



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

“CARACTERIZACIÓN OPTOELECTRÓNICA DE CAPAS

DELGADAS CdS/CdTe PARA CELDAS SOLARES FLEXIBLES”

TESIS

PRESENTADA POR:

ING. NICOLÁS CARLOS MORGANTE GUANDALINI

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2020

Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen Profesional y hubiere sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él.

AGRADECIMIENTOS

El autor de este documento agradece en demasía al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero brindado para la realización del presente trabajo de maestría, otorgado a partir de la beca escolar de posgrado CONACYT con número CVU 930814.

RESUMEN

El presente trabajo propone un análisis morfológico y optoelectrónico de cada una de las capas que componen a una celda solar flexible basada en CdS y CdTe. El principal reto de esta investigación consistió en la utilización de un polímero (PET) flexible comercial como sustrato de la celda, el cual trae consigo depositada una capa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ que trabaja como contacto frontal. Es importante mencionar que el PET posee una temperatura de transición vítrea de $75\text{ }^\circ\text{C}$, lo cual conlleva a utilizar técnicas de crecimiento a baja temperatura. Así mismo, se llevó a cabo la aplicación de conceptos ingenieriles y arquitectónicos a escala nanométrica mediante el crecimiento de granos en forma columnar o de postes. Esto fue posible gracias a la rotación constante por parte del sustrato y/o la fuente durante todo el proceso de depósito. Las capas implicadas en la celda solar flexible están compuestas por ZnO como capa buffer, CdS como capa ventana, CdTe como capa absorbente y Mo como contacto posterior. Se determinaron y ajustaron los parámetros de crecimiento más adecuados para cada técnica empleada tales como la distancia blanco-sustrato (D_{BS}), la potencia de radio frecuencia (P_{RF}), la presión parcial de argón en la cámara de vacío (P_{AR}) y bajo condiciones de oxígeno (P_O), la velocidad de rotación del sustrato (V_S) y de la fuente (V_F), como así también los tiempos de depósito (T_D), todo esto con el fin de correlacionar estos parámetros con las características de las películas obtenidas: estructura cristalina, morfología, propiedades químicas, ópticas y eléctricas.

El crecimiento de la capa de CdTe fue realizado mediante evaporación térmica utilizando las siguientes consideraciones: $D_{BS}=10\text{ cm}$, $V_F=24\text{ rpm}$, $V_S=24\text{ rpm}$, $P_O=1.3\text{ mTorr}$ y $T_D=8\text{ y }10\text{ minutos}$. Se obtuvieron estructuras policristalinas en fase cúbica con orientación preferencial de los cristales en el plano 111. El parámetro de red calculado es de $a = 6.49\text{ \AA}$, con tamaño promedio de grano de 49.66 nm . Se presentó un crecimiento columnar de los granos, con espesores de las películas de $1.33\text{ y }1.66\text{ }\mu\text{m}$ para $T_D=8\text{ y }10\text{ minutos}$ respectivamente. La transmitancia óptica de las películas fue mayor al 50% para longitudes de onda superiores a los 800 nm . El ancho de banda prohibida varió en el rango de $1.47\text{ y }1.68\text{ eV}$. En relación con las capas de ZnO, CdS

y Mo, todas ellas fueron depositadas por pulverización catódica de radiofrecuencia por magnetron (RFMS por sus siglas en inglés). Los parámetros de depósito del ZnO consistieron en: $P_{RF} = 70$ W, $D_{BS} = 7$ cm, $V_S = 30$ rpm, $P_{AR} = 10$ mTorr y $T_D = 30$ minutos. Se obtuvieron granos compactos presentando un espesor de 163 nm. La transmitancia óptica fue mayor al 60% para longitudes de onda superiores a 380 nm y superior al 90% para la región cercana a 500 nm. El ancho de banda prohibida obtenido fue de 3.26 eV. Las películas de CdS fueron depositadas bajo los parámetros: $P_{RF} = 150$ W, $D_{BS} = 7$ cm, $V_S = 30$ rpm, $P_{AR} = 10$ mTorr y $T_D = 30, 45$ y 150 segundos. Se obtuvieron estructuras policristalinas en fase hexagonal con orientación preferencial de los cristales en el plano 002. Los parámetros de red calculados fueron de $a = 4.08$ Å y $c = 6.72$ Å, con tamaño promedio de grano de 17.8 y 27.93 nm para $T_D = 30$ y 150 segundos respectivamente. Se presentó un crecimiento columnar de los granos, con espesores de las películas de 76, 126 y 335 nm para $T_D = 30, 45$ y 150 segundos respectivamente. La transmitancia óptica de las películas fue mayor al 60% para longitudes de onda superiores a 500 nm. Los anchos de banda prohibida estuvieron en el orden de 2.47 y 3.08 eV. La película con $T_D = 150$ segundos presentó la menor resistividad con un valor de $1.1 \Omega \text{ cm}$. En cuanto a las películas de Mo, se emplearon los siguientes parámetros: $P_{RF} = 100$ W, $D_{BS} = 7$ cm, $V_S = 10$ rpm, $P_{AR} = 10$ mTorr y $T_D = 5, 10$ y 20 minutos. Se obtuvieron películas con granos columnares, presentando espesores de 86, 156 y 287 nm para $T_D = 5, 10$ y 20 minutos respectivamente. Así mismo se midieron las resistividades de las películas a temperatura ambiente, las cuales presentaron una disminución en sus valores con el incremento del tiempo de depósito. La resistividad más baja fue a $T_D = 20$ minutos con un valor de $5.88 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.

Los resultados obtenidos revelan un gran aporte por parte de la implicación de estructuras columnares en las diferentes capas. De esta forma, se brinda una mejora en la capacidad de absorción de los fotones, se permite la generación de una unión P-N tridimensional y se otorga un camino de mayor libertad en su paso de los portadores hacia los contactos. Finalmente, se midió el voltaje y amperaje brindados por la celda solar flexible bajo iluminación en diferentes puntos de la misma. Se obtuvieron valores promedios de 0.076 V y $6.4 \mu\text{m}$ para la celda con la composición de CdS con $T_D = 150$ segundos, CdTe con $T_D = 10$ minutos y Mo con $T_D = 20$ minutos.

ABSTRACT

This work proposes a morphological and optoelectronic analysis of each layer that makes up a flexible solar cell based on CdS and CdTe. The main challenge of this research consisted in the use of a commercial flexible polymer (PET) as the cell substrate, which brings with it a deposited layer of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ that works as a frontal contact. It is important to mention that PET has a glass transition temperature of $75\text{ }^\circ\text{C}$, which implies using low temperature growth techniques. Likewise, the application of engineering and architectural concepts on a nanometric scale were carried out through the growth of grains in columnar or post form. This was possible thanks to the constant rotation by the substrate and/or the source throughout the deposit process. The layers involved in the flexible solar cell are composed of ZnO as the buffer layer, CdS as the window layer, CdTe as the absorbent layer and Mo as the subsequent contact. The most suitable growth parameters for each technique used were determined and adjusted such as the target-substrate distance (D_{BS}), the radio frequency power (P_{RF}), the partial pressure of argon in the vacuum chamber (P_{AR}) and under oxygen conditions (P_{O}), the rotation speed of the substrate (V_{S}) and the source (V_{F}), as well as the deposition times (T_{D}), all this in order to correlate these parameters with the characteristics of the films obtained : crystal structure, morphology, chemical, optical and electrical properties.

The growth of the CdTe layer was performed by thermal evaporation using the following considerations: $D_{\text{BS}} = 10\text{ cm}$, $V_{\text{F}} = 24\text{ rpm}$, $V_{\text{S}} = 24\text{ rpm}$, $P_{\text{O}} = 1.3\text{ mTorr}$ and $T_{\text{D}} = 8$ and 10 minutes. Polycrystalline structures in cubic phase were obtained with preferential orientation of the crystals in plane 111. The calculated lattice parameter is $a = 6.49\text{ \AA}$, with an average grain size of 49.66 nm . A columnar growth of the grains was presented, with film thicknesses of 1.33 and $1.66\text{ }\mu\text{m}$ for $T_{\text{D}} = 8$ and 10 minutes respectively. The optical transmittance of the films was greater than 50% for wavelengths greater than 800 nm . The bandgaps varied in the range of 1.47 and 1.68 eV . In relation to the ZnO, CdS and Mo layers, all of them were deposited by radiofrequency magnetron sputtering (RFMS). ZnO deposition parameters consisted

of: $P_{RF} = 70 \text{ W}$, $D_{BS} = 7 \text{ cm}$, $V_S = 30 \text{ rpm}$, $P_{AR} = 10 \text{ mTorr}$ and $T_D = 30 \text{ minutes}$. Compact grains were obtained having a film thickness of 163 nm. Optical transmittance was greater than 60% for wavelengths greater than 380 nm and greater than 90% for the region close to 500 nm. The bandgap obtained was 3.26 eV. The CdS films were deposited under the parameters: $P_{RF} = 150 \text{ W}$, $D_{BS} = 7 \text{ cm}$, $V_S = 30 \text{ rpm}$, $P_{AR} = 10 \text{ mTorr}$ and $T_D = 30, 45 \text{ and } 150 \text{ seconds}$. Polycrystalline structures in the hexagonal phase were obtained with preferential orientation of the crystals in the 002 plane. The calculated lattice parameters were $a = 4.08 \text{ \AA}$ and $c = 6.72 \text{ \AA}$, with an average grain size of 17.8 and 27.93 nm for $T_D = 30$ and 150 seconds respectively. A columnar growth of the grains was presented, with film thicknesses of 76, 126 and 335 nm for $T_D = 30, 45 \text{ and } 150 \text{ seconds}$ respectively. The optical transmittance of the films was greater than 60% for wavelengths greater than 500 nm. The bandgaps were in the order of 2.47 and 3.08 eV. The film with $T_D = 150 \text{ seconds}$ presented the lowest resistivity with a value of $1.1 \text{ } \Omega \text{ cm}$. As for the Mo films, the following parameters were used: $P_{RF} = 100 \text{ W}$, $D_{BS} = 7 \text{ cm}$, $V_S = 10 \text{ rpm}$, $P_{AR} = 10 \text{ mTorr}$ and $T_D = 5, 10 \text{ and } 20 \text{ minutes}$. Films with columnar grains were obtained, presenting thicknesses of 86, 156 and 287 nm for $T_D = 5, 10 \text{ and } 20 \text{ minutes}$ respectively. Likewise, the resistivities of the films were measured, which presented a decrease in their values with increasing deposit time. The lowest resistivity was at $T_D = 20 \text{ minutes}$ with a value of $5.88 \times 10^{-3} \text{ } \Omega \text{ cm}$.

The results obtained reveal a great contribution from the involvement of columnar structures in the different layers. In this way, an improvement in the absorption capacity of the photons is provided, the generation of a three-dimensional P-N junction is allowed, and a path of greater freedom is granted in its passage from the carriers to the contacts. Finally, the voltage and amperage provided by the flexible solar cell were measured under lighting at different points of it. Average values of 0.076 V and $6.4 \text{ } \mu\text{m}$ were obtained for the cell with the composition of CdS with $T_D = 150 \text{ seconds}$, CdTe with $T_D = 10 \text{ minutes}$ and Mo with $T_D = 20 \text{ minutes}$.

ÍNDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS	II
RESUMEN	III
ABSTRACT	V
ÍNDICE GENERAL	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABLAS	XIII
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN	2
Objetivos particulares	2
JUSTIFICACIÓN	2
1. CAPAS DELGADAS EN CELDAS SOLARES CDS/CDTE FLEXIBLES	3
1.1. Definición y funcionamiento de una celda solar	3
1.2. Celda solar de película delgada	6
1.3. Celdas solares sobre sustratos flexibles poliméricos	7
1.4. Tereftalato de polietileno (PET).....	9
1.5. Contacto frontal $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$	11
1.6. Capa buffer de Óxido de Zinc (ZnO).....	12
1.7. Capa ventana de Sulfuro de Cadmio (CdS).....	14
1.8. Capa absorbente de Teluro de Cadmio (CdTe)	16
1.9. Contacto posterior de molibdeno (Mo)	18
2. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN	20
2.1. Pulverización catódica (Sputtering).....	20
2.1.1. RF-Magnetron Sputtering (RFMS)	22
2.2 Evaporación térmica en vacío	23
2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	25
2.4. Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS).....	26
2.5. Efecto Hall y Método de Van Der Pauw	27
2.6. Espectrofotometría UV-Visible	29
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	30
3.1. Capas bajo análisis	30
3.2. Sustrato con contacto frontal $\text{PET}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$	31
3.3. Limpieza de $\text{PET}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$	32

3.4. Delimitación del área de crecimiento	32
3.5. Crecimiento de ZnO por RFMS	33
3.6. Crecimiento de CdS por RFMS	35
3.7. Depósito de CdTe por evaporación térmica	36
3.8. Depósito de molibdeno por RFMS	38
3.9. Baño de luz (Light Soaking)	40
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	41
4.1. Morfología de las películas	41
4.1.1. Película de In ₂ O ₃ /Au/Ag comercial.....	41
4.1.2. Película de ZnO por RFMS	42
4.1.3. Película de CdS por RFMS	43
4.1.4. Película de CdTe por evaporación térmica	45
4.1.5. Película de Mo por RFMS	49
4.2. Composición química de las películas depositadas	50
4.2.1. Película de In ₂ O ₃ /Au/Ag	51
4.2.2. Película de ZnO por RFMS	51
4.2.3. Película de CdS por RFMS	52
4.2.4. Película de CdTe por evaporación térmica	53
4.2.5. Película de Mo por RFMS	54
4.3. Estructura cristalina.....	54
4.3.1. Película de CdS depositada por RFMS	54
4.3.2. Película de CdTe depositada por evaporación térmica.....	60
4.4. Transmitancia y absorbancia óptica.....	62
4.4.1. Tereftalato de polietileno (PET)	62
4.4.2. Película de In ₂ O ₃ /Au/Ag	63
4.4.3. Película de ZnO por RFMS	64
4.4.4. Películas de CdS depositadas por RFMS	65
4.4.5. Películas de CdTe depositadas por evaporación térmica	66
4.5. Cálculo de la banda prohibida.....	67
4.5.1. Banda prohibida del ZnO crecido por RFMS	68
4.5.2. Banda prohibida del CdS crecido por RFMS	69
4.5.3. Banda prohibida del CdTe crecido por evaporación térmica	70
4.6. Mediciones por Efecto Hall	72
4.6.1. Parámetros eléctricos PET/In ₃ O ₂ /Au/Ag	72

4.7. Mediciones de resistividad	74
4.7.1. Resistividad del CdS crecido por RFMS	75
4.7.2. Resistividad del Mo crecido por RFMS	77
4.8. Eficiencia de la celda solar	79
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación esquemática del diagrama de bandas de un semiconductor	4
Figura 1.2. Representación de una unión P-N	5
Figura 1.3. Componentes de una celda solar	6
Figura 1.4. Clasificación de las celdas solares	7
Figura 1.5. Espectro de transmitancia de KAPTON® y UPILEX® en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para una celda CdS/CdTe	8
Figura 1.6. Configuración superestrato de celda solar flexible de CdS/CdTe	9
Figura 1.7. Estructura química del PET	10
Figura 1.8. Estructuras cristalinas del ZnO: (a) Sal de roca, (b) Blenda de Zinc, (c) Hexagonal wurzita	13
Figura 1.9. Estructura cristalina hexagonal de wurzita para el CdS	15
Figura 1.10. Estructura cristalina blenda de zinc para el CdTe	17
Figura 1.11. Estructura cristalina cúbica del Mo	19
Figura 2.1. Representación esquemática de un sistema de pulverización catódica..	21
Figura 2.2. Representación esquemática de un sistema RF magnetron sputtering ..	22
Figura 2.3. Proceso de depósito por evaporación térmica	23
Figura 2.4. Presión de vapor de equilibrio de diversos elementos químicos	24
Figura 2.5. Componentes de un microscopio electrónico de barrido	26
Figura 2.6. Imagen obtenida por espectroscopía de energía dispersa de rayos X....	27
Figura 2.7. Principio de funcionamiento del Efecto Hall	28
Figura 2.8. Principio de funcionamiento del método de Van der Pauw mediante la aplicación de 4 puntos de contacto: A, B, C, D	28
Figura 2.9. Principio de funcionamiento de un espectrofotógrafo UV-Visible	29
Figura 3.1. Representación esquemática de las capas bajo análisis	30
Figura 3.2. Lámina comercial de PET recubierta con In ₂ O ₃ /Au/Ag	31
Figura 3.3. Delimitación del área para el crecimiento de las capas	32
Figura 3.4. Componentes del equipo para crecimiento de ZnO por RFMS	34
Figura 3.5. Crecimiento de CdS por RFMS	36
Figura 3.6. Crecimiento de CdTe por evaporación térmica	38
Figura 3.7. Crecimiento de Mo por RFMS	39
Figura 3.8. Proceso de baño de luz en la celda solar elaborada	40
Figura 4.1. Película de In ₂ O ₃ /Au/Ag comercial	41

Figura 4.2. Imagen SEM de película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ con amplificación de 5,000X y 20,000X.....	42
Figura 4.3. Película de ZnO depositada por RFMS.....	42
Figura 4.4. Imágenes SEM de película de ZnO con amplificación de 100,000X en superficie (A) y de perfil (B).....	43
Figura 4.5. Películas de CdS depositadas por RFMS	43
Figura 4.6. Imágenes SEM de películas de CdS con amplificación de 100,000X.....	44
Figura 4.7. Imagen SEM de película de CdS con tiempo de crecimiento de 150 s...	44
Figura 4.8. Imágenes SEM del perfil de películas de CdS con amplificación de 100,000X (30 s) y 50,000X (45 s y 150 s).....	44
Figura 4.9. Película de CdTe depositada por evaporación térmica	45
Figura 4.10. Imágenes SEM de película de CdTe con amplificación de 100,000X y 150,000X.....	46
Figura 4.11. Imagen SEM de perfil de película de CdTe con amplificación de 20,000X.....	46
Figura 4.12. Formación de unión P-N tridimensional.	47
Figura 4.13. Dispersión de la luz entre los granos columnares del CdS y CdTe.....	48
Figura 4.14. Transporte de los portadores hacia los contactos.....	48
Figura 4.15. Película de Mo depositada por RFMS para caracterización.....	49
Figura 4.16. Imágenes SEM de películas de Mo con amplificación de 50,000X (A) y 100,000X (B).	49
Figura 4.17. Imágenes SEM del perfil de películas de Mo con amplificación de 50,000X.....	50
Figura 4.18. Difracción de rayos X de películas de CdS depositada por RFMS por 30 segundos (A) y 150 segundos (B).....	55
Figura 4.19. Difracción de rayos X de película de CdTe depositada por evaporación térmica por 8 minutos.....	60
Figura 4.20. Gráficas de transmitancia y absorbancia del PET.....	63
Figura 4.21. Gráficas de transmitancia y absorbancia del $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$	64
Figura 4.22. Gráficas de transmitancia y absorbancia del ZnO depositado por RFMS.....	65
Figura 4.24. Gráficas de transmitancia y absorbancia del CdTe depositado por evaporación térmica	67
Figura 4.25. Obtención de la banda prohibida por medio de la gráfica de Tauc para la película de ZnO depositada por RFMS	68
Figura 4.26. Comparativa entre la banda prohibida obtenida por la gráfica de Tauc para la película de CdS depositada por RFMS (A) y valores reportados en la literatura por Rondiya (B).	69

Figura 4.27. Adorno de partículas menores a 5 nm en las paredes de los granos columnares del CdS y efecto del confinamiento cuántico	70
Figura 4.28. Comparativa entre la banda prohibida obtenida por la gráfica de Tauc para la película de CdTe depositada por evaporación térmica (A) y valores reportados en la literatura por Chander, 2015 (B).....	71
Figura 4.29. Adorno de partículas en las paredes de los granos columnares del CdTe.....	71
Figura 4.30. Mediciones eléctricas por efecto Hall para la muestra de $\text{In}_3\text{O}_2/\text{Au}/\text{Ag}$. 72	
Figura 4.31. Zonas características representativas de diferentes materiales en base a la movilidad de electrones, la densidad de electrones y la conductividad	74
Figura 4.32. Medición de la resistencia en las películas de CdS y Mo depositadas por RFMS	75
Figura 4.33. Variación de la resistividad en función del tiempo de depósito de CdS por RFMS bajo las mismas condiciones de crecimiento	76
Figura 4.34. Variación de la resistividad con la potencia empleada	77
Figura 4.35. Variación de la resistividad en función del tiempo de depósito de Mo por RFMS bajo las mismas condiciones de crecimiento	78
Figura 4.36. Variación de la resistividad en función de la presión de crecimiento.....	79
Figura 4.37. Medición del voltaje y amperaje bajo iluminación de las celdas solares elaboradas.....	80

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Temperaturas de transición vítrea de diferentes tipos de polímeros	10
Tabla 1.2. Principales propiedades físicas del ZnO	14
Tabla 1.3. Propiedades físicas para el sulfuro de cadmio	16
Tabla 1.4. Propiedades físicas para el telurio de cadmio	18
Tabla 1.5. Propiedades físicas para molibdeno.....	19
Tabla 3.1. Parámetros de crecimiento de las películas de ZnO por RFMS	33
Tabla 3.2. Parámetros de crecimiento CdS por RFMS	35
Tabla 3.3. Parámetros de depósito de CdTe por evaporación térmica	37
Tabla 3.4. Parámetros de crecimiento de la película de Mo por RFMS	39
Tabla 4.1. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$	51
Tabla 4.2. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de ZnO depositada por RFMS	52
Tabla 4.3. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de CdS depositada por RFMS	53
Tabla 4.4. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de CdTe depositada por evaporación térmica	53
Tabla 4.5. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de Mo depositada por RFMS	54
Tabla 4.6. Cálculo de parámetros para caracterización de red cristalina en películas de CdS crecidas por RFMS.....	58
Tabla 4.7. Comparativa entre parámetros de red calculados y reportados en literatura para estructura hexagonal de CdS.....	60
Tabla 4.8. Cálculo de parámetros para caracterización de red cristalina en película de CdTe crecida por evaporación térmica.....	61
Tabla 4.9. Comparativa entre parámetro de red calculado y reportado en literatura para estructura cúbica de CdTe.	62
Tabla 4.10. Valores de los parámetros obtenidos mediante la medición por efecto Hall de la capa de $\text{In}_3\text{O}_2/\text{Au}/\text{Ag}$	73
Tabla 4.11. Medición de la resistencia para películas de CdS crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.....	75
Tabla 4.12. Valores de resistividad para películas de CdS crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.....	76
Tabla 4.13. Medición de la resistencia para películas de Mo crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.....	77

Tabla 4.14. Valores de resistividad para películas de Mo crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.....	78
Tabla 4.15. Respuesta fotovoltaica de prototipo de celda 1 bajo iluminación	80

INTRODUCCIÓN

La energía solar es una fuente de energía renovable que se obtiene por medio de la radiación emitida por el sol. Existen diversas maneras de recoger y aprovechar los rayos del sol para generar energía que dan lugar a los distintos tipos de energía solar, entre ellas, la fotovoltaica. Para ello, es indispensable el uso de las celdas solares, las cuales son aquellos dispositivos que son capaces de convertir la energía solar en energía eléctrica por medio del efecto fotovoltaico.

Las celdas solares están formadas a modo general mediante una unión P-N de materiales semiconductores. El proceso de generación de energía fotovoltaica se lleva a cabo gracias a los fotones provenientes de la luz solar que inciden en la celda solar y crean pares de electrones-huecos. Posteriormente, gracias a la unión P-N, se genera un campo eléctrico que permite el movimiento de las cargas a los contactos metálicos generando de esta forma energía eléctrica. La cantidad final de energía entregada por cada celda solar dependerá de diversos parámetros que deben ser analizados a profundidad con el fin de obtener la mayor eficiencia posible.

En los últimos años, el uso de la energía solar ha estado en un constante crecimiento, en donde empresas y particulares han usado celdas solares para diferentes aplicaciones que proporcionan soluciones a problemáticas diarias de la sociedad. El problema recae que, al momento de utilizar las celdas solares, no siempre se dispone de una superficie plana donde puedan ser colocadas. Debido a ello, es muy importante poder implementar celdas solares flexibles capaces de adaptarse a diversas situaciones y geometrías, presentando características y eficiencias cada vez más avanzadas. La presente investigación aborda el estudio de capas delgadas que permitan ser integradas en una celda solar flexible basada en sulfuro de cadmio (CdS) y telurio de cadmio (CdTe). El uso de CdS en conjunto con el CdTe, nos permite crear estructuras de capas delgadas apropiadas para aplicaciones fotovoltaicas. A diferencia del silicio, estos semiconductores son más económicos, se pueden obtener por diversos métodos y presentan buena eficiencia con una gran ductilidad.

OBJETIVO DE LA INVESTIGACIÓN

Caracterización de las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de capas delgadas para celda solar flexible CdS/CdTe.

Objetivos particulares

- Medir las propiedades ópticas, eléctricas y morfológicas de las capas bajo análisis constituidas por In₂O₃/Au/Ag, ZnO, CdS, CdTe y Mo.
- Obtener una metodología detallada de las técnicas de crecimiento empleadas con el fin de aportar conocimiento científico.

JUSTIFICACIÓN

En la actualidad, la principal fuente de energía eléctrica en México, como en diversos países, proviene de la explotación de los combustibles fósiles, los cuales son una fuente de energía no renovable y generan grandes cantidades de contaminación ambiental.

El incremento continuo de los habitantes en el planeta viene acompañado de nuevas edificaciones y la generación de una mayor cantidad de productos y servicios para su consumo, para lo cual se requiere un mayor consumo de energía que permita llevar a cabo los procesos de producción. Es allí en donde radica la importancia de la utilización de fuentes de energías renovables y limpias que nos permitan continuar con nuestras demandas diarias sin afectar al medio ambiente.

Debido a ello, se plantea el estudio de celdas solares flexibles que satisfagan la generación de energía eléctrica que la sociedad demanda, tomando en consideración el empleo de un sistema de generación amigable con el medio ambiente.

CAPÍTULO 1

CAPAS DELGADAS EN CELDAS SOLARES CDS/CDTE FLEXIBLES

1.1. Definición y funcionamiento de una celda solar

Las energías renovables son todas aquellas formas de energías alternativas a los combustibles fósiles, mediante las cuales se pueda producir electricidad haciendo uso de fuentes de energías limpias, sostenibles y que se renueven con el tiempo. La gran mayoría de estas fuentes de explotación provienen de los recursos naturales que nos proporciona el planeta Tierra sin estar sujetas a agotamiento, como lo es la radiación solar, el viento, el agua, residuos biológicos, entre otros. De acuerdo con cada fuente de explotación se originan las diversas formas de energías renovables, entre ellas la energía solar.

La celda solar es un dispositivo electrónico constituido por una unión P-N que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica. Al incidir la luz sobre una celda solar genera un voltaje entre sus terminales y al mismo tiempo una corriente que circula por un circuito externo, produciendo una potencia que puede ser empleada para energizar cualquier equipo, aparato o accesorio eléctrico (Poggi 2009). Para entender el funcionamiento de una celda solar, es necesario comprender las propiedades de los elementos químicos y los materiales que la constituyen.

A temperatura ambiente la red cristalina de un sólido tiene una energía térmica determinada, provocando que los electrones oscilen con determinada magnitud. Si los electrones adquieren energía excedente, les permitirá poder escapar del enlace que los mantienen unidos a los átomos, convirtiéndose en electrones libres que participen en la conducción eléctrica. Dependiendo de la energía propia que se necesita en cada cristal para que un electrón de valencia pueda estar libre del enlace, los sólidos cristalinos se dividen en conductores, semiconductores y aislantes.

Los átomos que conforman los elementos semiconductores son aquellos que se encuentran en el grupo IV de la tabla periódica, fundamentalmente el Si y el Ge. También existen compuestos semiconductores mediante un proceso de dopaje o impurificación de los materiales, ya sea formados por la combinación de elementos del grupo III y V, como así también a través de la combinación de los elementos del grupo II y VI, como el ZnSe, el CdTe, el CdS, el ZnS, entre otros. El rasgo más distintivo de un semiconductor es su representación en los llamados esquemas de bandas (Figura 1.1).

De esta forma, cuando un electrón de valencia rompe su enlace y pasa de la banda de valencia a la banda de conducción, deja atrás un enlace suelto que puede ser ocupado por otro electrón. Este movimiento es equivalente al movimiento de una carga positiva, lo cual resulta más conveniente analizar este espacio vacío, llamado hueco, que el conjunto total de los electrones restantes.

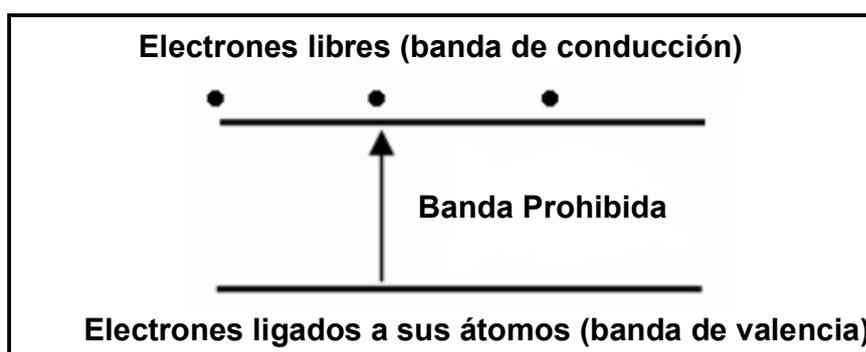


Figura 1.1. Representación esquemática del diagrama de bandas de un semiconductor.

La unión P-N es el elemento principal de una celda solar (Figura 1.2). Para llevar a cabo la formación de una unión P-N se requiere de la existencia de una región de conductividad tipo-p (huecos mayoritarios) y otra de conductividad n (electrones mayoritarios). Si las regiones p y n son hechas del mismo material, decimos que se ha formado una homounión. En el caso de que las regiones n y p sean de materiales distintos, decimos que se ha formado una heterounión.

La principal característica de una unión P-N para la transformación fotovoltaica es la formación de un campo eléctrico, el cual es el responsable de separar las cargas libres creadas por la absorción de los fotones provenientes de la radiación solar incidente.

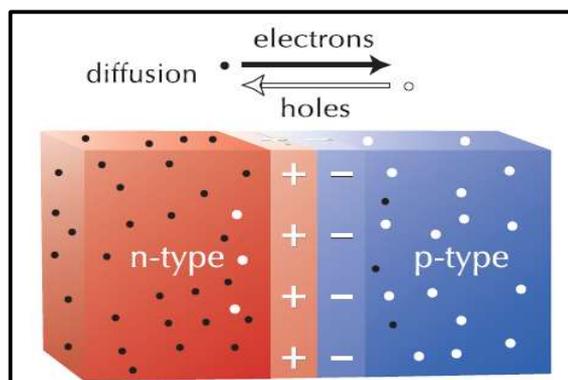


Figura 1.2. Representación de una unión P-N (Sproul, 2003).

La radiación solar incidente es absorbida por el semiconductor en dependencia del valor de su banda prohibida, lo cual le permitirá crear pares electrón-hueco fuera del equilibrio. Los pares electrón-hueco que arriban a la región del campo eléctrico de la unión P-N son separados por éste, contribuyendo a la corriente. Los pares que no alcanzan la región de la unión P-N se recombinan y transforman su energía en calor. Así mismo, los pares electrón-hueco creados por la luz no generan en sí una potencia eléctrica, porque para ello se necesita que aparezca un voltaje entre los terminales de la unión el cual surge mediante un proceso conocido como efecto fotovoltaico.

La separación de huecos y electrones debido al campo eléctrico de la unión P-N provoca que los electrones se muevan hacia la región-n y los huecos hacia la región-p. Bajo la condición de corto circuito, es decir voltaje cero, la corriente que fluye por el circuito exterior es la corriente generada por la luz. Bajo condición de circuito abierto, aparecerá un voltaje en los extremos de la unión.

Toda celda solar posee unos componentes básicos que le permiten poder llevar a cabo el proceso fotoeléctrico. Entre ellos se encuentran el sustrato, un contacto frontal, un semiconductor tipo n, un semiconductor tipo p y el contacto posterior (Figura 1.3).

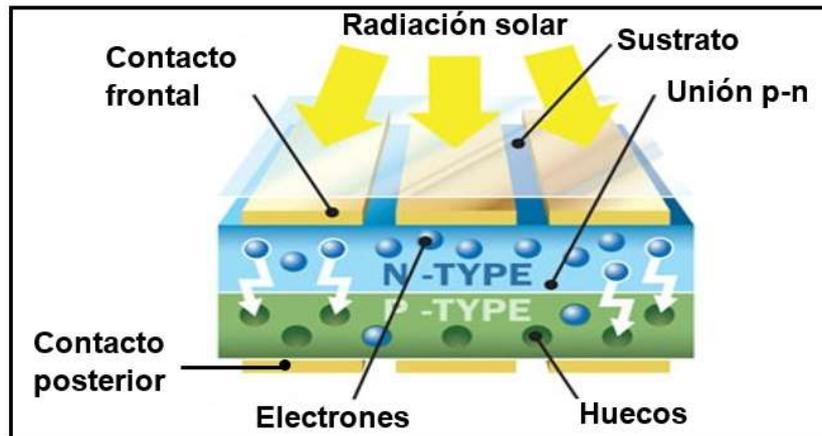


Figura 1.3. Componentes de una celda solar (Hu, 2015).

1.2. Celda solar de película delgada

Dentro del estudio de las celdas solares se pueden encontrar cuatro tipos de celdas, las de primera generación que son de silicio, las de segunda generación también conocidas como celdas de película delgada, las de tercera generación las cuales emplean materiales orgánicos y, por último, las de cuarta generación conocidas como celdas híbridas (Figura 1.4).

Las celdas de película delgada se fabrican depositando una o más capas delgadas de material fotovoltaico sobre un sustrato, el cual puede ser vidrio, plástico o metal. Las celdas solares de película delgada que más se comercializan (Lee 2017) son las de telurio de cadmio (CdTe), de diselenuro de galio-indio y cobre (CIGS) y las de silicio amorfo (a-Si, poly-Si).

El grosor de la película varía desde unos pocos nanómetros (nm) hasta decenas de micrómetros (μm), lo cual permite que las celdas de película delgada puedan ser flexibles y de poco peso.

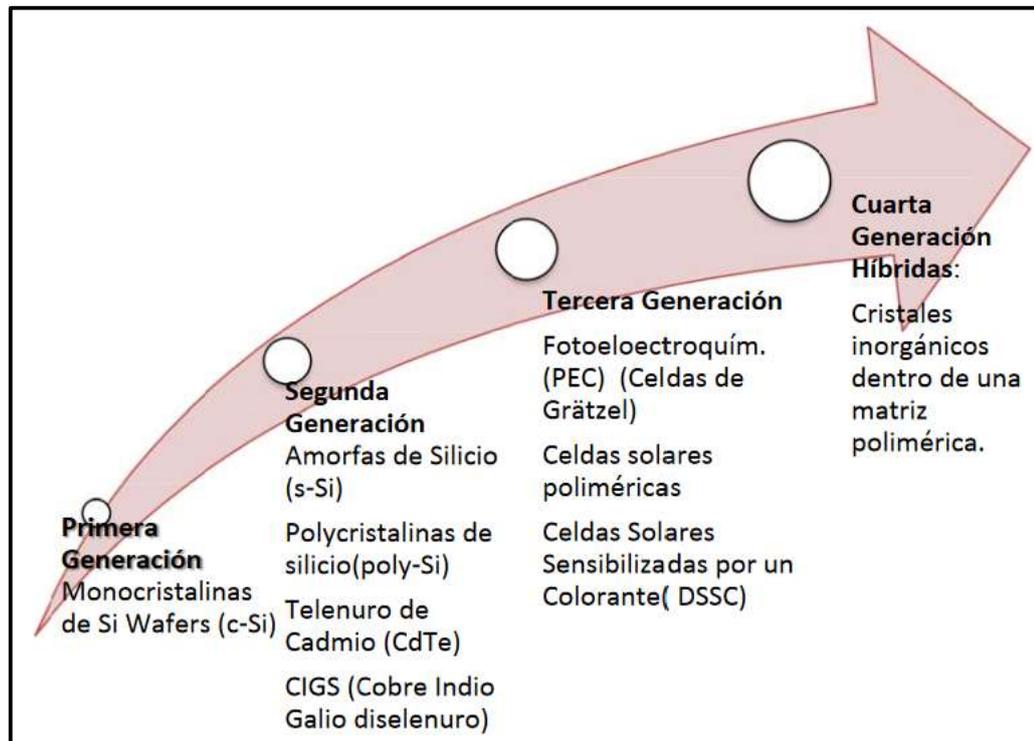


Figura 1.4. Clasificación de las celdas solares (Lee 2017).

1.3. Celdas solares sobre sustratos flexibles poliméricos

Las celdas solares convencionales de película delgada suelen ser manufacturadas sobre sustratos de vidrio. Su principal inconveniente recae en que es un material rígido y frágil que no brinda flexibilidad. Debido a ello, en los últimos años se han desarrollado trabajos sobre la aplicación de polímeros como sustratos para las celdas solares, con el fin de combinar la flexibilidad de estos materiales junto con las propiedades estructurales de las películas delgadas. Las películas de materiales poliméricos poseen las características de ser duraderas y ligeras, lo cual incrementa el campo de aplicación para las celdas solares. Así mismo, es importante que los polímeros presenten alta transparencia óptica y una resistencia térmica considerable para tener un buen desempeño en las diversas técnicas de depósito empleadas.

Entre los polímeros que han sido evaluados últimamente se encuentran las poliamidas conocidas comercialmente como KAPTON® y UPILEX® las cuales poseen alta resistencia mecánica y térmica. Así mismo, se han evaluados materiales de poliéster como MYLAR®. Para el caso de las poliamidas, se ha medido la transmitancia (Figura 1.5) dentro de un intervalo del espectro de luz solar de 400 a 800 nm, presentando porcentajes de transmitancia de entre 60% y 90% (Tec 2019).

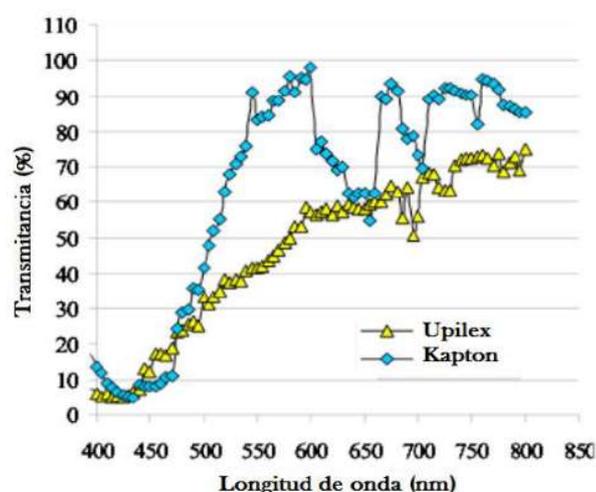


Figura 1.5. Espectro de transmitancia de KAPTON® y UPILEX® en el intervalo de longitud de onda de 400 a 800 nm para una celda CdS/CdTe (Tec 2019).

Para mantener la estabilidad del polímero es muy importante llevar a cabo procesos de producción de celdas solares a bajas temperaturas. Investigadores de la Universidad de Toledo (Drayton y Vasko 2005) han presentado depósitos por medio de sputtering para celdas de CdTe en poliamidas con eficiencias del 10.5 %. Una eficiencia récord de 13.8% ha sido obtenida por los laboratorios EMPA con sustratos de poliamidas por medio de métodos de evaporación al vacío y depósitos al vacío. Como se puede observar, si bien las celdas solares flexibles de CdTe han demostrado eficiencias considerables, aún no superan a las alcanzadas sobre sustratos de vidrio. Esto se debe a dos razones principales: pérdida de densidad de corriente debida a una menor transparencia y la falta de rigidez la cual da lugar a posibles agujeros microscópicos o pinholes en las películas depositadas.

Investigadores de la Universidad de Verona (Salavei et al. 2012) llevaron a cabo experimentos de celdas solares flexibles de CdS/CdTe utilizando poliamidas con ITO/ZnO. Para ello realizó depósitos de ITO y ZnO por medio de sputtering a una temperatura de 100°C. Posteriormente, las capas de CdS y CdTe fueron depositadas por evaporación al vacío a 100°C. Finalmente se depositó una capa de oro por evaporación. La eficiencia de la celda solar obtenida fue del 10%.

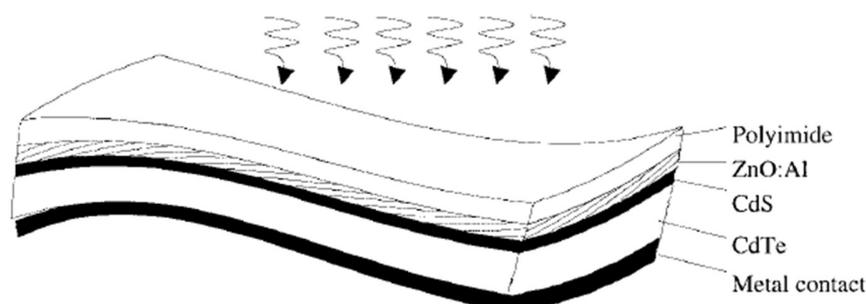


Figura 1.6. Configuración superestrato de celda solar flexible de CdS/CdTe (Tiwari et al. 2001).

Investigadores de la Escuela Politécnica Federal de Zúrich (Tiwari et al. 2001) realizaron una celda solar flexible de CdS/CdTe de 3 x 3 cm utilizando una poliamida como sustrato (Figura 1.6). Las capas de CdS y CdTe fueron depositadas por métodos de evaporación a bajas temperaturas obteniéndose una eficiencia del 8.6 %.

1.4. Tereftalato de polietileno (PET)

Los poliésteres son materiales termoplásticos ampliamente utilizados en diferentes aspectos de la vida diaria. Dentro de la familia de los poliésteres, el policarbonato (PC) y el tereftalato de polietileno (PET) se han estado empleando como materiales de sustrato para la optoelectrónica flexible debido a sus interesantes características físicas y económicas que lo colocan entre los plásticos de mayor consumo (Guillén 2008).

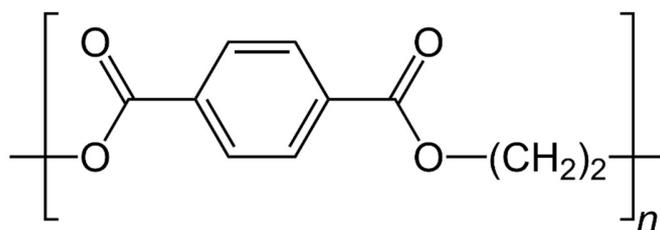


Figura 1.7. Estructura química del PET (Wang 2016).

El PET (Figura 1.7) presenta excelentes propiedades mecánicas, resistencia a la fatiga, resistencia a la fricción y adecuada estabilidad dimensional en determinado rango de temperatura. Un factor muy importante para considerar es la transición vítrea, la cual es aquella transición gradual desde un estado vítreo o duro a un estado viscoso o blando a medida que aumenta la temperatura. Por consecuencia, en el estado de transición vítrea, las propiedades mecánicas y las propiedades físicas del poliéster cambiarán (Wang 2016). En la tabla 1.1 se pueden observar diferentes temperaturas de transición vítrea para diferentes polímeros.

Tabla 1.1. Temperaturas de transición vítrea de diferentes tipos de polímeros (Vasko et al. 2009).

PET (tereftalato de polietileno)	75 °C
PVC (policloruro de vinilo)	82 °C
PLA (poliácido láctico)	50-80 °C
Poliamida	>400 °C
Policarbonato	150 °C
Poliestireno	82 °C

1.5. Contacto frontal $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$

Existen tres tipos de materiales que combinan la transparencia óptica sobre la mayor parte del espectro solar con alta conductividad eléctrica: películas muy delgadas de metales, polímeros orgánicos altamente dopados y óxidos o semiconductores degenerados (Vázquez 2016). A estos materiales se les conoce como óxidos transparentes conductores o TCO por sus siglas en inglés (Transparent Conductive Oxides).

El primero de estos materiales fue reportado en 1907 cuando Bädeker hizo un recubrimiento de una fina capa de cadmio mediante pulverización catódica, tratando la muestra térmicamente en aire. La etapa de calentamiento llevó a la oxidación incompleta del cadmio a óxido de cadmio (CdO) no estequiométrico, dejando vacancias de oxígeno en su estructura. De esta forma, las vacancias de oxígeno llevaron a iones de cadmio penta-valente que generaron defectos de ocupación en los niveles de energía. Esta fue la primera demostración de un material conductor transparente de tipo-n. Si bien, las películas obtenidas mostraban valores de resistencia eléctrica relativamente alta en comparación con los metales y era inestable en el tiempo, se produjo la oxidación completa obteniendo el CdO , como el primer óxido conductor transparente (Bädeker 1907).

Una de las aplicaciones con mayor uso de los TCO's es en el ámbito de las celdas solares, en donde el TCO es uno de los elementos importantes, debido a que actúa como una ventana transparente que permite la transmisión de la luz, así mismo provee el transporte de la corriente generada desde la capa activa a un circuito externo.

Un punto importante por considerar es aquellas pérdidas de eficiencia en las celdas solares relacionadas a los defectos óhmicos y ópticos en la capa de los TCO's. Las pérdidas por transparencia óptica pueden ocurrir debido a defectos y falta de homogeneidad en la película bajo crecimiento, así mismo, se pueden presentar altas resistividades en la interfaz de la capa activa con el TCO debido a efectos de barreras

Schottky. La mayor parte de estos defectos se pueden reducir durante la etapa de fabricación del TCO.

Para el presente estudio se utiliza un TCO comercial compuesto de multicapas cuya composición es $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$. Podemos observar que posee una capa de óxido de indio (In_2O_3), el cual es un material altamente conductor y los electrones conductores en estas partículas se suministran desde sitios donantes asociados con vacantes de oxígeno (Ayeshamariam 2013). Así mismo presenta una capa de oro y una capa de plata en donde ambos metales son altamente conductores.

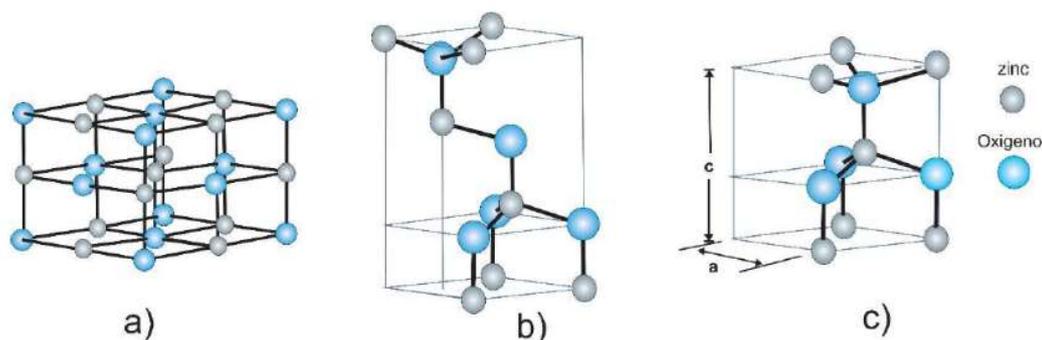
1.6. Capa buffer de Óxido de Zinc (ZnO)

El óxido de zinc (ZnO) es un compuesto inorgánico de color blanco que se puede encontrar en estado natural en la zincita. El ZnO es un material semiconductor con pertenencia a la familia de la tabla periódica II-VI, debido a la localización de sus elementos zinc y oxígeno.

El ZnO es un material con un gran potencial para una variedad de aplicaciones prácticas, como transductores piezoeléctricos, varistores, óxidos conductores transparentes, sensores químicos y de gases, emisores de luz UV, entre otros (Djurisic 2006).

Observando las propiedades químicas de los dos elementos que componen al óxido de zinc, por un lado se encuentra al oxígeno el cual posee un número de oxidación O^{-2} , mientras que por el otro lado está el zinc cuyo número de oxidación es Zn^{+2} , siendo que los signos (-) y (+) representan la ganancia o pérdida de electrones que cede o adquiere un átomo dentro de una reacción química con los otros átomos al intentar obtener cierta estabilidad química. Por lo tanto, la fórmula química ZnO implica que por cada átomo de zinc se encuentra un átomo de oxígeno.

El ZnO se cristaliza en sal de roca, blenda de zinc (estructura cúbica) o wurtzita (estructura hexagonal), predominando su cristalización en la estructura de wurtzita en condiciones normales (Figura 1.8). Al ser una estructura cristalina hexagonal la distancia en sus celdas unitarias o parámetros de red, a y b serán iguales, y los parámetros de red tiene los valores de $a = b = 0.3249$ nm y $c = 0.52042$ nm (Hull 2010).



El ZnO puede ser fácilmente dopado tipo n alcanzando concentraciones de electrones más allá de 10^{20} cm^{-3} . El dopaje generalmente se realiza con Al, Ga o In (Hull 2010). Las muestras n-dopadas son esencialmente transparentes en el rango de los visible. A temperatura ambiente, el ZnO exhibe un intervalo de banda prohibida directa de 3,37 eV con una gran energía de excitación de 60 meV. En la tabla 1.2, se presentan las principales propiedades físicas del ZnO.

El ZnO en capas delgadas posee una gran importancia ya que actúa como una barrera para evitar la difusión de los TCO's sobre las demás capas de la celda. Debido a todo esto, las películas delgadas de ZnO tienen un gran empleo en las celdas solares gracias a su sencilla manipulación y bajo costo de adquisición, su alta reproducibilidad y la gran capacidad de producción en masa para recubrimientos uniformes de áreas grandes.

Tabla 1.2. Principales propiedades físicas del ZnO (Muslih 2018).

Peso molecular	81.38 g/mol
Banda prohibida	3.37 eV
Índice de refracción	2.0041
Densidad	5.606 g/cm ³
Constante dieléctrica estática	8.656
Concentración de portadores intrínsecos	<-10 ⁶
Energía del excitón	60 meV
Masa efectiva del electrón	0.24
Movilidad de electrones	200 cm ² /Vs
Masa efectiva del hueco	0.59
Movilidad de huecos	5-50 cm ² /Vs

1.7. Capa ventana de Sulfuro de Cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio (CdS) es hoy en día el material más empleado como ventana o también llamado emisor en celdas solares de película delgada, principalmente de telururo de cadmio. Todo esto debido a que posee una brecha de banda prohibida directa de 2.45 eV. Para que se logre obtener un buen rendimiento de la celda solar, es de suma importancia que la película de CdS sea lo más delgada posible (< 80 nm) con el fin de permitir el paso de una gran porción del espectro ($\lambda > 500$ nm) y absorber la menor cantidad de luz posible. Por otro lado, si el espesor del CdS se hace extremadamente delgado, se incrementan las posibilidades de defectos superficiales o pinholes (Anwar 2016).

Entre las técnicas de crecimiento del CdS que suelen ser utilizadas están las de depósito por baño químico (CBD), transporte de vapor en espacio cerrado (CSV), sputtering, sublimación en espacio cerrado (CSS) y evaporación térmica. En cuanto a su estructura cristalina, el CdS presenta dos fases, la cúbica de blenda de zinc y la hexagonal de wurzita (Figura 1.9). Cuando la película se crece a baja temperatura se favorece la fase cúbica, mientras que si es crecida a temperaturas elevadas se obtiene como resultado la hexagonal (Márquez 2014). En cuanto a sus constantes de red: $a=4.1 \text{ \AA}$ y $c=6.7 \text{ \AA}$.

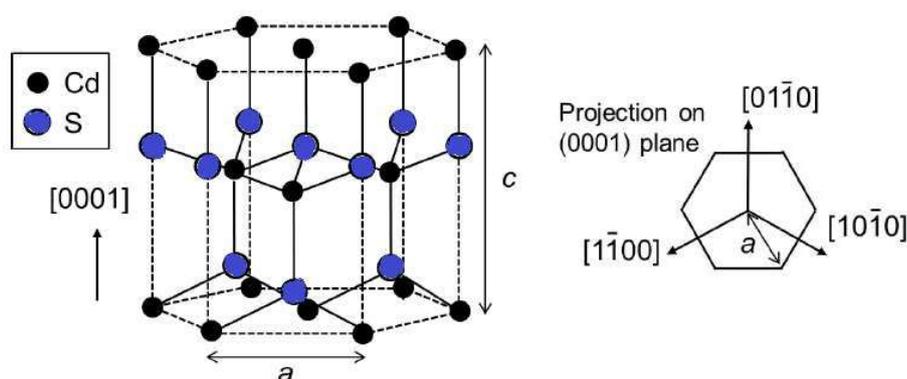


Figura 1.9. Estructura cristalina hexagonal de wurzita para el CdS (Márquez 2014).

El CdS es usualmente un semiconductor de tipo-n debido al exceso de Cd o a las vacancias de S durante la preparación del compuesto. La conductividad en oscuro del CdS a bajas temperaturas es en su mayoría gobernada por impurezas y defectos de red, así mismo, la movilidad de sus portadores de carga depende de los diferentes mecanismos de dispersión. En la banda de conducción se presenta una concentración de portadores de carga $N_c = 1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, mientras que en la banda de valencia $N_v = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. En cuanto a la concentración intrínseca de portadores de carga es de 10^9 cm^{-3} . La concentración de donores es de $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Su energía de enlace iónica es superior a 5 eV por lo cual la energía de los fotones incidentes es menor que la necesaria para descomponer al CdS, brindándole alta estabilidad térmica y química (Mendoza 2007). En la tabla 1.3, se pueden observar otras propiedades importantes del CdS.

Tabla 1.3. Propiedades físicas para el sulfuro de cadmio (Hernández 2007).

Masa efectiva de los huecos en la banda de valencia	0.7 m_0
Masa efectiva de los electrones en la banda de conducción	0.2 m_0
Índice de refracción, n	2.3
Movilidad de los electrones, μ_n	300 (cm^2/Vs)
Movilidad de los huecos, μ_p	50 (cm^2/Vs)
Constante dieléctrica, ϵ	9.12
Conductividad térmica, K	0.2 (W/Kcm)
Temperatura de Debye, Θ_D	210 (K)
Movilidad Hall del electrón, $\mu_{H,n}$	0.056 (cm^2/Vs)
Movilidad de deriva de los electrones, $\mu_{dr,n}$	286 (cm^2/Vs)
Movilidad Hall de los huecos, $\mu_{H,p}$	6-15 (cm^2/Vs)
Movilidad de deriva de los huecos, $\mu_{dr,p}$	21 (cm^2/Vs)
Coeficiente de absorción, α_0	0.041 (cm^{-1})
Altura de la barra Schottky CdS-Au CdS-Cu	0.8 (eV) - 0.35 (eV)
Susceptibilidad magnética, χ	-3.2×10^{-6} (cm^3/G)
Capacidad calorífica molar, C_p	13.3×10^{-3} ($\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Densidad, ρ	4.82 (g/cm^3)

1.8. Capa absorbente de Teluro de Cadmio (CdTe)

El teluro de cadmio (CdTe) es un semiconductor del grupo II-VI, el cual por su alto coeficiente de absorción ha sido empleado desde la década de los 60's como capa activa en celdas solares. Las primeras celdas de este tipo fueron creadas usando un monocristal dando como consecuencia dispositivos caros y poco atractivos para su uso comercial. Posteriormente, a partir de los 80's los monocristales comenzaron a ser reemplazados por películas policristalinas reduciendo de esta forma su costo de forma considerable (Márquez 2014).

El CdTe es usualmente un semiconductor tipo p debido al exceso de Te o a las vacancias de Cd. Posee una banda prohibida directa de 1.45 eV y un coeficiente de absorción elevado. Entre las técnicas de depósito más empleadas para el CdTe están por sputtering, sublimación de espacio cerrado (CSS), evaporación térmica y transporte de vapor en espacio cerrado isotérmico. De igual forma existen otra gran variedad de técnicas de depósito reportadas en la literatura. La estructura cristalina del CdTe (Figura 1.10) corresponde al tipo blanda de zinc (cúbica centrada en las caras) con una constante de red $a=6.481 \text{ \AA}$ (Anwar 2016).

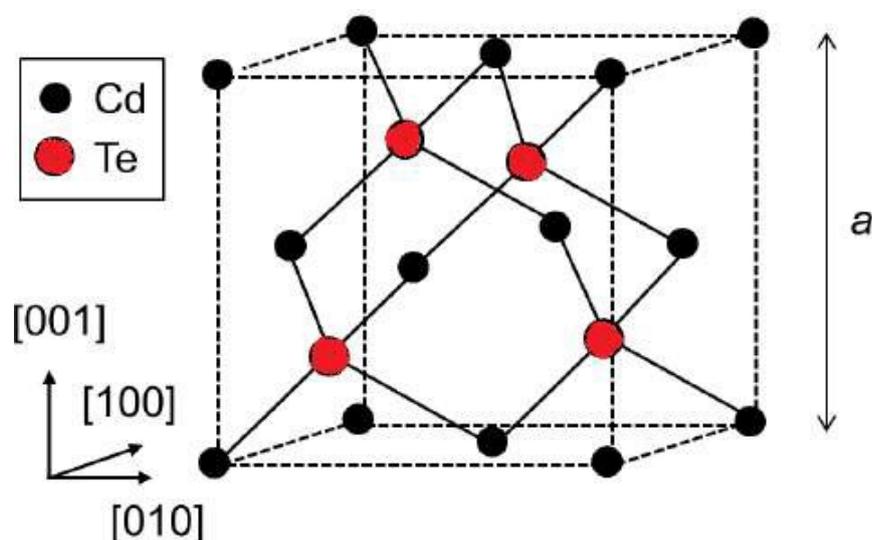


Figura 1.10. Estructura cristalina blanda de zinc para el CdTe (Anwar 2016).

Cuenta con una concentración de portadores de carga en la banda de conducción $N_c = 7.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, mientras que en la banda de valencia $N_v = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Así mismo, la concentración intrínseca de portadores de carga es de 10^9 cm^{-3} . En cuanto a la concentración de aceptores es de $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. La energía de enlace iónico es de 5.75 eV lo cual genera que la energía de los fotones incidentes sea menor a la necesaria para descomponer al CdTe, brindándole estabilidad térmica y química (Mendoza 2007). En la tabla 1.4, se pueden observar otras propiedades importantes del CdTe.

Tabla 1.4. Propiedades físicas para el telurio de cadmio (Hernández 2007).

Masa efectiva de los huecos en la banda de valencia	0.4 m_0
Masa efectiva de los electrones en la banda de conducción	0.1 m_0
Índice de refracción. n	2.7
Movilidad de los electrones, μ_n	500 (cm^2/Vs)
Movilidad de los huecos, μ_p	60 (cm^2/Vs)
Constante dieléctrica, ϵ	10.2
Conductividad térmica, K	10 (W/Kcm)
Temperatura de Debye, Θ_D	158 (K)
Movilidad Hall del electrón, $\mu_{H,n}$	10^4 (cm^2/Vs)
Movilidad de deriva de los electrones, $\mu_{dr,n}$	16 (cm^2/Vs)
Movilidad Hall de los huecos, $\mu_{H,p}$	5-8 (cm^2/Vs)
Movilidad de deriva de los huecos, $\mu_{dr,p}$	70 (cm^2/Vs)
Coeficiente de absorción, α_0	10^5 (cm^{-1})
Capacidad calorífica molar, C_p	6×10^{-3} ($\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$)
Densidad, ρ	6.5 (g/cm^3)

1.9. Contacto posterior de molibdeno (Mo)

El molibdeno (Mo) es un metal de la segunda serie de transición localizado junto al cromo y tungsteno en el bloque VIB de la tabla periódica. Posee un color gris metálico y se presenta en la naturaleza con un estado de oxidación de +6, siendo su electronegatividad de Pauling de 2.16 lo cual le permite formar enlaces covalentes (Montero 2009).

En la naturaleza, el Mo únicamente se presenta como un compuesto, generalmente en la forma del mineral molibdenita (MoS_2). El Mo presenta un elevado punto de punto de fusión y baja expansión al calentarse con lo cual resulta ser un buen material para usar cuando se necesita estabilidad a altas temperaturas. Al ser un metal

de transición, el Mo puede formar compuestos de distintas valencias, lo cual ocurre ya que sus átomos no solo tienen espacios libres en la capa electrónica externa sino también en una capa inferior, debido a la superposición de niveles energéticos de las capas. Esta disposición más bien fluida constituye la base de la importancia del molibdeno como portador de electrones, ya que puede prestar y aceptar un número variable de electrones al mismo tiempo (Batsmanova 2017).

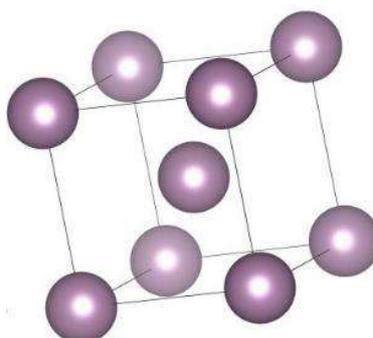


Figura 1.11. Estructura cristalina cúbica del Mo (Callister, 1997).

Hoy en día, los compuestos de molibdeno se emplean en la electrónica de alta tecnología, como lo son las pantallas táctiles y en las celdas fotovoltaicas. A temperatura ambiente, el Mo tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo (Figura 1.11) con un parámetro de red $a = 0.315 \text{ nm}$ (Callister, 1997). En la tabla 1.5 se mencionan otras características físicas de gran importancia del molibdeno.

Tabla 1.5. Propiedades físicas para molibdeno (Montero 2009).

Densidad	10.2 g/cm ³
Masa atómica relativa	95.94 g.mol ⁻¹
Radio covalente	1.46 Å
Radio atómico	2.17 Å
Punto de fusión	2,623 °C
Punto de ebullición	4,639 °C
Conductividad térmica a 293°K	142 (W/m.K)

CAPÍTULO 2

TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN

Métodos de depósito

Para llevar a cabo el depósito de materiales sobre capas delgadas se pueden encontrar diversas técnicas basadas en diferentes principios. Al momento de seleccionar la técnica es de suma importancia tener en consideración factores como la composición y estructura tanto del material a crecer como del sustrato y demás capas que componen a la celda solar. Así mismo, parámetros como la temperatura de depósito, espesor, tiempo de depósito, medio y equipo a emplear es muy importante analizarlos previamente.

Es por ello por lo que se lleva a cabo una descripción de técnicas de depósitos que son empleadas durante esta investigación, con el fin de conocer sus características de funcionamiento y permitir su correcta ejecución.

2.1. Pulverización catódica (Sputtering)

La técnica de depósito por medio de pulverización catódica en alto vacío, denominada sputtering (Figura 2.1), fue observada por primera vez hace más de 150 años en un tubo de descarga por Bunsen y Grove, quienes fueron los primeros en obtener películas metálicas delgadas en un sistema de vacío. El primer reporte sobre la técnica se publicó en el año 1852 por Grove. Esta técnica actualmente se aplica en varios procesos de manufactura industriales siendo una de las principales la de los semiconductores (Daza 2014).

El fundamento de esta técnica de depósito se basa en una cámara de vacío, la cual cuenta en su interior con dos electrodos, el ánodo y el cátodo, en donde una

descarga eléctrica es establecida entre ambos en un ambiente de baja presión controlada por medio del suministro de un gas residual. Por efecto de la diferencia de potencial los átomos del gas residual se ionizan. Los iones del gas residual chocan con el cátodo, en el cual es colocado el blanco de un determinado material que es desintegrado por las moléculas ionizadas.

Los átomos del material desintegrado o erosionado dejan la superficie del electrodo ya sea como átomos libres o en combinación química con las moléculas residuales del gas. Los átomos expulsados del blanco viajan hasta que alcanzan una superficie cercana, siendo en este caso el sustrato. La capa depositada está influenciada por parámetros como la tasa de depósito, temperatura del sustrato, presión y composición del gas y del blanco. El argón es un gas inerte, debido a ello es usualmente elegido para actuar como el medio para el depósito por sputtering. Se trata de un gas raro, pesado y sobre todo es abundante. Gracias a su naturaleza inerte, el argón inhibe compuestos a formarse en la superficie del blanco (Reynoso 2010).

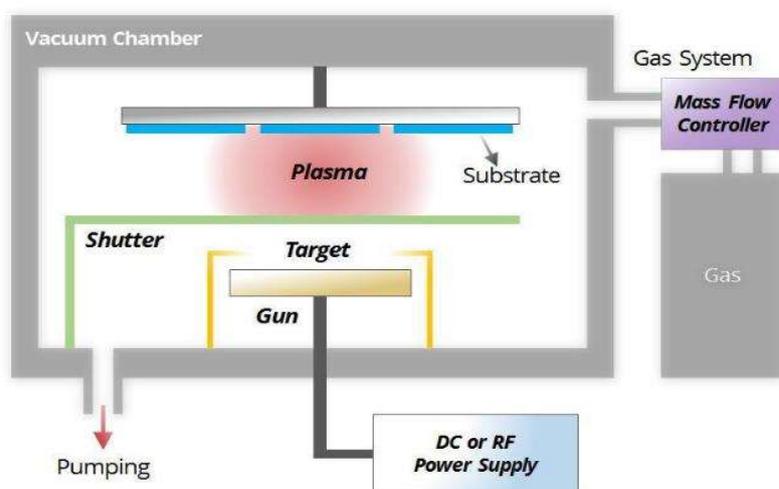


Figura 2.1. Representación esquemática de un sistema de pulverización catódica (Reynoso 2010).

En la producción de la erosión en el sistema de sputtering existen variantes en la configuración, en la investigación actual se utiliza la de RF Magnetron Sputtering la cual se menciona brevemente a continuación.

2.1.1. RF-Magnetron Sputtering (RFMS)

Los procesos de sputtering anteriormente detallados tienen el inconveniente de presentar bajas razones de depósito y además cuando se considera la descarga normal en un diodo, ésta no necesariamente es una buena fuente de iones debido a que el porcentaje de átomos ionizados no es elevado. Si se quiere aumentar el ritmo de depósito del material es necesario aumentar la proporción de ionización del gas del proceso de sputtering. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga (Figura 2.2). De esta manera, los electrones secundarios generados en el bombardeo quedan confinados en una región cercana a la superficie del cátodo, en donde estos electrones serán gobernados por la fuerza de Lorentz y forzados a recorrer trayectorias helicoidales paralelas a la superficie del cátodo. Tienen un mayor tiempo de recorrido en el gas y consiguen ionizar a su paso una mayor proporción de átomos del gas de proceso con el consiguiente aumento de la corriente iónica y el resultado de un mayor ritmo de depósito.

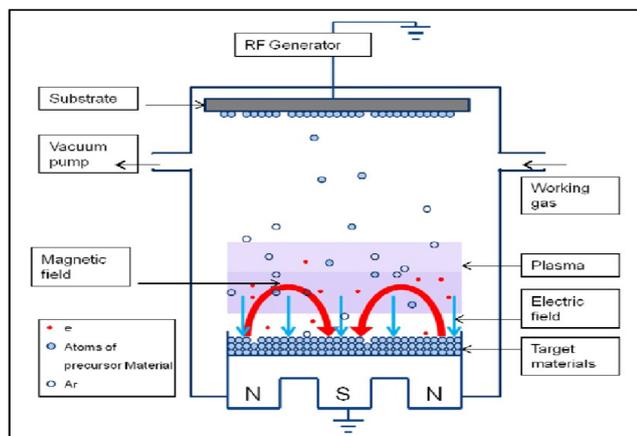


Figura 2.2. Representación esquemática de un sistema RF magnetron sputtering (Bosco et al. 2012).

Esta configuración permite poder realizar el proceso de sputtering con valores de presión del gas de trabajo cercano a órdenes de magnitud de 10^{-3} mbar. El campo magnético se crea mediante unos imanes situados en línea en el cuerpo del cátodo (Daza 2014).

2.2 Evaporación térmica en vacío

La evaporación térmica es un proceso físico de deposición en fase vapor (PVD), que se lleva a cabo en alto vacío en donde átomos o moléculas alcanzan un sustrato desde una fuente térmica de vaporización con pocas o sin colisiones en la cámara de depósito (Figura 2.3). El material se coloca sobre una fuente calentada por una corriente eléctrica producida por una resistencia directa, radiación, haz de electrones, rayo láser o descarga de arco. El vapor se expande dentro de la cámara que contiene al sustrato, y posteriormente condensa en el sustrato que se mantiene a menor temperatura

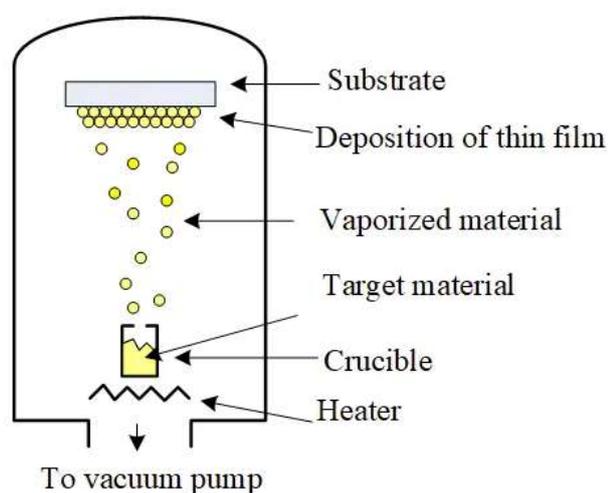


Figura 2.3. Proceso de depósito por evaporación térmica (Ahmadi et al. 2014).

Un factor importante es la presión de saturación o tensión de vapor, la cual está definida como la presión de equilibrio a la cual un vapor se encuentra en equilibrio con su sólido o líquido en un entorno cerrado (Figura 2.4). Esta presión de tensión de vapor varía según el material o compuesto con el que se esté trabajando.

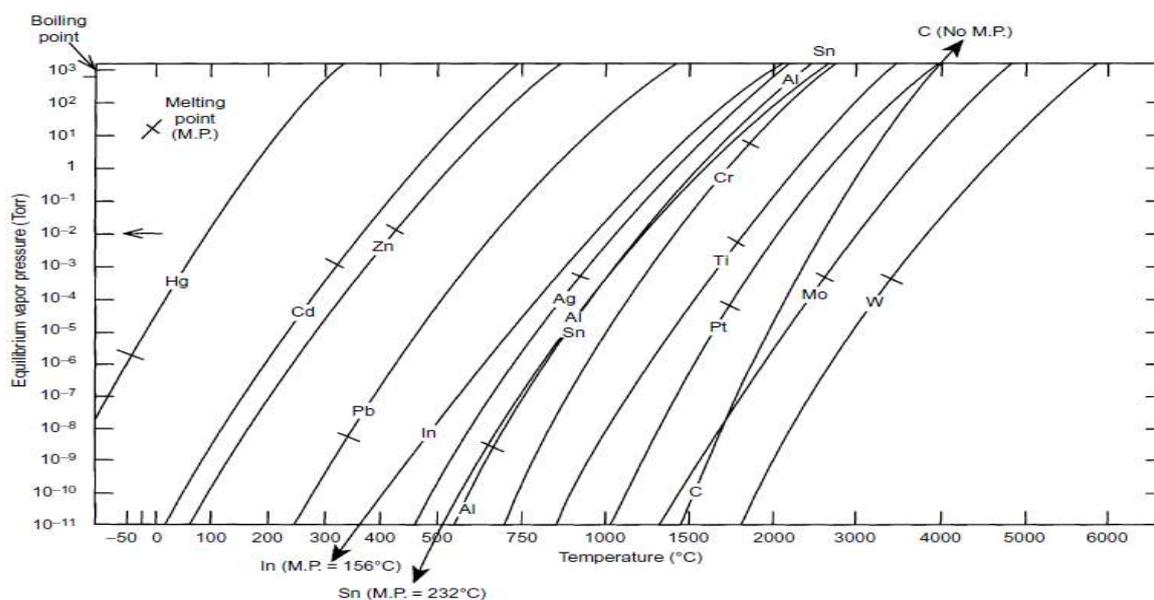


Figura 2.4. Presión de vapor de equilibrio de diversos elementos químicos (Mattox 2010).

Se considera como el valor necesario para una razonable tasa de deposición una presión de evaporación de 10^{-2} Torr. Los elementos que tienen una presión de equilibrio de 10^{-2} Torr con la fase sólida se definen como elementos que subliman. Por otro lado, los elementos que tienen una presión de vapor de 10^{-2} Torr con la fase líquida se definen como elementos que se evaporan. Un material se vaporiza libremente desde una superficie cuando el material vaporizado sale de la superficie sin colisiones por encima de la superficie. Para bajas tasas de vaporización, la distribución de flujo puede describirse mediante una distribución de coseno. Sin colisiones en la fase gaseosa, el material viaja en línea recta entre la fuente y el sustrato. Los átomos dejan una superficie caliente con energías térmicas dadas por $\frac{3}{2} kT$, en donde “k” es la constante de Boltzmann y “T” es la temperatura absoluta.

En la mayoría de las aplicaciones de deposición al vacío, se calienta una cantidad dada de material. En algunos casos, el material se vaporiza hasta su finalización, mientras que en otros la vaporización se detiene cuando se deposita una cantidad específica de material. El calentamiento resistivo es la técnica más común para vaporizar material a temperaturas inferiores a aproximadamente 1500°C . Esta

técnica consiste en calentar el material mediante el efecto Joule causado por el paso de corriente a través de una resistencia. Para un correcto funcionamiento, el líquido del material por evaporar no debe reaccionar con el material de la fuente y no debe entrar dentro de la cámara, para esto se utilizan recipientes como los crisoles realizado de tungsteno, molibdeno o tantalio.

Técnicas de caracterización

Para llevar a cabo la caracterización optoelectrónica y morfológica de cada una de las capas analizadas durante el desarrollo de esta investigación se ejecutaron diferentes técnicas. Con el fin de conocer la morfología de las películas se realiza el análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), en donde se puede observar la rugosidad, tamaño y forma de los granos. Para conocer los componentes químicos que componen a cada capa se realiza una espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés).

En cuanto a la determinación de las propiedades ópticas se llevan a cabo mediciones de transmitancia y absorbancia en el espectro visible. Así mismo, para la medición de las propiedades eléctricas se lleva a cabo las técnicas de efecto Hall en donde se obtienen parámetros como la resistividad eléctrica, el número de portadores de carga y la movilidad.

2.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante el empleo de un microscopio electrónico de barrido (SEM) se realiza un rastreo programado de la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada (Figura 2.5) y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales, dentro de las cuales se incluyen: electrones retro dispersados, electrones secundarios, radiación electromagnética (rayos x) y algunas otras partículas menos significativas, cada uno de ellos con una energía característica (Santoyo 2013).

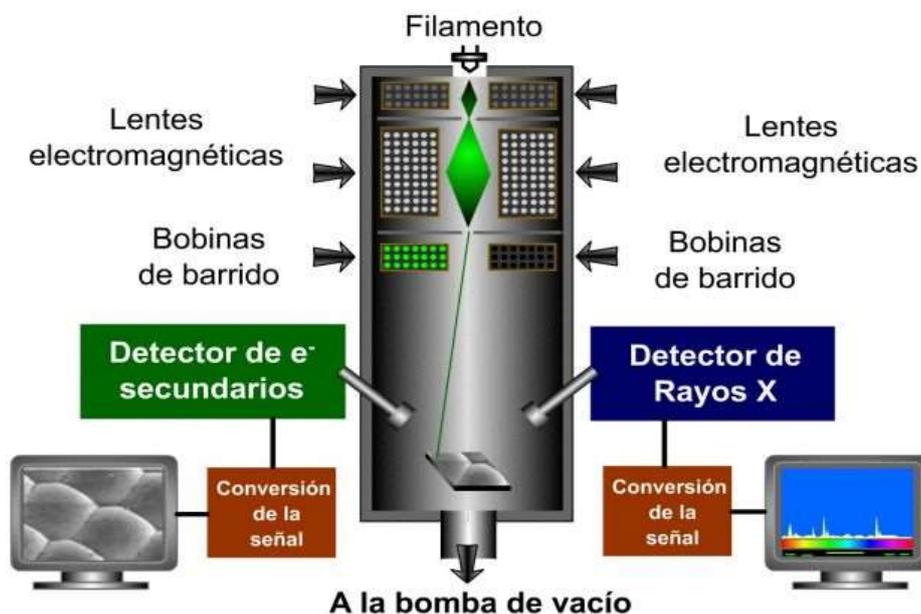


Figura 2.5. Componentes de un microscopio electrónico de barrido (Hernández 2018).

El SEM está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío. La muestra se coloca en el porta muestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional que se observa en el monitor de las computadoras.

2.4. Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS)

A partir del uso de SEM se puede emplear otra técnica de caracterización, conocida como espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite identificar la composición química de los compuestos analizados, obteniendo de esta forma una gráfica espectral con los porcentajes de los elementos que conforman dichas muestras (Figura 2.6).



Figura 2.6. Imagen obtenida por espectroscopía de energía dispersa de rayos X.

En esta técnica, se realiza la medición de la energía de los rayos x generados por la interacción del haz de electrones del microscopio con los enlaces químicos del material. De esta forma, se registran las frecuencias de las energías y se mide la transición del átomo al que corresponda.

Además de indicar el tipo de átomos a de correspondencia, también se obtiene mediante manipulación computacional de las intensidades de los picos, la información correspondiente a la concentración de dichos átomos, para así obtener los porcentajes de cada elemento que componen una sustancia (Inguanzo 2016).

2.5. Efecto Hall y Método de Van Der Pauw

Esta técnica está basada en el efecto descubierto por Hall en 1879. Si una muestra conductora por la que circula una corriente se introduce en el seno de un campo magnético perpendicular a la dirección de la corriente (Figura 2.7), los portadores de carga se verán sometidos a una fuerza que los desviará hacia uno de los extremos laterales de la muestra. Los portadores se desviarán hacia arriba o hacia abajo (según el signo de q), dando lugar a una acumulación de cargas, con lo que aparecerá un campo eléctrico transversal llamado campo de Hall. El equilibrio se alcanzará cuando la fuerza magnética se compense con la debida al campo de Hall. La medida del efecto Hall, nos permite determinar la concentración de portadores y el tipo (signo) de los mismos (Hall 1879).

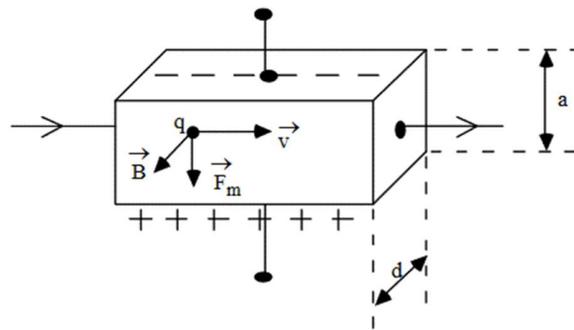


Figura 2.7. Principio de funcionamiento del Efecto Hall (Martínez 2010).

Para determinar tanto la movilidad como la densidad de portadores de una muestra, es necesario realizar una medición de resistividad junto con una medición Hall. La técnica de Van der Pauw es ampliamente utilizada en la industria de semiconductores para determinar la resistividad de muestras uniformes. En este esquema se utiliza una muestra delgada de forma arbitraria con cuatro contactos óhmicos muy pequeños colocados en la periferia (Figura 2.8). La técnica consiste básicamente en inyectar corriente por dos contactos y medir la tensión entre los otros dos para posteriormente obtener la resistencia superficial (Van der Pauw 1958).

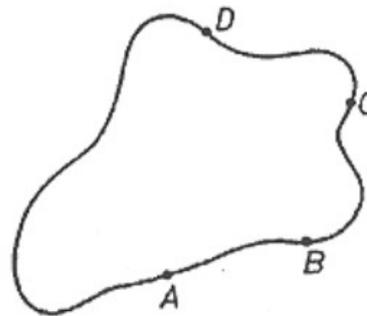


Figura 2.8. Principio de funcionamiento del método de Van der Pauw mediante la aplicación de 4 puntos de contacto: A, B, C, D (Van der Pauw 1958).

2.6. Espectrofotometría UV-Visible

La técnica se basa fundamentalmente en determinar cuánta luz pasa a través o se refleja de una muestra, donde la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente y la radiación transmitida. Las medidas son expresadas como transmitancia (T) o absorbancia (A). La transmitancia por lo general se da en unidades de porcentaje o fracción de 1. Esta técnica se basa en la ley de Beer-Lambert (Lambert 1760 y Beer 1852).

Para esta técnica se tiene una fuente de radiación que consiste en una combinación de una lámpara de descarga de deuterio para el rango de longitudes de onda del ultravioleta (UV) y una lámpara de wolframio para el rango de longitudes de onda visible. La imagen del filamento de la lámpara de wolframio se enfoca en la abertura de descarga de la lámpara de deuterio mediante un diseño especial de lámpara con acceso posterior que permite combinar ópticamente ambas fuentes luminosas y compartir un eje común con respecto a la lente de la fuente. La lente de la fuente forma un único haz luminoso colimado. El haz pasa a través del área del obturador/filtro de corrección de dispersión luminosa y a continuación a través de la muestra hasta la lente y la rendija del espectrógrafo. En el espectrógrafo, la luz se dispersa sobre una matriz de diodos mediante una red de difracción holográfica (Figura 2.9). Esto permite un acceso simultáneo a toda la información de longitudes de onda. El primer espectrofotómetro comercial fue introducido por primera vez en 1941 por Arnold O. Beckman (Beckman y Cary 1941).

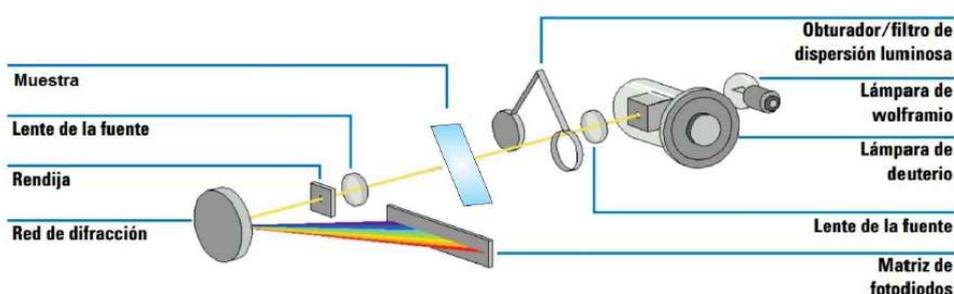


Figura 2.9. Principio de funcionamiento de un espectrofotómetro UV-Visible (Agilent Technologies 2002).

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se lleva a cabo un análisis detallado de los pasos llevados a cabo en cada una de las técnicas de depósito empleadas. Así mismo se detallan los parámetros implicados en cada técnica y su importancia y efecto en las condiciones de crecimiento.

3.1. Capas bajo análisis

En la figura 3.1 se presenta un esquema representativo de las capas bajo análisis con el fin de proporcionar un panorama general de la composición de cada una de ellas y su principal función en una celda solar.

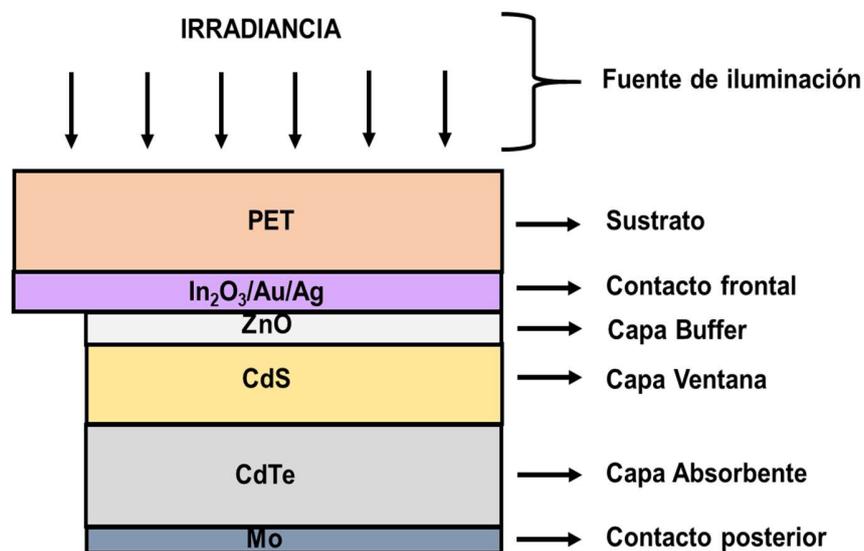


Figura 3.1. Representación esquemática de las capas bajo análisis.

3.2. Sustrato con contacto frontal PET/ $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$

Para esta investigación se utilizó una lámina comercial compuesta por un sustrato de PET (Tereftalato de polietileno) recubierto en una cara por un electrodo multicapas cuya composición es $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$. Esta lámina comercial es fabricada en Estados Unidos y comercializada por Delta Technologies, LDT cuyo número de pieza es PF-65IN-1502P. Se obtiene en una presentación de 5 láminas de 150 mm de ancho, 150 mm de altura y 0.2 mm de espesor. Ambas caras de la lámina se encuentran recubiertas con películas protectoras siendo de color azul aquella que protege la zona conductora y de color transparente la que protege al PET, todo esto con el fin de evitar daños y adherencias de materiales extraños a cualquiera de las caras de las películas (Figura 3.2).

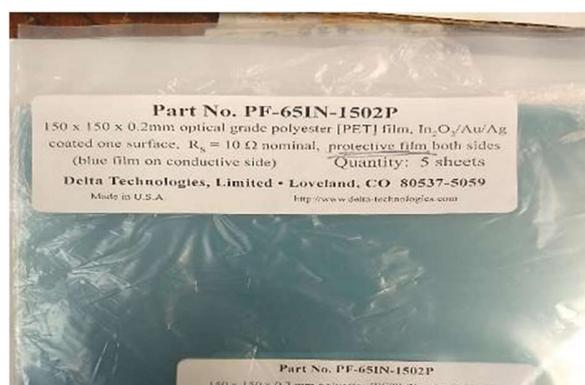


Figura 3.2. Lámina comercial de PET recubierta con $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$.

De acuerdo con los fabricantes del producto, las multicapas de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ fueron realizadas por medio del método de pulverizado, obteniéndose resultados con características similares de transmitancia y resistencia a las de los sustratos de vidrio recubiertos con óxido de indio dopado con estaño (ITO por sus siglas en inglés). Estas láminas se pueden someter a un radio de curvatura de 10 mm sin dañar el revestimiento conductor. Las películas cuentan con una resistencia en serie de 10Ω y una transmitancia del espectro visible mayor al 78%. Como se mencionó anteriormente, el PET presenta una temperatura de transición vítrea a los 75°C , cuyo parámetro es de primordial importancia tenerlo en consideración a la hora de los crecimientos de las demás capas.

3.3. Limpieza de PET/ In_2O_3 /Au/Ag

Si bien la lámina comercial está protegida de fábrica por dos películas protectoras, se realiza de igual manera una limpieza con el fin de eliminar cualquier tipo de material residual que se pudiera adherir a cualquiera de sus caras. Para ello se sonica durante 10 minutos en ultrasonido en un recipiente con agua destilada. Posteriormente se sonica 10 minutos en ultrasonido en un recipiente con isopropílico. Se verificó por medio de estudios de SEM la composición química de la cara conductora de la lámina posterior a la limpieza y se descartó cualquier tipo de elemento químico extraño residual. Así mismo, se intentó realizar una limpieza por medio de sonicar en ultrasonido mediante etanol, pero se observaron reacciones con la película conductora, descartando este proceso.

3.4. Delimitación del área de crecimiento

Para delimitar el área de crecimiento a lo más cercano a 1 cm^2 se utilizó cinta mágica scotch de la marca 3M. Se realizaron pruebas de su resistencia durante los crecimientos como así también de que no dañe la capa del contacto frontal una vez retirada. En la figura 3.3 se puede observar la delimitación del área.



Figura 3.3. Delimitación del área para el crecimiento de las capas.

3.5. Crecimiento de ZnO por RFMS

Un problema en particular, tanto para el crecimiento de las películas por RFMS como así también para el resto de las técnicas de depósito es la baja resistencia a la temperatura por parte del PET. Debido a ello, en primera instancia se realizaron ensayos con distancias entre el blanco y el sustrato de 5, 6 y 7 cm. Como resultado, para el caso de una distancia de 5 cm se presentó una gran deflexión en la estructura del PET, la cual se vio levemente comprometida en una distancia de 6 cm y sin alteración alguna a 7 cm. En base a los resultados anteriores, se procedió a realizar una investigación de la literatura relacionada a crecimientos de ZnO por medio de RFMS a una distancia entre el blanco y el sustrato a partir de 7 cm y a bajas temperaturas, todo esto con el fin de obtener los mejores resultados tanto físicos como mecánicos respecto al PET, como así también ópticos y eléctricos con relación al ZnO. En esta investigación, se pretende obtener una capa buffer de ZnO con un espesor entre 150 y 200 nm, de esta forma se permite brindar una barrera entre la difusión que se pudiera ocasionar entre el CdS hacia el contacto frontal. Se utilizó un blanco de ZnO de 3" de diámetro por 1/4" de espesor con una pureza del 99.99% de la marca "Cathay Advanced Materials Limited". En la tabla 3.1 se establecen los parámetros de crecimiento establecidos.

Tabla 3.1. Parámetros de crecimiento de las películas de ZnO por RFMS.

	Parámetros	Características
RF Magnetron Sputtering	Potencia de RF	70 W
	Distancia al blanco	7 cm
	Pre-Sputtering	4 minutos
	Rotación	30 rpm
	Tiempo de depósito	30 minutos
Presión	Base en aire	$\approx 10^{-5}$ Torr
	Crecimiento en argón	$\approx 1 \times 10^{-2}$ Torr
Sustrato	Área	1 x 1 cm ²
	Temperatura	22 °C

El proceso de depósito por sputtering de ZnO se detalla a continuación:

- a) Encender el sistema de enfriamiento.
- b) Conectar el cable de alimentación del sistema.
- c) Revisar que funcione adecuadamente el sistema de enfriamiento.
- d) Revisar que todas las válvulas estén cerradas.
- e) Encender la bomba mecánica
- f) Girar y abrir la perilla que da paso de la bomba mecánica hasta la bomba turbo y posteriormente la válvula que da paso de la bomba turbo a la cámara de vacío.
- g) Esperar llegar a un valor de vacío aproximado de 8×10^{-1} Torr y encender la bomba turbo molecular hasta alcanzar a un valor del orden de 10^{-5} Torr.
- h) Cambiar el sensor de presión a gas argón.
- i) Reducir el aire cerrando levemente la válvula de la bomba turbo hacia la cámara de vacío y abrir la válvula del paso del argón hasta el valor requerido para el encendido del plasma.
- j) Encender las fuentes del magnetrón, y ajustar los valores de tune, load y potencia de RF necesarias.
- k) Girar la perilla del shutter, activar la fuente de radio frecuencia y hacer un pre-sputtering.
- l) Finalmente retirar el shutter y realizar el crecimiento por el tiempo estipulado.

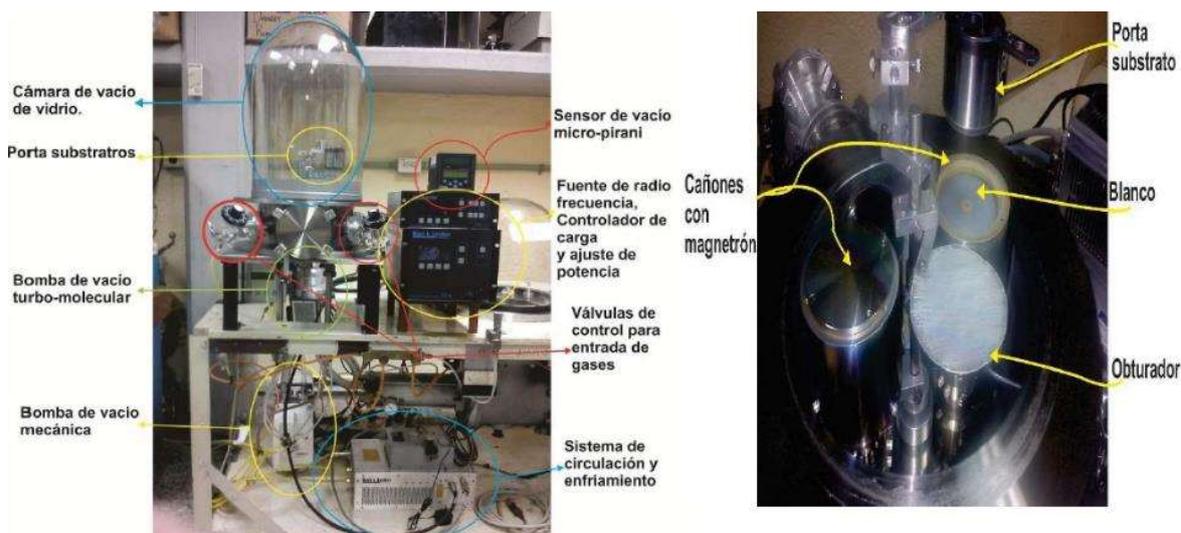


Figura 3.4. Componentes del equipo para crecimiento de ZnO por RFMS.

3.6. Crecimiento de CdS por RFMS

Para el crecimiento de CdS por RFMS, al igual que en el caso del ZnO, se utilizó una separación entre el blanco y el sustrato de 7 cm. Rondiya et al. (2017) elaboraron películas delgadas de CdS a temperatura ambiente utilizando esta distancia de separación. Así mismo analizaron ampliamente las propiedades morfológicas, ópticas, eléctricas y estructurales de sus películas obtenidas con el fin de optimar los parámetros de crecimiento.

En esta investigación, se pretende obtener una capa ventana de CdS con un espesor alrededor de 80-120 nm, de esta forma se permite brindar la cantidad necesaria por parte del semiconductor tipo N para llevar a cabo la unión P-N, sin comprometer la llegada de los fotones a la unión debido a una excesiva absorción de éstos en el interior y en la superficie de la película de CdS. Se utilizó un blanco de CdS de 3" de diámetro por 1/4" de espesor con una pureza del 99.99% de la marca "Cathay Advanced Materials Limited". En la tabla 3.2 se establecen los parámetros de crecimiento establecidos.

Tabla 3.2. Parámetros de crecimiento CdS por RFMS.

	Parámetros	Características
RF Magnetron Sputtering	Potencia de RF	150 W
	Distancia al blanco	7 cm
	Pre-Sputtering	4 minutos
	Rotación	30 rpm
	Tiempo de depósito	30, 45 y 150 segundos
Presión	Base en aire	$\approx 10^{-5}$ Torr
	Crecimiento en argón	$\approx 1 \times 10^{-2}$ Torr
Sustrato	Área	1 x 1 cm ²
	Temperatura	22 °C

El proceso de crecimiento del CdS por RFMS (Figura 3.5) conlleva los mismos pasos descritos en la utilización del equipo que se detallaron anteriormente en el punto 3.5.

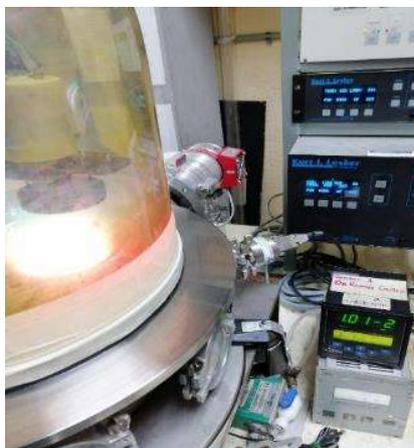


Figura 3.5. Crecimiento de CdS por RFMS.

3.7. Depósito de CdTe por evaporación térmica

Para el depósito de CdTe por evaporación térmica se utilizó polvo de CdTe de la marca Sigma Aldrich con una pureza del 99.99% y un tamaño de partícula inferior a 250 μm . Se depositaron 0.3 gramos de polvo de CdTe. Al igual que en el caso del depósito de CdS por evaporación térmica, debido a la distancia utilizada entre el blanco y el sustrato de 10 cm, se debieron realizar varias pruebas de crecimiento variando el tiempo de depósito con el fin de alcanzar el espesor deseado. Si bien en la literatura se suelen usar capas absorbentes de CdTe de 4 μm o más, en este caso, al ser un sustrato flexible, se optó por emplear capas más delgadas entre 1 y 2 μm con el fin de brindar una mejor manipulación de la capa al momento de flexionar el sustrato disminuyendo los riesgos de producir algún tipo de grietas que pudiera perjudicar la funcionalidad de la capa y como consecuencia la eficiencia final de la celda. El crecimiento se realizó en una atmósfera de oxígeno con una presión base de la cámara de vacío de 1×10^{-5} Torr y una presión de crecimiento de 1.3×10^{-3} Torr. En la tabla 3.3 se pueden observar los parámetros utilizados para el depósito de CdTe por evaporación térmica.

Tabla 3.3. Parámetros de depósito de CdTe por evaporación térmica.

	Parámetros	Características
Cámara de vacío	Polvo CdTe	0.3 gramos
	Distancia fuente-sustrato	10 cm
	Crecimiento en testigo	90 segundos
	Tiempo de depósito	8 y 10 minutos
	Rotación fuente sentido horario	24 rpm
	Rotación sustrato sentido antihorario	58 rpm
Presión	Base	$\approx 1 \times 10^{-5}$ Torr
	Crecimiento	$\approx 1.3 \times 10^{-3}$ Torr
Sustrato	Área	$1 \times 1 \text{ cm}^2$
	Temperatura	22 °C

El proceso de depósito por evaporación térmica de CdTe se detalla a continuación:

- a) Conectar el cable de alimentación del sistema.
- b) Revisar que todas las válvulas estén cerradas.
- c) Encender la bomba mecánica
- d) Girar y abrir la perilla que da paso de la bomba mecánica hasta la bomba turbo y posteriormente la válvula que da paso de la bomba turbo a la cámara de vacío.
- e) Esperar llegar a un valor de vacío aproximado de 5×10^{-1} Torr y encender la bomba turbo molecular hasta alcanzar un valor del orden de 10^{-5} Torr.
- f) Encender la fuente de calentamiento del blanco colocado en el crisol de grafito.
- g) Esperar hasta que comience a evaporar el CdTe por medio de la observación constante del testigo (entre 4 y 5 minutos).
- h) Una vez iniciada la evaporación del CdTe permitir un crecimiento de 90 segundos sobre el testigo para eliminar todo tipo de impurezas iniciales.
- i) Girar la perilla y colocar el sustrato durante el tiempo estipulado de crecimiento.



Figura 3.6. Crecimiento de CdTe por evaporación térmica.

3.8. Depósito de molibdeno por RFMS

Para el depósito de molibdeno se utiliza de igual forma la técnica por RFMS. Como en los casos anteriores en donde se utilizó RFMS, se consideró una distancia entre el blanco y el sustrato de 7 cm para evitar afectaciones en el sustrato de PET. Durante la revisión de la literatura se hallaron varias investigaciones relacionadas al depósito del Mo por RFMS. Entre ellas, se encuentra la realizada por Chelvanathan et al. 2017, en donde se analiza la tasa de crecimiento variando la potencia RF y la presión de crecimiento. En base a ello, se optó por realizar los crecimientos a una presión de 1×10^{-2} Torr con una potencia de RF de 100 W durante 5, 10 y 20 minutos. El crecimiento se realiza en atmosfera de argón y manteniendo al sustrato en giro constante de 10 revoluciones por minuto. Se utilizó un blanco de Mo de 3" de diámetro por 1/4" de espesor con una pureza del 99.95% de la marca "Cathay Advanced Materials Limited". En la tabla 3.4 se pueden observar los principales parámetros implicados durante el depósito del Mo.

Tabla 3.4. Parámetros de crecimiento de la película de Mo por RFMS.

	Parámetros	Características
RF Magnetron Sputtering	Potencia de RF	100 W
	Distancia al blanco	7 cm
	Pre-Sputtering	3 minutos
	Rotación	10 rpm
	Tiempo de depósito	5, 10 y 20 minutos
Presión	Base en aire	$\approx 10^{-5}$ Torr
	Crecimiento en argón	$\approx 1 \times 10^{-2}$ Torr
Sustrato	Área	1 x 1 cm ²
	Temperatura	22 °C

El proceso de crecimiento del Mo por RFMS (Figura 3.7) conlleva los mismos pasos descritos en la utilización del equipo que se detallaron anteriormente en el punto 3.5.



Figura 3.7. Crecimiento de Mo por RFMS.

3.9. Baño de luz (Light Soaking)

Una vez finalizadas todas las capas de la celda solar es de gran aporte realizar un último tratamiento térmico-luminoso. Este proceso consiste en hacer incidir luz (equivalente lo más cercano a un sol) sobre la celda (a través del PET), haciéndola llegar a una temperatura superficial de 70-80 °C por un tiempo de entre 10 a 20 min. Los principales beneficios de este tratamiento son la reducción de la corriente inversa de la celda y, al mismo tiempo un aumento de su tensión de circuito abierto, de la corriente de corto circuito, del FF y por consecuencia también de la eficiencia.

Si bien el motivo por el cual vienen estos cambios de parámetros eléctricos de la celda no está definido en su totalidad, se supone que el baño de luz favorece una saturación de los portadores libres, de los estados superficiales introducidos por los defectos en el material. Por otro lado, se ha notado también que el tratamiento llevado a una temperatura superior a los 100 °C, puede provocar un preventivo deterioro de la misma celda. Así mismo, la exposición de la celda a la luz por un periodo de tiempo largo puede generar una degradación del rendimiento debido a cambios internos permanentes. En base a diversos reportes de literatura, se observa que los voltajes de circuito abierto de las celdas de CdTe mejoran en aproximadamente un 4% con exposición a la luz (Gostein et al. 2011). En esta investigación se utiliza el sistema de calentamiento empleado durante el proceso de spray pirólisis (Figura 3.8). Debido a las condiciones de resistencia de temperatura del PET se aplica una temperatura máxima de 70 °C durante 20 minutos para posteriormente, una vez enfriada a temperatura ambiente la celda, medir la eficiencia de la misma.



Figura 3.8. Proceso de baño de luz en la celda solar elaborada.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de los diferentes análisis morfológicos y optoelectrónicos de cada capa bajo estudio según corresponda. Así mismo, se llevan a cabo interpretaciones y cálculos con el fin de brindar la mejor caracterización posible de cada una de ellas.

4.1. Morfología de las películas

Para la caracterización morfológicas de las capas elaboradas, se realiza tanto una inspección visual superficial, así como también a nano-escala mediante mediciones SEM por medio de un microscopio de barrido JEOL JSM 7600F.

4.1.1. Película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ comercial

Se observa superficialmente una capa homogénea compacta de alta transparencia. Variando el ángulo de observación se visualizan franjas de colores azules (Figura 4.1).

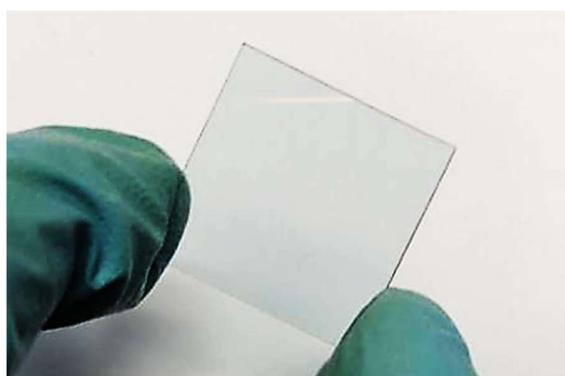


Figura 4.1. Película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ comercial.

En la figura 4.2 se pueden observar las imágenes obtenidas por SEM en base a ampliaciones de 5,000X y 20,000X. Si bien se intentaron realizar imágenes con un mayor aumento, se obtuvieron desenfoques considerables sin aportar detalle extra alguno. Se observa una superficie con presencia de granos negros y blancos, en donde los granos blancos representan a las partículas de plata y de oro, con tamaños variables desde los 10 nm hasta los 100 nm. Los puntos de color negro pueden estar asociados a los llamados “pinholes” o huecos inducidos en la película por efectos térmicos o por tensiones superficiales debidas a la deformación en el PET durante su manipulación.

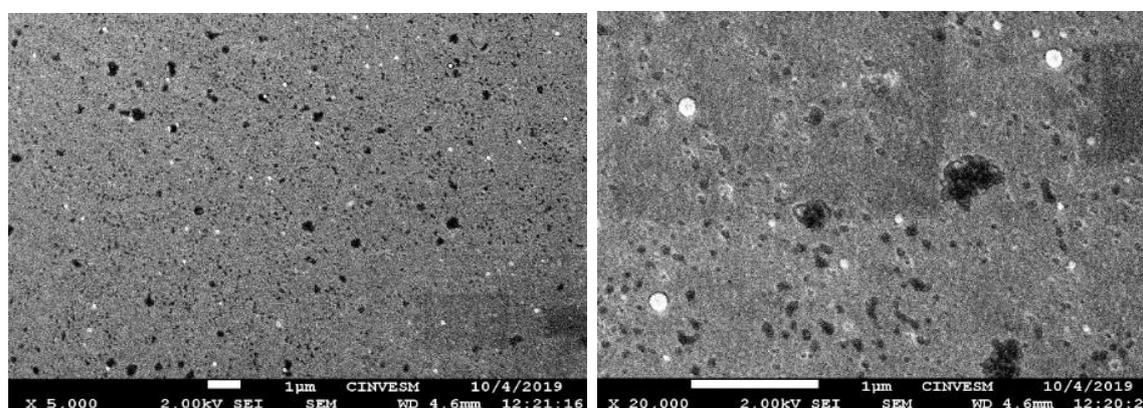


Figura 4.2. Imagen SEM de película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ con ampliación de 5,000X y 20,000X.

4.1.2. Película de ZnO por RFMS

Superficialmente se observa una capa homogénea de color verde azulado con una buena transparencia (Figura 4.3). En cuanto a las imágenes SEM, se obtuvieron con una ampliación de 100,000X (Figuras 4.4A y 4.4B).



Figura 4.3. Película de ZnO depositada por RFMS.

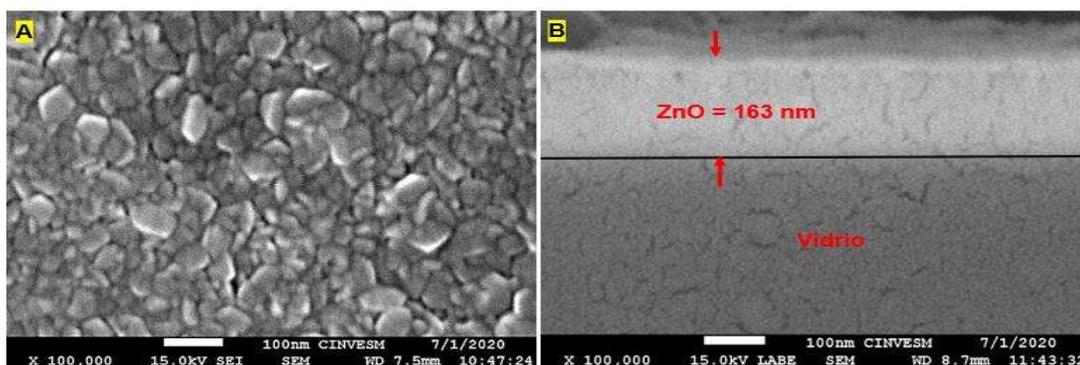


Figura 4.4. Imágenes SEM de película de ZnO con amplificación de 100,000X en superficie (A) y de perfil (B).

A partir de las imágenes SEM obtenidas, se observa la obtención de granos con tamaños entre 50 y 80 nm. Se observa una superficie compacta sin la presencia de “pinholes” o huecos. El espesor de la película fue medido mediante el software utilizado por SEM alcanzando un valor de 163 nm. Esto nos permite estimar una tasa de crecimiento aproximada de 5.4 nm/min.

4.1.3. Película de CdS por RFMS

En todos los casos se puede observar la obtención de películas uniformes de color amarillo con diferentes intensidades, en donde a menor tiempo de depósito se presenta una mayor transmitancia óptica (Figura 4.5). Se obtuvieron imágenes superficiales en SEM para las películas con tiempo de crecimiento de 30 y 150 segundos, con amplificaciones de 100,000X y 200,000X (Figuras 4.6 y 4.7). Así mismo, se obtuvieron imágenes de los perfiles para los tres tiempos de crecimiento con amplificaciones de 50,000X y 100,000X (Figura 4.8).



Figura 4.5. Películas de CdS depositadas por RFMS.

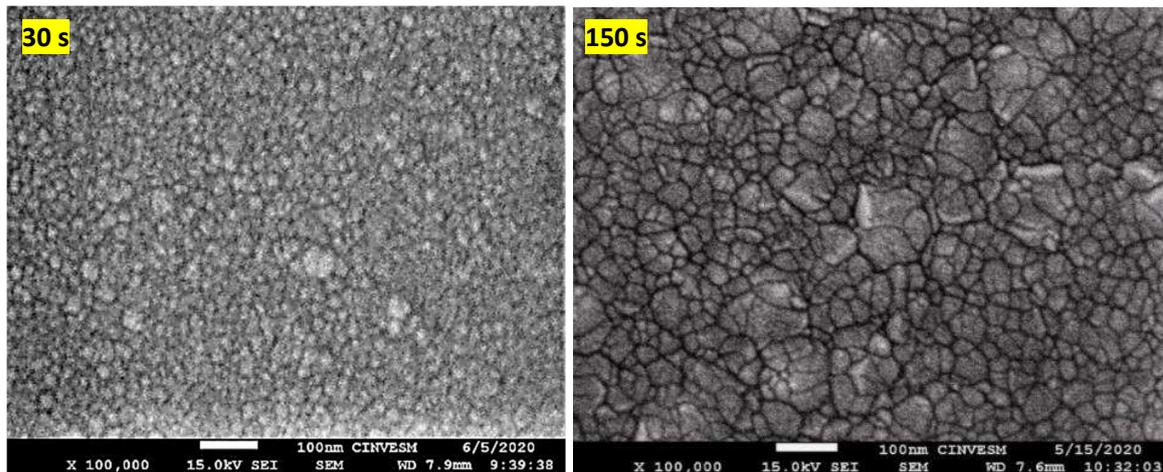


Figura 4.6. Imágenes SEM de películas de CdS con amplificación de 100,000X.

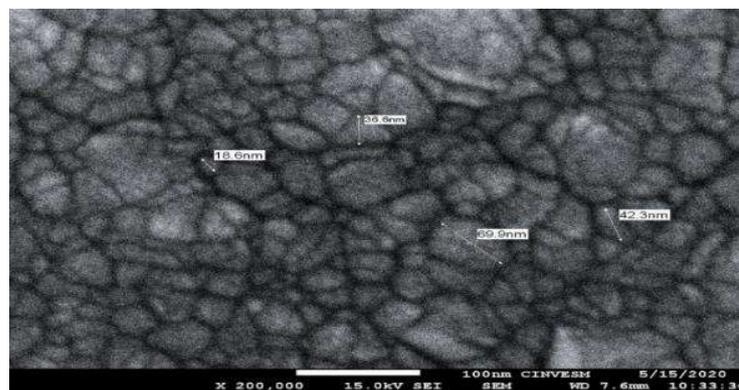


Figura 4.7. Imagen SEM de película de CdS con tiempo de crecimiento de 150 s.

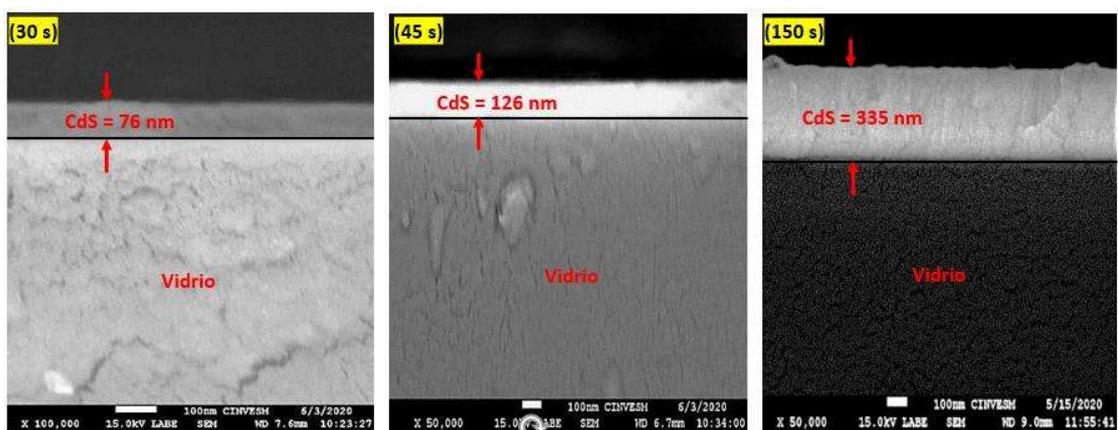


Figura 4.8. Imágenes SEM del perfil de películas de CdS con amplificación de 100,000X (30 s) y 50,000X (45 s y 150 s).

A partir de las imágenes SEM, se observa la obtención de tamaños de granos muy pequeños para un tiempo de crecimiento de 30 segundos, con valores promedios entre 10 y 20 nm. Al incrementar el tiempo de crecimiento hasta 150 segundos, se puede visualizar un aumento en el tamaño de grano, con valores promedios entre 30 y 50 nm. En ambos casos se observan superficies compactas sin la presencia de “pinholes” o huecos. En la figura 4.8 se pueden apreciar los diferentes perfiles obtenidos cuyos espesores fueron medidos mediante el software utilizado por SEM alcanzando valores de 76, 126 y 335 nm para tiempos de crecimiento de 30 s, 45 s y 150 s respectivamente. Esto nos permite estimar una tasa de crecimiento aproximada de 2.5 nm/s. Así mismo, se visualiza el crecimiento de los granos en forma columnar, lo cual significa que las imágenes superficiales representan la parte superior de las columnas. A medida que aumenta el tiempo de crecimiento, por medio del efecto de coalescencia, se forman postes o columnas de un diámetro mayor, lo cual reduce los límites de granos permitiendo una mayor movilidad de los portadores y por lo tanto una menor resistividad.

4.1.4. Película de CdTe por evaporación térmica

La película obtenida de CdTe por evaporación térmica para un tiempo de crecimiento de 8 minutos presenta una superficie uniforme, de alta densidad con un color negro intenso (Figura 4.9). A simple vista la transparencia óptica al visible resulta nula, óptimo para una capa que debe absorber el mayor rango de radiación posible. Se obtuvieron imágenes superficiales en SEM con ampliificaciones de 100,000X y 150,000X (Figura 4.10), como así también del perfil de la película con una ampliificación de 20,000X (Figura 4.11).

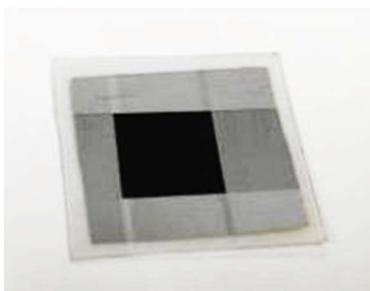


Figura 4.9. Película de CdTe depositada por evaporación térmica.

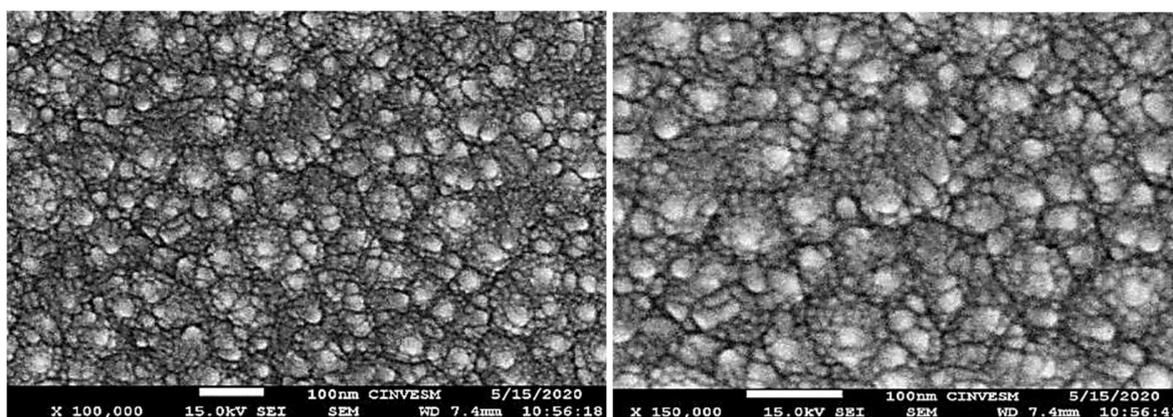


Figura 4.10. Imágenes SEM de película de CdTe con amplificación de 100,000X y 150,000X.

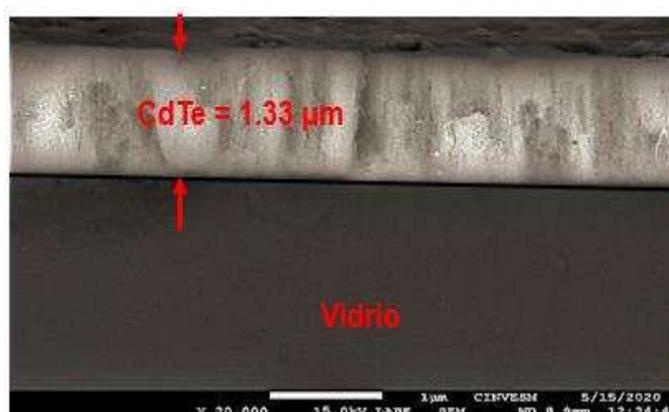


Figura 4.11. Imagen SEM de perfil de película de CdTe con amplificación de 20,000X.

A partir de las imágenes SEM, se visualiza la obtención de una película con tamaño de granos promedios de entre 40 y 70 nm. Se observa una superficie compacta sin la presencia de “pinholes” o huecos. En relación con su perfil, mediante uso del software de SEM se midió un espesor aproximado de 1.33 μm , con crecimiento de los granos en forma columnar. Si bien se suelen utilizar capas de CdTe de alrededor de 4 μm , en esta investigación, al tratarse de un sustrato flexible se pretende el empleo de capas de entre 1 y 2 μm con el fin de permitir la deformación de la película evitando posibles agrietamientos en la capa. La película de CdTe crecida durante 10 minutos no fue posible su análisis por SEM pero en base a los resultados obtenidos con la de

8 minutos, se estima una tasa de crecimiento de 16 nm/min, lo cual brindaría para la película de 10 minutos un espesor aproximado de 1.66 μm .

Como se puede observar, tanto el CdS como el CdTe presentaron un crecimiento de los granos en forma columnar lo cual brinda diferentes ventajas:

- **Formación de heterounión P-N tridimensional:** entre los límites de granos columnares del CdS se logró la introducción de granos columnares de CdTe incrementando el porcentaje de superficie neta de contacto entre ambos semiconductores, lo cual permite generar una unión P-N tridimensional en lugar de la típica unión planar. Esto es de gran beneficio ya que mejora la posibilidad de separación de los portadores generados por acción del campo eléctrico de la heterounión incrementando el transporte de cargas hacia los contactos correspondientes. Un esquema representativo se presenta en la figura 4.12.

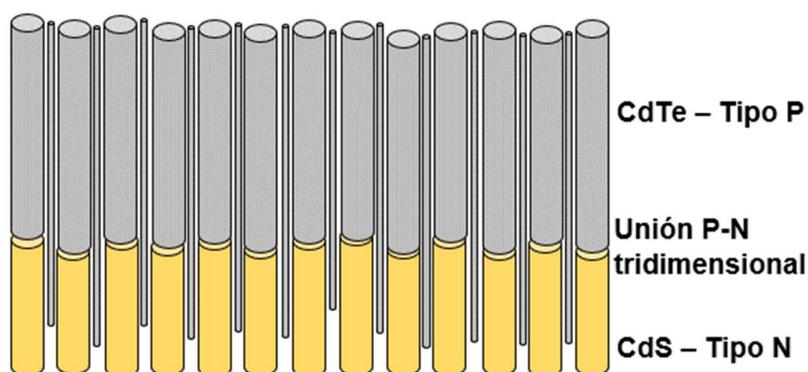


Figura 4.12. Formación de unión P-N tridimensional.

- **Incremento de la posibilidad de absorción de los fotones:** una vez que ingresan los fotones, en su camino hacia la heterounión P-N, presentan una mayor dispersión al impactar entre las paredes de los granos columnares del CdS y CdTe, aumentando la probabilidad de ser absorbidos y liberar un par electrón hueco. Así mismo, se logra un camino menor hacia la unión tridimensional donde el campo eléctrico los separa, evitando que recombinen, equivalente a que el fotón no sea

absorbido en la superficie o dentro del volumen del CdS y permitiendo su llegada hacia la unión P-N. Una imagen representativa se puede observar en la figura 4.13.

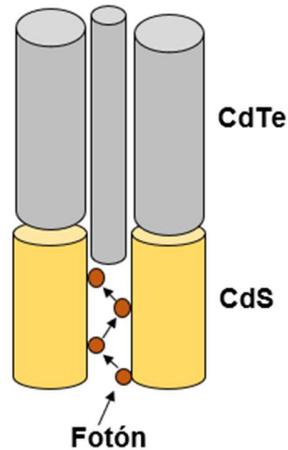


Figura 4.13. Dispersión de la luz entre los granos columnares del CdS y CdTe.

- **Mejora en el transporte de los portadores:** al presentar granos columnares tanto el CdS como el CdTe se facilita el transporte de los portadores de carga hacia los contactos al brindarle direccionalidad a través de los granos columnares y evitando cruce entre frontera de granos y con ello pérdida de portadores. Un esquema representativo se presenta en la figura 4.14.

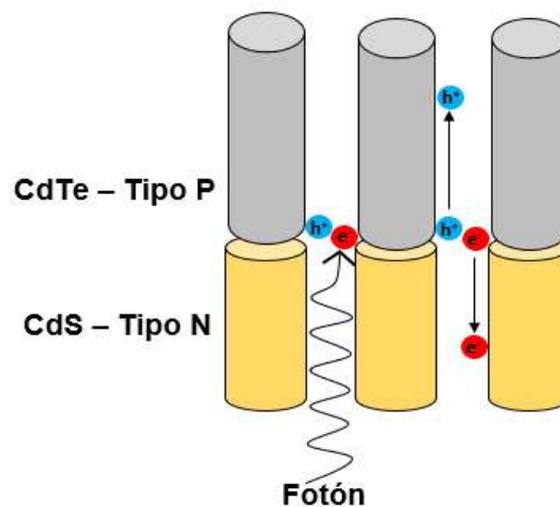


Figura 4.14. Transporte de los portadores hacia los contactos.

4.1.5. Película de Mo por RFMS

Las películas obtenidas de Mo por RFMS presentan superficies uniformes, pasando de un tono gris claro a negro intenso a medida que se incrementa el tiempo de depósito (Figura 4.15). Se obtuvieron imágenes superficiales en SEM para las películas con tiempo de crecimiento de 20 minutos con ampliificaciones de 50,000X y 100,000X (Figura 4.16). Así mismo, se obtuvieron imágenes de los perfiles para los tres tiempos de crecimiento con una ampliación de 50,000X (Figura 4.17).

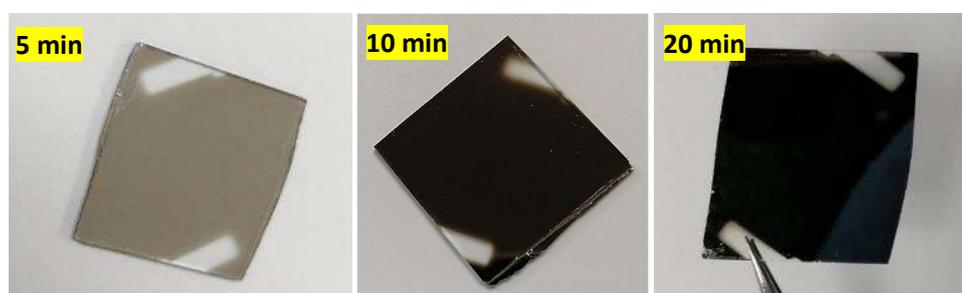


Figura 4.15. Película de Mo depositada por RFMS para caracterización.

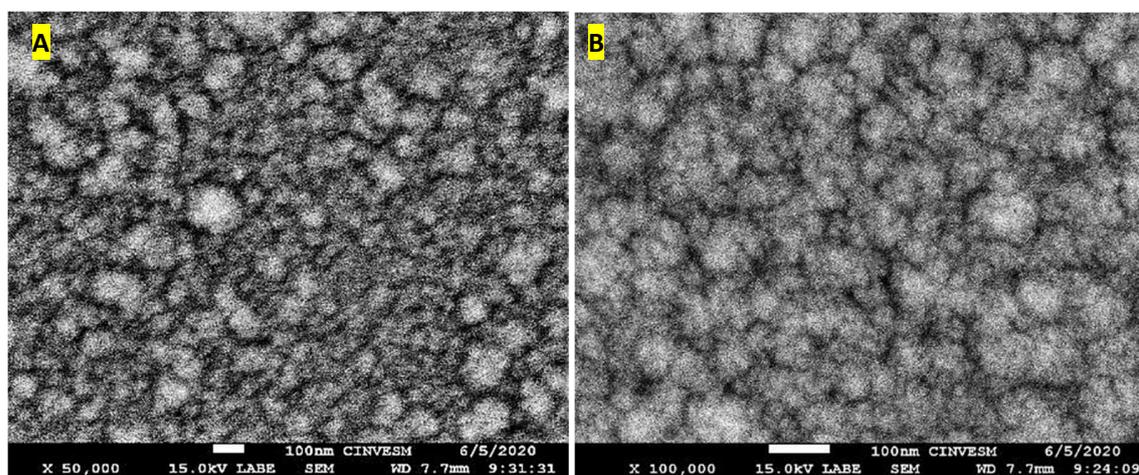


Figura 4.16. Imágenes SEM de películas de Mo con ampliación de 50,000X (A) y 100,000X (B).

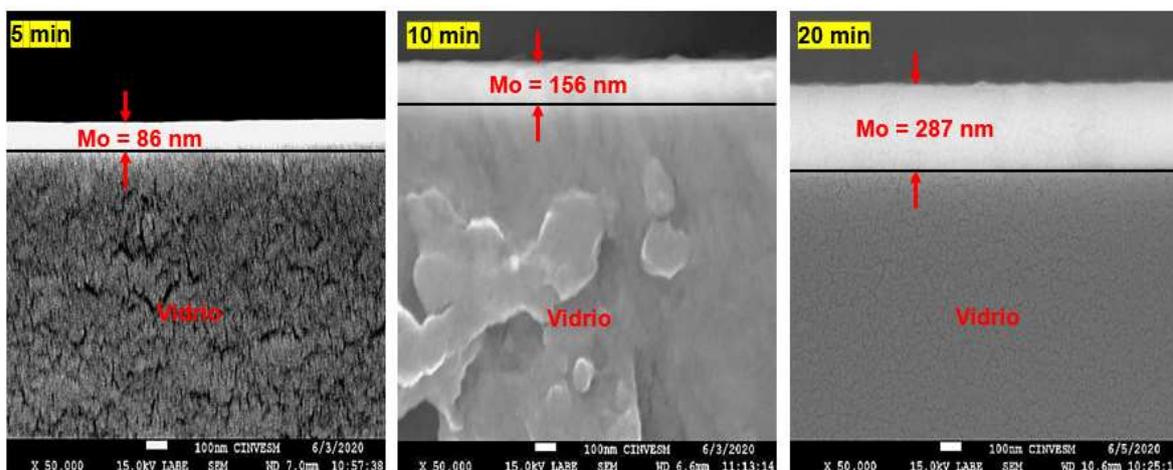


Figura 4.17. Imágenes SEM del perfil de películas de Mo con ampliación de 50,000X.

A partir de las imágenes SEM obtenidas, se puede observar en la película depositada durante 20 minutos la presencia de granos con tamaños diversos entre 30 y 100 nm. Así mismo, se presenta una superficie libre de “pinholes” o huecos. En cuanto a los perfiles analizados, se obtuvieron espesores de 86, 156 y 287 nm para tiempos de crecimiento de 5, 10 y 20 minutos respectivamente. Esto nos sugiere una tasa de crecimiento aproximada de 15 nm/min. Así mismo, si bien las imágenes no son muy nítidas, se puede observar una tendencia a un crecimiento columnar de las películas lo que mejoraría el transporte de los portadores de carga también en los contactos metálicos por similares mecanismos que los expuestos previamente.

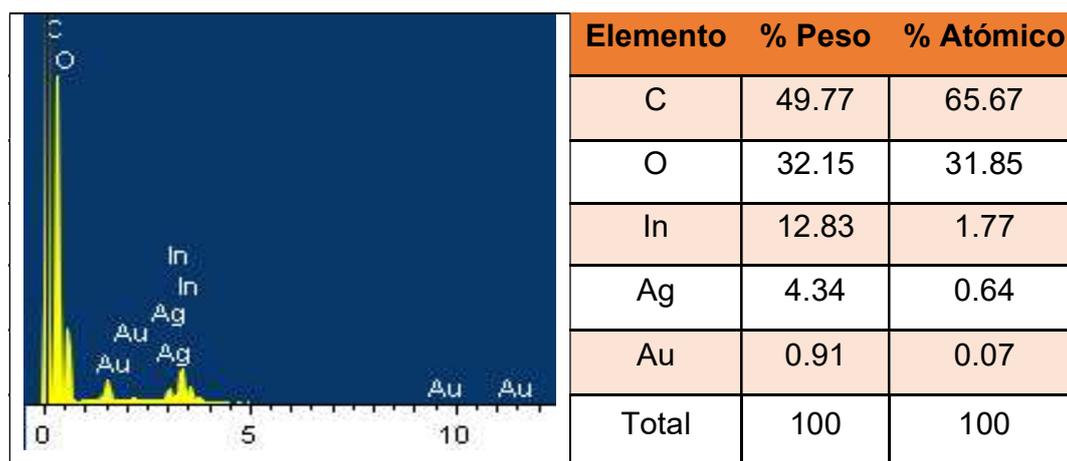
4.2. Composición química de las películas depositadas

Por medio de SEM, se realizó la técnica de caracterización de espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDS) a cada una de las capas depositadas, esto con el fin de identificar sus composiciones químicas y descartar contaminación alguna por parte de elementos ajenos a los deseados.

4.2.1. Película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$

En cuanto a la capa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ se pueden observar valores elevados de carbono y oxígeno. Esto se debe principalmente a que la interacción del haz de electrones del microscopio no sólo se lleva a cabo con los enlaces químicos de la capa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ sino que también llegan a interactuar con el PET, el cual posee estos átomos en su estructura química. Así mismo, se puede observar un porcentaje considerable de indio, seguido por la plata y en un pequeño porcentaje por el oro, el cual, si bien es un gran conductor, representa un alto costo su empleo. Los valores detallados de su porcentaje en peso y atómico se representan en la tabla 4.1.

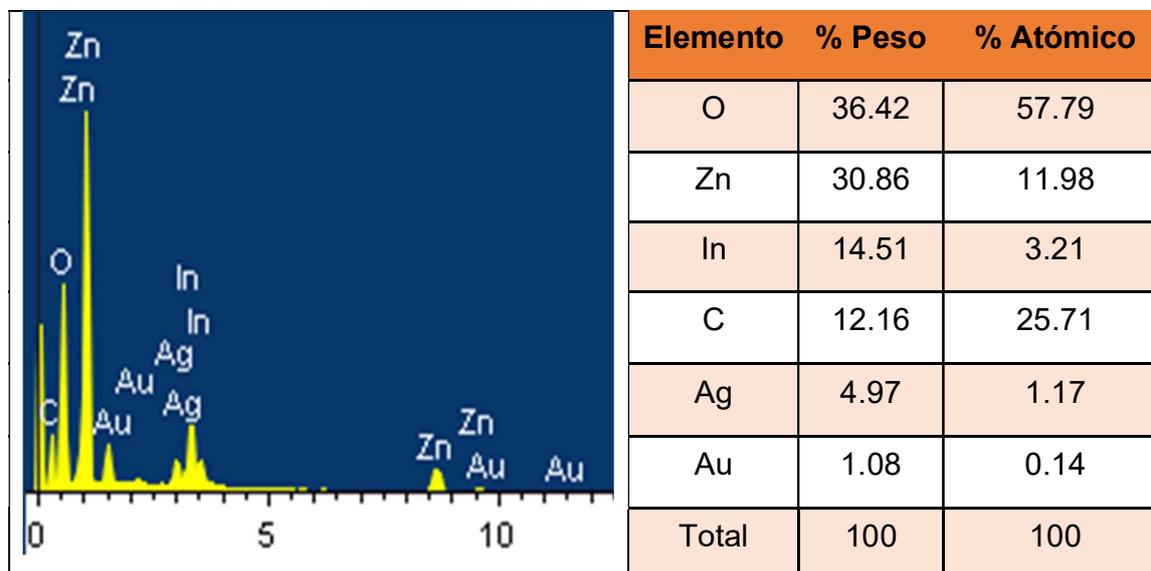
Tabla 4.1. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$.



4.2.2. Película de ZnO por RFMS

En relación con la capa de ZnO depositada por RFMS por un lapso de 20 minutos, se puede observar en la tabla 4.2 la representación gráfica y porcentual de los elementos químicos detectados. Al igual que lo sucedido durante el análisis de la capa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$, la detección de los elementos no sólo se producen sobre la capa de ZnO sino que también se interactúa con la capa anterior. Se detecta un porcentaje elevado de oxígeno y zinc sin presencia alguna de elementos ajenos a los esperados.

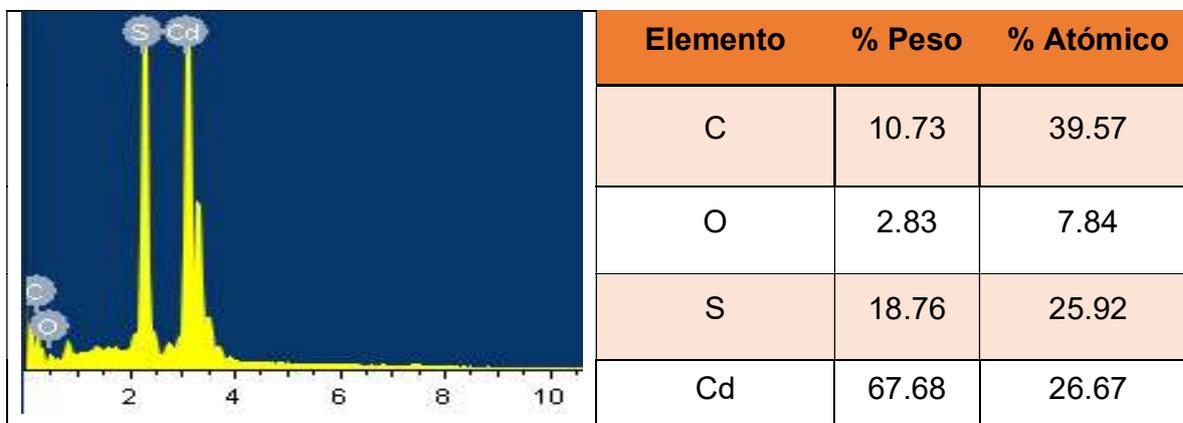
Tabla 4.2. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de ZnO depositada por RFMS.



4.2.3. Película de CdS por RFMS

En cuanto a la capa de CdS depositada por 150 segundos mediante RFMS, se puede observar en la tabla 4.3 la representación gráfica y porcentual de los elementos químicos detectados. Se observa un porcentaje atómico similar entre el Cd y el S, siendo levemente mayor el porcentaje de Cd. Esto se debe a que el CdS es un semiconductor de tipo-n debido al exceso de Cd o a las vacancias de S durante la preparación del compuesto, por lo que los valores obtenidos representan una correcta composición por cada uno de los átomos asegurándonos la participación de la capa tipo N al momento de hacer la juntura P-N. Así mismo se observa la detección de elementos de C y O que pueden provenir de la interacción del PET el cual se utilizó como sustrato para el depósito de CdS.

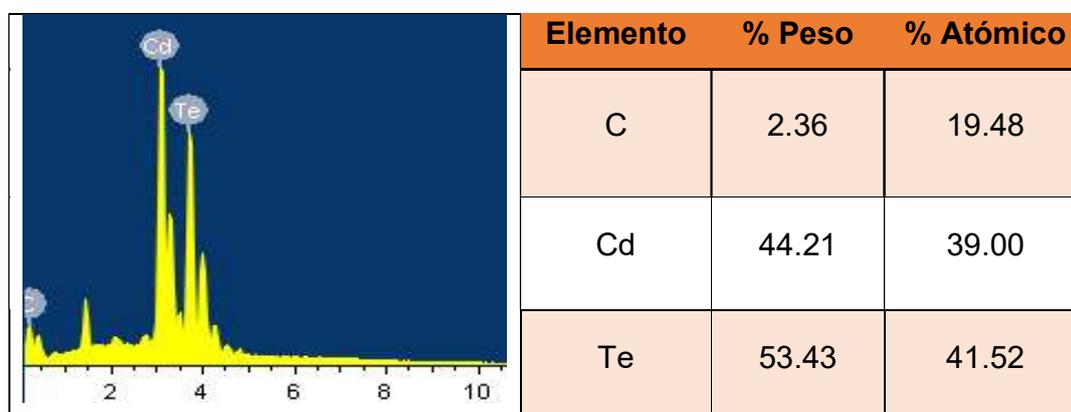
Tabla 4.3. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de CdS depositada por RFMS.



4.2.4. Película de CdTe por evaporación térmica

Para el caso del CdTe se observa que el porcentaje atómico por parte del Te es levemente mayor al Cd. A diferencia del CdS, el CdTe es un semiconductor de tipo p lo cual se debe al exceso de Te o a las vacancias de Cd, lo cual concuerda con los valores obtenidos. Esto nos asegura la participación de una capa tipo P en la juntura P-N. Así mismo se observa la presencia de C que puede ser producto de la interacción del haz con la capa del sustrato polimérico. En la tabla 4.4 se muestra la representación gráfica y porcentual de los elementos químicos detectados.

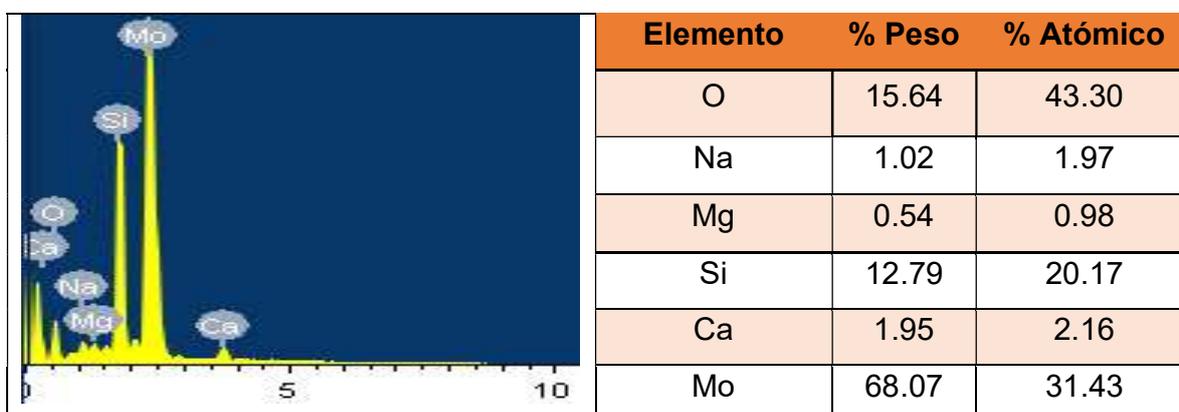
Tabla 4.4. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de CdTe depositada por evaporación térmica.



4.2.5. Película de Mo por RFMS

En relación con la capa de Mo depositada por 20 minutos por RFMS, se puede observar en la tabla 4.5 la representación gráfica y porcentual de los elementos químicos detectados. Se observa el mayor porcentaje atómico correspondiente al Mo. Así mismo se observa la detección de elementos pertenecientes al sustrato de vidrio como lo son el Ca, Mg, Na y Si debido a que la interacción de los rayos no sólo se lleva a cabo en la capa de Mo sino también penetra hasta el vidrio.

Tabla 4.5. Porcentaje de participación de los elementos químicos en la capa de Mo depositada por RFMS.



4.3. Estructura cristalina

Para llevar a cabo el análisis de la estructura cristalina de las películas obtenidas, se llevaron a cabo mediciones de rayos X utilizando un difractómetro Simens D-5000 por medio de un haz rasante 1th de 34 kV y 25 mA. Se empleó un tiempo de paso de 2 segundos y un tamaño de paso de 0.02.

4.3.1. Película de CdS depositada por RFMS

El espectro de difracción de rayos X se realizó en el rango de 10-70° tanto para la película crecida por 30 segundos como para la de 150 segundos (Figura 4.18). Generalmente, las películas delgadas de CdS crecidas a baja temperatura del sustrato

(<100 °C) presentan una estructura cúbica, mientras que a altas temperaturas (>300 °C) presentan una estructura hexagonal. Sin embargo, los espectros de rayos X obtenidos a partir de las muestras de CdS crecidas por Sputtering a baja temperatura (<80°C) presentan picos correspondientes a estructuras policristalinas con fase hexagonal.

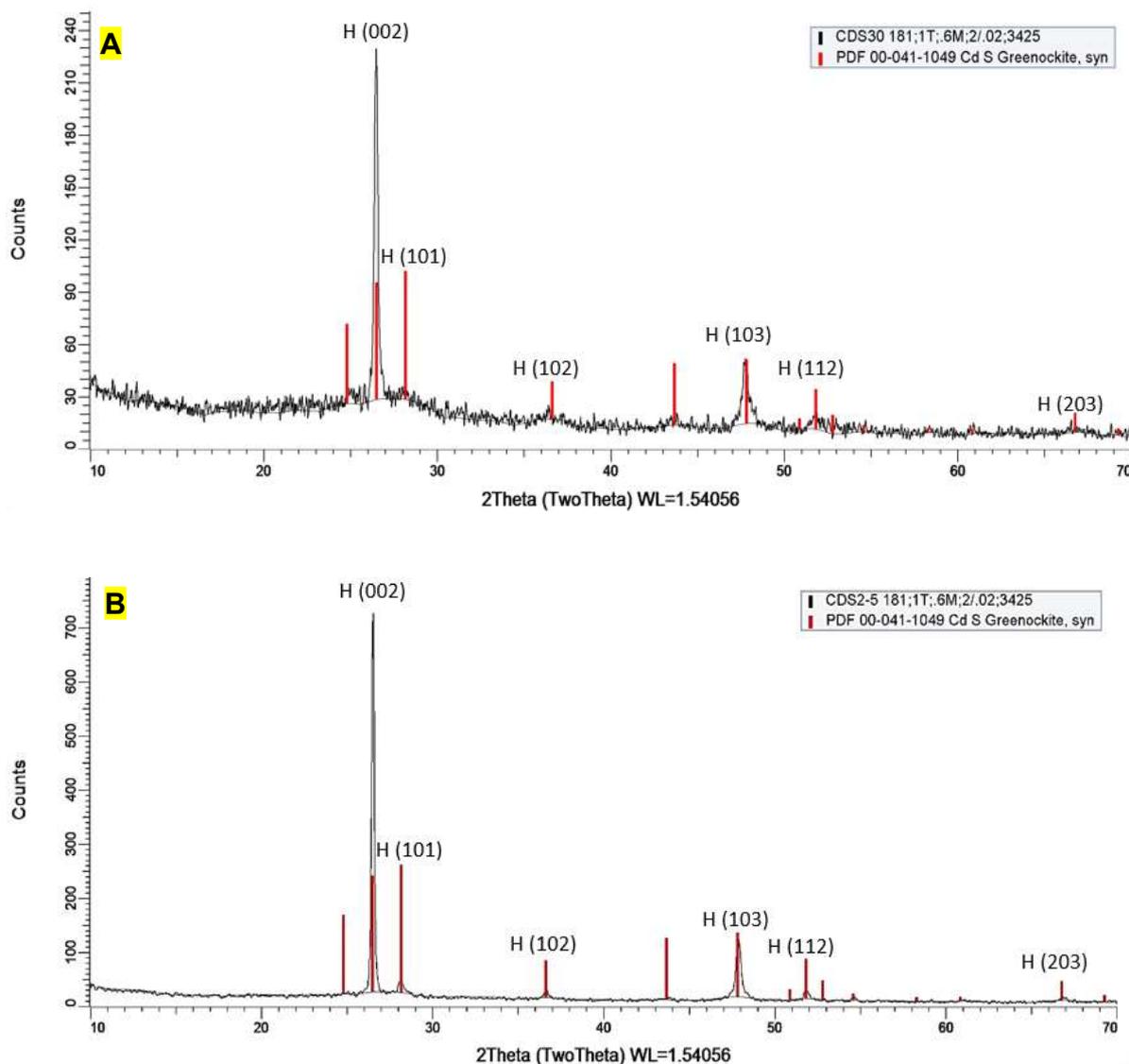


Figura 4.18. Difracción de rayos X de películas de CdS depositada por RFMS por 30 segundos (A) y 150 segundos (B).

Se realizó el análisis de los datos haciendo uso del software Origin. Con respecto a la película de 30 segundos, se obtuvo una orientación preferencial de los cristales a lo largo de la dirección del plano (002) en donde se presenta el pico con mayor intensidad a $2\Theta = 26.47^\circ$. El segundo pico con mayor intensidad se da en el plano (103) con $2\Theta = 47.77^\circ$. Así mismo se detecta un pico de poca intensidad en el plano (102) con $2\Theta = 36.43^\circ$. En relación con la película de 150 segundos, se observan el pico de mayor intensidad de igual forma en el plano (002) con $2\Theta = 26.52^\circ$, seguido del pico con menor intensidad en el plano (103) con $2\Theta = 47.88^\circ$. Picos de baja intensidad se presentan en los planos (102) y (112) con $2\Theta = 36.64^\circ$ y 51.85° respectivamente.

A partir de la información brindada por la difracción de rayos X se pueden llevar a cabo diferentes cálculos que brindan información de los granos que constituyen a las películas, como así también de sus celdas unitarias y la red cristalina (Chander et al. 2015). A continuación, se describen las fórmulas consideradas que fueron empleadas:

- **Tamaño de grano (D):** se puede obtener a partir de la fórmula clásica de Scherrer:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \Theta_\beta}$$

Donde λ es la longitud de onda utilizada por el análisis de rayos X ($\text{Cu K}\alpha = 0.154 \text{ nm}$), β es el ancho a media altura (en radianes) del pico de intensidad bajo análisis (FWHM por sus siglas en inglés) y Θ es el ángulo de difracción de Bragg.

- **Densidad de dislocación (δ):** se define como la longitud de las líneas de dislocación por unidad de volumen del cristal. En la ciencia de los materiales, una dislocación es un defecto cristalográfico, o irregularidad, dentro de una estructura cristalina. Se puede obtener a través de la fórmula de Williamson y Smallman:

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

- **Microesfuerzo (ϵ):** está relacionada con el desajuste de las dislocaciones y depende de las condiciones de crecimiento de las películas. Se obtiene de la fórmula:

$$\epsilon = \frac{\beta_{(hkl)}}{4 \tan(\theta_{\beta})}$$

- **Distancia interplanar (d):** es la distancia entre dos planos de átomos paralelos y adyacentes que poseen los mismos índices de Miller. Se puede calcular su valor por medio de la ley de Bragg:

$$d = \frac{n \lambda}{2 \text{seno}(\theta)}$$

- **Celda unitaria de estructura cúbica y hexagonal:** la celda unitaria es la porción más simple de la estructura cristalina. Se trata de un arreglo espacial de átomos que se repite en el espacio tridimensional definiendo la estructura del cristal. Se representa matemáticamente por medio de los índices de Miller (hkl) y sus parámetros de red (a , b y c). A continuación, se presentan las fórmulas para una estructura cúbica y hexagonal:

- Estructura cúbica:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

- Estructura hexagonal:

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

En la tabla 4.6 se presentan los valores obtenidos de cada parámetro descrito anteriormente para cada una de las películas de CdS analizadas por difracción de rayos X.

Tabla 4.6. Cálculo de parámetros para caracterización de red cristalina en películas de CdS crecidas por RFMS.

CdS crecido por RFMS durante 30 segundos							
2 Θ (Grados)	Θ (Grados)	FWHM	D (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (líneas/m ²)	$\epsilon \times 10^{-3}$	d (Å)	hkl
26.47	13.24	0.25	32.83	9.28	4.61	3.36	002
36.43	18.21	1.60	5.24	364.69	21.18	2.46	102
47.77	23.89	0.57	15.34	42.47	5.58	1.90	103
Tamaño de grano promedio (nm)			17.80				
CdS crecido por RFMS durante 150 segundos							
2 Θ (Grados)	Θ (Grados)	FWHM	D (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (líneas/m ²)	$\epsilon \times 10^{-3}$	d (Å)	hkl
26.52	13.26	0.19	43.60	5.26	3.47	3.36	002
36.64	18.32	0.33	25.03	15.96	4.41	2.45	102
47.88	23.94	0.40	21.71	21.21	3.93	1.90	103
51.85	25.93	0.41	21.36	21.91	3.71	1.76	112
Tamaño de grano promedio (nm)			27.93				

En base a los valores reportados en la tabla 4.6 se observa que con el incremento en el tiempo de depósito de la película de CdS, se obtienen tamaños de grano mayores, lo cual se pudo corroborar anteriormente mediante el análisis por SEM. Así mismo, se visualiza una disminución en las dislocaciones y microesfuerzos de la red cristalina. Cabe mencionar que estas dislocaciones y microesfuerzos siempre estarán presentes en cierta cantidad debido a la naturaleza misma del material semiconductor ya que presenta un exceso de átomos de Cd o una faltante de átomos de S lo cual genera estos desplazamientos en la red cristalina.

Para llevar a cabo el cálculo de los parámetros de red de las estructuras hexagonales de CdS, se consideró el pico de $2\Theta = 26.56^\circ$ con el plano (002), en donde:

$$\frac{1}{(3.36 \text{ \AA})^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{(0)^2 + (0)(0) + (0)^2}{a^2} \right) + \frac{(2)^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{11.29 \text{ \AA}^2} = \frac{4}{c^2}$$

$$c = \sqrt{(4)(11.29 \text{ \AA}^2)} = \mathbf{6.72 \text{ \AA}}$$

Posteriormente se consideró el pico $2\Theta = 47.88^\circ$ con el plano 103:

$$\frac{1}{(1.90 \text{ \AA})^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{(1)^2 + (1)(0) + (0)^2}{a^2} \right) + \frac{(3)^2}{(6.72 \text{ \AA})^2}$$

$$\frac{1}{3.61 \text{ \AA}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{1}{a^2} \right) + \frac{9}{45.16 \text{ \AA}^2}$$

$$\frac{0.28}{\text{ \AA}^2} = \frac{4}{(3)(a)^2} + \frac{0.20}{\text{ \AA}^2}$$

$$\left(\frac{0.28}{\text{ \AA}^2} - \frac{0.20}{\text{ \AA}^2} \right) \frac{3}{4} = \frac{1}{(a)^2}$$

$$\frac{0.06}{\text{ \AA}^2} = \frac{1}{(a)^2}$$

$$a = \sqrt{\frac{\text{ \AA}^2}{0.06}} = \mathbf{4.08 \text{ \AA}}$$

En la tabla 4.7 se presenta la comparativa entre los parámetros de red estándar publicados en la literatura con los obtenidos experimentalmente.

Tabla 4.7. Comparativa entre parámetros de red calculados y reportados en literatura para estructura hexagonal de CdS.

Parámetros de red	a (Å)	c (Å)
Calculados	4.08	6.72
Valor estándar	4.16	6.75

Como se puede observar, los parámetros de red calculados son ligeramente menores a los reportados por la literatura, lo cual nos indica que nuestra celda unitaria se encuentra levemente compactada.

4.3.2. Película de CdTe depositada por evaporación térmica

Al igual que en el caso del CdS, el análisis de rayos X para la película de CdTe crecida por evaporación térmica se realizó en el rango de $10\text{-}70^\circ$ (Figura 4.18) y sus datos fueron procesados usando el software Origin. Se observa una orientación preferencial de los cristales a lo largo de la dirección del plano (111) en donde se presenta el pico con mayor intensidad a $2\Theta = 23.73^\circ$, lo cual corresponde a una estructura de fase cúbica del CdTe.

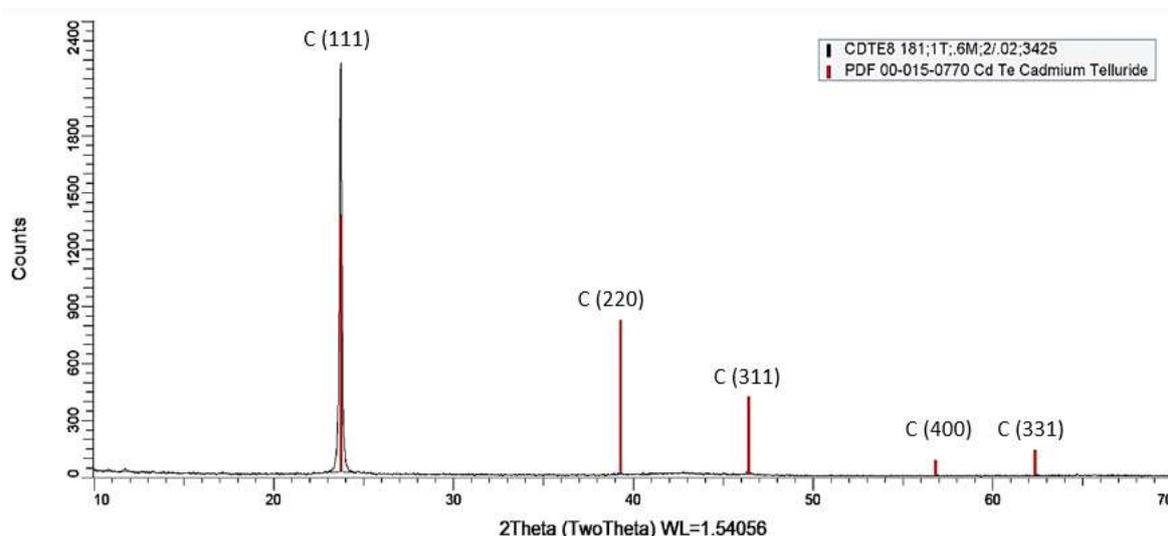


Figura 4.19. Difracción de rayos X de película de CdTe depositada por evaporación térmica por 8 minutos.

Posteriormente, se llevaron a cabo los cálculos correspondientes para hallar el tamaño de grano, densidad de dislocaciones, microesfuerzo medio, la distancia interplanar, como así también los parámetros de red. Los valores obtenidos se presentan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8. Cálculo de parámetros para caracterización de red cristalina en película de CdTe crecida por evaporación térmica.

CdTe crecido por evaporación térmica durante 8 minutos							
2Θ (Grados)	Θ (Grados)	FWHM	D (nm)	$\delta \times 10^{14}$ (líneas/m²)	$\epsilon \times 10^{-3}$	d (Å)	hkl
23.73	11.86	0.16	49.66	4.05	3.40	3.75	111

Como se puede observar en los valores reportados, el tamaño promedio de grano es de 49.66 nm, lo cual se puede corroborar en los análisis de SEM anteriormente mencionados. Así mismo se puede observar la densidad de dislocaciones presentes en la red las cuales en gran porcentaje suelen estar siempre presentes debido a la naturaleza misma del material semiconductor ya que presenta un exceso de átomos de Te o una faltante de átomos de Cd lo cual genera dichos desplazamientos y por ende microesfuerzos.

Para llevar a cabo el cálculo de los parámetros de red de la estructura cúbica de CdTe, se consideró el pico de $2\Theta = 23.73^\circ$ con el plano (111), en donde:

$$\frac{1}{(3.75 \text{ \AA})^2} = \frac{1^2 + 1^2 + 1^2}{a^2}$$

$$\frac{1}{14.06 \text{ \AA}^2} = \frac{3}{a^2}$$

$$a = \sqrt{(3)(14.06 \text{ \AA}^2)} = \mathbf{6.49 \text{ \AA}}$$

En la tabla 4.9 se presenta la comparativa entre el parámetro de red estándar publicados en la literatura con el obtenido experimentalmente.

Tabla 4.9. Comparativa entre parámetro de red calculado y reportado en literatura para estructura cúbica de CdTe.

Parámetros de red	a (Å)
Calculados	6.49
Valor estándar	6.48

Como se puede observar, el parámetro de red calculado es prácticamente igual al reportado en la literatura.

4.4. Transmitancia y absorbancia óptica

Se llevaron a cabo pruebas de transmitancia y absorbancia tanto del sustrato PET como de cada una de las capas depositadas por medio de un espectrofotógrafo UV-Vis.

4.4.1. Tereftalato de polietileno (PET)

Como se mencionó anteriormente, el primero paso que se realizó fue analizar la capa PET, para lo cual se eliminó la capa de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{Au}$ sumergiendo la lámina comercial en etanol y colocándola en ultrasonido durante 20 minutos. Posteriormente se realizaron las pruebas de transmitancia y absorbancias cuyos resultados se pueden observar en la Figura 4.20. Como se puede observar, el PET comienza a presentar transmitancia a partir de longitudes de onda de 315 nm superando el 80% a partir de aquellas de 400 nm, posteriormente presenta un gradual aumento hasta los 1,100 nm con valores máximos de 88%. De forma contraria, con relación a la absorbancia del PET, se observa una absorbancia del 100% en valores de longitud de onda menores a los 315 nm, la cual posteriormente comienza a disminuir hasta alcanzar un valor del 13% el cual se mantiene relativamente constante hasta los 1,100 nm.

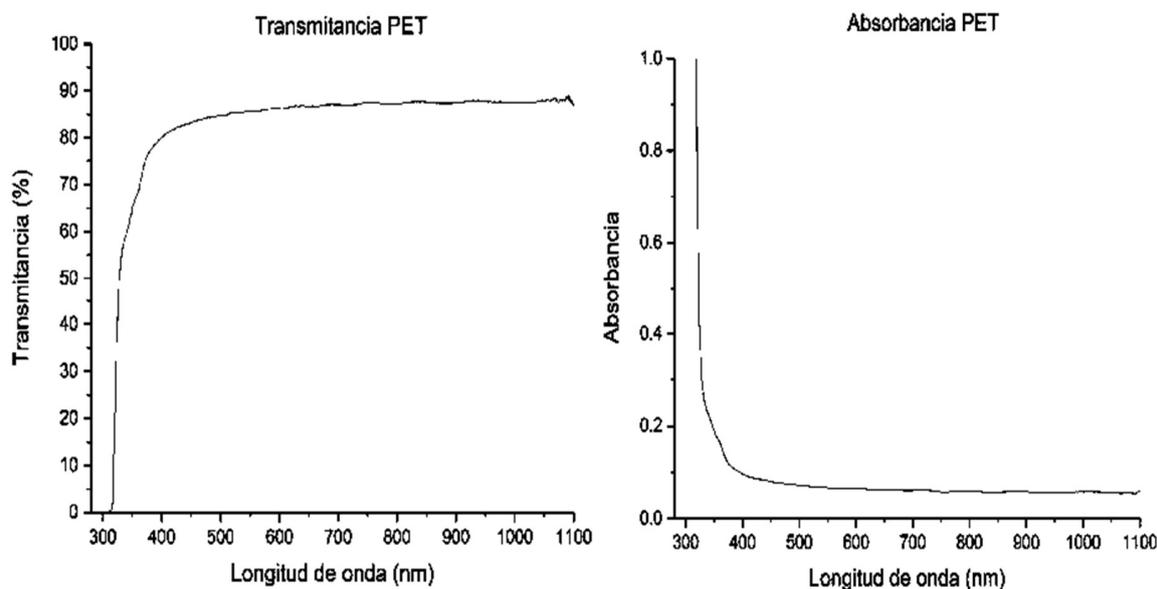


Figura 4.20. Gráficas de transmitancia y absorbancia del PET.

4.4.2. Película de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$

La siguiente capa en ser analizada fue el contacto frontal $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$. Para llevar a cabo el análisis de transmitancia y absorbancia, se eligió como blanco base los resultados obtenidos por parte del PET, de esta forma al analizar el conjunto $\text{PET}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ posteriormente se restan los valores del PET obteniéndose finalmente los valores correspondientes únicamente al $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$, los cuales se pueden observar en la Figura 4.21. Como se puede apreciar, los valores de transmitancia presentan variaciones, con valores mayores al 80% entre longitud de onda de 347 nm y 680 nm siendo su pico máximo del 98% entre valores de 443 nm y 494 nm. A partir de longitudes de onda de 494 nm comienza a disminuir gradualmente hasta su valor mínimo de 39% a los 1,100 nm. En cuanto a la absorbancia se puede observar que es prácticamente de 0% entre longitudes de onda de 443 nm y 494 nm, aumentando la absorbancia tanto en la zona del ultravioleta como la cercana al infrarrojo.

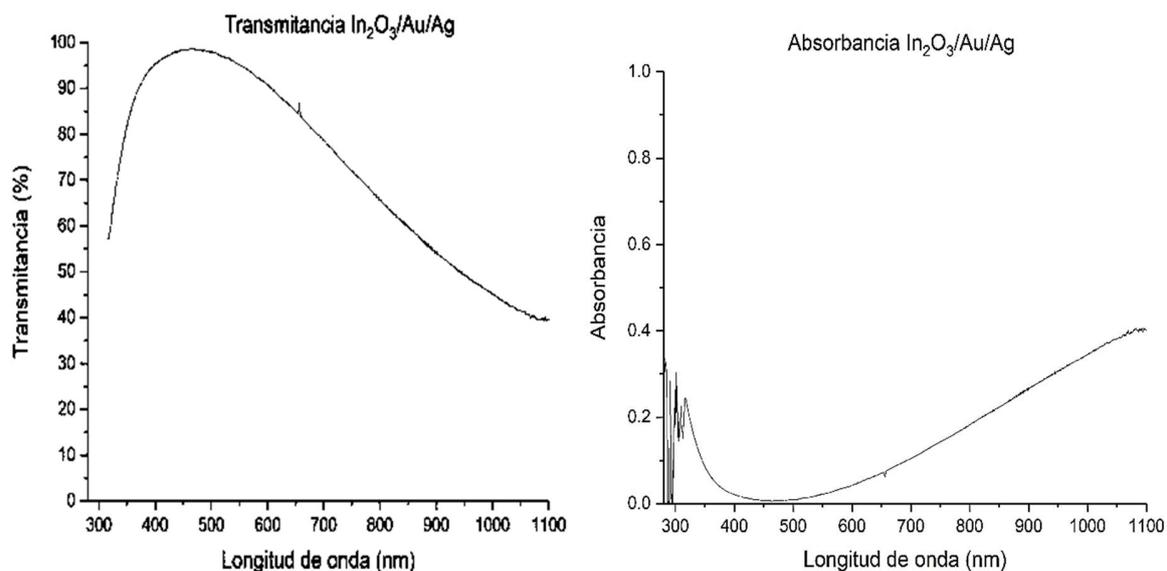


Figura 4.21. Gráficas de transmitancia y absorbancia del $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$

4.4.3. Película de ZnO por RFMS

La tercera capa en ser analizada es la correspondiente al óxido de zinc depositado por RFMS. Para llevar a cabo su medición se toma como blanco base los valores de transmitancia y absorbancia del $\text{PET}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}$ los cuales son restados durante el análisis del conjunto $\text{PET}/\text{In}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Ag}/\text{ZnO}$. Los resultados obtenidos se pueden contemplar en la Figura 4.22. De acuerdo con las gráficas de transmitancia se puede observar que entre las longitudes de onda de 318 nm y 358 nm su porcentaje es de 11%, posteriormente se obtiene un pico máximo de transmitancia del 98% en los valores cercanos a longitudes de onda de 500 nm. Por otro lado, se presenta un pico mínimo de transmitancia en las longitudes de onda cercanas a los 750 nm. De forma contraria, en la absorbancia, cerca de las longitudes de onda de los 500 nm la absorbancia es casi nula mientras que cerca de 750 nm se presenta un mayor porcentaje.

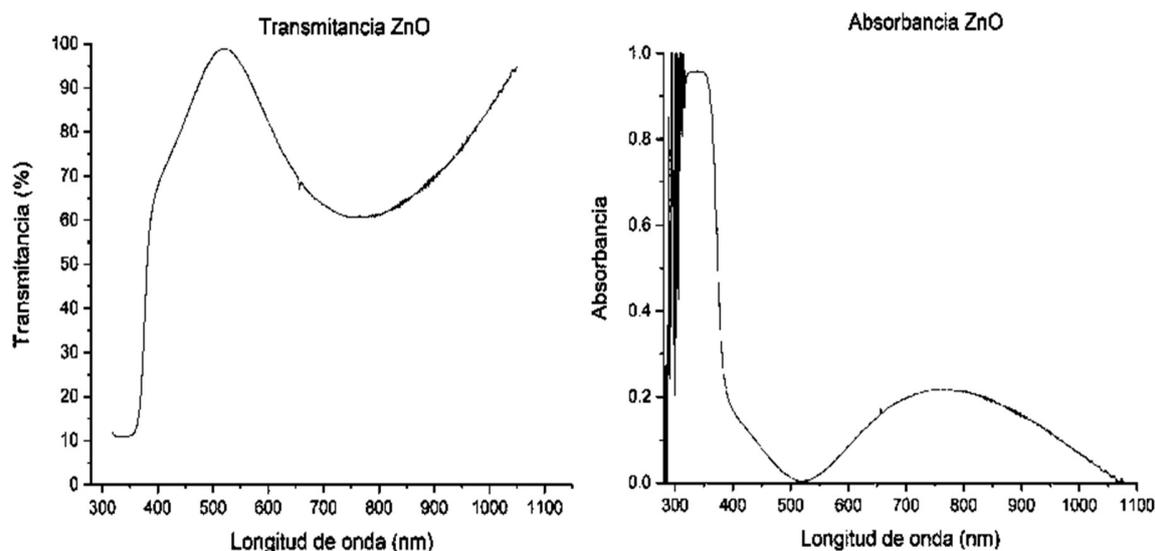


Figura 4.22. Gráficas de transmitancia y absorbancia del ZnO depositado por RFMS.

4.4.4. Películas de CdS depositadas por RFMS

La cuarta capa constituyente de la celda solar está compuesta por el CdS depositado por RFMS, el cual, como vimos anteriormente, actúa como capa ventana. Como puede observarse en la figura 4.23, todas las películas presentan una transmitancia mayor al 65% a partir de longitudes de onda de 500 nm. Las películas crecidas por 30 y 45 segundos presentan determinado porcentaje de transmitancia en las longitudes menores a 500 nm, mientras que la película crecida por 150 segundos muestra una caída abrupta en la transmitancia en la región cercana a los 500 nm. Esto tiene relación con el ancho de banda prohibida del material el cual es de 2.45 eV equivalente a 506 nm en longitud de onda. De forma opuesta puede analizarse este comportamiento con la absorbancia, en donde para la película de 150 segundos, la absorbancia es grande para valores de longitudes de onda menores de 500 nm y disminuye en gran medida para valores mayores a 500 nm. Rondiya (2017) reporta resultados similares de espectros de transmitancia bajo condiciones de crecimiento cercanas a las empleadas y en relación con el espesor obtenido en la película de 150 segundos.

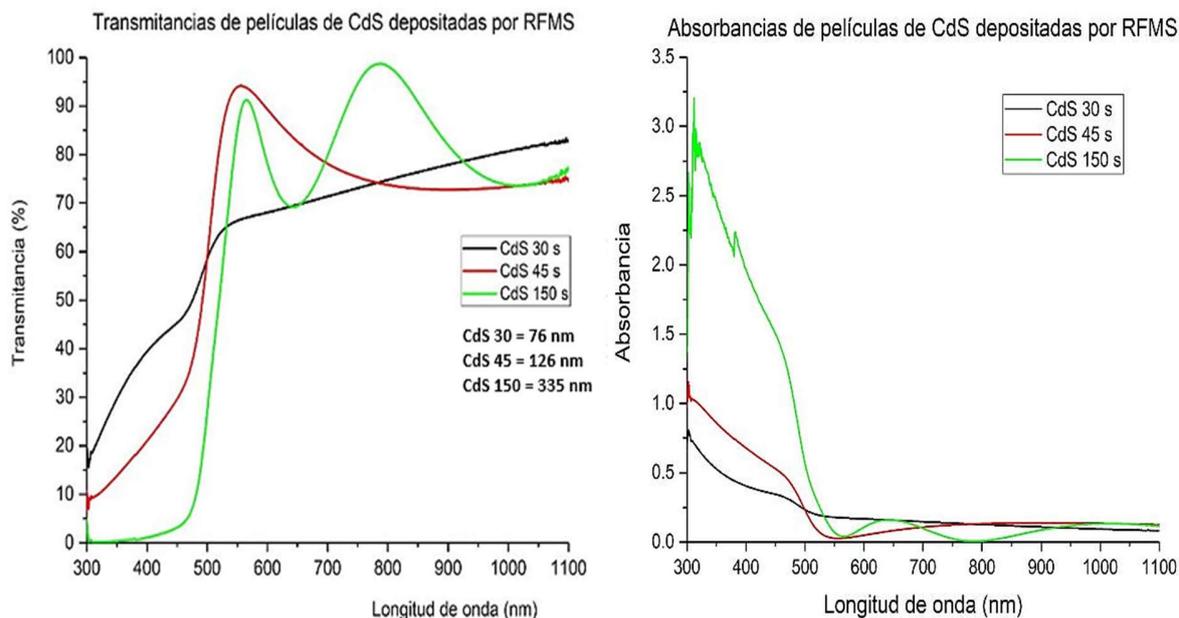


Figura 4.23. Gráficas de transmitancia y absorbancia del CdS depositado por RFMS.

4.4.5. Películas de CdTe depositadas por evaporación térmica

La quinta capa depositada corresponde al CdTe como capa absorbadora. En la figura 4.24 se puede observar un porcentaje de transmitancia mayor al 50%, con caídas repentinas de la transmitancia en valores cercanos a longitudes de onda de 800 nm, lo cual corresponde al ancho de banda prohibida del material de 1.45 eV equivalente a 855 nm en longitud de onda. De manera opuesta, se presenta una gran absorbancia en longitudes de onda inferiores a 900 nm. Chander (2015) demuestra resultados similares para crecimientos de CdTe bajo condiciones cercanas a las empeladas y en relación del espesor obtenido de las películas.

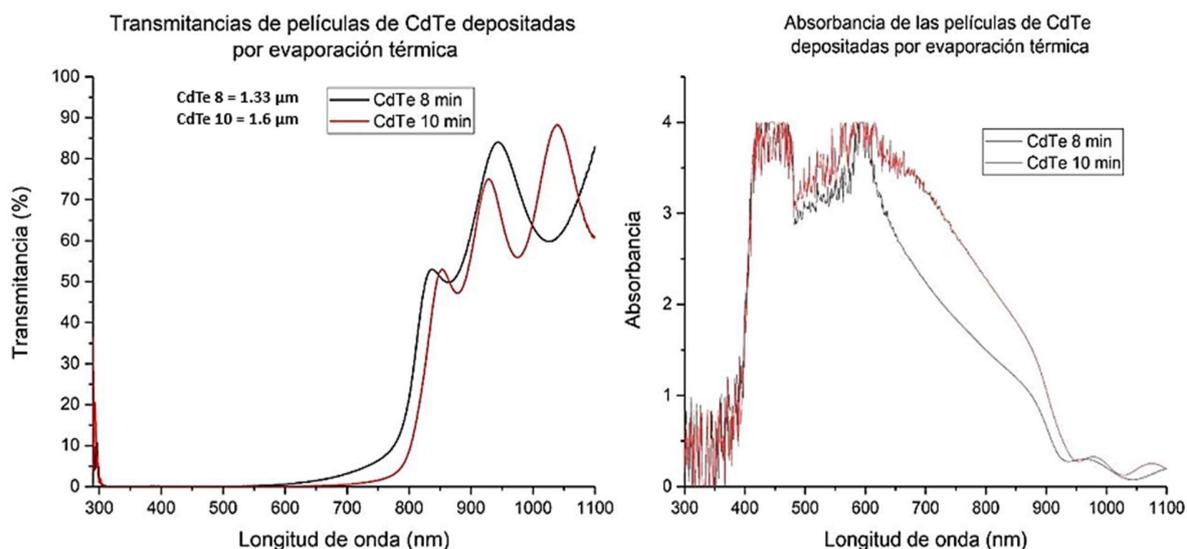


Figura 4.24. Gráficas de transmitancia y absorbancia del CdTe depositado por evaporación térmica.

4.5. Cálculo de la banda prohibida

Para el cálculo del ancho de banda prohibida de materiales semiconductores se utiliza el método de Tauc, el cual se basa de los datos del espectro de absorbancia de la muestra bajo estudio. La aplicación de dicho método parte de la siguiente expresión del fenómeno de absorción:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \quad \text{ó} \quad (\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = C_1 (h\nu - E_g)$$

Donde α es el coeficiente de absorción, C es una constante, $h\nu$ es la energía de los fotones incidentes, n es una constante relacionada con el modo de transición electrónica y E_g es la energía de banda prohibida (García, 2015). El valor de n puede ser de $1/2$ para materiales con transición directa y 2 para materiales con transición indirecta. Típicamente, una gráfica de Tauc muestra la cantidad $h\nu$ (la energía de la luz) en la abscisa y la cantidad $(\alpha h\nu)^{1/n}$ en la ordenada. En dicho gráfico se traza una línea tangente al punto de inflexión y el punto intersección de la línea tangente y el eje horizontal es el band gap.

4.5.1. Banda prohibida del ZnO crecido por RFMS

En la figura 4.25 se puede observar el gráfico de Tauc para la obtención de la banda prohibida del ZnO crecido por RFMS. Cabe recordar que el ZnO presenta una transición directa. Como se puede observar, se obtuvo un valor de 3.26 eV. Este valor concuerda con la literatura para películas de ZnO crecidas por RFMS con sustratos a temperatura ambiente. Así mismo está próximo al valor generalmente reportado para el ZnO de 3.37 eV. El valor obtenido permite rectificar que sólo se absorberán fotones con longitudes de onda menores a 380 nm, lo cual permite trabajar al ZnO no sólo como capa buffer para impedir la difusión entre las demás capas de la celda, sino también como una capa ventana eficiente.

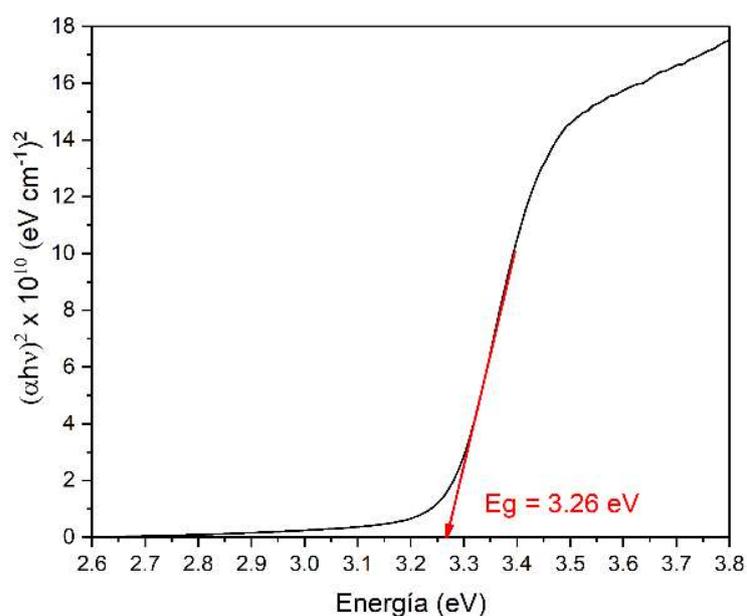


Figura 4.25. Obtención de la banda prohibida por medio de la gráfica de Tauc para la película de ZnO depositada por RFMS.

4.5.2. Banda prohibida del CdS crecido por RFMS

En la figura 4.26A se presentan los gráficos de Tauc para la obtención del ancho de banda prohibida del CdS bajo los diferentes tiempos de crecimiento. Se obtuvieron valores en el rango de 2.97 eV y 3.23 eV, los cuales superan al valor estándar de la literatura de 2.45 eV. En relación con la aplicación del CdS como capa ventana en esta investigación, resulta de gran aporte obtener un ancho de banda mayor a 2.45 eV ya que nos indica que permitirá el paso de un mayor porcentaje de luz en el espectro visible al mismo tiempo que permite llevar a cabo la unión P-N. La principal causa del incremento en el ancho de banda se debe al efecto de confinamiento cuántico debido al adorno de partículas menores a 5 nm (puntos cuánticos) a los largo de los granos columnares del CdS (Figura 4.27). Estas pequeñas partículas emiten luz a más alta energía que aquellas de mayor tamaño (De la Torre, 2013), lo que permite alterar el gap energético con la variación de su tamaño. Valores similares a los obtenidos son reportados por Rondiya (2017) bajo condiciones de crecimiento semejantes, en donde obtuvieron anchos de banda prohibida entre 2.47 eV y 3.08 eV (Figura 4.26B).

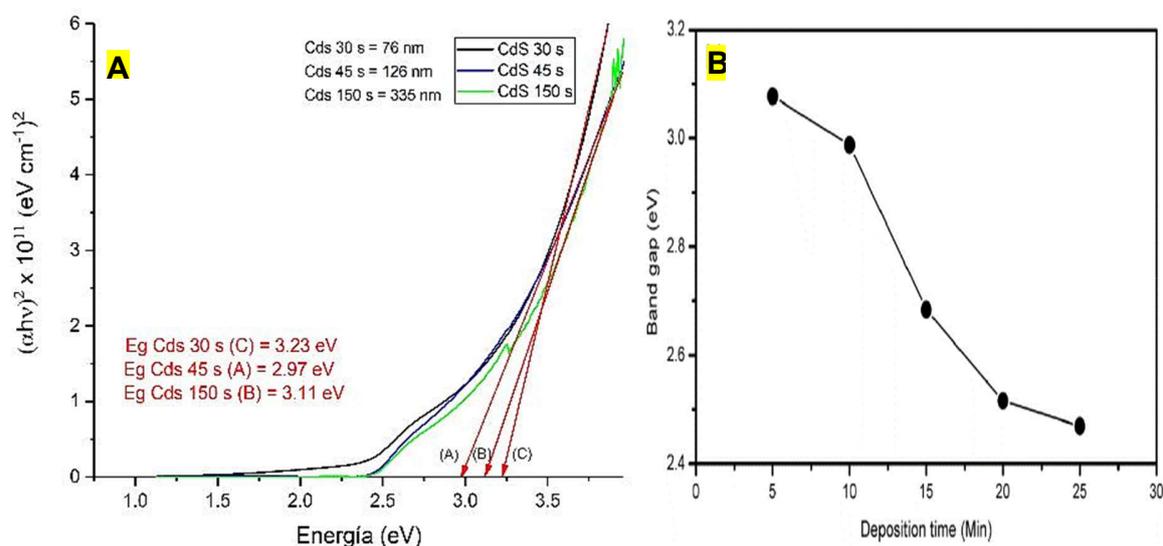


Figura 4.26. Comparativa entre la banda prohibida obtenida por la gráfica de Tauc para la película de CdS depositada por RFMS (A) y valores reportados en la literatura por Rondiya (B).

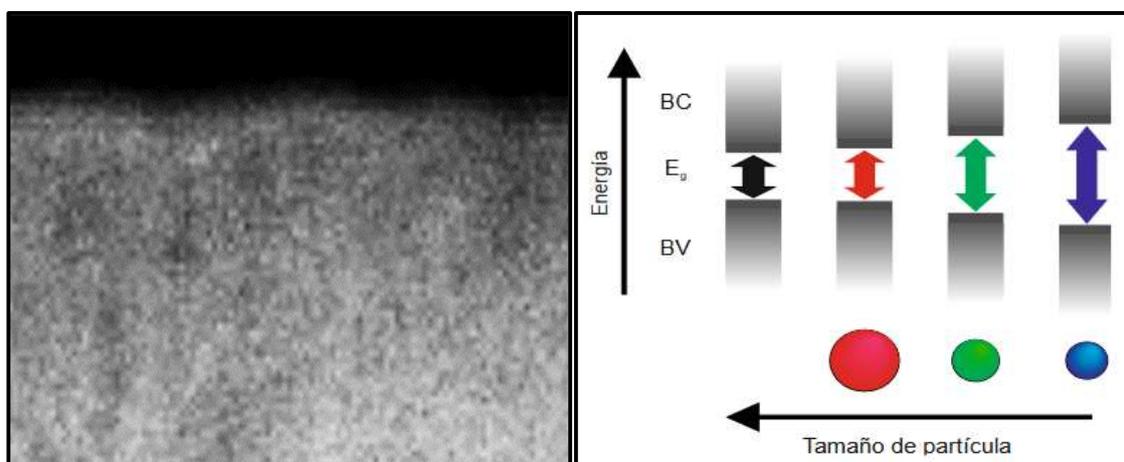


Figura 4.27. Adorno de partículas menores a 5 nm en las paredes de los granos columnares del CdS y efecto del confinamiento cuántico (De la Torre, 2013).

4.5.3. Banda prohibida del CdTe crecido por evaporación térmica

En la figura 4.28A se presentan los gráficos de Tauc para la obtención del ancho de banda prohibida del CdTe bajo los diferentes tiempos de crecimiento. Se obtuvieron valores en el rango de 1.47 eV y 1.68 eV, siendo la película depositada por 10 minutos la que más se aproxima al valor estándar de la literatura de 1.45 eV. Al igual que con las películas de CdS, se presenta el efecto de confinamiento cuántico provocando un aumento en el ancho de banda del material. En la figura 4.29 se presentan los adornos de partículas en las paredes de los granos columnares del CdTe. Chander (2015) llevó a cabo la obtención del ancho de banda para películas de CdTe crecidas por evaporación térmica para condiciones de crecimiento similares a las empleadas. Si bien Chander empleó espesores más delgados de las películas, de igual forma obtuvo anchos de bandas mayores a 1.45 eV (Figura 4.28B).

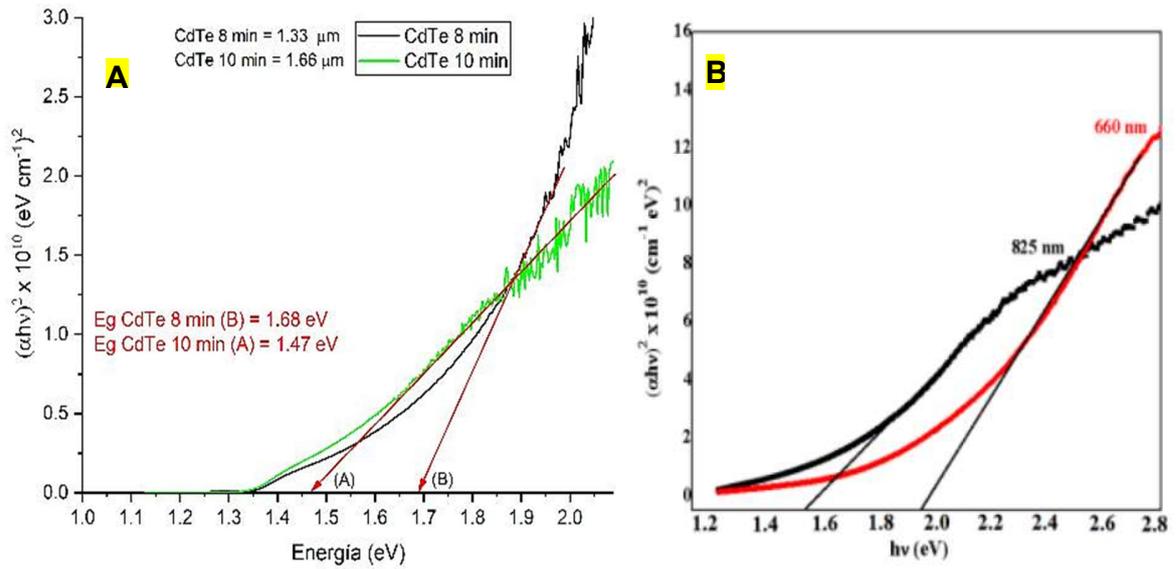


Figura 4.28. Comparativa entre la banda prohibida obtenida por la gráfica de Tauc para la película de CdTe depositada por evaporación térmica (A) y valores reportados en la literatura por Chander, 2015 (B).

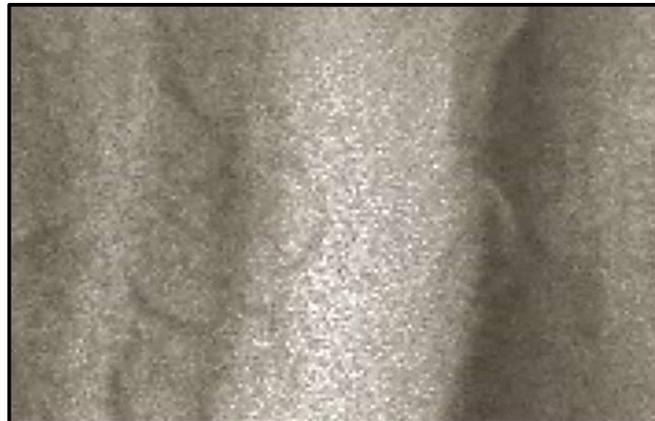


Figura 4.29. Adorno de partículas en las paredes de los granos columnares del CdTe.

4.6. Mediciones por Efecto Hall

Se llevaron a cabo las mediciones de las propiedades eléctricas utilizando un sistema de medición Hall Ecopia HMS 5000 a temperatura ambiente.

4.6.1. Parámetros eléctricos PET/ In_3O_2 /Au/Ag

Se colocó la muestra de PET/ In_3O_2 /Au/Ag sobre el porta-muestra, procurando que la cara conductora esté con vista hacia arriba en contacto con las 4 puntas. Posteriormente se ajustaron los parámetros solicitados por el equipo y se procedió a realizar la medición (Figura 4.30).



Figura 4.30. Mediciones eléctricas por efecto Hall para la muestra de In_3O_2 /Au/Ag.

Los valores obtenidos de las mediciones se presentan en la tabla 4.10. Se puede observar que se cuenta con una gran cantidad de portadores los cuales resultan ser electrones debido al signo negativo del resultado. Así mismo se cuenta con una conductividad aceptable y una baja resistividad lo cual resulta muy importante al momento de utilizarse como contacto frontal.

Tabla 4.10. Valores de los parámetros obtenidos mediante la medición por efecto Hall de la capa de $\text{In}_3\text{O}_2/\text{Au}/\text{Ag}$.

$\text{In}_3\text{O}_2/\text{Au}/\text{Ag}$		
Concentración de portadores en volumen	-4.14×10^{21}	(cm^{-3})
Concentración de portadores en área	-8.28×10^{16}	(cm^{-2})
Resistividad	2.01×10^{-4}	$(\Omega \text{ cm})$
Conductividad	4.98×10^3	$(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1})$
Magneto-Resistencia	4.30×10^{-3}	(Ω)
Movilidad	7.51	$(\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$
Coefficiente Hall Promedio	-1.51×10^{-3}	$(\text{cm}^3 \text{ C}^{-1})$

La Figura 4.31 representa una relación entre la movilidad de electrones, la densidad de electrones y la conductividad. Esto se debe a que la conductividad depende directamente tanto de la densidad como de la movilidad de electrones. Así mismo, se pueden observar diferentes regiones que abarcan los parámetros característicos de diferentes materiales con características similares, esto es, metales, semimetales, semiconductores y óxidos transparentes conductores (TCO's). Como puede visualizarse, al representar los valores obtenidos por medio del efecto Hall, se identifica que los puntos coincidentes están próximos a la zona ideal característica de los TCO's.

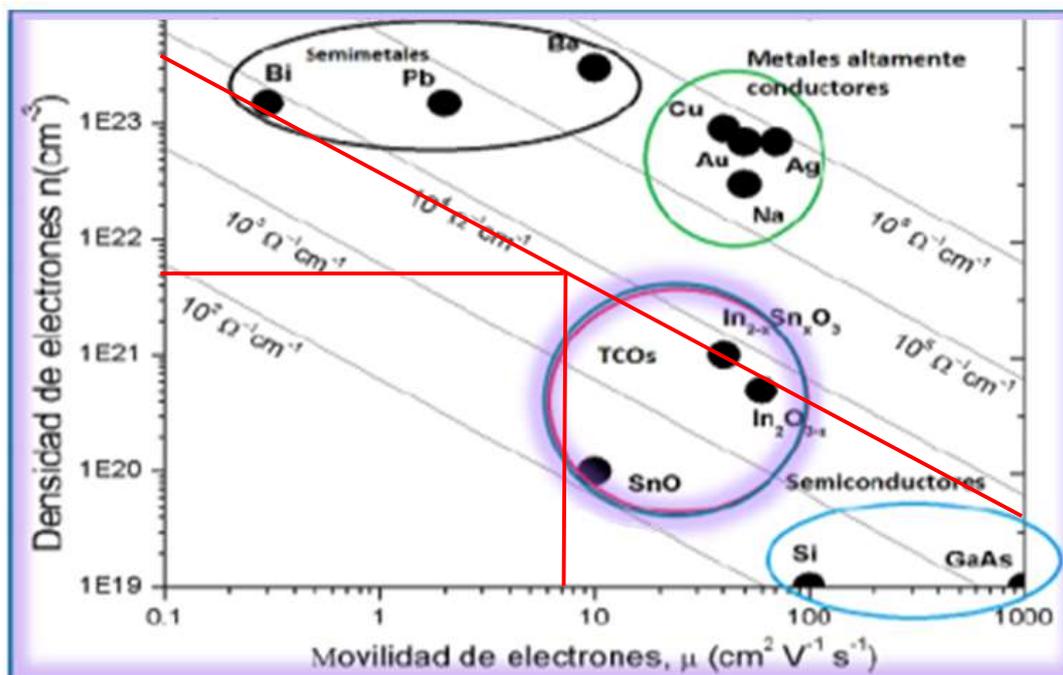


Figura 4.31. Zonas características representativas de diferentes materiales en base a la movilidad de electrones, la densidad de electrones y la conductividad.

4.7. Mediciones de resistividad

Debido a la pandemia ocasionada a principios del año 2020 por el coronavirus SARS-COV2, se ha restringido el acceso a diversos laboratorios a nivel educacional lo cual impide el uso de instrumentos y equipos necesarios para una correcta caracterización de las propiedades bajo análisis de las muestras. Es por ello, que se llevaron a cabo mediciones de la resistividad de las películas de CdS y Mo por medio de un multímetro Steren MUL-285 sin poder llevar a cabo mediciones por efecto hall (Figura 4.32). Para las mediciones se colocaron las terminales del multímetro en forma diagonal considerando un área de 1 cm x 1 cm como si se tratara de la celda solar en cuestión. Así mismo se tomaron 4 mediciones de cada muestra con el fin de obtener un valor promedio que sea más representativo. Posteriormente se multiplicó el valor obtenido por el espesor de la muestra en base a los análisis realizados por SEM. De esta forma se obtiene la resistividad la cual puede ser comparable con otras muestras.

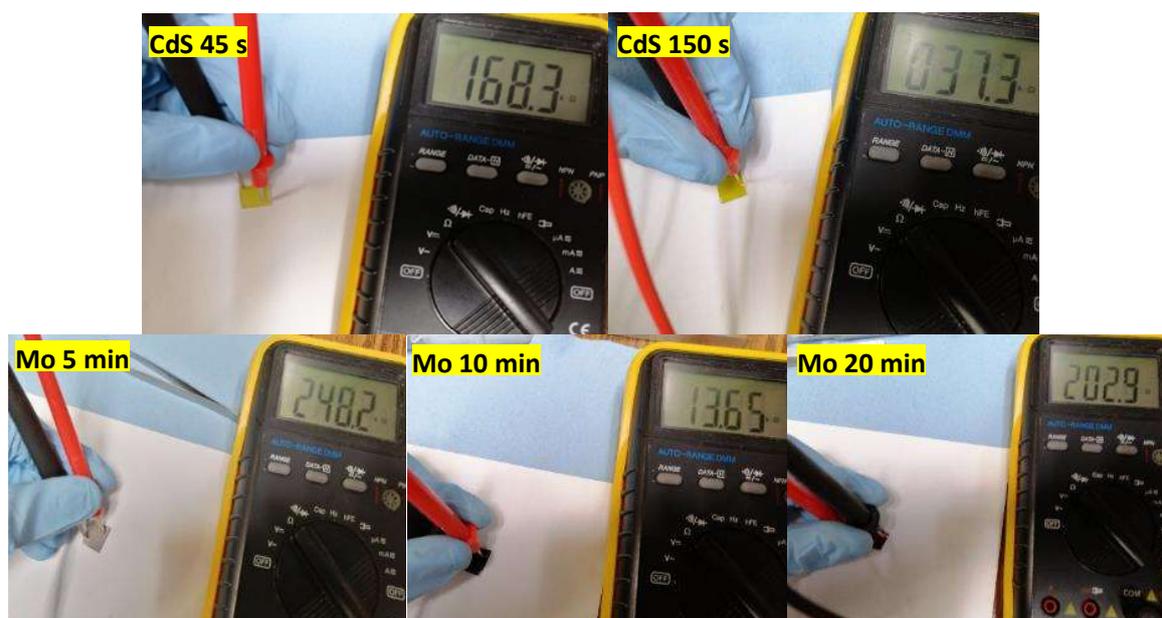


Figura 4.32. Medición de la resistencia en las películas de CdS y Mo depositadas por RFMS.

4.7.1. Resistividad del CdS crecido por RFMS

Para el análisis de la resistividad del CdS crecido por RFMS se analizaron tres muestras con tiempos de crecimiento de 30 segundos, 45 segundos y 150 segundos. Para cada una de ellas, se obtuvieron sus espesores por medios de los análisis realizados en SEM. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 4.11-4.12 y se representan en la figura 4.33.

Tabla 4.11. Medición de la resistencia para películas de CdS crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.

Películas de CdS crecidas por RFMS						
Tiempo de crecimiento	Mediciones de Resistencia (kΩ)					
	1	2	3	4	Promedio	Desviación Estándar
45 segundos	158.3	169.1	160.1	168.3	163.9	4.8
150 segundos	28.4	36.8	29.9	37.3	33.1	3.9

Tabla 4.12. Valores de resistividad para películas de CdS crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.

Películas de CdS crecidas por RFMS			
Tiempo de crecimiento	Resistencia (Ω)	Espesor (cm)	Resistividad (Ω cm)
30 segundos	No posible	7.6×10^{-6}	No posible
45 segundos	163,900	1.26×10^{-5}	2.065
150 segundos	33,100	3.35×10^{-5}	1.108

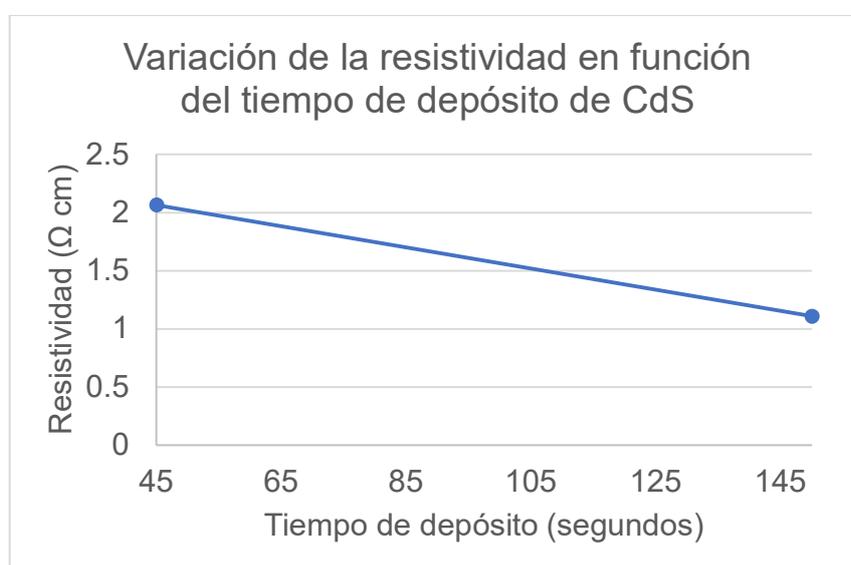


Figura 4.33. Variación de la resistividad en función del tiempo de depósito de CdS por RFMS bajo las mismas condiciones de crecimiento.

Como se puede observar en los resultados obtenidos, al aumentar el tiempo de depósito disminuye la resistividad. Los valores obtenidos están acordes con los reportados en la literatura para crecimientos de CdS bajo condiciones del sustrato a temperatura ambiente. Punoosse et al. (2000) reportan valores de resistividad en función de la potencia empleada bajo condiciones de crecimiento similares a las empleadas (Figura 4.34), en donde se puede observar que, en base a la curva, para una potencia de 150 W se obtienen valores cercanos a 2Ω cm, lo cual se asemeja a los valores obtenidos experimentalmente.

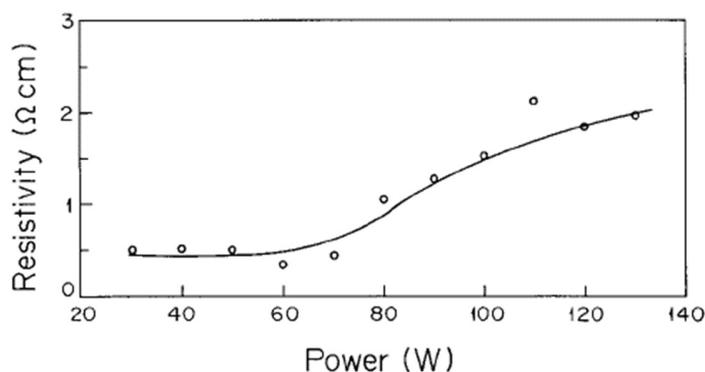


Figura 4.34. Variación de la resistividad con la potencia empleada (Punoosse et al. 2000).

4.7.2. Resistividad del Mo crecido por RFMS

Para el análisis de la resistividad del Mo crecido por RFMS se analizaron tres muestras con tiempos de crecimiento de 5 minutos, 10 minutos y 20 minutos. Los cálculos de resistividad se realizan en base a los espesores obtenidos por SEM. Los valores obtenidos se muestran en las tablas 4.13-4.14 y se representan en la figura 4.35.

Tabla 4.13. Medición de la resistencia para películas de Mo crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.

Películas de Mo crecidas por RFMS						
Tiempo de crecimiento	Mediciones de Resistencia (kΩ)					
	1	2	3	4	Promedio	Desviación Estándar
5 minutos	248.4	258.5	236.4	248.2	247.9	7.8
10 minutos	13.62	13.58	13.22	13.65	13.52	0.17
20 minutos	0.202	0.207	0.203	0.208	0.205	2.5×10^{-3}

Tabla 4.14. Valores de resistividad para películas de Mo crecidas por RFMS bajo diferentes tiempos de depósito.

Películas de Mo crecidas por RFMS			
Tiempo de crecimiento	Resistencia (Ω)	Espesor (cm)	Resistividad (Ω cm)
5 minutos	247,900	8.6×10^{-6}	2.13
10 minutos	13,520	1.56×10^{-5}	0.21
20 minutos	205	2.87×10^{-5}	5.88×10^{-3}

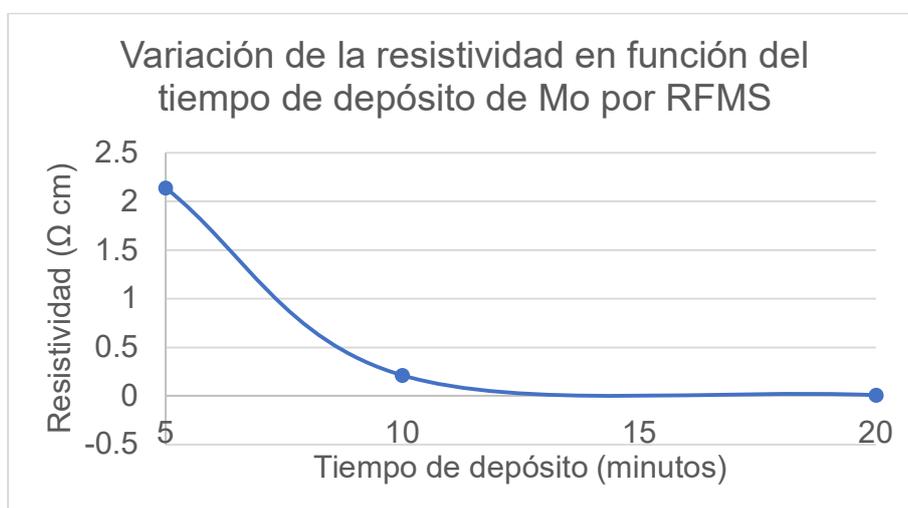


Figura 4.35. Variación de la resistividad en función del tiempo de depósito de Mo por RFMS bajo las mismas condiciones de crecimiento.

Como se puede observar en los resultados obtenidos, al aumentar el tiempo de depósito disminuye la resistividad. Yang et al. (2014) estudiaron la variación de la resistividad en función de la presión de depósito observando incrementos considerables en la resistividad al aumentar la presión en la cámara de vacío (Figura 4.36). Esto se debe que al disminuir la presión las partículas de Mo tienen una vía libre más larga y una mayor energía cinética durante la deposición. Esto permite un mejor acomodo de los granos y una disminución en el número de límites de grano brindando una mejor movilidad de los portadores proporcionando una menor resistividad. Los valores obtenidos durante el crecimiento de Mo concuerdan con los esperados para

una presión de trabajo de 1×10^{-2} Torr, considerando que de igual forma el crecimiento es a temperatura ambiente sin permitir una mejora en la cristalinidad mediante el aumento de temperatura en el sustrato.

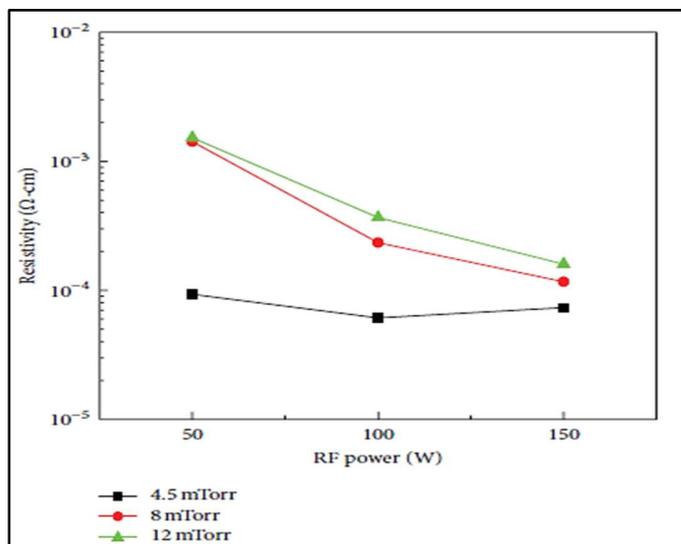


Figura 4.36. Variación de la resistividad en función de la presión de crecimiento (Yang et al. 2014)

4.8. Eficiencia de la celda solar

Como se mencionó anteriormente, debido a la pandemia provocada por el coronavirus SARS-COV2, no se pudo tener acceso al simulador solar, impidiendo la medición de las eficiencias de las celdas solares elaboradas bajo las condiciones estándar: 25°C, 1,000 W/m² y AM = 1.5.

Con el fin de demostrar que se alcanzó una respuesta fotovoltaica, se utilizó el mismo equipo por medio del cual se aplicó al baño de luz a las celdas solares, pero esta vez, únicamente con el fin de iluminar la celda evitando en la medida de lo posible su calentamiento. Posteriormente, por medio del uso de un multímetro, se colocó una de sus terminales en el contacto frontal (In₃O₂/Au/Ag) de la celda mientras que la otra terminal del multímetro se colocó en el contacto posterior (Mo) de la misma (Figura 4.37). De esta forma se obtuvieron valores de voltaje y amperaje los cuales se detallan en la tabla 4.15.



Figura 4.37. Medición del voltaje y amperaje bajo iluminación de las celdas solares elaboradas.

Tabla 4.15. Respuesta fotovoltaica de prototipo de celda 1 bajo iluminación.

Prototipo de Celda 1				
Capas	Tiempo depósito	Espesor Estimado	Voltaje (V)	Amperaje (μ A)
CdS	150 segundos	335 nm	0.076	6.4
CdTe	10 minutos	1.66 μ m		
Mo	20 minutos	287 nm		

Como se puede observar, para el prototipo de celda 1, se obtuvo un voltaje de 0.076 V y un amperaje de 6.4 μ A. Si bien no se puede estimar un valor de eficiencia, se demuestra que la celda posee efecto fotovoltaico. Así mismo, el amperaje y voltaje sólo es medido en una sección puntual sin poder recolectar las cargas de todo el cm^2 de la celda con lo cual se incrementaría el valor alcanzado. Durante la medición del voltaje y amperaje con el multímetro se observaron daños en la celda generando huecos por lo que no se llevaron a cabo el resto de las mediciones, las cuales se pretenden realizar posteriormente cuando se tenga acceso al simulador solar dentro del laboratorio una vez que las condiciones de la pandemia por el SARS-COV2 mejoren, cuyos resultados podrán ser consultados directamente con el autor de este trabajo.

CONCLUSIONES

- La utilización de rotación constante por parte del sustrato y/o la fuente permitió la obtención de granos columnares en las películas de CdS, CdTe y Mo.
- Se obtuvo una heterounión P-N tridimensional debido a la interacción por parte de los semiconductores como consecuencia del crecimiento columnar de sus granos, permitiendo de esta forma una mejora en la separación de los portadores generados por acción del campo eléctrico de la heterounión, lo cual incrementa el transporte de las cargas hacia los contactos.
- Se permitió un incremento en la posibilidad de absorción de los fotones ya que, en su camino hacia la heterounión P-N, presentan una mayor dispersión al impactar entre las paredes de los granos columnares del CdS y CdTe, aumentando la posibilidad de ser absorbidos y liberar un par electrón hueco. Así mismo, la existencia de una heterounión tridimensional brinda una disminución en el camino de los fotones hacia ésta, evitando que se recombinen o sean absorbidos durante su trayecto.
- Se mejora el transporte de los portadores hacia los contactos debido a una mejor direccionalidad a través de los granos columnares del CdS y CdTe, evitando cruce de frontera de granos y con ello pérdida de portadores.
- El CdS presentó una estructura policristalina con fase hexagonal en condiciones de crecimiento de baja temperatura. Con el aumento del tiempo de depósito se mejoró la cristalinidad del material, con una orientación preferencial de los cristales en el plano (002).
- El tamaño de grano de las películas de CdS estuvo en el orden de 15.34 nm y 43.60 nm, con parámetros de red con valores de $a=4.08 \text{ \AA}$ y $c=6.72 \text{ \AA}$.
- El CdTe presentó una estructura policristalina en fase cúbica con orientación preferencial de los cristales en el plano (111).
- El tamaño de grano de la película de CdTe fue de 49.66 nm, con un parámetro de red de valor $a=6.49 \text{ \AA}$.

- La transmitancia óptica del CdS fue mayor al 60% para longitudes de onda superiores a 500 nm. Con el aumento del tiempo de depósito se mejoró la transmitancia de la película obtenida.
- La transmitancia óptica del CdTe resultó mayor al 50% para longitudes de onda superiores a 800 nm.
- Se obtuvo un ancho de banda prohibida del ZnO con valor de 3.26 eV.
- El ancho de banda prohibida del CdS varió en el rango de 2.97 eV y 3.11 eV debido al efecto de confinamiento cuántico ocasionado por la presencia de partículas muy pequeñas. Esto permite la existencia de una capa ventana que brinda un mayor paso de la luz visible incrementando la posibilidad de captación de los fotones.
- Se obtuvo un ancho de banda prohibida del CdTe en el rango de 1.47 eV y 1.68 eV.
- La resistividad del CdS disminuyó con el aumento del tiempo de depósito alcanzando su valor más bajo a $T_D=150$ segundos con $1.1 \Omega \text{ cm}$.
- La resistividad del Mo decreció de igual forma con el aumento del tiempo de depósito, obteniendo su valor más bajo a $T_D=20$ minutos con $2.5 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$.
- Se obtuvo respuesta fotovoltaica a partir de la iluminación de la primer celda prototipo, la cual presentó valores de voltaje y amperaje de 0.076 V y 6.4 μA .

En síntesis, podemos decir que los materiales nanoestructurados se crecieron de forma económica, usando RFMS y evaporación y en ambas técnicas asistidos con rotación del sustrato y en el caso para el CdTe con fuente de vapor igualmente rotativa. Estos enfoques permitieron obtener películas de naturaleza cristalina y, por lo tanto, candidatos prometedores para celdas fotovoltaicas rentables. Además, estas películas obtenidas con nanoestructuras ordenadas han demostrado interesantes propiedades ópticas y eléctricas que promueven la absorción de fotones y la recolección de los portadores de cargas fotogeneradas. Esto sugiere un camino potencial hacia dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia y de próxima generación. Actualmente, ha comenzado una extensa investigación sobre el uso de materiales nanoestructurados. Idealmente, estas investigaciones están llevando al cambio de uso de materiales nanoestructurados para ser utilizados en celdas solares con uniones P-

N tridimensionales (3D) (en vez de uso P-N planar) para lograr alta eficiencia, ya que los diseños policristalinos planares típicos de celdas solares de segunda generación tienen altas tasas de recombinación de superficie y, por lo tanto, no son materiales con estructuras ideales para celdas fotovoltaicas.

En esta tesis hemos desarrollado una prometedora celda solar flexible basado en nanoestructuras de Sulfuro de Cadmio (CdS) orientado verticalmente y ordenado espacialmente en forma de columnas o nanopilares (NPL), incrustados en una película delgada igualmente nanoestructurada de Telurio de Cadmio (CdTe). La combinación CdS/CdTe mostró tener una velocidad de recombinación de superficie relativamente baja, por lo que es ideal para el aprovechamiento de la alta superficie/área de unión para promover alta eficiencia. Significativamente, también logramos crecimiento de matrices NPL altamente ordenadas sobre un sustrato flexible de películas delgadas nanoestructuradas de ZnO y Mo como capa buffer y contacto posterior para la unión CdS/CdTe respectivamente.

Las ventajas de usar nanoestructuras para la recolección de energía solar son de naturaleza óptica y eléctrica. Cuando la luz pasa a través de una estructura de celda solar 3D, como nuestra matriz NPL, la dispersión aumenta la longitud efectiva de la ruta de la luz en esos materiales, lo que aumenta la absorción para un espesor de dispositivo dado. Además, la estructura NPL presenta un índice de refracción gradual a la luz incidente en relación con las interfaces abruptas de una celda solar plana, suprimiendo efectivamente la reflexión. Eléctricamente, la estructura NPL desacopla las direcciones de absorción de luz y recolección de portadores. Por lo tanto, las celdas solares con espesor bien adaptado al coeficiente de absorción y a los diseños arquitectónicos de las NPL para una mejor longitud de difusión de portador minoritario pueden ser diseñadas. Para aprovechar estas ventajas, desarrollamos un proceso que permite el control de los parámetros geométricos de las NPL, incluido el diámetro, separación entre ellos, su altura y la forma de NPL.

REFERENCIAS

Agilent Technologies (2002). Agilent 8453 Sistema de Espectroscopía UV-visible, guía de usuario. Disponible en: https://www.agilent.com/cs/library/usermanuals/Public/G1115-95021_ebook.pdf. Recuperado el 28 de julio de 2020.

Ahmadi et al. (2014). The Role of Physical Techniques on the Preparation of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells. International Journal of Photoenergy, 1-19.

Alonso et al. (2017). Fabricación automatizada de películas delgadas compactas en el desarrollo de celdas solares tipo Grätzel. Revista de Tecnología e Innovación, 4, pp. 36-42.

Anwar F. (2016). Simulation and Performance Study of Nanowire CdS/CdTe Solar Cell. Tesis de licenciatura, University of Dhaka, Bangladesh.

Ayeshamariam, A. (2013). Optical, electrical and sensing properties of In₂O₃ nanoparticles. "Materials Science in Semiconductor Processing", 16, 686-695.

Bädeker, K. (1907). Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. Annalen Der Physik, 327(4), 749–766.

Batsmanova et al. (2017). Molybdenum in the spotlight. "Science in School", 41, 1-5.

Beckman, A. y Cary, H. (1941). A Quartz Photoelectric Spectrophotometer. Journal of the Optical Society of America, 31(11), 682-689.

Beer (1852). Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten. Annalen der Physik und Chemie, 86 (5), 78–88.

Bernal, R. (2016). Estudio de capas (Ga,As)(In,N) obtenidas por magnetron sputtering con posible aplicación en celdas solares. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Bosco et al. (2012). Surface Engineering for Bone Implants: A Trend from Passive to Active Surfaces. Coatings, 2, pp. 95-119.

Callister W., Rethwisch D. (1997). Materials Science and Engineering: An Introduction, 8ª edición, John Wiley & Sons, Estados Unidos

Chander et al. (2015). Preparation and physical characterization of CdTe thin films deposited by vacuum evaporation for photovoltaic applications. Advanced Materials Letters, 6, 907-912.

Chelvanathan et al. (2017). Effects of RF magnetron sputtering deposition process parameters on the properties of molybdenum thin films. Thin Solid Films, 638, pp. 213-219.

Clark, A. (2009). Issues in the Development of All-Sputtered ZnO/CdS/CdTe Flexible Solar Cells. Tesis de doctorado, Universidad de Toledo, España.

Daza G. (2014). Películas delgadas de óxido de zinc dopadas con aluminio (AZO) sobre sustratos flexibles obtenidas por RF sputtering no reactivo. Tesis de maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, México.

De la torre J (2013). Células solares de puntos cuánticos coloidales. Tesis de maestría, Universitat Jaume I, España.

Delta Technologies (2019). Productos de recubrimientos de óxido de indio y estaño conductores. Disponible en: <http://delta-technologies.com/Products.asp?C=14> Recuperado el 10 de octubre de 2019.

Djurisic A. (2006). Optical Properties of ZnO Nanostructures. "Small", 2 (8), 944-961.

Domenech X., Peral J. (2006). Química ambientalista de sistemas terrestres, REVERTÉ, España, Barcelona.

Drayton, J., Vasko, A. (2005). Compaan. "Conference Record of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference", 406–409.

García R. (2015). Valorización de escoria metalúrgica de la industria del cobre como fotocatalizador para el tratamiento de aguas contaminadas con ácido acético con una producción simultánea de hidrógeno. UNAM, Ciudad de México, México.

Gostein et al. (2011). Light soaking effects on photovoltaic modules: Overview and literature review. 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference. Doi:10.1109/pvsc.2011.6186605

Guillén C., Herrero J. (2008). Structural, optical and electrical characteristics of ITO thin films deposited by sputtering on different polyester substrates. "Materials Chemistry and Physics", 112, 641-644.

Hall, E. (1879). On a New Action of the Magnet on Electric Currents. American Journal of Mathematics, 2 (3), pp. 287-292.

Hashim et al. (2009). CdS Film Thickness Characterization By R.F. Magnetron Sputtering. AIP Conference Proceedings, 1136, pp. 253-258.

Hernández A. (2007). Efecto del tratamiento térmico con CdCl₂ en las propiedades estructurales y ópticas de películas de sulfuro de cadmio (CdS) depositadas por erosión catódica (Sputtering) a radiofrecuencia. Tesis de licenciatura, Instituto politécnico nacional, México.

Hernández N. (2018). Estudio de películas delgadas de CdS para su uso potencial en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia. Proyecto de estadía, Universidad Tecnológica del Centro de Veracruz, México.

Hiuit M. (2019). Diseño y construcción de un sistema mecánico exfoliador para la obtención de nanopartículas coloidales. Tesis de licenciatura, Instituto tecnológico de Mérida, México.

Hu, J. (2015). Amorphous Materials. Massachusetts Institute of Technology, Massachusetts, Estados Unidos.

Hull R. (2010). Zinc Oxide, From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer, Inglaterra, Londres.

Ibrahim M. (1991). Electrical Properties of Antimony Telluride. "Applied Physics", 52, 237-241.

Inguanzo et al. (2016). Caracterización estructural y eléctrica de celdas fotovoltaicas de doble y triple capa. Tesis de maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, México.

Kopp et al. (2013). Novel Synthesis and Characterization of Nanostructured Materials. Springer, Berlín. DOI: 10.1007/978-3-642-41275-2.

Lambert, J. (1760). Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae. Augsburg, Alemania: Eberhardt Klett.

Lee T., Ebong A. (2017). A review of thin film solar cell technologies and challenges. "Renewable and Sustainable Energy Reviews", 70, 1286-1297.

Liu et al. (2015). Structural, optical and electrical properties of Sb₂Te₃ films prepared by pulsed laser deposition. "Journal of Crystal Growth", 416, 78-81.

Madou, M. (2011). Fundamentals of microfabrication and nanotechnology, Volume II. CRC Press: Boca Ratón.

Malvern Panalytical. Zetasizer Nano ZS. Disponible en: https://www.malvernpanalytical.com/es/Assets/MRK1839_tcm61-17228.pdf Recuperado el 20 de octubre de 2019.

Márquez J. (2014). Celdas solares de heterojuntura: contacto metálico/p-CdTe/n-CdS/n-TCO/vidrio. Tesis de maestría, Instituto politécnico nacional, México.

Martínez M. (2010). Medida de resistividad y efecto hall. Universidad de Valencia. Disponible en: https://www.uv.es/martined/tecweb/efecto_hall.pdf Recuperado el 14 de octubre de 2019.

Mattox D. (2010). Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. ELSEVIER, Estados Unidos.

Mendoza R. (2007). Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico. Tesis de doctorado, Instituto politécnico nacional, México.

Michelmore A. (2016). Thin Film Coatings for Biomaterials and Biomedical Applications. En "Thin film growth on biomaterial surfaces", Elsevier, Londres, Inglaterra.

Montero et al. (2009). Comportamiento geoquímico del molibdeno y sus isótopos en el ambiente sedimentario - Un resumen bibliográfico. "Revista de Biología Marina y Oceanografía", 44 (2), 263-275.

Morcoc, H. y Ozgur, U. (2009). Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. WILEY-VCH, Weinheim, Alemania.

Moussavi et al. (2008). Effectiveness of hydrogen peroxide in H₂S removal by a packed high specific surface area bed scrubber. "Chemical and Biochemical Engineering Quarterly", 22, 9-14.

Muslih, E. y Munir, B. (2018). Fabrication of ZnO Thin Film through Chemical Preparations. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.74985>

Poggi et al. (2009). Tecnologías Solar-Eólica-Hidrógeno-Pilas de Combustible como fuentes de energía. En Libro de ciencia y tecnología N° 2, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, México.

Reynoso M. (2010). Fabricación de transistores FET a base de una película delgada de óxido de zinc. Tesis de maestría, Universidad de Sonora, México.

Rondiya et al. (2017). Synthesis of CdS thin films at room temperature by RF-magnetron sputtering and study of its structural, electrical, optical and morphology properties. Thin Solid Films, 631, pp. 41-49.

Ruden A. (2011). Análisis estructural, superficial y tribológico de recubrimientos de nitruro de cromo (crn) sintetizado por magnetrón Sputtering reactivo DC. Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

Salavei et al. (2012). Flexible cdte solar cells by a low temperatura. 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition.

Santoyo J. (2013). Obtención y caracterización de celdas solares CdTe/CdS por la técnica CSVT a partir de materiales sinterizados. Tesis de doctorado, Instituto politécnico nacional, México.

Spropul, A. (2003). Understanding the p-n Junction. Solar Cells: Resources for the Secondary Science Teacher. Universidad de Nueva Gales del Sur, Sídney, Australia.

Tec J. (2019). Síntesis de sustratos poliméricos para el depósito de ZnS para su aplicación en celdas solares de película delgada. Tesis de doctorado, Centro de Investigación Científica de Yucatán, México.

Thelander E. (2015). Epitaxial Ge-Te-Sb Thin Films by Pulsed Laser Deposition. Tesis de doctorado, Universidad de Leipzig, Sajonia.

Tiwari et al. (2001). Flexible CdTe Solar Cellson Polymer Films. Progress in photovoltaics: research and applications, 9, pp. 211-215.

Ukoba et al. (2018). Review of nanostructured NiO thin film deposition using the spray pyrolysis technique. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 82, pp. 2900–2915.

Van der Pauw, L. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. Philips Research Reports, 13, 1-9.

Vasko et al. (2009). Photovoltaic Specialists Conference (PVSC). 34th IEEE, 001552–001555

Vázquez S. (2016). Fabricación y caracterización de óxidos conductores transparentes depositados por medio de Sputtering para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos. Tesis de maestría, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, México.

Wang et al. (2016). Study of the glass transition temperature and the mechanical properties of PET/modified silica nanocomposite by molecular dynamics simulation. "European Polymer Journal", 75, 36-45.

Yang et al. (2014). Characteristics of Bilayer Molybdenum Films Deposited Using RF Sputtering for Back Contact of Thin Film Solar Cells. Advances in Materials Science and Engineering, 1-6.