio dinámico entre las partículas y la superficie sólida por dos formas generales:

a) formación de los compuestos requeridos mediante reacciones entre iones libres. La adsorción inicial de las partículas cargadas sobre el sustrato (vidrio- SnO_2 : F), se realiza principalmente por atracción coulombiana, con pH altos, donde existe alta concentración de iones OH. El proceso dominante es la adsorción primaria del ion metálico, y por otra parte la adsorción de partículas neutras y el mantenerlas unidas se debe a las fuerzas de Van der Waals.

Para una buena adherencia del CdS sobre el vidrio- SnO_2 : F, debe ser buena la agregación inicial de las partículas sobre el sustrato y esto depende de dos causas: una que las partículas primarias sean diferentes a las partículas finales agregadas. La otra tiene que ver con que a mayor relación "superficie externa/volumen", mayor es la energía superficial, por lo tanto, mayor el potencial de adhesión al sustrato.

Una vez que se han formado los primeros núcleos de CdS, empieza el crecimiento del CdS y su adherencia al vidrio- SnO_2 : F mediante las fuerzas de Van der Waals. Principalmente los núcleos empiezan a crecer hasta que por algún proceso de adsorción de sustancias en la disolución inactiven la superficie del cristal y el crecimiento comienza a detenerse.

b) Formación-descomposición de hidróxidos-complejos metálicos en el cual aparecen coloides, especies neutras, en la disolución. Esta etapa es inicial del proceso es la adherencia de las partículas sólidas del hidróxido a la superficie, mediante las interacciones de Van der Waals. El hidróxido se transforma por reacciones químicas en el CdS, formándose un depósito primario de cúmulos granulares de CdS.

Conforme se realiza la reacción de transformación del $\text{Cd}(\text{OH})_2$ en CdS, se van adhiriendo al sustrato libre o al material ya depositado, nuevas partículas del material. La nucleación inicial del hidróxido ocurre homogéneamente y se precipita en el seno de la disolución. El CdS se forma homogéneamente y se precipita en el seno de la disolución en gran extensión, sobre todo cuando se forman cúmulos granulares.

La formación de la película tiene lugar solamente cuando las partículas de mayor energía superficial, alcanza la superficie del sustrato antes de formar otros agregados. Las partículas primarias de hidróxido comienzan a adsorberse inmediatamente después de la inmersión del sustrato. El crecimiento tarda varios minutos, por las partículas de hidróxido a menudo no forman película hasta que no hay una adsorción primaria sobre la superficie.

Para que el Baño Químico se lleve a cabo, se debe cuidar la Temperatura influyen en las velocidades de reacción en que se desplazan los diferentes equilibrios químicos. El control de la temperatura en este proceso y el de las concentraciones de los compuestos, los mecanismos de reacción influyen en el control de las velocidades de reacción.

Sulfuro de Cadmio, CdS.- El sulfuro de cadmio es un semiconductor del grupo II-VI y tiene un gran potencial de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos y microelectrónicos, ejemplos de estos son, fotosensores, filtros de radiación, celdas solares, como ventana óptica. Las películas resultantes por la técnica de CBD son policristalinas y toman colores desde el amarillo hasta el naranja.

Éstas son películas homogéneas y el texturizado de su superficie depende tanto de las condiciones de depósito como del sustrato. Las propiedades químicas importantes de este compuesto son su estabilidad química en solución acuosa. Así como su capacidad nula de disolverse en agua, posee un alto punto de fusión, y esto hace al sulfuro de cadmio un material semiconductor.

Es ideal para ser sintetizado por medios químicos. Este semiconductor se presenta en fase cubica, Zinblenda, así o en fase hexagonal, wurtzita, o como una mezcla de ambas. La fase wurtzita tiene constantes de red $a=4.14 \text{ \AA}$ y $c=6.71 \text{ \AA}$. Y la fase Zinblenda, constante de red $a=5.82 \text{ \AA}$. La fase hexagonal es más estable que la fase cubica y en ambas estructuras.

El Cd como el S, presentan números de coordinación 4. El CdS tiene un ancho de banda de energía prohibida de 2.58 eV a 0K, y 2.54 eV a 300K. Su constante dieléctrica estática es de 8.9 y su movilidad de electrones a 300K es de 210 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{seg}$. Su masa molecular de 144.46 g/mol, tiene una densidad promedio de 4.826 g/cm^3 . La fase Zinblenda presenta un punto de fusión de 1477°C mientras que para la fase wurzita de 1750°C.

Semiconductor Tipo-n Sulfuro de Cadmio, CdS.- El CdS es usado como material emisor o también conocido como el semiconductor, ventana por su banda de energía prohibida, gap, directo de energía $E_g = 2.52 \text{ eV}$ para establecer el campo eléctrico colector de los portadores de carga; entre otras sus propiedades tenemos:

i) Se obtiene por diversos métodos, económicos y versátiles. ii) El CdS es usualmente tipo-n debido al exceso de Cd o a las vacancias de S en la preparación del compuesto. iii) La conductividad en oscuro del CdS a bajas temperaturas es mayoritariamente gobernada por impurezas y defectos de red y las movilidad de los portadores de carga depende de los diferentes mecanismos

de dispersión. iv) Concentración de portadores de carga en: la banda de conducción $N_c = 1.8 \times 10^{19} \text{m}^{-3}$, en la banda de valencia $N_v = 2.4 \times 10^{18} \text{m}^{-3}$. v) Concentración de donadores $1 \times 10^{17} \text{m}^{-3}$. vi) Buen coeficiente de transmisión óptica entre 75 y 85 %. vii) Índice de refracción $n_r = 2.3$. viii) La estructura cristalina más común del CdS corresponde a la fase hexagonal de la estructura tipo wurtzita.

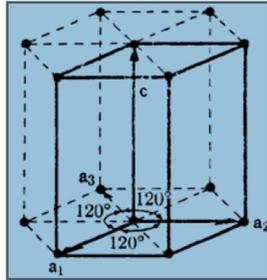


Fig. 6.2. Estructura cristalina zinc-blenda en la fase hexagonal tipo wurtzita del CdS

Propiedades físicas y químicas del CdS.- Entre las características físicas y químicas que posee se encuentra las siguientes: es un material de color amarillo que se encuentra en forma de polvo y se obtiene en forma de película delgada mediante diversos métodos. Tiene un peso molecular de 144.47 g/mol, punto de fusión 1750° C, densidad de 4.82 g/cm³.

Insoluble en agua y soluble en ácido clorhídrico diluido. Su estructura cristalina presenta dos fases: cristalina cubica centrada en las caras y hexagonal. Su fase hexagonal tiene un ancho de banda prohibida, E_g , hexagonal de 2.58 eV a 0° K y de 2.53 eV a 300° K. Esta es la forma más estable del compuesto en la figura 6.3 vemos la geometría de estas estructuras.

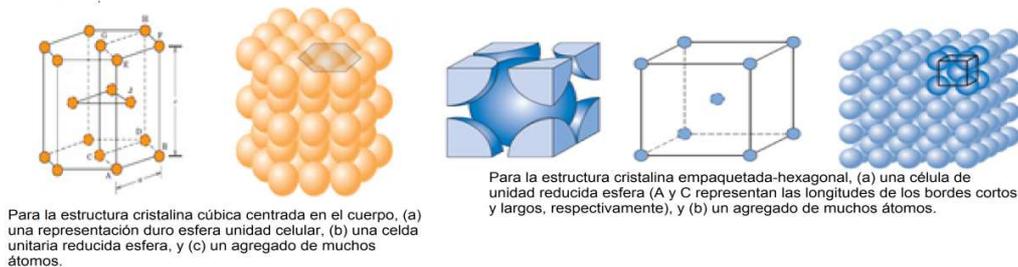


Fig. 6.3. Estructuras hexagonal y cubicas de CdS [8].

6.2 Teluro de Cadmio, CdTe

Teluro de cadmio es el semiconductor del grupo II-VI de los materiales que en principio es más adecuado para la fotovoltaica. Tiene una banda prohibida, gap, directa de 1,44 eV, cerca de la óptima para fotoconversión, y una absorción óptica alta. El CdTe tiene una banda prohíba de 2.26 eV, con ser dopado tipo-p así como el tipo-n. El CdTe se buscó y desarrollado como reemplazo tipo p para el material fotovoltaico, Cu₂S.

Es utilizado en diseños de heterounión, primero con CdS tipo-n como el mayor emisor de banda prohibida, pero cuyo rendimiento es inhibida por la difusión de Cu a lo largo de los bordes de grano. El cristal adopta la estructura cristalina wurtzita, como el gas, pero tiene propiedades de transporte pobres. Sufre de una alta densidad de defectos nativos como el exceso de átomos de Te en los límites de grano que dan lugar a desertar estados profundos en su banda prohibida.

El CdTe tipo-p es dopado extrínsecamente pero la alta densidad de defectos banda lleva a una pobre eficiencia de dopaje, tanto como en el silicio amorfo. Sin embargo, se han desarrollado tratamientos para saturar las trampas y eficiente, > 15% de las celdas solares ahora son de material policristalino. La activación por calentamiento en $MgCl_2$ es esencial para mejorar la calidad del material.

El CdTe es un material de interés en la obtención de dispositivos fotovoltaicos, pero para incrementar su eficiencia. El depósito de películas tipo-p son altamente conductoras, las cuales son difíciles de obtener. El CdTe es un semiconductor relativamente fácil de impurificar con diferentes materiales tanto tipo-p como tipo-n. Generalmente la impurificación trae consigo un alto número de defectos estructurales, lo que provoca un decaimiento en la actividad eléctrica del material.

El CdTe en película delgada es uno de los materiales más prometedores en celdas solares con aplicación terrestres, debido a su banda de energía prohibida E_g , cercano al óptimo ~ 1.5 eV a temperatura ambiente. Su alto coeficiente de absorción $\alpha \geq 10^4$ cm^{-1} , lo cual significa que la radiación solar con energía mayor a la del gap, 1.5 eV, es absorbida en una película de CdTe de espesor entre 1-2 μm .

Hay varias técnicas para el crecimiento de películas delgadas de CdTe, algunas de ellas son: epitaxia de haces moleculares, erosión catódica, evaporación en vacío, electrodeposición, sublimación en espacio cerrado, CSS. Entre las más usadas está la de erosión catódica y la de sublimación por espacio cerrado.

Técnica de sublimación por espacio cerrado CSS.- Esta técnica CSS y/o CSVT se obtienen películas delgadas semiconductoras policristalinas a bajo costo comparado con otras técnicas de crecimiento al vacío. En la técnica CSS se estudian con alternativas, como: el uso de lámparas infrarrojas para disminuir el consumo de energía para el calentamiento directo del grafito y la posibilidad de depositar el CdTe a presión atmosférica sin el uso del sistema de vacío.

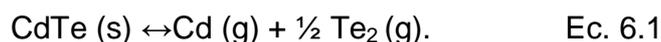
Las paredes de la chalupa empleada al ser también de grafito, permiten tener durante el proceso de depósito un gradiente de temperatura uniforme entre la fuente y el sustrato. Lo anterior es lo que se conoce como transporte de vapor en espacio cerrado por paredes calientes, CSS-HW, la proximidad del sustrato y la chalupa de grafito es de 1 mm.

Depósito de CdTe por CSS.- Las películas de CdTe crecidas en CSS son tipo-p y de naturaleza policristalina. Es una técnica que se basa en la utilización de depósito con película delgada. Se hace a base del compuesto heterogéneo CdTe/CdS, la película de sulfuro de cadmio es depositada por baño químico. Este tipo de celdas se usan como sustrato un vidrio convencional.

El procedimiento de deposición se resume a continuación: el vidrio contiene una capa delgada de óxido transparente conductor. Por encima de esta película de óxido se pone una capa delgada de sulfuro de cadmio. Esta capa es lo más delgada posible, cuidando no generar agujeros ya que en este caso la corriente fluiría hacia la interface entre el sulfuro de cadmio y el telurio de cadmio y no a los contactos de la celda.

La capa de telurio de cadmio se crece por encima de la capa de sulfuro de cadmio formando una interface heterogénea. La película de telurio de cadmio se deposita utilizando la técnica de sublimación por espacio cercano. Posteriormente se le da un tratamiento térmico a la capa con cloruro de magnesio, $MgCl_2$, en fase a vapor. Finalmente se le deposita de una capa metálica que cubrirá al telurio de cadmio.

Las películas de CdTe son depositadas mediante la técnica de sublimación en espacio cercano, CSS. La cual está basada en el principio de disociación reversible del CdTe a altas temperaturas. De acuerdo a con la ecuación 3.1, la fuente de CdTe se disocia en átomos de Cd y Te_2 , lo cual ocurre siempre que exista una diferencia de temperatura $T_f - T_s > 0$ entre la fuente y el sustrato.



Cuando este sea el caso, los átomos de Cd y Te_2 desprendidos de la fuente se transportan hasta el sustrato, adhiriéndose a él y formando capas de CdTe por efecto de disociación inversa. Para este depósito de las películas de CdTe por la técnica de sublimación por espacio cerrado, se utilizó el sistema mostrado en la figura 6.4.

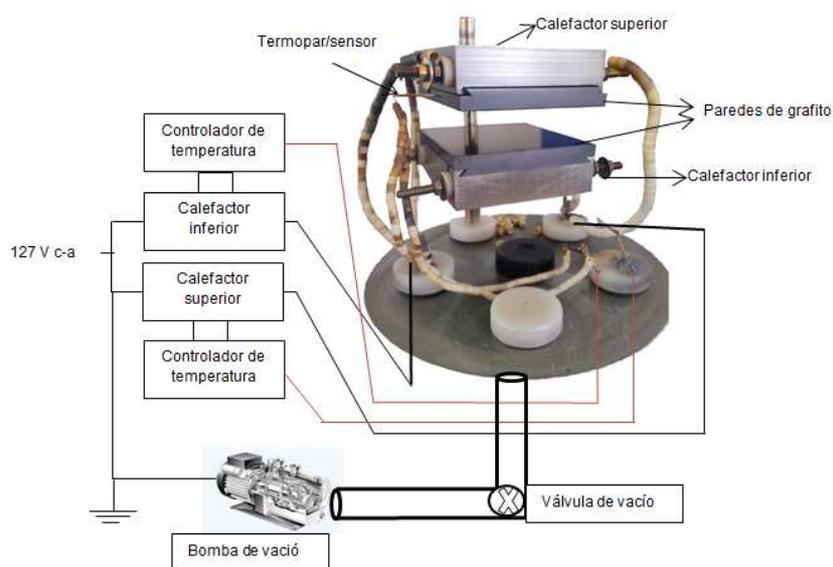


Fig. 6.4 Sistema CSS empleado en el depósito de películas de CdTe.

La cámara de depósito consiste en un tubo de cristal con un diámetro de 20 cm y una altura de 25 cm en los extremos tiene empaques para sellar y una placa de

metal donde va el sensor de presión. En el interior de la cámara se encuentran un par de bloques de grafito, calefactores fuente y sustrato. Entre los cuales es colocada la caja de grafito, contenedor del CdTe, junto con el sustrato.

Entre la fuente y el sustrato existe la separación de 5 mm. Para calentar de forma independiente a la fuente y al sustrato, utiliza dos módulos separados de lámpara de halógeno de 150 W cada uno, ubicado dentro de los bloque de grafito. Las temperaturas de la fuente, T_f , y del sustrato, T_s , se censa a través de dos termopares tipo K, cromel-alumel.

Uno colocado en el bloque inferior, la fuente, y el otro colocado en el bloque superior, el sustrato. Los termopares están conectados a controladores de temperatura independientes que permiten censar la temperatura y a la vez regulan el proceso de calentamiento. El vacío de la cámara se lleva acabo con una bomba mecánica convencional y la presión es medida por un sensor tipo Pirani de convección.

Semiconductor tipo-p telurio de cadmio CdTe.- El CdTe tiende hacer uso como material absorbente o también conocido como semiconductor activo por su gap directo de energía $E_g = 1.43$ eV, cercano al optimo teórico para un absorbente de 1.47 eV, ver figura 6.6, entre otras de sus propiedades principales tenemos:

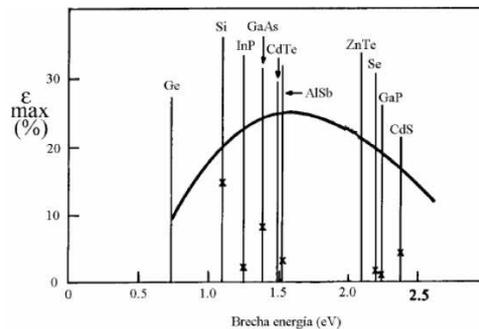


Fig. 6.6. Eficiencia máxima de las celdas solares con respecto a su brecha de energía.

i) Fácil deposito por diversas técnicas y buena calidad como película delgada. ii) Conductividad tipo-p o tipo-n. iii) El CdTe es usualmente tipo-p debido al exceso de Te o a las variaciones de Cd a temperaturas altas aparece una pequeña desviación estequiométrica en forma de una pequeña carencia o vacancia de Cd. iv) Los elementos Cd y Te tienen una tensión de vapor mayor que el compuesto.

v) Su diagrama de fase muestra que el compuesto es totalmente estable arriba de los 500° C; cuando se evapora el CdTe este libera los elementos de Cd y Te de igual manera y se depositan por igual en el vidrio. vi) Energía de enlace iónico de 5.75 eV, alta ionicidad 72%, de manera que la energía de los fotones inciden es menos que la necesaria para descomponer el compuesto.

Todo ello le da alta estabilidad térmica y química. vii) El nivel de Fermi E_f está 0.13 eV por encima de la barra de valencia. viii) La estructura cristalina del CdTe

corresponde al tipo zinc blenda, cúbica centrada en las caras, CCC, con orientación preferencial en la dirección.

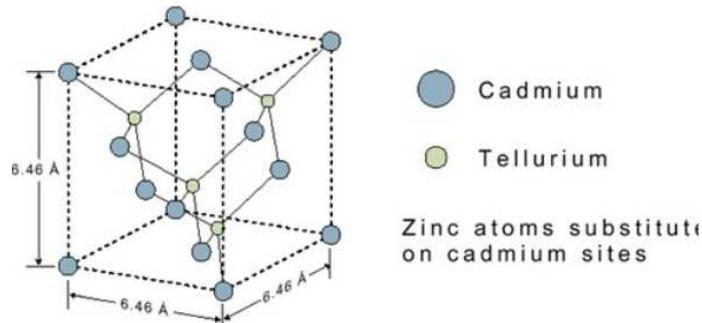


Fig. 6.7 Estructura cristalina Zinc-blenda en la fase cúbica del CdTe.

6.3 Dióxido de estaño dopado con flúor, SnO₂: F

Las películas delgadas de Dióxido de Estaño Dopado con Flúor, F: SnO₂, pertenecen a una clase de óxido de metal, es decir, películas delgadas de Óxido Conductor Transparente. Una parte especial de celdas solares de películas delgadas nanoestructurados. Que ofrece la fabricación de celdas solares a bajo costo.

Esto permite la transmisión de la radiación solar directamente a la región activa con poca o ninguna atenuación. Estas celdas solares han mejorado la sensibilidad en la parte alta de energía de fotones del espectro solar. Hacen que las celdas solares de películas delgadas sean adecuadas para la aplicación a gran escala con una alta eficiencia en el rendimiento.

Es bien conocido que los materiales que muestran alta conductividad eléctrica son generalmente casi opacos a la luz visible debido a su alto coeficiente de absorción y/o reflectividad. Mientras que los materiales transparentes son generalmente aislante o semiconductor, debido a la falta de portadores libres a temperatura ambiente.

Para el óxido conductor transparente, OTC, la conductividad eléctrica y transparencia óptica se logra mediante la selección de un óxido de metal de banda ancha. Este se representa degenerando a través de la introducción de dopantes nativos o de sustitución. Este depende de la naturaleza, el número y disposiciones atómicas del metal en las estructuras de óxido cristalino o amorfo, en la morfología y en la presencia de defectos intrínsecos o introducidos intencionalmente, [9].

Estas películas delgadas de óxido de metal se preparan bajo ambiente controlado; las películas resultantes son de tipo n, semiconductores degenerados con concentraciones de electrones libres del orden de 10²⁰ cm⁻³. Proporcionados por los donantes nativos tales como vacantes de oxígeno. Como vacante de oxígeno proporciona un par de electrones y mejora la conducción [10].

Se encontraron que las películas de óxido no dopado son inestables cuando se utiliza a alta temperatura, óxidos metálicos sin dopaje impureza no han demostrado ser factible como electrodos transparentes prácticos. Otra ventaja de utilizar materiales de impureza dopada es que se utiliza ambos, tantos los donantes como los nativos.

F, Cl, Sb, Br, Ni, Cu son algunos de los ejemplos que se usa como dopante para SnO₂. Entre ellos F: SnO₂ y Sb: SnO₂ se han estudiado mucho y empleado para aplicaciones del dispositivo. Sb átomos sustituto Sn donde átomos de F se sientan en el lugar del oxígeno. Hay un claro indicio de la configuración orbital híbrido de 2s^p2p⁵ y 2s²2p⁴ para F y O, respectivamente, que los átomos de F dan un electrón/molécula libre cuando F se encuentra en el lugar del oxígeno.

Los radios iónicos de F, 1.36 Å, es ligeramente menor que la de O²⁻, 1.40 Å, de manera que el dopaje se lleva a cabo fácilmente. Debido a estas ventajas, las películas delgadas de F: SnO₂ con concentración variable de F, se eligieron para investigar por sus propiedades optoelectrónicas, de modo que sea utilizado para aplicaciones de celdas solares con una eficiencia mejorada [11].

No	Simple	Banda Prohibida, Eg (eV)
1	Sin dopar	3.23
2	1:60	3.28
3	1.40	3.4
4	1.35	3.42

Tabla 6.1. Relaciones atómicas de F en SnO₂ frente a banda prohibida.

No	Simple	Resistividad Eléctrica (Ω-m)
1	Sin dopar	1.20
2	1:60	6.41 x 10 ⁻⁰¹
3	1.40	3.58 x 10 ⁻⁰¹
4	1.35	4.60 x 10 ⁻⁰¹

Tabla 6.2. Relaciones atómicas F en SnO₂ frente a resistividad eléctrica.

Deposición de temperatura (°C)	2.5/100 x 10 ⁻⁴ (Ω.cm)	5/100 x 10 ⁻⁴ (Ω.cm)	10/100 x 10 ⁻⁴ (Ω.cm)	20/100 x 10 ⁻⁴ (Ω.cm)	30/100 x 10 ⁻⁴ (Ω.cm)
375	199	150	82	68	44
400	40	24	24	21	25
425	11	9	11	18	25
450	10	10	8	22	26

Tabla 6.3 Valores de resistividad eléctrica de SnO₂: F, películas depositadas en diferentes temperaturas del sustrato, a partir de diferentes soluciones y proporciones vol_{h2o} / vol_{total}

6.4 Limpieza de vidrio-SnO₂:F (desengrasado)

La limpieza es una parte fundamental para la elaboración de las celdas, para que en su proceso de la celda sea de buena calidad y tenga una buena adherencia de los reactivos al vidrio. Se presenta la técnica utilizada para la limpieza del vidrio conductor tipo SnO₂:F. Utilizados para la fabricación de películas delgadas en celdas solares del tipo; OTC/CdS/CdTe activadas con MgCl₂.

- Se corta vidrio conductor de 3 x 3 cm, se pone una marca para rastrear dicho vidrio en todo el proceso de crecimiento de películas.
- Se lava el vidrio conductor del tipo "Vidrio SnO₂:F", con jabón neutro Dextrán, se usa este porque no deja residuos en el vidrio, aparte que elimina la grasa y el polvo que halla en ello y es libre de fosfatos.
- Se enjugan con agua del grifo posterior con agua desionizada.
- Se colocan los vidrios en una caja "coplin", para colocarlos en la Mezcla Crómica que los cubra por completo. En este proceso se deja por 24 horas.
- Se retira de la mezcla Crómica enjuagándolos con agua destilada, luego con agua desionizada hasta quitarle el color amarillo de la mezcla (se enjugan con cada agua por cuatro veces).
- En un vaso de precipitado se colocan los vidrios, cuidando que el agua desionizada los cubra por completo.



Fig. 6.8 Proceso de limpieza de vidrio conductor.