



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“OPTIMIZACIÓN DE TCOs CON APLICACIÓN
EN CELDAS SOLARES CdTe/CdS MEDIANTE
TRATAMIENTO TÉRMICO”**

TESIS

PRESENTADA POR:

I.E ALFREDO Yael BALAM VALENCIA

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2018

RESUMEN

El presente trabajo se centra en la optimización del óxido conductor transparente que es comúnmente utilizado como contacto frontal (óxido de indio y estaño) en celdas solares de película delgada, aplicando tratamientos térmicos, observando sus variaciones en sus propiedades eléctricas y ópticas y evaluando su desempeño mediante figuras de mérito.

Se dividió en cuatro capítulos. En el primer capítulo se hace el planteamiento del problema y los objetivos del estudio; en la justificación de la realización del estudio se menciona la disminución del uso de combustibles fósiles como materia prima principal para producir energía y de esta manera evitar la emisión de gases contaminantes.

En el segundo capítulo, se presentan los conceptos teóricos del funcionamiento de las celdas solares, en particular, la estructura de las celdas solares de CdTe/CdS. Como final de este capítulo se presentan las características del óxido de indio y estaño.

En el capítulo tres se proporcionan las bases metodológicas que se utilizaron para el estudio del contacto frontal y los equipos utilizados. En el capítulo cuatro se presentan los resultados obtenidos de este estudio y el análisis de los mismos para llegar a las conclusiones.

ABSTRACT

This study was based on the optimization of the transparent conductive oxide that is used as a frontal contact (indium tin oxide) in thin film solar cells treatment, observing its variations in its electrical and optical properties and evaluating its Performance by figures of Merit.

It was divided into four chapters. In the first chapter the problem is presented, the objectives of the study, in the justification of the study, mention is made of the decrease in the use of fossil fuels as the main raw material to produce energy and thus avoid the emission of polluting gases.

The second chapter presents the theoretical concepts of the operation of the solar cells, the structure of the solar cells of CdTe / CdS are presented. At the end of this chapter the characteristics of Indium tin oxide are presented.

Chapter three provides the methodological bases that were used for the study of the frontal contact and the equipment used. Chapter four presents the results obtained from this study and the analysis of the same to arrive at the conclusions.

ÍNDICE

RESUMEN	ii
ABSTRACT	iii
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 Planteamiento del problema.....	1
1.2 Objetivo general	2
1.2.1 Objetivos específicos	2
1.4 Resultados esperados.....	3
1.5 Preguntas de investigación	3
1.6 Hipótesis:.....	4
1.7 Justificación.....	4
1.8 Descripción de las instalaciones científico-técnicas y viabilidad	5
CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1 La celda solar	6
2.1.1 El efecto fotovoltaico.....	7
2.2 Circuito equivalente de una celda solar.....	8
2.3 Celdas Solares de CdTe/CdS	10
2.3.1 Propiedades Ópticas del CdTe	11
2.3.2 El material Buffer: Sulfuro de Cadmio.....	12
2.3.3 Capa ventana para celdas solares de Teluro de Cadmio (TCOs)	14
2.4 Evaluación del TCO mediante figuras de Mérito	16
2.5 Óxido de indio y Estaño (ITO) como TCO.	18
2.6 Películas delgadas	21
2.6.1 Técnicas de crecimiento de películas delgadas.....	23

2.6.2 Sputtering	23
2.6.3 Magnetron Sputtering	24
2.7 Patrones de difracción (Rayos X)	25
CAPÍTULO III. METODOLOGÍA.....	28
3.1 ITO Comercial	28
3.2 ITO Laboratorio	31
CAPÍTULO IV. RESULTADOS.....	34
4.1 Preparación de las muestras (ITO COMERCIAL)	34
4.2 Medición de parámetros	36
4.3 Evaluación de las muestras (ITO COMERCIAL)	38
4.4 Tratamiento térmico	41
4.5 Comparación de resultados.....	45
4.5.1 Comparación de Figuras de Mérito de Haacke.....	45
4.5.2 Comparación Figuras de Mérito de Flujo Fotónico	46
4.6 Preparación de las muestras (ITO LABORATORIO).....	47
4.6.1 Medición de parámetros	48
4.7 Evaluación de las muestras (ITO Laboratorio)	51
4.8 Crecimiento a diferentes potencias de radiofrecuencia.....	52
4.8.1 Evaluación figuras de mérito.....	54
4.8.2 Tratamiento térmico a muestras nuevas.....	55
4.8.3 Evaluación de figuras de mérito con tratamiento térmico	57
4.9 Rayos X al ITO	59
4.10 Comparación de resultados.....	60
CAPÍTULO V. CONCLUSIONES	62

BIBLIOGRAFÍA 64

Índice de Tablas

Tabla 1. Características de las celdas CdS/CdTe y sus TCO's.....	18
Tabla 2. Características de películas de ITO depositadas por diferentes técnicas. ..	20
Tabla 3. Características del ITO sobre vidrio (Comercial).....	28
Tabla 4. Características de materiales de crecimiento.....	32
Tabla 5. Datos obtenidos mediante el Equipo de Efecto Hall.....	38
Tabla 6. Datos para hallar la figura de Mérito de Haacke	39
Tabla 7. Resultado de la figura de Haacke (sin tratamiento).....	39
Tabla 8. Figuras de Mérito de Flujo Fotónico (sin tratamiento).	40
Tabla 9. Tabla de parámetros obtenidos después del tratamiento.....	44
Tabla 10. Nuevas figuras de Mérito de Haacke (con tratamiento).....	44
Tabla 11. Nuevas figuras de Mérito de Flujo Fotónico (con tratamiento).	45
Tabla 12. Figuras de Mérito de Haacke sin tratamiento vs con tratamiento.....	45
Tabla 13. Figura de Mérito de Flujo Fotónico sin tratamiento vs con tratamiento	46
Tabla 14. Bandgap obtenido de las muestras	49
Tabla 15. Parámetros eléctricos y figura de Haacke	51
Tabla 16. Figura de Mérito Flujo Fotónico.....	51
Tabla 17. Figura de mérito Haacke diferentes potencias temperatura ambiente	54
Tabla 18. Figura de mérito de flujo fotónico muestras con diferentes potencias.....	54
Tabla 19. Nuevas figuras de mérito (Haacke) muestras con tratamiento térmico	58
Tabla 20. Nuevas figuras de mérito de flujo fotónico para muestras con diferentes potencias con tratamiento térmico.....	58
Tabla 21. Comparación de Bandgap antes y después del tratamiento térmico	59
Tabla 22. Comparación de valores de figuras de mérito antes y después del tratamiento	61

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura de celda solar CdTe/Cds.....	7
Figura 2. Circuito equivalente de una celda solar con un diodo	9
Figura 3. Curvas (I-V) a oscuridad e iluminación de una celda solar de silicio.....	10
Figura 4. Coeficiente de absorción óptica del CdTe: datos de la literatura.	11
Figura 5. Fracción f de fotones útiles que se convierten en corriente eléctrica.	12
Figura 6. Coeficiente óptico de absorción del absorbedor, la capa Buffer y la capa ventana en una celda solar de CdTe.....	13
Figura 7. Respuesta ideal espectral $QE_{ideal}(\lambda)$ de una celda solar de CdTe con respecto al espesor de la capa de CdS.....	15
Figura 8. Efecto de dopaje con estaño sobre el óxido de indio.	19
Figura 9. Imágenes SEM de películas de ITO depositadas a diferente temperatura de sustrato.....	21
Figura 10. Crecimiento Volmer-Weber	22
Figura 11. Modelo de crecimiento Frank-van der Merwe (FM) y Stranski-Krastonov (SK)	23
Figura 12. Crecimiento por Sputtering (Clearmetalsinc.).....	24
Figura 13. Sistema Magnetron Sputtering.....	25
Figura 14. Diagrama esquemático de las geometrías de las diversas medidas de películas delgas por Rayos X (Inaba, 2008).....	26
Figura 15. Mufla programable	29
Figura 16. Rsheet Vs temperatura (Ejemplo Ilustrativo).....	29
Figura 17. Espectrofotómetro (AGILENT 8453)	30
Figura 18. Equipo de Efecto Hall (Propiedades eléctricas)	30
Figura 19. Curvas de transmitancia vs energía del fotón (Méndez et al. 2016)	31

Figura 20. ITO sobre vidrio.....	31
Figura 21. Muestra de ITO	34
Figura 22. Corte de las muestras	34
Figura 23. Muestras cortadas.....	35
Figura 24. Lavado ultrasónico	35
Figura 25. Transmitancia muestras ITO comercial.....	36
Figura 26. Muestra con contactos	37
Figura 27. Muestra colocada en el equipo de Efecto Hall	37
Figura 28. Tratamiento térmico en mufla programable.....	41
Figura 29. Transmitancia sin tratamiento vs con tratamiento a 350°C (Muestra 1) ...	42
Figura 30. Transmitancia sin tratamiento vs con tratamiento a 450°C (Muestra 2) ...	42
Figura 31. Transmitancia sin tratamiento vs con tratamiento a 550°C (Muestra 3) ...	43
Figura 32. Corte de muestras de vidrio	47
Figura 33. Colocación de blanco y sustrato	47
Figura 34. Curvas de transmitancia (ITO laboratorio)	49
Figura 35. Coeficiente de absorción vs energía (eV)	50
Figura 36. Muestra con contactos de plata	50
Figura 37. Curvas de transmitancia de muestras crecidas a diferentes potencias....	52
Figura 38. Gráfica de Coeficiente de absorción Vs Energía (eV) de las muestras a diferentes potencias.	53
Figura 39. Curva de transmitancia de las muestras a diferentes potencias con tratamiento térmico a 400°C.....	56
Figura 40. Coeficiente de absorción para las muestras con tratamiento térmico a 400°C	57
Figura 41. Rayos X a muestras de ITO	60

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Una de las problemáticas a las que se ha enfrentado la sociedad es la creciente demanda de energía. Los países invierten en desarrollo de nuevas tecnologías para suplir esta necesidad. Sin embargo, el uso de estas fuentes de energía genera emisiones contaminantes y perjudican el desarrollo social. Es por esto que el uso de energía proveniente de fuentes renovables ha tenido un gran avance.

La permanencia de las fuentes de energía renovables, el progreso científico y tecnológico ha determinado la aparición en el mapa energético de nuevas formas de aprovechamiento de los recursos. La energía solar fotovoltaica ha tenido grandes avances, los países invierten en investigación y desarrollo de nuevos paneles fotovoltaicos que aprovechen mejor la energía obtenida por el sol.

Las celdas solares han sido sujeto de estudio para mejorar la conversión fotoeléctrica. La fabricación de celdas solares de película delgada (CSPD) con eficiencias de conversión altas es una de las formas más utilizadas para reducir costos de producción de electricidad usando dispositivos fotovoltaicos. De entre los materiales que han sido utilizados para desarrollar celdas solares eficientes, el CdTe ha mostrado la ventaja de ser el material que ha sido procesado con mayor facilidad por más de una docena de técnicas de depósito, obteniendo en todos los casos celdas solares con eficiencias superiores al 10%. Por lo cual se considera el más viable para el procesamiento masivo de módulos fotovoltaicos y la producción en gran escala de energía eléctrica (Tufiño, 1999).

1.1 Planteamiento del problema

En la actualidad los combustibles fósiles son la principal materia prima para la producción de energía, sin embargo, es una fuente no renovable y la demanda energética aumenta, es por esto que es conveniente utilizar otras fuentes para la producción de energía.

La energía fotovoltaica es una fuente de energía alterna al uso de combustibles fósiles ya que aprovecha la energía inagotable del sol para suplir parte de la necesidad energética. Los estudios de esta tecnología se centran en aumentar la eficiencia de conversión de energía de los paneles solares, optimizando la estructura y los materiales de composición de la celda solar, la celda solar está compuesta por capas que cumplen una función específica en la fotogeneración. El uso de nuevos materiales y nuevas técnicas para la elaboración de la celda solar promete aumentar la eficiencia de los dispositivos solares.

En años recientes se han descubierto nuevos óxidos conductores transparentes (TCO). Han tomado un gran interés gracias a sus aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos transparentes y en la industria de celdas solares (Mendez et al. 2016).

En el presente trabajo se optimizará la capa frontal conductora en celdas solares de CdTe/CdS, a través de tratamientos térmicos aplicados a dicha capa para mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas, evaluadas mediante una figura de mérito. La evaluación mediante la figura de mérito nos permitirá saber cuál TCO es más conveniente usar en celdas solares de CdTe/Cds. El tratamiento térmico producirá cambios en la transmitancia del material y en sus propiedades eléctricas (Fallah et al. 2007).

1.2 Objetivo general

Optimización de la capa frontal conductora utilizada en celdas solares de CdTe/CdS, a través de tratamientos térmicos aplicados a dicha capa para mejorar sus propiedades eléctricas y ópticas.

1.2.1 Objetivos específicos

- Tratamiento térmico del TCO comercial observando los cambios en sus propiedades ópticas y eléctricas.

- Realizar un mapeo de la transmitancia a las películas de vidrio/TCO después del tratamiento térmico, con el fin de determinar sus propiedades ópticas.
- Evaluación de las propiedades eléctricas mediante efecto Hall de los TCO comerciales.
- Hacer la comparación de los diferentes TCOs con distintos tratamientos, mediante la evaluación de sus figuras de mérito (de Haacke y utilizando el flujo fotónico) para determinar la mejor película para ser utilizada como TCO en celdas solares de CdTe/CdS.
- Realizar crecimientos de películas delgadas de óxido de Indio dopado con estaño como TCO sobre un sustrato de vidrio.
- Realizar mediciones de parámetros optoelectrónicos a las muestras crecidas.
- Evaluar las muestras mediante sus figuras de mérito.
- Realizar tratamientos térmicos a las muestras y medir nuevamente sus parámetros optoelectrónicos.
- Evaluar las muestras mediante las nuevas figuras de mérito.
- Comparar los resultados teóricos esperados según las figuras de mérito con los experimentales obtenidos de las muestras crecidas.

1.4 Resultados esperados

Una correcta caracterización del TCO que nos permita saber cual es el óptimo para utilizar en las celdas solares de película delgada, lo cual nos garantice características ópticas y eléctricas que mejoren la fotogeneración.

Una película delgada crecida en laboratorio con propiedades optoelectrónicas óptimas para utilizar como TCO en celdas solares.

1.5 Preguntas de investigación

1. ¿Cómo cambian las propiedades optoelectrónicas del TCO al aplicar tratamientos térmicos?
2. ¿Cómo varía el desempeño del TCO cuando sea sometido a tratamientos térmicos?

3. ¿Crecer nuestras propias películas de TCO en el laboratorio, permite obtener muestras más económicas y eficientes?

1.6 Hipótesis:

Cuando se apliquen los tratamientos térmicos al TCO sus propiedades ópticas y eléctricas tendrán una variación en función de la temperatura a la que serán expuestas, lo que conlleva a obtener una temperatura promedio que permita que se optimicen sus propiedades, logrando de esta manera la obtención de la capa conductora transparente con mejor desempeño.

El crecimiento de TCO en laboratorio permite un mejor control de parámetros, para la obtención de una muestra útil para nuestros requerimientos.

1.7 Justificación

- El uso de combustibles fósiles contribuye al aumento de la contaminación debido a la emisión de gases de efecto invernadero. Las reservas de este recurso cada día son más explotadas por la creciente demanda energética, esto conlleva a una disminución de combustible en las reservas.
- El uso de energías renovables para suplir la demanda energética es importante para la sostenibilidad de las futuras generaciones.
- El estudio de las celdas solares, nos permite entender a profundidad el funcionamiento de la celda solar, conocer sus eficiencias, las nuevas tecnologías aplicables para mejorar dicha eficiencia y disminuir sus costos de producción, para que de esta manera sea más accesible para la población.
- Si se eligen materiales con las propiedades físicas y químicas correctas y con degradaciones mínimas, se puede prolongar la vida útil de las celdas solares. Económicamente esto tendría un gran impacto, ya que el consumidor requiere

paneles con tiempos de vida prolongados que mantengan su eficiencia por más tiempo y de esta manera no hacer doble inversión en poco tiempo.

- Mejorar el desempeño de los módulos solares, para aprovechar la mayor cantidad de energía proveniente del Sol. Las eficiencias máximas obtenidas en los laboratorios alcanzan hasta el 22.1% en celdas de Teluro de Cadmio (Opinno 2016) este valor está alejado de los valores máximos teóricos que obtiene cerca del 30% de eficiencia para Eg entre 0.91 eV y 1.57 eV para celdas solares de junta simple (Alharbi, 2015), en la práctica existen factores que impiden obtener celdas con la eficiencia máxima y es por esto que necesitan estudiarse profundamente.

1.8 Descripción de las instalaciones científico-técnicas y viabilidad

Se cuenta con equipo e instrumentación de la facultad de ingeniería, disponibilidad de medición. Simulador solar (I-V), Respuesta espectral, LBIC, Electroluminiscencia, DLTS.

Disponibilidad de horario para realizar experimentación y caracterización.

Muestras de ITO comerciales otorgadas por el Dr. Román Castro del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.

Equipo de crecimiento RF Sputtering del laboratorio de materiales de la Facultad de Ingeniería para la obtención de películas de ITO.

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

El propósito del Capítulo II es, una vez definidos los objetivos y los resultados esperados del trabajo, presentar el fundamento teórico en el cual se basa el estudio.

2.1 La celda solar

Las celdas solares son dispositivos de conversión directa que transforman la potencia del Sol en potencia eléctrica DC. La corriente es el resultado de cargas en movimiento en una dirección determinada. Las cargas están ya en el material, pero en los semiconductores se encuentran en estados ligados. Bajo la acción de la luz, las cargas se vuelven libres, capaces de formar una corriente. Las cargas son dirigidas en una dirección determinada para formar una corriente gracias a la acción de un campo eléctrico creado en la celda (Tufiño et al. 1999).

La celda solar se basa en una unión PN de semiconductores que convierte en energía eléctrica la radiación. La máxima densidad de corriente fotónica que la unión puede proporcionar a la carga está relacionada con el número de fotones con energía $h\nu$ que cruzan el TCO utilizado como contacto frontal transparente en las celdas solares de película delgada. Para un TCO específico y un material absorbente se debe calcular la mayor densidad de corriente fotónica y la figura de mérito utilizando las curvas de transmitancia espectral, la resistencia laminar del TCO, la banda de gap del material absorbente y utilizando el estándar AM1.5g del espectro solar (Méndez et al. 2016).

La fabricación de una celda solar de película delgada requiere de los depósitos de capas delgadas de materiales diferentes en un sustrato adecuado. La estructura de una celda solar de este tipo, sobre la base de CdS /CdTe se muestra en la figura 1 (Castro 2012).

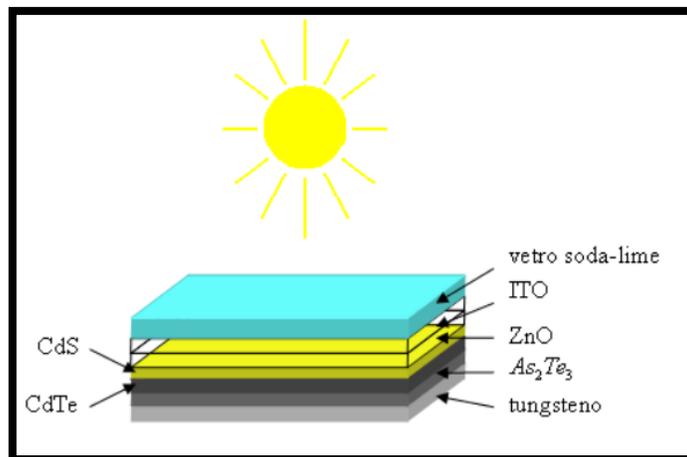


Figura 1. Estructura de celda solar CdTe/Cds

2.1.1 El efecto fotovoltaico

La conversión de energía fotovoltaica es la producción directa de energía eléctrica en forma de corriente y voltaje. Los cuatro pasos básicos necesarios para la conversión de energía fotovoltaica son:

1. Un proceso de absorción de la luz que provoca una transición en un material (el absorbedor) desde un estado fundamental a un estado excitado.
2. La conversión del estado excitado en (al menos) un par de portadores libres, positivo y negativo.
3. Un mecanismo de transporte, que hace que los portadores de carga negativa resultantes se muevan en una dirección (al cátodo) y los portadores de carga positiva libres se muevan en otra dirección (al ánodo).
4. Los portadores energéticos fotogenerados de carga negativa que llegan al cátodo, resultan en electrones que viajan al exterior (un circuito eléctrico). Mientras viajan en este camino, pierden su energía haciendo algo útil en una "carga", y finalmente regresan al ánodo de la celda. En el ánodo, los electrones que regresan, completan la cuarta etapa de conversión de energía fotovoltaica, el cual cierra el ciclo.
5. Al llegar al ánodo, los electrones se combinan con un portador de carga positivo (huecos), retornando así el absorbedor al estado fundamental.

En algunos materiales, el estado excitado puede ser un par libre hueco-electrón fotogenerado. En tal situación, los pasos 1 y 2 se unen. En algunos materiales, el estado excitado puede ser un excitón, en cuyo caso los pasos 1 y 2 son distintos (Fonash 2010).

En todas las tecnologías de CdTe, la temperatura de deposición es bastante alta aproximadamente unos 400°C. Como consecuencia, todo tipo de material puede tener interacción con el absorbedor del CdTe y otros materiales de la celda, como el sustrato, la ventana, el buffer, el contacto (Poortmans y Arkhipov 2006).

2.2 Circuito equivalente de una celda solar

Para entender el comportamiento electrónico de una celda solar, es útil crear un modelo que sea eléctricamente equivalente al de la celda solar. Debido a que ninguna celda solar es ideal se agregan una resistencia de fuga y una resistencia en serie al modelo para obtener el circuito equivalente. Este circuito equivalente de la celda solar está basado en componentes eléctricos discretos. En la Figura 2 se muestra un ejemplo de un circuito equivalente de una celda solar con un diodo.

Para el análisis práctico del desempeño de la celda solar la curva característica de corriente-voltaje (I-V) a oscuridad es desplazada hacia abajo por una corriente generada por iluminación (I_L) dando como resultado la característica en iluminación (I-V).

Las características I-V de una unión simple P-N bajo iluminación pueden escribirse como a continuación:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \quad (2.1)$$

Donde:

I = la corriente de la malla a través del diodo;

I_0 = “corriente de saturación a oscuridad”, la densidad de corriente de fuga del diodo en ausencia de luz;

V = voltaje aplicado en las terminales del diodo;

q = valor absoluto de la carga del electrón;

k = constante de Boltzmann; y

T = temperatura absoluta.

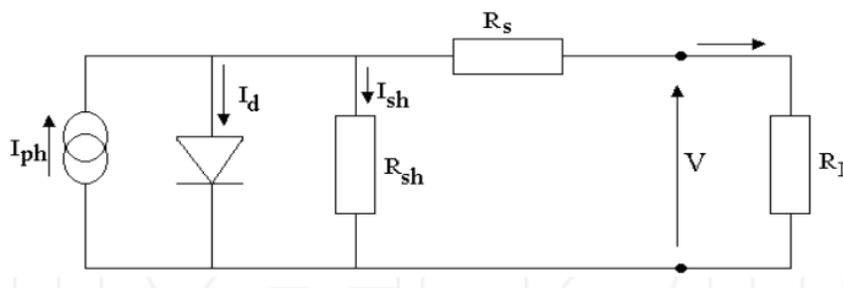


Figura 2. Circuito equivalente de una celda solar con un diodo

Y la densidad de corriente a oscuridad de la juntura P-N está dada por:

$$I_{dark} = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.2)$$

Donde, I_o es la densidad de corriente de saturación inversa, V el voltaje y T es la temperatura absoluta.

La figura 3 muestra las características (I-V) corriente voltaje en oscuridad e iluminado.

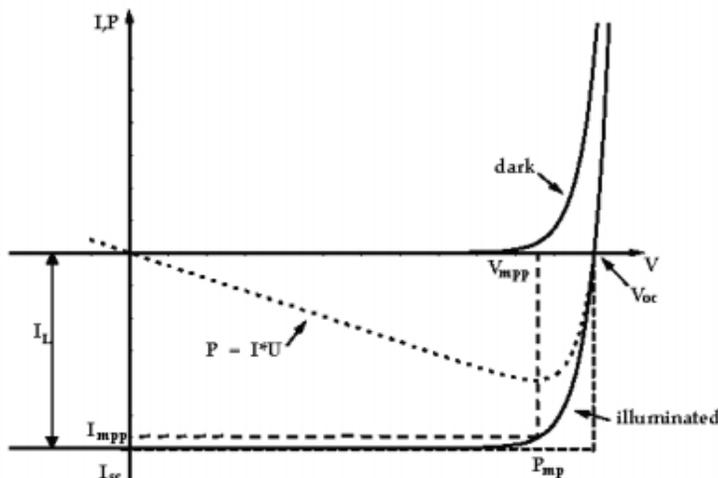


Figura 3. Curvas (I-V) a oscuridad e iluminación de una celda solar de silicio

La estadística de Maxwell-Boltzmann suministra la siguiente relación para calcular la concentración de portadores un material semiconductor intrínseco:

$$n_i = A_0 T^{3/2} e^{-E_G q / 2kT} \quad (2.3)$$

Donde, E_G es la energía de la banda prohibida del semiconductor (1.5 eV para el CdTe), A_0 es una constante dependiente del material, y q es la carga del electrón (1.6×10^{-18} C).

2.3 Celdas Solares de CdTe/CdS

El telururo de cadmio (CdTe) se considera como un material prometedor para varias aplicaciones como células fotovoltaicas, moduladores electro-ópticos de alto rendimiento y dispositivos fotorrefractivos. El CdTe tiene una banda prohibida directa de 1.5 eV a temperatura ambiente, la cual es ideal para el absorbedor fotovoltaico con el espectro solar. La función del sulfuro de cadmio (CdS) es permitir que los fotones de onda corta pasen por la hetero-interfaz con mínima pérdida por absorción. La alta banda gap del CdS (2.4 eV) ayuda en esta función. El otro uso del CdS es proporcionar un campo de unión para la separación de portadores minoritarios fotogenerados (juntura pn) antes de la recombinación (Gaewdang 2012).

2.3.1 Propiedades Ópticas del CdTe

Hay cierta dispersión en el valor de GAP de la banda prohibida de energía (E_g) del CdTe reportada en la literatura a temperatura ambiente. Esto se debe a una banda directa de transición con $E_g^d = 1.487 \text{ eV}$ y a una transición indirecta entre la banda y un nivel profundo localizado con $E_g^i = 1.408 \text{ eV}$, con una energía de fotón $E_p = 21 \text{ meV}$ involucrada en su transición indirecta. En la figura 4 se puede observar algunas curvas de absorción $\alpha(\lambda)$ del CdTe. En el modelado de las celdas se adopta la curva de absorción $\alpha(\lambda)$ basados en los datos de Adachi, pero adaptados a valores alrededor del borde de absorción; éstos están basados en mediciones de datos de Albin y Palik (Poortmans y Arkhipov 2006).

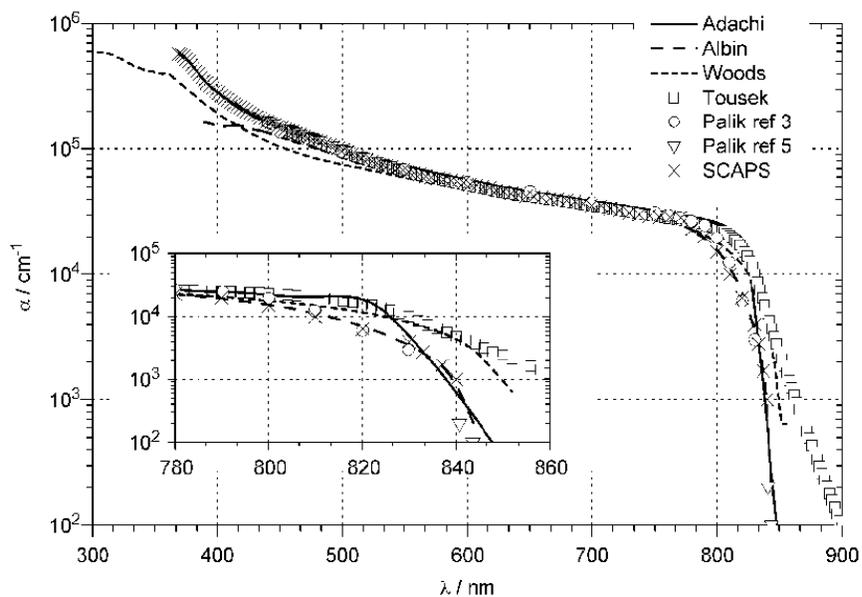


Figura 4. Coeficiente de absorción óptica del CdTe: datos de la literatura.

En una celda solar ideal de espesor d , todos los fotones absorbidos contribuyen a la corriente de la luz. Para cada longitud de onda, esta es una fracción $1 - \exp(-\alpha(\lambda) \cdot d)$ de los fotones incidentes, solo los fotones con $h\nu > E_g$ o $\lambda < \lambda_g \cong 1240 \text{ nm eV}/E_g$ pueden contribuir con la corriente. Es por esto que una celda solo puede convertir una fracción de fotones en corriente eléctrica. En la figura 5 la fracción $f(d)$ es calculada con una iluminación en el espectro AM1.5G y se puede observar que las celdas de CdTe con un espesor de apenas $1 \mu\text{m}$ es capaz de convertir el 92% de la luz solar útil.

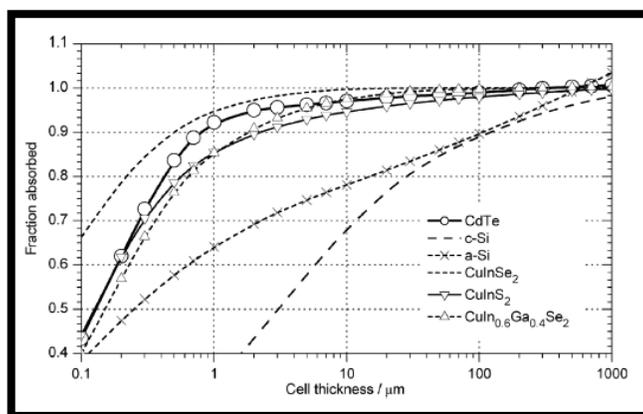


Figura 5. Fracción f de fotones útiles que se convierten en corriente eléctrica.

2.3.2 El material Buffer: Sulfuro de Cadmio

El material de elección para el absorbedor del telurio de Cadmio es el sulfuro de Cadmio (CdS). En las primeras celdas solares CdS/CdTe, el CdS era la única capa transparente, y por consecuencia era llamada la capa ventana (para longitudes de onda mayores que 520nm). En todas las celdas de CdS/CdTe la capa ventana es un óxido conductor transparente (TCO) y la capa de CdS es mucho más delgada y es llamada comúnmente capa Buffer.

La Capa Buffer debe cumplir varios requisitos:

Cristalografía/Morfología: El buffer sirve como una capa inferior para el crecimiento del absorbedor. La capa buffer debe ser compacta si tiene vacíos puede causar un

corto circuito entre el absorbedor y el contacto frontal. Un espesor mínimo de unas pocas decenas de nanómetros es suficiente para esto.

Durante la deposición o postdeposición del tratamiento del CdTe a alta temperatura, la interdifusión entre CdS y CdTe ocurre. La capa Buffer debe ser lo suficientemente gruesa para no ser completamente consumida.

Características eléctricas: las bandas de energía del absorbedor y la capa Buffer deben de coincidir aproximadamente. Características Ópticas: La absorción en la capa buffer debe evitarse. La capa buffer debe ser lo más delgada posible (Poortmans y Arkhipov 2006).

En la figura 6 el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ de los materiales que forman una celda solar de CdTe está graficado en la región de longitud de onda corta. De esto se puede calcular la pérdida de absorción óptica en la capa buffer mediante la siguiente ecuación: (Poortmans y Arkhipov 2006).

$$QE_{ideal}(\lambda) = \exp(-\alpha_{TCO}d_{TCO}) \cdot \exp(-\alpha_{cds}d_{cds}) \cdot (1 - \exp(-\alpha_{cdte}d_{cdte})) \quad (2.4)$$

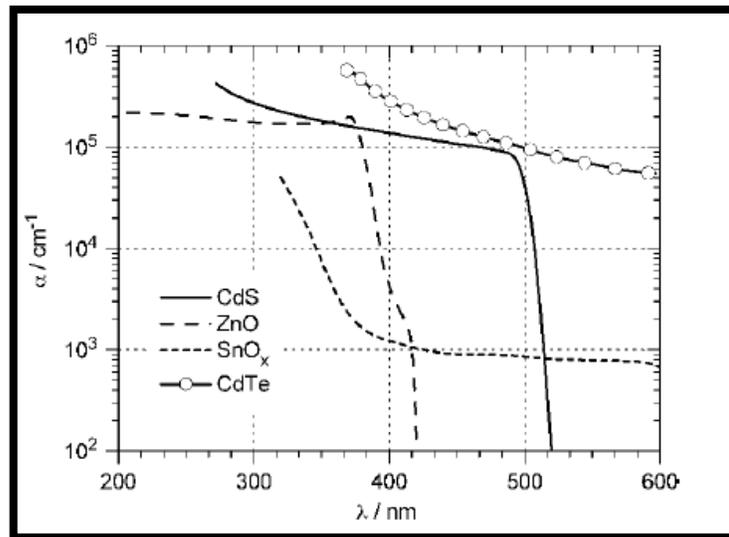


Figura 6. Coeficiente óptico de absorción del absorbedor, la capa Buffer y la capa ventana en una celda solar de CdTe.

2.3.3 Capa ventana para celdas solares de Teluro de Cadmio (TCOs)

El rol de la ventana es evidentemente transmitir la luz para que sea absorbida en la capa de CdTe. Por lo tanto, se requiere un material de baja dispersión. Todos los TCO's muestran una reducción de su transmitancia en el infrarrojo, debido a la absorción de los portadores libres. En las celdas de CdTe, solo la luz con $\lambda < 860$ nm es convertida, y la absorción de los portadores libres no es un problema.

Para circular la corriente de la luz lateralmente a los contactos, la resistencia de la lámina del TCO debe ser 10Ω o más pequeña. El espesor del TCO es vital para obtener una alta transparencia y una resistencia baja. Normalmente el TCO es dopado. El TCO debe ser suficientemente grueso para constituir una barrera contra la difusión de especies no deseadas del sustrato (Na del vidrio soda-lime) o del propio TCO.

Es por esta razón que el TCO es usualmente implementado como un sistema de dos capas, una dopada, una capa conductora, separadas por una barrera de difusión del Buffer CdS.

La barrera de difusión puede consistir en el mismo TCO, pero no dopado intencionalmente, o a un TCO diferente. En la figura 7 se muestra la respuesta espectral ideal de una celda solar de CdTe con respecto al espesor de la capa buffer CdS, calculada mediante la ecuación 2.4. Las otras capas tienen espesores

$d_{TCO} = d_{CdTe} = 1 \mu m$, el TCO es SnO_x (Poortmans y Arkhipov 2006).

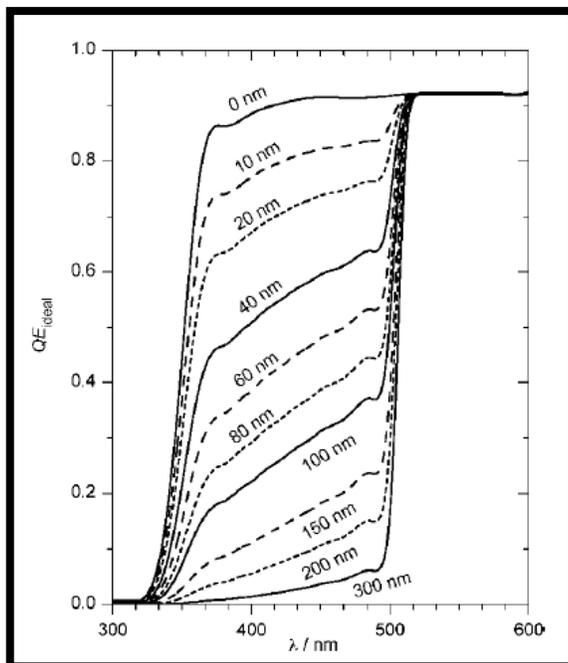


Figura 7. Respuesta ideal espectral $QE_{ideal}(\lambda)$ de una celda solar de CdTe con respecto al espesor de la capa de CdS.

2.4 Evaluación del TCO mediante figuras de Mérito

Los electrodos transparentes de película delgada están adquiriendo mucha importancia. Aplicaciones específicas requieren materiales selectos con ciertas características, la elección de dicho material se basa en una serie de requisitos tales como propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas, así como estabilidad química.

Para la mayoría de las aplicaciones de electrodos transparentes se requiere optimizar sus parámetros ópticos y eléctricos. Dependiendo del dispositivo que requiera el TCO la conducción eléctrica y la transmisión óptica necesita superar ciertos valores.

La cuestión de comparar el rendimiento de ciertos materiales conductores que permita determinar sus propiedades optoelectrónicas, permite la utilización de una figura de mérito.

En las celdas solares de película delgada la figura de mérito para el rendimiento de un TCO está definido por la relación entre la conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción óptica de la película. (Haacke, 1976) Una de las figuras de mérito más utilizadas es la figura propuesta por Haacke definida por:

$$\varphi = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} \quad (2.5)$$

Donde:

T= Valor de la transmisión óptica a 500 nm

R_{sheet}= Resistencia laminar del TCO medida a temperatura ambiente (300 K).

Sin embargo esta figura de mérito no representa toda la habilidad de la película para transmitir fotones. La figura de mérito de Haackee solo considera la generación a una sola longitud de onda (500 nm) ya que en este valor se encuentra el valor máximo del espectro solar, sin embargo en una celda solar la generación se da en un rango de longitudes de onda, dependiendo de la composición de la celda. Por esto es importante tener un mejor criterio para describir el rendimiento de la celda en un espectro más amplio (Méndez et al. 2016).

Méndez y colaboradores proponen una figura de mérito para evaluar óxidos conductores transparentes para celdas solares utilizando la densidad del flujo fotónico.

La integral de la densidad de flujo fotónico (IPF), representa la máxima densidad de fotocorriente en una celda ideal y está definida por:

$$(J_{PH})_{max} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} PFD(h\nu) d(h\nu) \quad (2.6)$$

Donde:

e = Carga del electrón

E_{TCO} = Banda de energía de la capa del TCO.

E_g = Banda de energía de la capa absorbadora.

$PFD(h\nu)$ = es la densidad de flujo fotónico de la energía $h\nu$ y está dado por la siguiente ecuación:

$$PFD(h\nu) = \frac{I_s(h\nu)T(h\nu)}{h\nu} \quad (2.7)$$

Donde:

$I_s(h\nu)$ = Irradiancia en el estándar AM1.5G del espectro solar global.

$T(h\nu)$ = espectro de transmitancia para un TCO en particular en el rango de longitudes de onda de los gaps del TCO y el absorbador.

Ahora en lugar de utilizar valores de transmitancia cercanos a 500 nm, se usa la densidad máxima de flujo fotónico para un TCO particular y la figura de mérito queda como:

$$\theta_{PH} = \frac{(J_{PH})_{max}}{R_{sheet}} \quad (2.8)$$

Para obtener R_{sheet} se utilizan las curvas de resistencia y espesor en donde el espesor está dado en centímetros y la resistividad en ohms cm, entonces ya se puede calcular mediante:

$R_{sheet} = \frac{\rho}{t}$ (2.9) En la tabla 1 se presentan los datos de los diferentes materiales que se utilizan como óxidos transparentes conductores en las celdas solares de CdTe/CdS, ofrece datos como eficiencia, espesor, resistencia laminar y las figuras de mérito obtenidos con valores experimentales (Mendez et al, 2016).

Tabla 1. Características de las celdas CdS/CdTe y sus TCO's

CdS/CdTe solar cells and it'sTCOs.

CdS/CdTe solar cells							
Reference	TCO	Efficiency	Thickness	R_{sheet}	Experimental values		
					J_{sc}	%	Fig. Mer
		%	nm	Ohm/sq.	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Ohm}^{-1}$
[3]	CTO/ZTO	16.5	100 300	8 7	25.88	96.4*	3.23 3.70
[24]	SnO ₂ :F	10.1	500	20	27	101.9**	1.35
	ITO	8.3	100	17	26	98.1**	1.53
	ITO/SnO ₂ :F	4.6	240	7	20.2	76.2**	2.89
TCOs							
Reference	TCO	-	Thickness	R_{sheet}	Photonic characterization		
					$(J_{PH})_{max}$	%	Fig. Mer.
		-	nm	Ohm/sq.	$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$		$\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{Ohm}^{-1}$
[3] Fig. 1	CTO	-	180*	10.0*	25.13	93.6*	2.51
[24] Figs. 2, 3 and 4.	SnO ₂ :F	-	500*	20	21.32	80.5**	1.07
	ITO	-	100*	17	24.52	92.5	1.44
	ITO/SnO ₂ :F	-	240*	7	23.29	87.9**	3.33

* Of $(J_{PH})_{max} = 26.85 \text{ mA cm}^{-2}$ (ideal TCO on Corning 7059 glass).

** Of $(J_{PH})_{max} = 26.5 \text{ mA cm}^{-2}$ (ideal TCO on soda lime glass).

2.5 Óxido de indio y Estaño (ITO) como TCO.

El interés en los conductores transparentes se remonta a 1907 cuando se publicaron reportes de investigación de películas conductoras transparentes de óxido de cadmio. Desde entonces se han crecido diversos materiales con estas características particulares, también se han estudiado diversas técnicas de crecimiento.

Los óxidos conductores transparentes (TCO) se utilizan como películas delgadas para el recubrimiento de dispositivos optoelectrónicos, actuando como ventana transparente, ya que absorbe pequeña fracción de la luz visible (transmitancia ~ 80%), pero puede conducir corriente eléctrica (conductividad $> 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) (Sarantopoulos 2013).

Se sabe ahora que las películas no estequiométricas y dopadas de óxidos de estaño, indio, Cadmio, Zinc y sus diversas aleaciones presentan alta transmitancia y alta conductividad (Matin et al. 1994).

El óxido de indio dopado con estaño (ITO) es una solución sólida de óxido de indio (In_2O_3) y óxido de estaño (SnO_2), cuya composición típica es 10% de SnO_2 y 90% de In_2O_3 en peso. Este óxido es particular por ser transparente en forma de películas delgadas y a medida que el óxido confiere la forma de un sólido (bulk) se torna de color amarillento a gris. Asimismo, posee buenas propiedades de conducción eléctrica debido a dos factores fundamentales:

- I. Es un semiconductor tipo n debido a la sustitución de átomos de indio (III) por átomos de estaño (IV) generando un electrón extra y libre para la conducción.
- II. Óxido no-estequiométrico del tipo MO_{1-x} , es decir, son estables las vacancias de oxígeno y cada vacancia genera dos electrones en la banda de conducción para satisfacer la neutralidad de carga. No obstante, una alta deficiencia de oxígeno disminuye la Transmitancia óptica.

Se ha reportado que la resistividad del ITO puede alcanzar valores entre $(2-4) \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, debido a la alta concentración de portadores y a localización del nivel de Fermi (E_f) por encima del nivel de conducción. Como se puede apreciar en la figura siguiente:

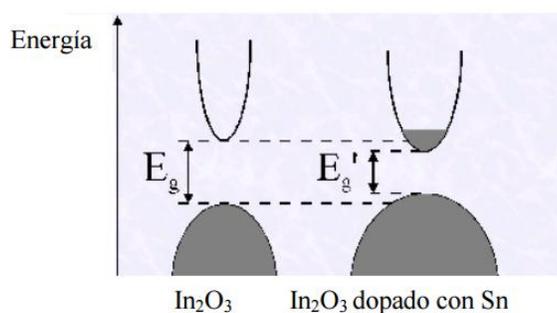


Figura 8. Efecto de dopaje con estaño sobre el óxido de indio.

Para la deposición de películas delgadas de ITO existen diferentes técnicas que han sido desarrolladas a través de los años y de acuerdo a la utilizada se han obtenido diferentes resultados. En la tabla 2 se hace la comparación de diferentes técnicas de deposición y los datos obtenidos en sus mediciones.

Tabla 2. Características de películas de ITO depositadas por diferentes técnicas.

Técnica de deposición	Espesor [Å]	Movilidad Hall mH [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Concentración de Portadores N [cm ⁻³]	Resistividad ρ [Wcm]	Transmitancia [%]
r.f. <i>Sputtering</i>	7000	35	6,0E+20	3,0E-04	90
r.f. <i>Sputtering</i>	5000	12	1,2E+21	4,0E-04	95
r.f. <i>Sputtering Magnetron</i>	4000	25	3,0E+20	8,0E-04	-
<i>Sputtering</i>	800	26	6,0E+20	4,0E-04	85
d.c. <i>Sputtering Reactive</i>	1000	35	9,0E+20	2,0E-04	85
<i>Evaporation</i>	2500	30	5,0E+20	4,0E-04	91
<i>Ion Beam Sputtering</i>	600	26	2,0E+20	1,2E-03	-
<i>Spray Pyrolysis</i>	3000	45	5,0E+20	3,0E-04	85

De acuerdo a diferentes estudios realizados sobre las películas de ITO, la alta conductividad se debe fundamentalmente a la alta concentración de portadores, N, en lugar de una alta movilidad de Hall, mH, tomando en cuenta que la resistividad es inversamente proporcional a la concentración y movilidad de los portadores conforme a la ley de Ohm (Chopra et al. 1983).

$$\rho = (1/\sigma) = \frac{1}{qN mH} \quad 2.10$$

Se ha demostrado que tanto la movilidad como la concentración de portadores aumentan a medida que aumenta la cristalinidad de las películas depositadas donde a su vez, la cristalinidad es mejorada con el aumento de la temperatura del sustrato (Niino et al. 2002).

En la figura 9 se muestran imágenes de ITO tomadas mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) crecidas a diferentes temperaturas. Todas las películas de ITO tienen granos con forma de copos de nieve. Tal como la temperatura de deposición se incrementa, el tamaño del grano también incrementa y la rugosidad de la superficie disminuye. El aumento en el tamaño cristalino estaría fuertemente relacionado a una disminución de la resistencia, debido a una alta concentración de portadores y al aumento de la movilidad (He B.,2013).

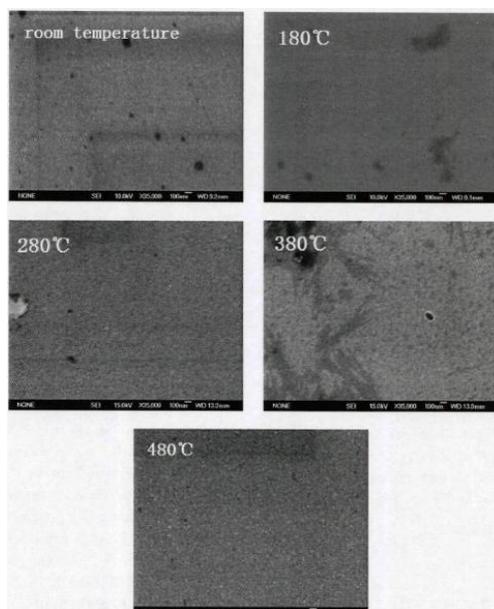


Figura 9. Imágenes SEM de películas de ITO depositadas a diferente temperatura de sustrato

2.6 Películas delgadas

Una película delgada es un material creado inicialmente por los procesos de nucleación y crecimiento aleatorios de las especies atómicas, iónicas, moleculares que condensan o reaccionan individualmente sobre un sustrato formando capas delgadas. Las propiedades estructurales, químicas, metalúrgicas y físicas de dicho material son fuertemente dependientes de un gran número de parámetros de deposición y también pueden ser dependientes del espesor. (Chopra, 2004).

El modelo de crecimiento de película delgada más común es el modelo Volmer-Weber, considera que sobre el material crecen pequeñas islas que al aumentar de tamaño gradualmente forman capas como se puede observar en la figura 10. Este mecanismo prevalece cuando la película delgada y el sustrato utilizados están compuestos de materiales diferentes, esto quiere decir que tiene diferente estructura cristalina y química, y cuando no existe ninguna relación epitaxial entre ellos.

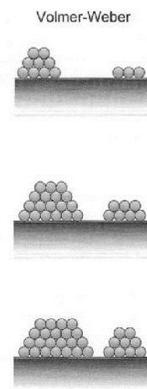


Figura 10. Crecimiento Volmer-Weber

Modelo de crecimiento Frank van der Merwe (capa por capa FM).

Establece que una nueva capa se nuclea solo después de la finalización de la capa de abajo, este crecimiento se produce en distancias largas y en casos ideales. Sin embargo los cristales no son perfectos y contienen defectos como dislocaciones que actúan como un sumidero para las especies de crecimiento (figura 11).

Modelo de crecimiento Stranski-Krastonov (SK).

Es un crecimiento bidimensional por monocapas seguidas por la nucleación y crecimiento de islas tridimensionales. Se considera intermedio entre los modos anteriores. Es causado por un desajuste significativo de la red de la película y el sustrato (figura 11).

El desajuste de la red entre el sustrato y la película crea una tensión como consecuencia del aumento de la energía elástica con el aumento del espesor de la capa. La primera capa depositada es lisa, estirada hasta cierto espesor (crítico).

Cuando el tiempo de deposición es superior al espesor crítico, la transición de fase a las islas se produce de manera muy rápida, esto produce islas (Palisaitis, Vasiliauskas 2008).

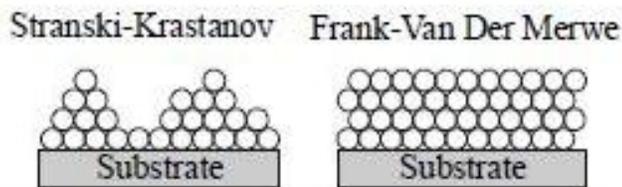


Figura 11. Modelo de crecimiento Frank-van der Merwe (FM) y Stranski-Krastanov (SK)

2.6.1 Técnicas de crecimiento de películas delgadas.

Existen diversas técnicas para crecer películas delgadas sobre un sustrato.

Métodos físicos: Evaporación (vacío, reactiva, haces de electrones), Epitaxia de haces moleculares.

Métodos Físico-Químicos: Pulverización Catódica (Sputtering), Procesos de plasma.

Métodos Químicos en fase vapor: Deposición química en fase vapor (CVD), implantación iónica, epitaxia en fase vapor.

Métodos Químicos en fase líquida: Electrodeposición, Epitaxia en fase líquida (Nieto E. 1994).

2.6.2 Sputtering

Cuando una superficie es bombardeada con partículas energéticas como iones acelerados, es posible causar expulsión de los átomos de la superficie de un material esto se conoce como Sputtering. Los átomos eyectados pueden ser condensados en un sustrato para formar una película delgada, en la mayoría de los casos, se utilizan iones positivos de gases pesados como el argón para bombardear la superficie.

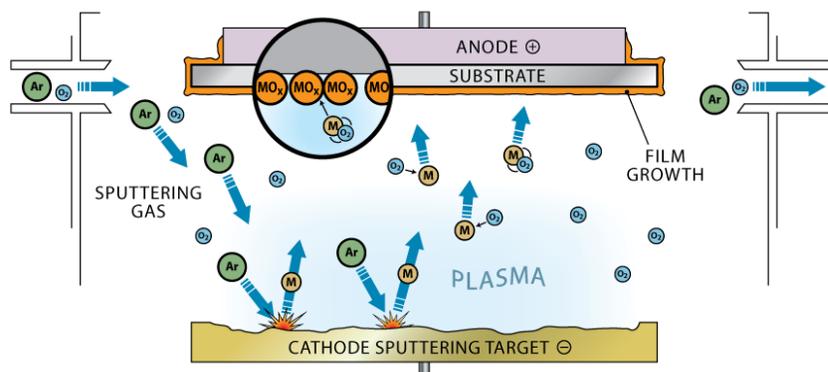


Figura 12. Crecimiento por Sputtering (Clearmetalsinc.)

Para realizar un crecimiento mediante la técnica de evaporación catódica se requiere de una cámara de vacío, en el interior de la cámara se tienen dos electrodos (ánodo y cátodo), se emite una descarga eléctrica entre los electrodos a baja presión en un ambiente gaseoso (Argón), la diferencia de potencial establecida permite la ionización de los átomos de Argón. Los iones chocan contra el cátodo, donde está colocado el material a depositar, y los choques hacen que se desintegre dicho material, haciendo que se liberen sus átomos y se condensen sobre el sustrato colocado en el ánodo. Este tipo de sputtering se conoce como catódico. En la figura 12 se puede observar la técnica de evaporación catódica,

2.6.3 Magnetron Sputtering

Existen varios tipos de depósito mediante la técnica de sputtering, que nos permiten depositar películas delgadas, entre ellos esta: dc diode, magnetron sputtering, rf sputtering y ion-beam sputtering.

Estos sistemas buscan aumentar la cantidad de material depositado sobre los sustratos. Estudios afirman que, al aplicar un campo magnético mediante una bobina, la reducción en la presión y la cantidad de depósito aumenta considerablemente.

El sistema de Magnetron Sputtering crea un campo eléctrico y magnético superpuesto en el cátodo; en el interior de la cámara de vacío. Utiliza imanes que, al

combinarse con el campo eléctrico, provoca que los electrones tengan una trayectoria helicoidal, esto permite trayectorias más largas. Estas nuevas trayectorias permiten aumentar los choques con el gas liberado en el interior de la cámara, y gracias a esto es posible disminuir la presión de trabajo hasta 10^{-2} torr.

También al utilizar magnetrón sputtering se incrementa la densidad del plasma provocando el aumento de la densidad de corriente en el blanco incrementando la velocidad de deposición (Kelly, 2000).

En la figura 13 se muestran las partes que constituyen el sistema Magnetron Sputtering, dentro de la cámara se encuentra una base donde se coloca el sustrato, tiene una entrada específica que permite la inyección del gas para ionizar el ambiente y permitir la deposición del material sobre el sustrato. Una bomba se encarga de crear el vacío dentro de la cámara. El magnetrón produce un voltaje sobre el blanco y este comienza a depositarse sobre el sustrato.

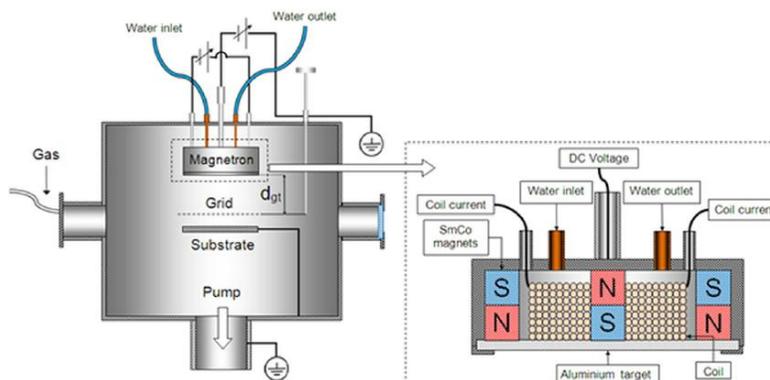


Figura 13. Sistema Magnetron Sputtering

2.7 Patrones de difracción (Rayos X)

A medida que avanza el desarrollo de las tecnologías de fabricación de materiales de película delgada, los métodos de caracterización de estos materiales se vuelven más detallados y sofisticados. El progreso de las técnicas de rayos x, para la caracterización de las superficies de película delgada ha sido notable.

El método de difracción de Rayos X, ha sido una herramienta para caracterizar materiales desde hace mucho tiempo. Es uno de los métodos que han sido exitosamente utilizados para determinar la estructura cristalina de los materiales.

Las ventajas del método de difracción por Rayos X, en comparación con el método de difracción por rayo de electrones. Se presentan a continuación (Inaba, 2008):

- No destructivo, no se requiere preparación especial de la muestra.
- Posibilidad de realizarse en la atmosfera o en alguna atmosfera especial, así como a altas temperaturas o condiciones de alta presión.
- Daños muy bajos por irradiación en materiales orgánicos.
- Posibilidad de controlar la profundidad del análisis, por el ángulo de incidencia en la superficie.
- Posible caracterizar estructura de interfaz enterrada

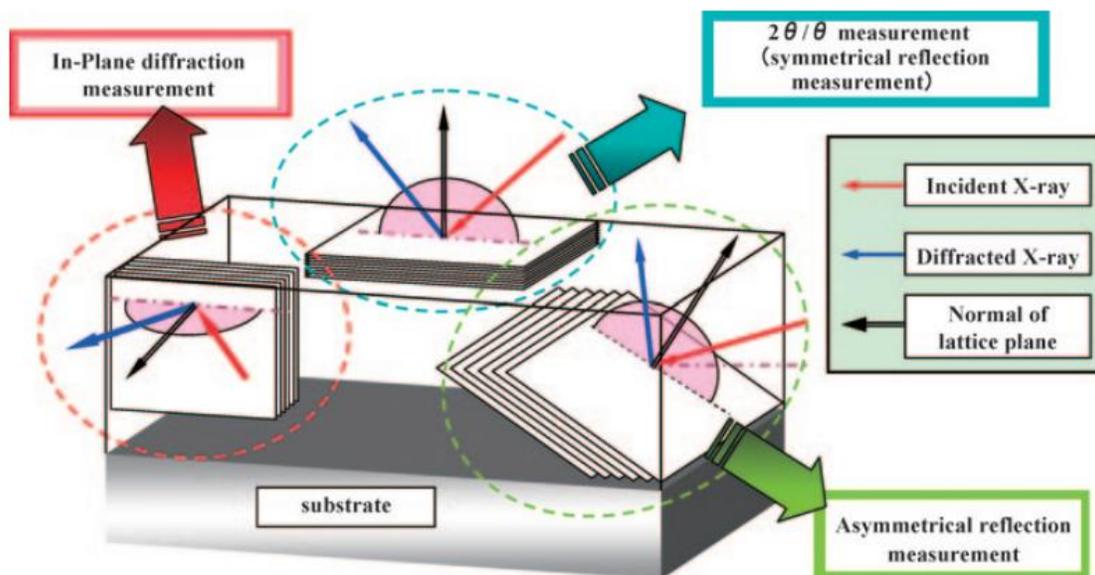


Figura 14. Diagrama esquemático de las geometrías de las diversas medidas de películas delgadas por Rayos X (Inaba, 2008)

En la figura 14 se muestra el diagrama esquemático de las geometrías para tres técnicas de medición de las películas delgadas, estas técnicas permiten obtener información acerca de la estructura cristalina, identificación de fase. Los Rayos X inciden a un ángulo específico y nos permiten la caracterización de las muestras, por

ejemplo en la técnica de medida de reflexión simétrica los planos reticulares medidos son paralelos a la superficie de la muestra.

Generalmente un difractómetro de rayos X para muestras de película delgada que permite varias técnicas de medición es un instrumento complejo, que contiene varios componentes incluyendo eje de medición, ejes de ajuste de posición de la muestra, elementos ópticos.

El instrumento básicamente consiste en los siguientes componentes principales:

- Fuente de Rayos X
- Sistema de incidencia óptica
- Goniómetro
- Sistema de recepción óptica
- Sección de detección

CAPÍTULO III. METODOLOGÍA

3.1 ITO Comercial

Esta investigación tiene un alcance experimental. Se define como un experimento puro, por lo que se logra el control y la validez interna, podemos manipular todas las variables independientes (voltajes, corriente, cantidad de luz incidente, temperaturas etc.) y estas variaciones influirán en las variables dependientes (potencia máxima, desempeño, eficiencia).

Se utilizarán películas delgadas de ITO crecidas sobre un sustrato de vidrio (soda-lime) comerciales. El ITO es un compuesto ternario con una formulación de 74% de In, 18% de O y 8% de Sn.

Las características del material se presentan en la tabla 3. Las muestras son producidas por Delta Technologies, la resistencia laminar típica va de 4-10 ohms/sq) Está indicado para Transmitancia mayores al 82%.

Tabla 3. Características del ITO sobre vidrio (Comercial)

ITO glass- Delta Technologies, LTD	
Specifications	
Product configuration	Glass / SiO₂ buffer (~23 nm) / ITO
Size	25x25x0.7mm
Typical sheet resistance (ohm/sq)	4-10 Ω/sq (Others are also available for volume production)
Substrate thickness (mm)	0.7, and 1.1
Nominal transmittance	> 82%
Nominal coating thickness	1,500-2,000 Å
Substrate Surface roughness	Boro-aluminosilicate glass has a typical surface roughness of <0.02 micrometer/ 5mm, peak to peak

Se tratarán térmicamente las muestras de ITO comercial (4 en total), una de ellas sin tratamiento térmico y las otras muestras en un rango de temperaturas de 350 a 550

grados centígrados, durante un tiempo de 60 minutos. Las muestras se colocarán en una mufla programable marca Barnstead/Thermolyne modelo 1300.



Figura 15. Mufla programable

Con los datos obtenidos podemos comparar como se afecta la resistividad en relación con la temperatura a la que fue sometida la muestra.

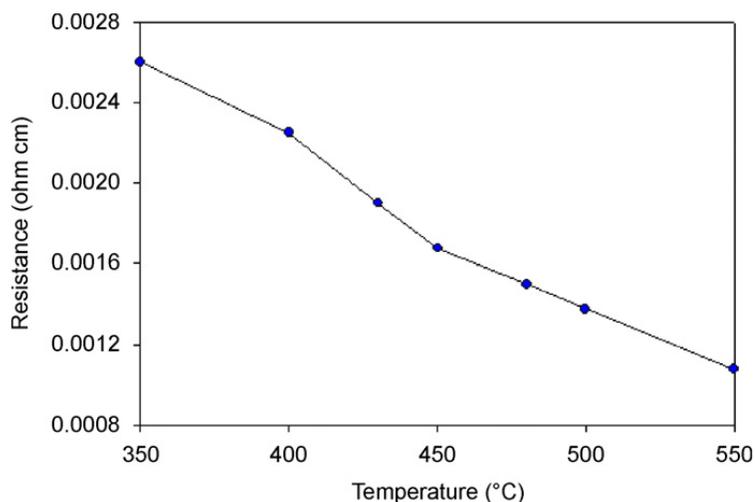


Figura 16. Rsheet Vs temperatura (Ejemplo Ilustrativo)

Se medirán las curvas de transmitancia óptica en un rango de 300 nm a 1200 nm, utilizando un Espectrofotómetro marca AGILENT modelo 8453, se coloca el blanco, que es el vidrio y se va mapeando cada una de las muestras; las propiedades eléctricas serán medidas con el equipo de Efecto Hall Ecopia HMS 5000 que nos

permite obtener datos de movilidad de portadores, concentración de portadores, resistencia, entre otros datos.



Figura 17. Espectrofotómetro (AGILENT 8453)



Figura 18. Equipo de Efecto Hall (Propiedades eléctricas)

Con los datos obtenidos se evaluarán las figuras de mérito (de Haacke y de flujo fotónico) para determinar la película con las mejores propiedades optoelectrónicas para ser utilizada en celdas solares de CdTe/CdS.

En la figura 19 se presentan curvas de transmitancia típica, donde se aprecien sus variaciones con respecto a la energía del fotón.

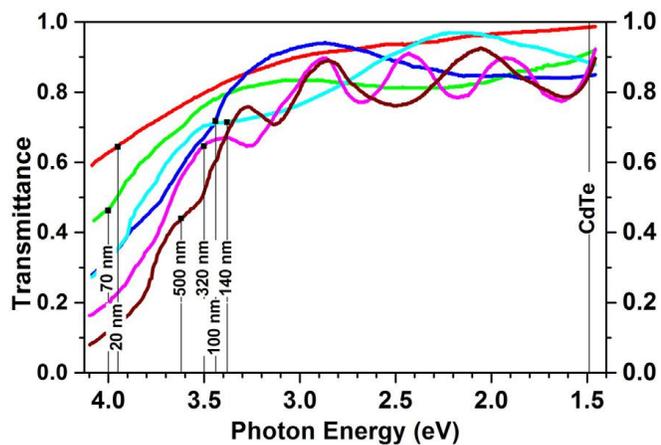


Figura 19. Curvas de transmitancia vs energía del fotón (Méndez et al. 2016)

Los resultados obtenidos nos permitirán conocer que TCO debe ser el mejor para utilizar en una celda solar.

3.2 ITO Laboratorio

Posteriormente se crecerán películas delgadas de ITO sobre sustrato de vidrio.

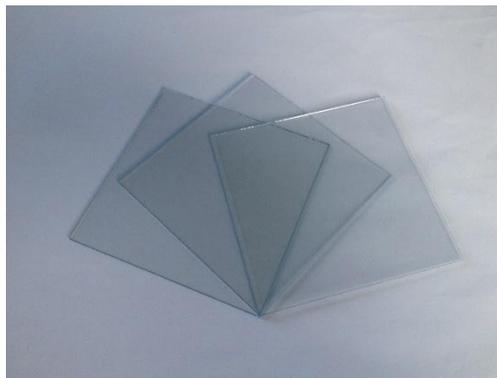


Figura 20. ITO sobre vidrio

En la tabla 4, se presentan las características de los materiales utilizados para realizar el crecimiento:

Tabla 4. Características de materiales de crecimiento

Características del blanco		Características del sustrato	
Material:	Óxido de Indio dopado con Estaño	Material:	Corning 1737 Aluminosilicate Glass
Composición:	90/10%	Dimensiones:	25x25x0.7 mm
Diámetro:	2 pulgadas	Fabricante:	Delta Technologies
Fabricante:	Kurt J. Lesker		
Densidad:	97%		

Se crecieron 4 muestras de ITO sobre un sustrato de vidrio, utilizando la técnica de crecimiento Magnetron Sputtering, se realizará un presputtering de 5 minutos para descontaminar el blanco con una presión de Argón de 23 mTorr. El sistema utilizado es un equipo INTERCOVAMEX-V3, con dos fuentes una primaria de 600 W y una secundaria de 300 W (Cesar RF) conectadas a un cañón magnetron Lesker'sTorus. Para realizar el vacío en la cámara se utiliza una bomba turbomolecular y una bomba mecánica para obtener una presión base de 3×10^{-5} Torr antes de comenzar el crecimiento.

La fuente utilizada para el crecimiento fue la secundaria de 300 W. El crecimiento se realizó a temperatura ambiente (300 K).

Las muestras fueron crecidas a una presión de Argón constante de 7.5 mTorr y a una potencia de radiofrecuencia de 100W. La distancia del blanco al sustrato fue de 5 centímetros.

Posteriormente se realizó un mapeo de transmitancias para observar la homogeneidad de las muestras.

Se midieron sus propiedades eléctricas utilizando el Equipo de Efecto Hall.

Después de medir las propiedades optoelectrónicas de las muestras se evaluaron mediante las figuras de mérito.

Se aplicaron tratamientos térmicos en un rango de 400°C a 500°C con un intervalo de 50°C durante dos horas. A una muestra no se le realizó tratamiento térmico ya que es la muestra de control. Después de los tratamientos térmicos se volvieron a medir sus propiedades optoelectrónicas y se evaluaron mediante las nuevas figuras de mérito.

Se realizó la comparación entre las figuras de mérito antes y después del tratamiento térmico. Se obtuvieron los resultados, se analizaron y se sacaron las conclusiones pertinentes.

A partir de los datos obtenidos se determinó la mejor temperatura para el tratamiento térmico.

Se crecieron tres muestras más con diferente potencia de radiofrecuencia 150W, 200W y 250W respectivamente con un tiempo de crecimiento de 10 minutos cada una. A dichas muestras se les realizaron sus mediciones optoelectrónicas. Fueron sometidas a tratamiento térmico a 400°C y se compararon sus resultados antes y después del tratamiento, observando de esta manera su comportamiento.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS

4.1 Preparación de las muestras (ITO COMERCIAL)

Las muestras de ITO crecidas sobre un sustrato rígido (Vidrio) fueron cortadas para un mejor manejo, para esto se utilizó un cortador con punta de diamante.

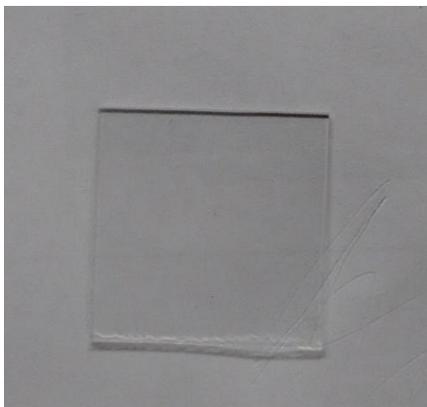


Figura 21. Muestra de ITO



Figura 22. Corte de las muestras



Figura 23. Muestras cortadas

Posteriormente las muestras se limpiaron utilizando la siguiente metodología:

- a) Las muestras se colocan en un vaso de precipitado pequeño, con la pipeta se le añade detergente líquido.
- b) Se someten a un baño ultrasónico durante 10 minutos.
- c) Se retira el detergente líquido, y se añade una solución al 20% de etanol con agua desionizada y se realiza el lavado ultrasónico durante 10 minutos.
- d) Por último, se le agrega alcohol y se realiza el lavado durante 10 minutos, las muestras se secan con aire a presión.

Este es un método eficiente para remover huellas dactilares, aceites y residuos orgánicos contaminantes.



Figura 24. Lavado ultrasónico

4.2 Medición de parámetros

Las muestras están listas para realizar el mapeo de Transmitancia, para esto se utilizó el espectrofotómetro marca AGILENT que se encuentra en el laboratorio de ambiental de la Facultad de Ingeniería.

Se abre el software del control del equipo y se configura para la medición de Transmitancia. Se corre primero el blanco, que en este caso es el vidrio, y luego se mapea cada una de las muestras (ITO comercial). El mapeo se realizó de 300 nm a 1200 nm, abarcando la mayor parte del espectro solar.

Se obtuvieron las gráficas siguientes:

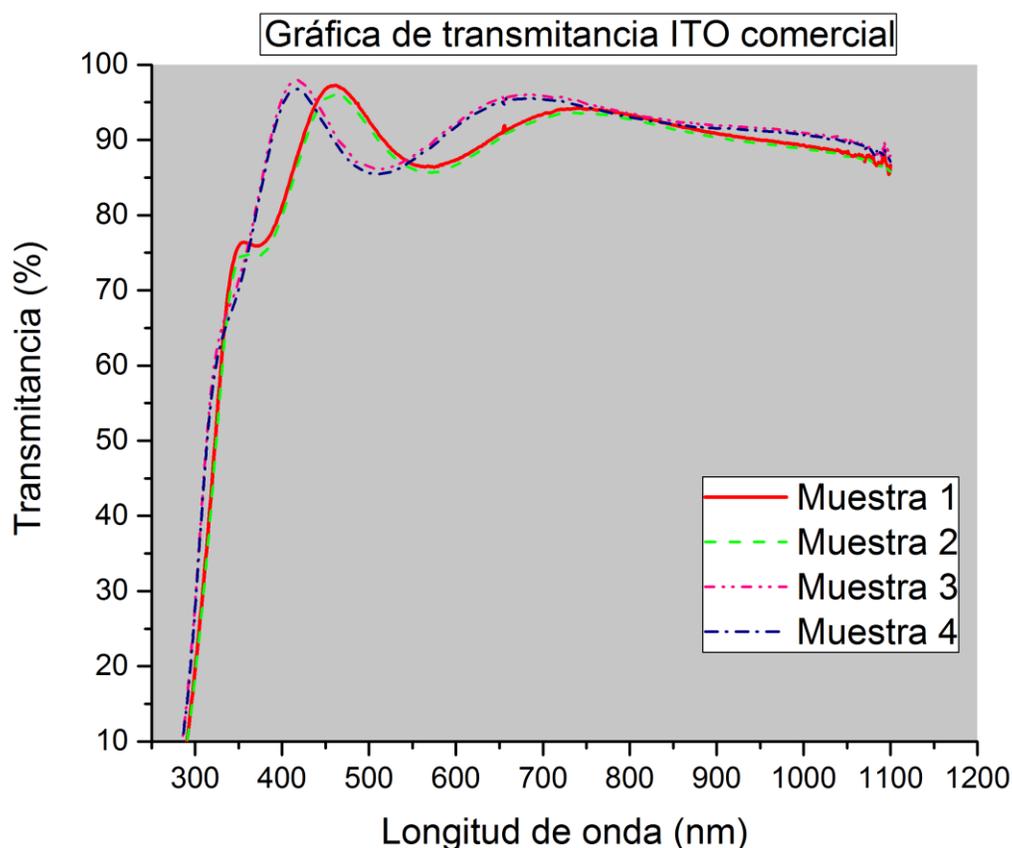


Figura 25. Transmitancia muestras ITO comercial

Los valores de Transmitancia son importantes para realizar la evaluación mediante las figuras de Mérito. Las gráficas nos permiten observar la transparencia de la muestra a lo largo del rango de longitudes de onda.

Para realizar la medición de sus propiedades eléctricas se utilizó el equipo de Efecto Hall, este equipo tiene la capacidad de determinar conductividad, resistividad, concentración de portadores, movilidad de semiconductores. El sistema puede trabajar en un rango de corriente desde 1 nA hasta 20 mA.

Se les colocaron los contactos a las muestras, para esto se utilizó tintura de plata.



Figura 26. Muestra con contactos

Cada muestra es colocada en la bandeja del equipo de Efecto Hall, las terminales del equipo se colocan en cada contacto, para que posteriormente se realice la medición.



Figura 27. Muestra colocada en el equipo de Efecto Hall

Se realizan las mediciones a todas las muestras y el equipo nos arroja todos los parámetros medidos. La tabla 5 nos presenta los datos que se obtienen en la

medición con el equipo de Efecto Hall, temperatura inicial y final de la medición, espesor de la muestra D, corriente, resistividad conductividad, movilidad.

Tabla 5. Datos obtenidos mediante el Equipo de Efecto Hall

DATE	User_Name	Sample_Name	D (um)	Delay(ms)	
08-09-2016	EcopiaOSC10marzo	ITO1234	1.75E-01	3.00E+02	
TEMP	INITIAL	FINAL	STEP		
2	300	300	1		
No	I	Temp.(K)	Resistivity	Conductivity	Mobility
Muestra1	3.00E-03	300	1.34E-04	7.48E+03	3.71E+01
Muestra2	3.00E-03	300	1.28E-04	7.81E+03	3.62E+01
Muestra3	3.00E-03	300	1.42E-04	7.03E+03	3.75E+01
Muestra4	3.00E-03	300	1.41E-04	7.11E+03	3.69E+01

4.3 Evaluación de las muestras (ITO COMERCIAL)

Con los datos de Transmitancia óptica y los parámetros eléctricos que se obtuvieron, se procedió a su evaluación mediante las figuras de Mérito de Haacke y de Flujo Fotónico.

Para hallar la figura de Mérito de Haacke se requieren los datos mostrados en la tabla 6, el mapeo de Transmitancia nos permite obtener el valor de la Transmitancia de una muestra a cierta longitud de onda, la figura de Mérito de Haacke utiliza la Transmitancia a 500 nm, la resistencia laminar se calcula dividiendo la resistividad entre el espesor de la muestra.

Tabla 6. Datos para hallar la figura de Mérito de Haacke

Muestras	Transmitancia (a 500 nm)	Resistividad (ohms/cm)	Espesor (cm)	$R_{sheet} = \frac{Resistividad}{Espesor}$
1	92.61%	1.34×10^{-4}	1.75×10^{-5}	7.657 Ω -sq
2	91.68%	1.28×10^{-4}	1.75×10^{-5}	7.314 Ω -sq
3	86.40%	1.42×10^{-4}	1.75×10^{-5}	8.114 Ω -sq
4	85.61%	1.41×10^{-4}	1.75×10^{-5}	8.057 Ω -sq

Figura de Mérito de Haacke para la muestra 1:

$$\varphi_{M1} = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} = \frac{.9261^{10}}{7.657} = .0606$$

Figura de Mérito de Haacke para la muestra 2:

$$\varphi_{M2} = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} = \frac{.9168^{10}}{7.314} = .0573$$

Figura de Mérito de Haacke para la muestra 3:

$$\varphi_{M3} = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} = \frac{.8640^{10}}{8.114} = .02856$$

Figura de Mérito de Haacke para la muestra 4:

$$\varphi_{M4} = \frac{T^{10}}{R_{sheet}} = \frac{.8561^{10}}{8.057} = .02624$$

Tabla 7. Resultado de la figura de Haacke (sin tratamiento)

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Figura de Mérito	.0606	.0573	.02856	.02624

Antes de aplicar el tratamiento térmico a las muestras, la mejor figura de Mérito de Haacke para las muestras, fue la muestra 1, como se puede observar en la tabla 7.

Para la evaluación de la figura de Mérito de Flujo Fotónico hay que emplear las siguientes formulas:

$$\Theta_{PH} = \frac{(J_{PH})_{max}}{R_{sheet}}$$

Donde la máxima densidad de fotocorriente está dada por:

$$(J_{PH})_{max} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} PFD(h\nu) d(h\nu)$$

Los límites de la integral están dados por el band gap del material que se usa como óxido conductor transparente el que usamos es el ITO cuyo band gap es igual a 3.64eV y que equivale a 300 nm y el band gap del material absorbedor en nuestro caso es el CdTe que es igual a 1.5 eV y que equivale a 827 nm.

La densidad de flujo fotónico, está dada por la formula siguiente, la $I_s(h\nu)$ es la irradiancia en el estándar del espectro solar global AM 1.5g.

$$PFD(h\nu) = \frac{I_s(h\nu) T(h\nu)}{h\nu}$$

Tabla 8. Figuras de Mérito de Flujo Fotónico (sin tratamiento).

Muestra	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm²)	R_{sheet} (Ω/-sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω.cm²)
M1	26.26	7.657	3.43
M2	26.04	7.314	3.56
M3	26.67	8.114	3.29
M4	26.49	8.057	3.29

La tabla 8 nos proporciona los resultados de la máxima densidad de fotocorriente para cada una de las muestras, la resistencia laminar y el valor de su figura de Mérito. La muestra número dos resultó ser la mejor según la evaluación

4.4 Tratamiento térmico

A continuación, se procedió a realizar los tratamientos térmicos a las muestras. El rango de temperaturas fue de 350°C hasta 550°C, cada muestra fue sometida al tratamiento durante una hora. Primera muestra a 350°C, segunda muestra 450°C, tercer muestra 550°C, la cuarta muestra es la muestra de control por lo tanto no se le aplicó ningún tratamiento.

Se utilizó una mufla programable, se establecieron rampas de subida y de bajada con una duración de una hora para cada rampa, para evitar los cambios bruscos de temperatura, y así evitar daños en la estructura cristalina del material.



Figura 28. Tratamiento térmico en mufla programable

Después de aplicar los tratamientos térmicos a cada muestra, se realiza nuevamente el mapeo de Transmitancia, se grafican los datos y se comparan con las gráficas anteriores.

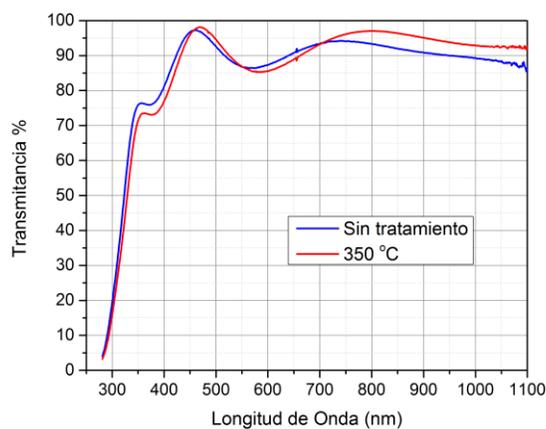


Figura 29. Transmitancia sin tratamiento vs con tratamiento a 350°C (Muestra 1)

Se observa una leve variación en los valores de Transmitancia después de realizar el tratamiento térmico.

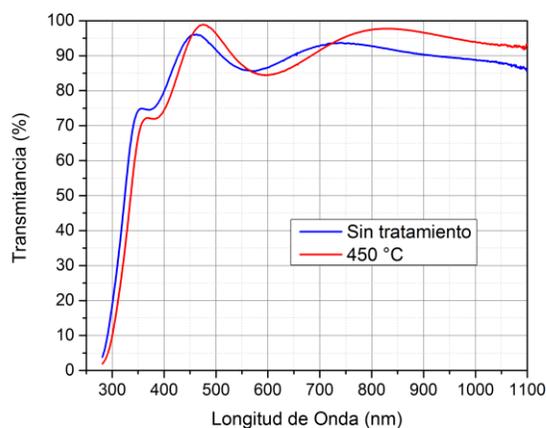


Figura 30. Transmittancia sin tratamiento vs con tratamiento a 450°C (Muestra 2)

La variación en la Transmittancia de la muestra sin tratamiento con la muestra con tratamiento a 450°C se observa en la figura 30, se observa una mayor Transmittancia con el tratamiento en el rango de longitudes de onda de 450 a 550 nm y de 700 nm en adelante.

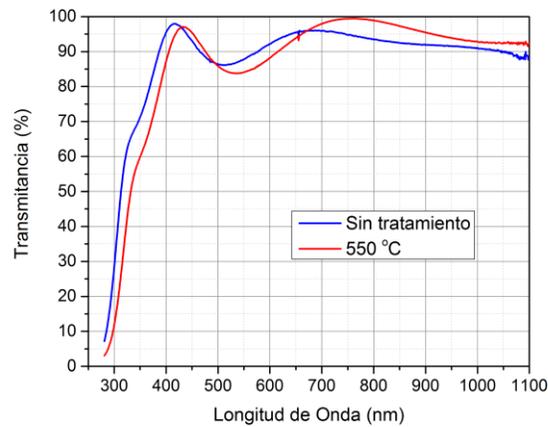


Figura 31. Transmitancia sin tratamiento vs con tratamiento a 550°C (Muestra 3)

Con el tratamiento a 550°C el valor de la Transmitancia a 300 nm se ve disminuido, sin embargo, de 700 nm en adelante se ve un aumento en los valores de Transmitancia (figura 31). Las variaciones en el rango de Transmitancia, nos permiten saber que la película delgada se opacó, por lo tanto es mejor para absorber esas longitudes de onda.

Evaluamos sus parámetros eléctricos en el equipo de efecto Hall, para ver la variación después de los tratamientos térmicos.

Tabla 9. Tabla de parámetros obtenidos después del tratamiento

Muestras	Transmitancia (a 500 nm)	Resistividad (ohms/cm)	Espesor (cm)	$R_{sheet} = \frac{Resistividad}{Espesor}$
1 (350 °C)	94.58%	2.03×10^{-4}	1.75×10^{-5}	11.6 Ω -sq
2 (450 °C)	96.33%	2.9×10^{-4}	1.75×10^{-5}	16.57 Ω -sq
3 (550 °C)	85.88%	4.06×10^{-4}	1.75×10^{-5}	23.2 Ω -sq

Con el mapeo de transmitancia óptica a las muestras después del tratamiento se obtiene el nuevo valor de la transmitancia a 500 nm y los valores de la resistividad para la evaluación de la figura de Mérito de Haacke. En la tabla 9 se presentan los nuevos valores para las muestras.

Tabla 10. Nuevas figuras de Mérito de Haacke (con tratamiento)

Muestra 1 (350°C)	Muestra 2 (450°C)	Muestra 3 (550°C)	Muestra 4 (S/T)
.0494	.0415	.0094	.0262

Las nuevas figuras de Mérito indican que la mejor muestra es la 1, a la cual se le dio el tratamiento térmico a 350 °C, como se puede observar en la tabla 10.

Las nuevas figuras de Mérito de Flujo Fotónico para las muestras con tratamiento se presentan en la tabla 11, se puede apreciar que la mejor muestra de ITO fue la número 1 que fue sometida a un tratamiento térmico durante una hora a 350°C.

Tabla 11. Nuevas figuras de Mérito de Flujo Fotónico (con tratamiento).

Muestra	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm ²)	R_{sheet} (Ω -sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω .cm ²)
M1 (350 °C)	26.26	11.6 Ω -sq	2.26
M2 (450°C)	26.05	16.57 Ω -sq	1.57
M3 (550°C)	26.58	23.2 Ω -sq	1.14
M4 (S/T)	26.49	8.057 Ω -sq	3.29

4.5 Comparación de resultados

Ya que se tienen las figuras de Mérito de Haacke y de Flujo Fotónico para antes y después del tratamiento se procede a compararlas.

4.5.1 Comparación de Figuras de Mérito de Haacke

Tabla 12. Figuras de Mérito de Haacke sin tratamiento vs con tratamiento

	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Sin tratamiento	.0606	.0573	.0285	.0262
	Muestra 1 (350°C)	Muestra 2 (450°C)	Muestra 3 (550°C)	S/T
Con tratamiento	.0494	.0415	.0094	.0262

Al aplicar los tratamientos térmicos las muestras disminuyeron su calidad, esto se ve reflejando en la evaluación de su figura de Mérito, la mejor muestra antes del tratamiento fue la muestra 1, después del tratamiento sigue siendo la misma pero su valor ha disminuido como se muestra en la tabla 12.

4.5.2 Comparación Figuras de Mérito de Flujo Fotónico

Tabla 13. Figura de Mérito de Flujo Fotónico sin tratamiento vs con tratamiento

Muestra	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm ²)	R_{sheet} (Ω -sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω .cm ²)
M1	26.26	7.657 Ω -sq	3.43
M2	26.04	7.314 Ω -sq	3.56
M3	26.67	8.114 Ω -sq	3.29
M4	26.49	8.057 Ω -sq	3.29
M1 (350 °C)	26.26	11.6 Ω -sq	2.26
M2 (450°C)	26.05	16.57 Ω -sq	1.57
M3 (550°C)	26.58	23.2 Ω -sq	1.14
M4 (S/T)	26.49	8.057 Ω -sq	3.29

Las variaciones en las figuras de Mérito de Flujo Fotónico antes y después del tratamiento se pueden apreciar en la tabla 13, se puede observar que el tratamiento térmico aumentó la resistencia laminar de las muestras, por lo tanto, la figura de mérito tiene una disminución en sus valores.

4.6 Preparación de las muestras (ITO LABORATORIO)

Se cortan los sustratos (Corning 1737) con un lápiz con punta de diamante, y se limpian para evitar que los contaminantes se difundan sobre el material durante el crecimiento.



Figura 32. Corte de muestras de vidrio

La limpieza se realiza mediante un equipo de lavado ultrasónico durante un período de 15 minutos para todas las muestras.

Teniendo las muestras limpias se procede a realizar el crecimiento, para esto se utiliza el equipo INTERCOVAMEX-V3 de Rf Sputtering, se coloca el blanco y el sustrato en el interior de la cámara como se muestra en la figura 33.



Figura 33. Colocación de blanco y sustrato

Se realiza el crecimiento de las muestras a una temperatura de 300K durante un período de 15 minutos, a una presión de Argón de 7.5 mTorr.

Después del crecimiento, tres muestras se someten a tratamientos térmicos, en un rango de temperatura de 400°C a 500°C dejando una muestra a temperatura ambiente, para que sea la muestra de control.

El tratamiento térmico se realiza mediante una mufla programable. Utilizando una rampa de subida de una hora a la temperatura deseada, se mantiene la temperatura durante una hora y finaliza con una rampa de bajada a temperatura ambiente, esto se hace para evitar daños bruscos a la estructura cristalina.

4.6.1 Medición de parámetros

A las muestras se les realiza mediciones de sus parámetros optoelectrónicos, para posteriormente calcular sus figuras de mérito y determinar la película con la mejor calidad.

Utilizando el espectrofotómetro se obtienen las curvas de transmitancias de las muestras crecidas.

Los espesores que son necesarios para el cálculo de la resistencia laminar estos datos se midieron mediante un perfilómetro obteniendo un espesor para las muestras de 152 nm para el ITO crecido en el laboratorio a una potencia de radiofrecuencia de 100W durante 10 minutos de crecimiento.

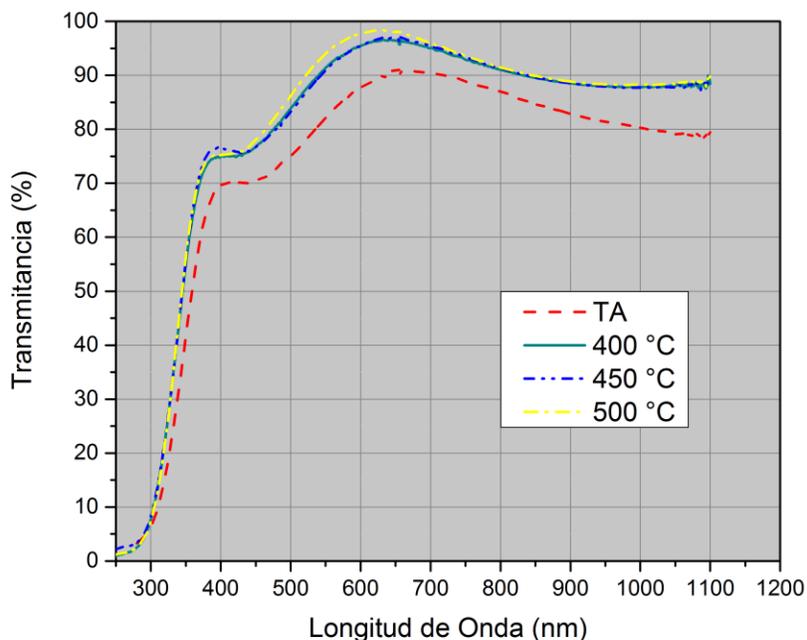


Figura 34. Curvas de transmitancia (ITO laboratorio)

Como se puede observar en la figura 34 al aplicar los tratamientos térmicos las curvas de transmitancia mejoraron, llegando a transmitancias mayores al 80%.

De igual manera se halla el coeficiente de absorción dependiendo de la energía (eV) en la figura 34 podemos ver la cantidad de energía absorbida por una superficie en este caso el ITO a partir de los datos obtenidos de la gráfica podemos hallar el bandgap de todas las muestras.

Tabla 14. Bandgap obtenido de las muestras

Muestra (7.5 mTorr 100W)	Bandgap (eV)
Temperatura Ambiente	3.64
400 °C	3.79
450 °C	3.77
500 °C	3.76

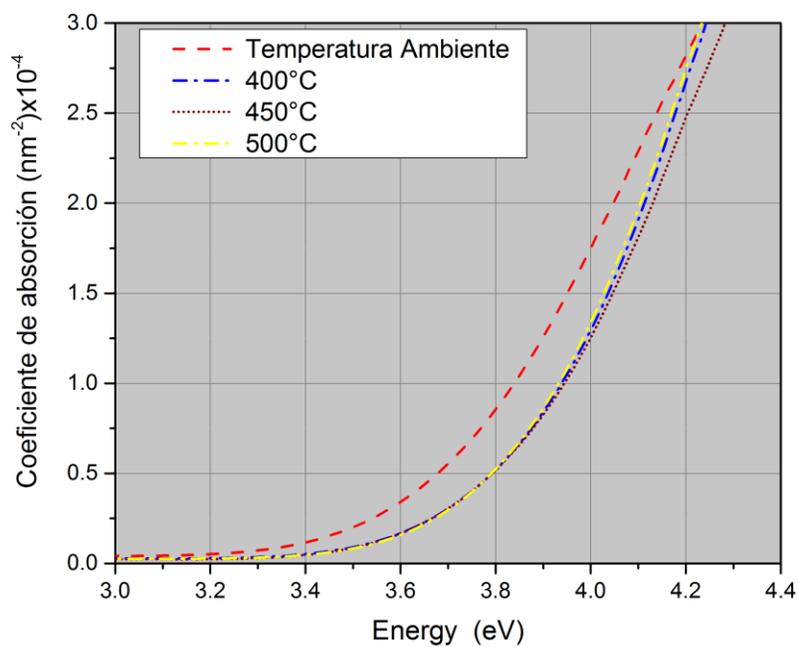


Figura 35. Coeficiente de absorción vs energía (eV)

Después de las mediciones ópticas se midieron los parámetros eléctricos utilizando el equipo de efecto Hall. Los datos que nos arroja la medición con este equipo, son movilidad eléctrica de portadores, concentración intrínseca, resistividad eléctrica, etc.

A cada muestra se le coloca contactos para la medición.



Figura 36. Muestra con contactos de plata

4.7 Evaluación de las muestras (ITO Laboratorio)

Con los datos obtenidos se evaluaron las figuras de mérito para cada una de las muestras. Los parámetros eléctricos de las muestras están dados en la siguiente tabla así como la figura de mérito de Haacke.

Tabla 15. Parámetros eléctricos y figura de Haacke

Muestra (ITO 7.5 mTorr)	Transmitancia (a 500 nm)	Resistividad (ohms cm)	Espesor (cm)	$R_{sheet} = \frac{Resistividad}{Espesor}$	Figura de Mérito Haacke
TA	75.12%	1.95×10^{-2}	1.52×10^{-5}	173.68 Ω -sq	3.9×10^{-4}
400°C	83.83%	9.96×10^{-4}	1.52×10^{-5}	88.9 Ω -sq	1.9×10^{-3}
450°C	83.22%	2.12×10^{-3}	1.52×10^{-5}	188.8 Ω -sq	8.43×10^{-4}
500°C	86.20%	2.01×10^{-3}	1.52×10^{-5}	178.9 Ω -sq	1.2×10^{-3}

Con la obtención de la resistencia laminar de las muestras y la máxima densidad de fotocorriente podemos hallar la figura de flujo fotónico.

Tabla 16. Figura de Mérito Flujo Fotónico

Muestra	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm ²) Para CdTe	R_{sheet} (Ω -sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω .cm ²)
TA	23.88	173.68 Ω -sq	0.137
400°C	25.78	88.9 Ω -sq	0.290
450°C	25.81	188.8 Ω -sq	0.1366
500°C	26.19	178.9 Ω -sq	0.146

4.8 Crecimiento a diferentes potencias de radiofrecuencia.

Una vez determinada la mejor temperatura para realizar el tratamiento térmico al ITO crecido en el laboratorio, se procedió a crecer tres muestras más variando la potencia de radiofrecuencia al momento de realizar el crecimiento. Se utilizaron potencias de 150W, 200W, 250W, manteniendo la misma presión de Argón.

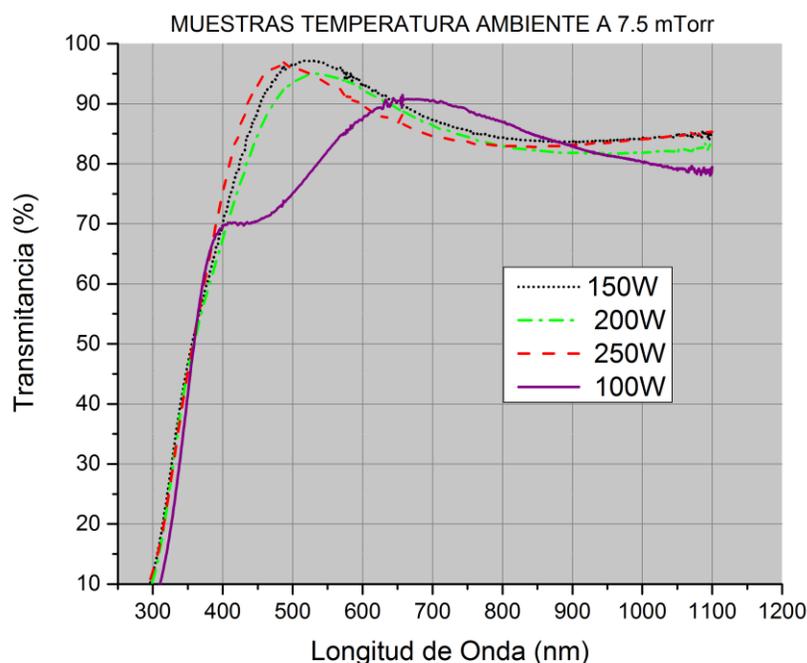


Figura 37. Curvas de transmitancia de muestras crecidas a diferentes potencias

En la figura 37 se presentan las curvas de transmitancia de las nuevas muestras crecidas a diferentes potencias. Podemos observar que al aumentar la potencia de radiofrecuencia, mejora la transmitancia de las muestras.

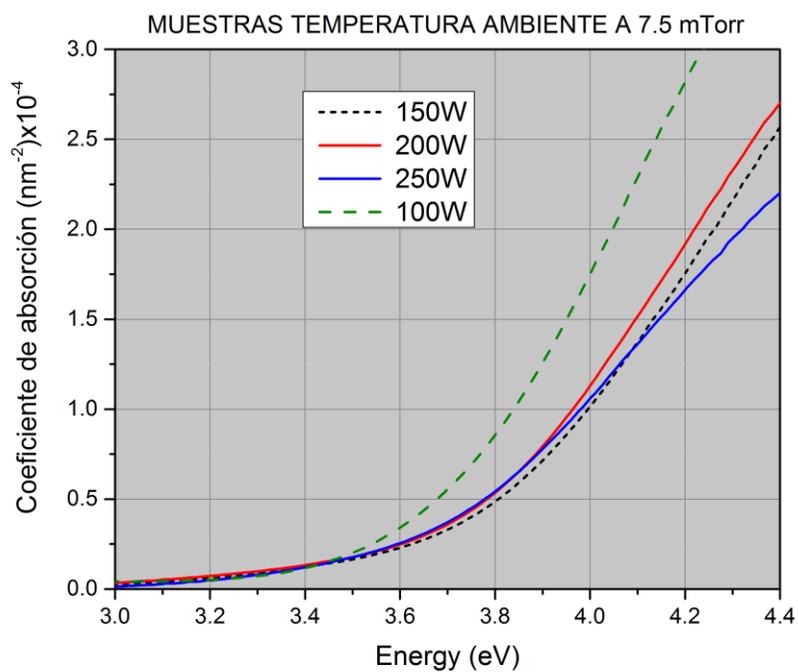


Figura 38. Gráfica de Coeficiente de absorción Vs Energía (eV) de las muestras a diferentes potencias.

Como se muestra en la figura 38 el coeficiente de absorción de las muestras, aumenta a partir de 3.6 eV que es el bandgap del ITO, esto quiere decir que longitudes de onda menores a este valor son absorbidas.

4.8.1 Evaluación figuras de mérito

Tabla 17. Figura de mérito Haacke diferentes potencias temperatura ambiente

Muestra (7.5 mTorr)TA	Transmitancia (a 500 nm)	Resistividad (ohms cm)	Espesor (cm)	$R_{sheet} = \frac{Resistividad}{Espesor}$	Haacke ohm^{-1}
100W	75.12%	2.64×10^{-3}	1.52×10^{-5}	173.68 Ω -sq	3.29×10^{-4}
150W	96.76%	6.55×10^{-3}	1.75×10^{-5}	374.28 Ω -sq	1.922×10^{-3}
200W	93.68%	9.12×10^{-3}	1×10^{-5}	912 Ω -sq	5.7×10^{-4}
250W	96.28%	3.27×10^{-3}	1×10^{-5}	327 Ω -sq	2.09×10^{-3}

En la tabla 17, se presentan los parámetros optoelectrónicos de las nuevas muestras crecidas a diferentes potencias sin tratamiento térmico.

Tabla 18. Figura de mérito de flujo fotónico muestras con diferentes potencias

Muestra 7.5 mTorr	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm ²) Para CdTe	R_{sheet} (Ω -sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω .cm ²)
100W	23.88	173.68 Ω -sq	0.137
150W	25.47	374.28 Ω -sq	0.068
200W	24.96	912 Ω -sq	0.027
250W	25.04	327 Ω -sq	0.076

En la tabla 18 se muestran los datos de máxima densidad de fotocorriente para las nuevas muestras crecidas a diferentes potencias, así como sus figuras de mérito.

4.8.2 Tratamiento térmico a muestras nuevas

En el crecimiento a una misma potencia se obtuvo que la mejor temperatura para realizar el tratamiento térmico fue de 400°C, por lo tanto esta fue la temperatura utilizada para realizar el tratamiento térmico a las nuevas muestras. El tratamiento térmico a cada muestra tuvo una duración de 1 hora, subiendo y bajando la temperatura de manera paulatina para evitar cambios abruptos a la red cristalina de las muestras.

Una vez realizado el tratamiento se volvieron a medir sus parámetros optoelectrónicos, se realizó un mapeo de su transmitancia y se graficaron los datos.

En la figura 39 se presentan las nuevas curvas de transmitancia de las muestras que fueron sometidas a tratamiento térmico.

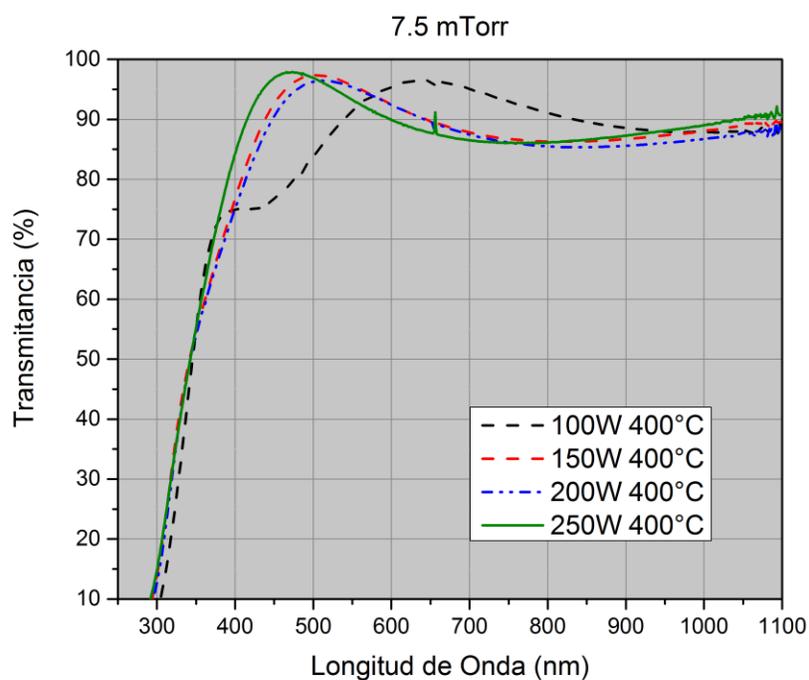


Figura 39. Curva de transmitancia de las muestras a diferentes potencias con tratamiento térmico a 400°C

El coeficiente de absorción de las muestras nos permite visualizar la cantidad de energía que puede absorber cada muestra con respecto a la energía que incide sobre su superficie. En la figura 40 se presentan los nuevos coeficientes de absorción para las muestras calentadas.

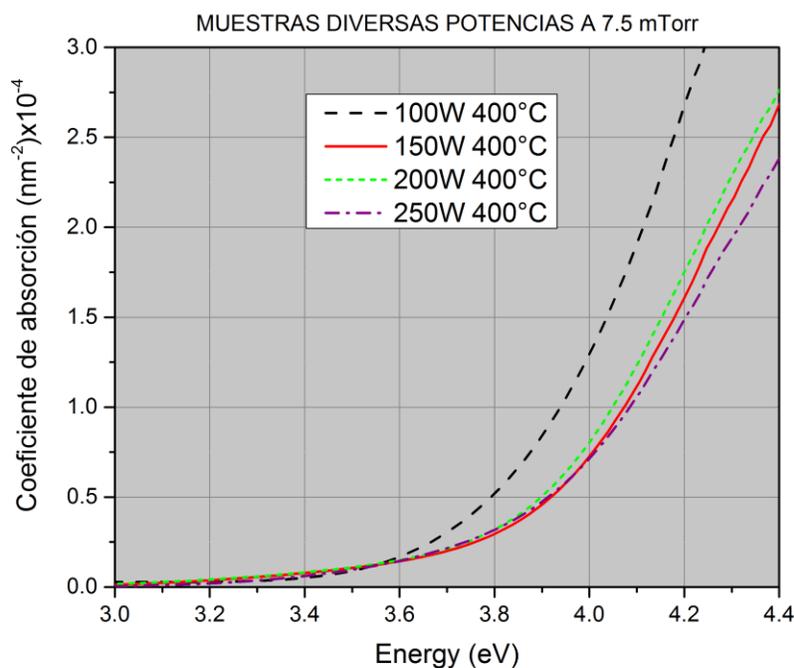


Figura 40. Coeficiente de absorción para las muestras con tratamiento térmico a 400°C

4.8.3 Evaluación de figuras de mérito con tratamiento térmico

Las figuras de mérito nos permiten determinar que muestra tiene mejor rendimiento que otra, y que cumpla con ciertos valores que se requieran para las aplicaciones en las que se va a utilizar.

En la tabla se presentan los nuevos valores de las muestras crecidas a diferentes potencias que fueron sometidas a tratamiento térmico.

Tabla 19. Nuevas figuras de mérito (Haacke) muestras con tratamiento térmico

Muestra (7.5 mTorr) 400°C	Transmitancia (a 500 nm)	Resistividad (ohms cm)	Espesor (cm)	$R_{sheet} = \frac{Resistividad}{Espesor}$	Haacke ohm^{-1}
100W	83.83%	1.35×10^{-3}	1.52×10^{-5}	88.81 Ω /sq	1.92×10^{-3}
150W	97.35%	1.97×10^{-3}	1.75×10^{-5}	112.57 Ω /sq	6.79×10^{-3}
200W	96.27%	9.85×10^{-4}	1×10^{-5}	98.5 Ω /sq	6.94×10^{-3}
250W	96.89%	9.32×10^{-4}	1×10^{-5}	93.2 Ω /sq	7.82×10^{-3}

La figura de mérito de flujo Fotónico mide la máxima densidad de fotocorriente generada, es decir que contemplan un rango más amplio de generación en comparación de la figura de mérito de Haacke, esto permite tener una aproximación más exacta del rendimiento de las muestras después del tratamiento. En la tabla 20 se presentan las nuevas figuras de mérito y los valores de la resistencia laminar.

Tabla 20. Nuevas figuras de mérito de flujo fotónico para muestras con diferentes potencias con tratamiento térmico

Muestra 400°C 7.5 mTorr	$(J_{PH})_{max}$ (mA/cm²) Para CdTe	R_{sheet} (Ω-sq)	Θ_{PH} (mA/ Ω.cm²)
100W	25.78	88.81 Ω -sq	0.290
150W	25.83	112.57 Ω /sq	0.229
200W	25.63	98.5 Ω /sq	0.260
250W	25.73	93.2 Ω /sq	0.276

Después del cálculo de las nuevas figuras de mérito para las muestras con aplicación de tratamiento térmico, se hallaron los nuevos bandgaps de las muestras, esto para ver cómo afecta la temperatura al coeficiente de absorción. En la tabla 21 se presenta la comparación de los datos obtenidos.

Tabla 21. Comparación de Bandgap antes y después del tratamiento térmico

MUESTRA (7.5 mTorr)	BANDGAP ST	BANDGAP TT
100W	3.64	3.78 eV
150W	3.73	3.88 eV
200W	3.71	3.85 eV
250W	3.63	3.82 eV

4.9 Rayos X al ITO

A las muestras se le realizaron mediciones de rayos x, se utilizó un difractor Siemens D-5000 con 3 segundos tiempo de paso y 0.02 grados tamaño de paso, los datos obtenidos de estas mediciones se muestran en la figura 41 y observamos que todas las muestras son policristalinas con picos definidos correspondientes a la fase cúbica de In_2O_3 (Ma et al. 1995). El pico más intenso (222) y otros picos de menor intensidad (400), (440) y (622) se pueden apreciar. La variación de la fuente de energía de RF, proporciona energía necesaria para lograr una alta cristalinidad.

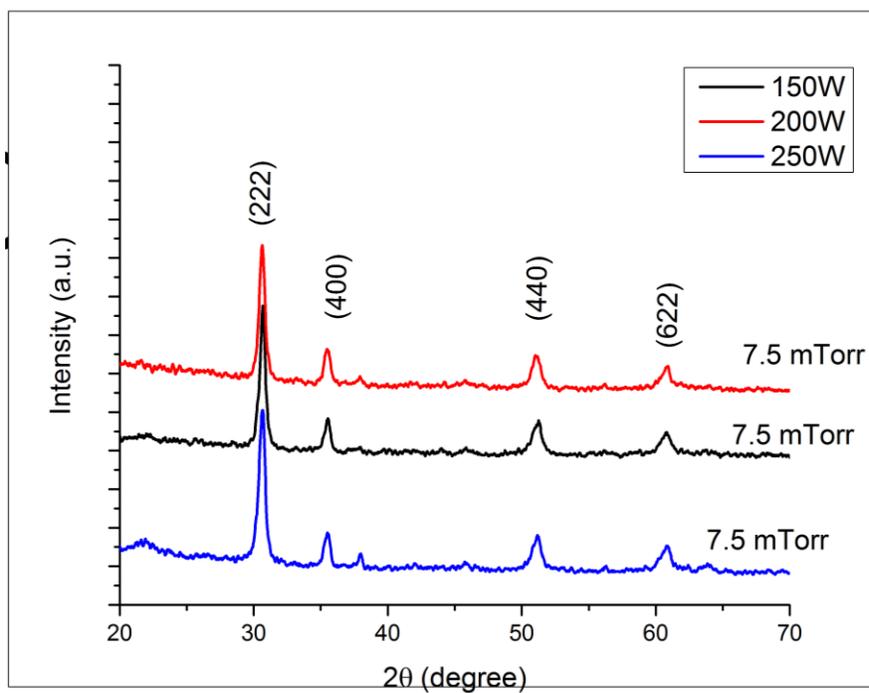


Figura 41. Rayos X a muestras de ITO

4.10 Comparación de resultados

Ya que se obtuvieron los valores para las figuras de mérito para antes y después del tratamiento para las muestras crecidas a diferentes potencias, se procede a realizar la comparación.

Tabla 22. Comparación de valores de figuras de mérito antes y después del tratamiento

Muestra (7.5 mTorr)	Haacke <i>ohm</i>⁻¹	Θ_{PH} (mA/ $\Omega.cm^2$)
100W (TA)	3.29x10 ⁻⁴	0.137
150W (TA)	1.922 x10 ⁻³	0.068
200W (TA)	5.7x10 ⁻⁴	0.027
250W (TA)	2.09 x10 ⁻³	0.076
100W (400°C)	1.92X10 ⁻³	0.290
150W (400°C)	6.79X10 ⁻³	0.229
200W (400°C)	6.94x10 ⁻³	0.260
250W (400°C)	7.82X10 ⁻³	0.276

En la tabla 22 se presentan las figuras de mérito para todas las muestras, la figura de mérito de Haacke obtenidas tanto para las muestras con y sin calentamiento se mantienen en el mismo orden.

Sin embargo, esto no sucede con las figuras de mérito de flujo Fotónico ya que se observa una mejoría conforme se va aumentando la potencia de radiofrecuencia durante el crecimiento de la película delgada sobre el sustrato de vidrio.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

Las muestras de ITO comercial presentan un comportamiento desfavorable cuando se les aplica tratamientos térmicos, esto podría deberse a la técnica de crecimiento utilizada para su fabricación. Esto implica que durante el depósito la temperatura de crecimiento es mucho mayor a la temperatura ambiente, por lo que la estructura cristalina es estable.

La variación en su Transmitancia no es significativa, sin embargo en sus propiedades eléctricas vemos cambios importantes, la resistividad eléctrica antes del tratamiento está en el orden de $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$ y cuando es sometido a temperatura la resistividad se mantiene en el mismo orden, sin embargo se observa un leve aumento en los valores. Esto hace que las figuras de mérito sean más bajas e indique que su calidad disminuyó.

Las muestras de ITO crecidas en laboratorio tienen un comportamiento diferente. La muestra de control a temperatura ambiente tuvo una resistividad en el orden de $10^{-2}\Omega\cdot\text{cm}$ y después de calentarse baja dos órdenes de magnitud llegando hasta $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$, esto indica que el tratamiento térmico mejora las propiedades optoelectrónicas y nos permite obtener películas delgadas de mejor calidad.

Resultados obtenidos:

- ▶ Se realizaron las evaluaciones optoelectrónicas a las muestras de ITO comercial, sometidas a tratamientos térmicos.
- ▶ Se observó el comportamiento de las propiedades ópticas y eléctricas antes y después del tratamiento.
- ▶ En este caso se observa que no hay cambios significativos en las propiedades ópticas ni eléctricas.
- ▶ Las figuras de mérito muestran que las películas disminuyen en calidad como TCOs cuando se someten a tratamiento térmico.

- ▶ Se realizaron las evaluaciones optoelectrónicas a las muestras de ITO crecido en laboratorio, las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos.
- ▶ Se observó el comportamiento de las propiedades ópticas y eléctricas en la muestra sin tratamiento y las muestras con tratamiento.

- ▶ En el caso de las muestras con tratamiento se observa que hay cambios significativos en las propiedades ópticas y eléctricas.
- ▶ Las figuras de mérito muestran que las películas aumentan en calidad como TCOs cuando se someten a tratamiento térmico.

BIBLIOGRAFÍA

Alharbi F. H., Kais S. (2015). Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 43, 1073-1089.

André F. J., Castro L.M., Cerdá E.(2012). Las energías renovables en el ámbito internacional. Universidad Complutense de Madrid, Cuadernos economicos de ICE, 11-36.

Castro Rodríguez R. (2012). Construcción de una celda solar basada en películas delgadas de CdS/CdTe. Manual de laboratorio.Cinvestav –IPN Unidad Mérida.

Chopra K.L., Major S., Pandya D.K., (1983). Transparent conductors – A status review. Thin solid films. Vol. 102(1), 1-46.

Chopra K.L., Paulson P.D, Vutta V. (2004). Thin-film solar cells: an overview. Progress in photovoltaics: Research and applications. Vol. 12, 69-92.

Fallah H., Ghasemi M.,Hassanzadeh A. (2007). Influence of heat treatment on structural, electrical, impedance, and optical properties of nanocrystalline ITO films grown on glass at room temperature prepared by electron beam evaporation. Physica E. Vol.39. 69-74.

Fonash S. (2010). Solar Cell Device. Physics. 2nd Edition.

Gaewdang, T., Wongcharoen, N., & Wongcharoen, T. (2012). Characterisation of CdS/CdTe Heterojunction Solar Cells by Current-Voltage Measurements at Various Temperatures under Illumination. *Energy Procedia*, 299-304.

Haacke G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. Journal of applied Physics. Vol. 47, 4086-4089.

He B., Zhao L., Xu J., Xing H., Xue S., Jiang M. (2013). Influence of substrate temperature on structural, electrical and optical properties of ITO thin films prepared by Rf magnetron sputtering. Surface review and letters. Vol. 22, 1350045-1, 1350045-8.

Kelly P.J, Arnell R.D. (2000). Magnetron Sputtering: a review of recent developments and applications. Vacuum. Vol.56, 159-172.

Ma H., Zhang D., Ma P., Win S., Li S. (1995). Preparation and properties of transparent conducting indium tin oxide films deposited by reactive evaporation. Thin solid films. Vol.263, 105-110.

Matin M.A., Jezierski A.F., Bashar S.A., Lacklison D.E., Benson T.M., Cheng T.S., Roberts J.S, Sale T.E., Orton J.W., Foxon C.T., Rezazadeh A.A.,(1994) "Optically Transparent Indium Tin Oxide (ITO) Ohmic Contacts in the Fabrication of Vertical Cavity Surface-Emitting Lasers", Electronics Letters, Vol. 30(4), 318-320.

Mendez Gamboa J.A. Castro Rodriguez R., Perez I., Medina R., Martel A.(2016). A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides for solar cells using photonic flux density. Thin Solid Films. Vol. 599, 14-18.

Nieto E., Fernandez J.F., Duran P., Moure C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio. Vol. 33, 245-248.

Niino F., Hirasawa H., Kondo K., (2002). "Deposition of low-resistivity ITO on plastic substrates by DC arc-discharge ion plating". Thin solid films. Vol. 411(1), 28-31.

Nuevas energías renovables:Una alternativa energética sustentable para México. (2004). IILSEN México.

Opinno. (2016). Células solares de telurio de cadmio logran un nuevo récord de eficiencia. MIT Technology Review. Disponible en: <http://www.technologyreview.es/energia/49543/celulas-solares-de-telurio-de-cadmio-logran-un/> Recuperado el 21 de abril de 2016.

Palisaitis J., Vasiliauskas R., (2008). Epitaxial growth of thin films. Physics of Advanced Materials Winter School.

Poortmans Jef., Arkhipov V. (2006).Thin Film Solar Cells, Fabrication, Characterization and Applications. Wiley.

Sarantopoulos A. (2013). Óxido de indio y Estaño ó ITO. INNOVACIÓN TECNOLÓGICA Y TRANSFORMACIÓN SOCIAL EN I-EUROPA Disponible en: <https://nanotecnologia.fundaciontelefonica.com/2013/06/25/oxido-de-indio-y-estano-o-ito/> Recuperado el 23 de noviembre de 2016.

Tufiño Velázquez M., Puente Contreras E.,Aguilera M.L.,Gonzalez Trujillo M.(1999). Celdas solares de heterounión de CdS/CdTe. Parte 2. Celdas solares procesadas por las técnicas de erosión catódica magneto-planar y GREG, Revista mexicana de física, Vol. 45. 61-66.

Inaba K., (2008). X-ray thin film measurement techniques. The Rigaku journal. Vol. 24, 10-15.