



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS



**“Obtención de contactos de tipo Cu_xTe en celdas solares de CdTe
mediante depósitos de Te por la técnica de CSVT
y evaporación de Cu””**

TESIS DE GRADO

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS FISICOMATEMÁTICAS

PRESENTA:

Lic. Moises Espindola Rodriguez

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Osvaldo Vigil Galán

MEXICO, D.F.

JUNIO DE 2011



SIP-13

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARIA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

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

México, D.F. a 14 de Junio del 2011

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

Espindola

Apellido paterno

Rodriguez

Apellido materno

Moises

Nombre (s)

Con registro:

B	0	9	1	2	3	0
---	---	---	---	---	---	---

Aspirante de: **Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas**

1.- Se designa al aspirante el tema de tesis titulado:

**"Obtención de contactos de tipo Cu_xTe en celdas solares de CdTe
mediante depósitos de Te por la técnica de CSVT y evaporación de Cu"**

De manera general el tema abarcará los siguientes aspectos:

Se anexa hoja

2.- Se designa como Director de Tesis al Profesor:

Dr. Osvaldo Vigil Galán

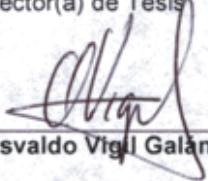
3.- El trabajo de investigación base para el desarrollo de la tesis será elaborado por el alumno en:

El Departamento de Física

que cuenta con los recursos e infraestructura necesarios.

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

Director(a) de Tesis


Dr. Osvaldo Vigil Galán

Aspirante


Moises Espindola Rodriguez

Presidente del Colegio


Dr. Miguel Turíño Velázquez

ESCUELA SUPERIOR DE
FÍSICA Y MATEMÁTICAS
I. P. N.
SECCIÓN DE GRADUADOS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 14 del mes de Junio del 2011 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESFM para examinar la tesis titulada:

"Obtención de contactos de tipo Cu_xTe en celdas solares de $CdTe$
mediante depósitos de Te por la técnica de CSVT y evaporación de Cu "

Presentada por el alumno:

Espindola

Apellido paterno

Rodriguez

Apellido materno

Moises

Nombre(s)

Con registro:

B	0	9	1	2	3	0
---	---	---	---	---	---	---

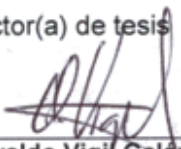
aspirante de:

Maestro en Ciencias Fisicomatemáticas

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

LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis


Dr. Osvaldo Vigil Galán

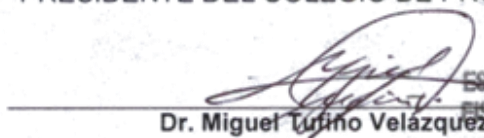

Dr. Gerardo Silverio Contreras Puente


Dr. Miguel Tufiño Velázquez


Dr. Rogelio Mendoza Pérez


Dra. María de Lourdes Albor Aguilera

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES


Dr. Miguel Tufiño Velázquez


ESCUELA SUPERIOR DE
FÍSICA Y MATEMÁTICAS
I. P. N.
SECCION DE GRADUADOS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 28 del mes junio del año 2011, el que suscribe *Espindola Rodriguez Moises* alumno del *Programa de Maestría en Ciencias Fisicomatemáticas* con número de registro *B091230*, adscrito a la *Sección de Estudios de Posgrado e Investigación de la Escuela Superior de Física y Matemáticas*, manifiesta que es autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del *Dr. Osvaldo Vigíl Galán* y cede los derechos del trabajo intitulado "*Obtención de contactos de tipo Cu_xTe en celdas solares de $CdTe$ mediante depósitos de Te por la técnica de CSVT y evaporación de Cu* " al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

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

Lic. Moises Espindola Rodriguez

Dedicatorias

A mis padres:

Guadalupe Rodriguez Alfaro y José Luis Espindola López, por todo el apoyo que siempre me han dado. Gracias por enseñarme a trabajar, a creer y a esperar. Con ustedes, sus palabras y su ejemplo los sueños se vuelven realidad.

A mi familia:

Mis hermanas, Elizabeth y Araceli Espindola, por estar presentes en todo momento.

Mi hermano, Edén Hernández, por todas tus palabras de aliento.

Mi abuelo, Bonifacio Rodriguez, mi ejemplo de vida.

Agradecimientos

Gracias **mi Señor y Dios**, pues eres tú mi inspiración, mi confianza y mi motivo; te estoy en deuda.

Al **Dr. Osvaldo Vigil Galán**, por dedicar muchas tardes a hacerme entender parte del sorprendente mundo de la física. Gracias por compartir su experiencia.

A la **Dra. Ma. de Lourdes Albor Aguilera**, por compartir sus conocimientos en acertadas observaciones en cada etapa de la realización de este trabajo. Gracias por todos sus consejos.

Al **Dr. Rogelio Mendoza Pérez**, por su ayuda en la realización de diferentes experimentos. Gracias Rogelio por compartir un poco de tu experiencia.

A los **Doctores Miguel Tufiño Velázquez y Gerardo Contreras Puente**, por toda su ayuda, apoyo y conocimientos compartidos durante este tiempo.

A todos **mis compañeros de laboratorio**, por hacer de cada experimento todo un acontecimiento. Gracias por su ayuda desinteresada.

A **mis amigos de la ESFM**, por hacer de mi estancia en ESFM una experiencia extraordinaria.

A todos los Doctores que durante estos años han contribuido a mi formación.

A la Escuela Superior de Física y Matemáticas y al Instituto Politécnico Nacional por proporcionarme los medios necesarios para mi formación.

Resumen

Las celdas solares del tipo CdS/CdTe están formadas por películas delgadas de compuestos semiconductores de transición directa, su elemento activo (CdTe) tiene un alto coeficiente de absorción y casi todo su proceso de producción puede ser fabricado en el sistema CSVT-HW (Closed Spaced Vapour Transport – Hot Wall).

En este sistema se obtienen películas de buena calidad cristalina, la velocidad de depósito es del orden de los micrómetros por minuto, lo cual lo hace ideal para la fabricación de celdas solares de CdS/CdTe, pues las actividades industriales alrededor del mundo están enfocadas en la implementación de procesos de producción de alta calidad y bajo costo. Uno de los principales aspectos a mejorar en las celdas solares mencionadas, son sus contactos posteriores.

Grupos como el de T. Potlog y X. Wu ha estado han estado enfocando gran parte de sus esfuerzos la obtención de una región p^+ en el CdTe para la posterior evaporación de un contacto metálico. En nuestro grupo hemos dominando los parámetros que caracterizan la región p^+ , obteniéndola por métodos físicos y químicos variando la estequiometría del CdTe; para la formación de un contacto posterior.

En este trabajo exploramos la obtención de un compuesto que haga la función de contacto posterior para celdas solares del tipo CdS/CdTe. El material propuesto fue un calcogenuro de cobre (Cu_xTe), específicamente nos enfocamos en la obtención de $Cu_{1.4}Te$.

Logramos la formación de este calcogenuro mediante el depósito de telurio y la evaporación de cobre sobre vidrio, en función del tratamiento térmico y las proporciones de Cu/Te se obtienen diferentes calcogenuros de cobre. El siguiente paso consistió en la obtención de este compuesto sobre CdTe.

El CdTe es un semiconductor tipo p por exceso de telurio, por lo cual si se logra incrementar la cantidad de telurio en los granos y/o en las fronteras de grano se obtiene un CdTe p^+ , esto se logró.

El depósito de una película delgada de telurio disminuye la resistividad del CdTe. Sobre esta región rica en telurio se evaporó cobre, en este paso se investigó sobre la cantidad de cobre mínima necesaria para la formación del compuesto buscado. A las muestras se les proporcionaron distintos tratamientos térmicos y se evaluaron los resultados.

El $Cu_{1.4}Te$ forma un contacto lineal, óhmico y cuya resistencia específica está influenciada por el alto valor de la resistividad del CdTe. Por lo tanto, los procesos tecnológicos que hemos optimizados en esta tesis permiten su aplicación en el procesamiento de contactos traseros en celdas solares de CdS/CdTe.

Summary

CdS/CdTe thin films solar cells are composed by direct transition semiconductor compounds, the active element (CdTe) has a high absorption coefficient and most of the production process of this solar cells, can be done in CSVT-HW system (Closed Spaced Vapour Transport - Hot Wall).

In this system, are obtained films with good crystalline quality, and high deposition rate, in the order of micrometers per minute, making this system ideal for the manufacture of CdS / CdTe solar cells. The industrial activities around the world are focused on the implementation high quality and low cost production processes. The back contact in CdS/CdTe solar cells needs to be improved.

T. Potlog and X. Wu groups have been focusing much of its efforts to obtain a p^+ region in CdTe for the subsequent evaporation of a metal as contact. In our group we dominate the creation of a p^+ region; it is obtained by varying the physical and chemical stoichiometry of CdTe, for the contact formation.

In this thesis work, we explore the production of a compound that plays the function of back contact in CdS/CdTe solar cells. We focus on obtain $Cu_{1.4}Te$ chalcogenide.

We achieved the formation of this chalcogenide by the tellurium deposition and copper evaporation on glass; depending on heat treatment and the proportions Cu/Te different chalcogenides of copper was obtained. The next step was the preparation of this compound on CdTe.

The CdTe is a p-type semiconductor by tellurium excess, so if we can increase the amount of tellurium in the grains or in grain boundaries we could get a p^+ CdTe, this was achieved.

The deposition of a thin film of tellurium decreases the resistivity of CdTe. Over this region, rich in tellurium we evaporated copper; in this step was investigated the minimum amount of copper required for the formation of the compound wanted.

The samples were subjected to different annealing and outcomes were assessed. $Cu_{1.4}Te$ is a linear, ohmic contact; its specific resistance is influenced by the high CdTe resistivity. In this thesis we have optimized the technological process for CdS/CdTe solar cells back contact formation.

Eventos en los que este trabajo ha sido presentado

- SOME PHYSICAL PROPERTIES OF Te/CdTe THIN FILMS DEPOSITED BY CSVT-HW TECHNIQUE
International Materials Research Congress, 16-21 August 2009.
M. Espíndola Rodríguez, M.L. Albor Aguilera, O. Vigíl-Galán and C. Mejía García
- PROPIEDADES ELÉCTRICAS, MORFOLÓGICAS Y ESTRUCTURALES DE PELÍCULAS DELGADAS DE Te/CdTe Y CdTe:Te
XIV Reunión Nacional de Académica de Física y Matemáticas, 2009.
M.L. Albor Aguilera, M. Espíndola Rodríguez, O. Vigíl-Galán, M.A. González Trujillo, Y. Matsumoto Kuwahara.
- PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE Te/CdTe DEPOSITADAS POR CSVT
XIV Reunión Nacional de Académica de Física y Matemáticas, 2009.
M.L. Albor Aguilera, M. Espíndola Rodríguez, I.D. Sandoval González, O. Vigíl-Galán, C. Mejía García, A. Cruz Orea.
- PHYSICAL PROPERTIES OF Cu_xTe FILMS COMPOUNDS ON CdTe FILMS FORMED BY THE DEPOSITION OF Te AND Cu.
International Materials Research Congress, 15-19 August 2010.
M. Espíndola-Rodríguez, O. Vigíl-Galán, M. Tufiño-Velázquez, F. Cruz-Gandarilla and G. Contreras-Puente
- PROPIEDADES FÍSICAS DE PELÍCULAS DELEGADAS DEL COMPUESTO Cu_xTe FORMADO POR DEPOSITO DE Te Y Cu SOBRE CdTe.
XV Reunión Nacional de Física y Matemáticas 2010.
M. Espíndola-Rodríguez, O. Vigíl-Galán, J. Santoyo, M. Tufiño-Velázquez, F. Cruz-Gandarilla and G. Contreras-Puente
- COMPARACIÓN DE LA VELOCIDAD DE RECOMBINACIÓN SUPERFICIAL EN PELÍCULAS DE CdTe TRATADAS CON Te Y ATACADAS CON ÁCIDO N/P
XV Reunión Nacional de Física y Matemáticas 2010.
J. Santoyo, C. N. Vargas-Hernández, O. Vigíl-Galán, M. Espíndola Rodríguez, A. Arce-Plaza, C. Mejía-García², E. Marín.
- PHYSICAL PROPERTIES OF Cu_xTe FILMS COMPOUNDS ON CdTe FILMS FORMED BY THE DEPOSITION OF Te AND Cu
XXX Reunion Annual de la SMCTSM, International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum 2010.
M. Espíndola-Rodríguez, O. Vigíl-Galán, M. Tufiño-Velázquez, F. Cruz-Gandarilla and G. Contreras-Puente

- DESARROLLO DE CONTACTOS POSTERIORES DE Cu_xTe EN CELDAS SOLARES DE CdS/CdTe FORMADOS POR DEPOSITO DE Te Y Cu
Cuarto Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, 2011.
M. Espindola-Rodriguez, O. Vigíl-Galán, J. Santoyo, M. Tufiño-Velázquez, F. Cruz-Gandarilla and G. Contreras-Puente
- OPTENCION DEL COMPUESTO Cu_xTe PARA SER UTILIZADO COMO CONTACTO POSTERIOR EN CELDAS SOLARES DEL TIPO CdS/CdTe
Seminario Departamental de los Posgrados en Física de la SEPI-ESFM, 2011.
M. Espindola-Rodriguez, O. Vigíl-Galán

Índice de figuras

Figura 1-1. Estructura de las celdas solares de CdS/CdTe.	... 7
Figura 2-1. Estructura cristalina zinc-blenda correspondiente a la fase cubica del CdTe.	... 14
Figura 2-2. Diagrama de bandas de un metal y un semiconductor tipo-p, (a) antes de la unión metalúrgica de ambos y (b) después de la unión metal-semiconductor al equilibrio.	... 14
Figura 2-3. Circuito equivalente del diodo de la unión p-n y el contacto trasero: R_s : resistencia de las películas componentes; R_d : resistencia de la unión p-n; R_c : <i>resistencia del contacto</i>	... 16
Figura 2-1. Estructura cristalina hexagonal del telurio.	... 18
Figura 2-2. Estructura cristalina cubica centrada en las caras del cobre.	... 18
Figura 2-3. Propuesta de celda solar tipo tándem empleado como contacto posterior un calcogenuro de cobre. (X. Wu)	... 22
Figura 3-1. Sistema de depósito CSVT-HW.	... 26
Figura 3-4. Chalupa utilizada para el depósito de las películas delgadas de Te por el método Tradicional. En la cavidad de la chalupa se observan los 0.01g de Te utilizados para cada deposito.	... 29
Figura 3-5. Sistema de evaporación al vacío empleado para el depósito de cobre.	... 29
Figura 3-6. Diagrama esquemático de los contactos en la muestra.	... 32
Figura 3-7. Esquema de la prueba de las cuatro puntas colineales.	... 33
Figura 3-8. Representación de las barreras de potencial en materiales policristalinos.	... 35
Figura 3-9. Estructura que deben tener las muestras para el cálculo de la resistencia de contacto R_c por el método TLM.	... 37
Figura 3-10. Esquema del goniómetro de un difractómetro.	... 38
Figura 3-11. Partes principales del Microscopio Electrónico de Barrido.	... 40
Figura 4-12. Esquema de trabajo para la obtención de los contactos.	... 43

Figura 4-13. Característica logarítmica de, Corriente vs. Voltaje de muestras de CdTe depositadas: (a) Sobre vidrio. (b) Sobre TCO de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$.	... 44
Figura 4-14. Variación del espesor de la película de telurio contra la temperatura del sustrato (T_s), para un tiempo de crecimiento $t=60\text{s}$ y $T_F=350\text{ }^\circ\text{C}$. Las letras A, B, C y D hacen referencia al gradiente empleado.	... 45
Figura 4-15. A) Características I vs. V de diferentes películas de Te depositadas sobre CdTe. B) Grafica $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$. En todos los casos la medición fue realizada en la dirección paralela a la superficie.	... 46
Figura 4-16. Estructura de las muestras para su análisis en la dirección paralela a la superficie del CdTe.	... 48
Figura 4-17. Medición de características I-V para el plan de trabajo mostrado en la figura 4-1. A) Características I vs. V de diferentes películas de Te con deposito de cobre, depositadas sobre CdTe. Los tratamientos térmicos son a $250\text{ }^\circ\text{C}$. B) Grafica $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$. Se compara la película sin TT y con dos temperaturas diferentes de tratamientos. En todos los casos la medición fue realizada en la dirección paralela a la superficie.	... 49
Figura 4-18. Estructuras de las muestras depositadas sobre plata para realizar mediciones en la dirección perpendicular a la superficie.	... 51
Figura 4-19 .Para diferentes etapas en la fabricación de las muestras y en la dirección perpendicular al CdTe: (a) Características lineales corriente vs. voltaje. (b) Curvas de $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ para obtener la ohmicidad del contacto.	... 51
Figura 4-20. Variación típica del $\ln(I \cdot T^{1/2})$ como función de $1/kT$ para (a) CdTe, (b) región p^+ tipo A sobre CdTe, (c) región p^+ tipo A sobre CdTe con tratamiento térmico a $250\text{ }^\circ\text{C}$, (d) Cu_xTe , (e) región p^+ tipo B sobre CdTe.	53 ...
Figura 4-21. Comparación del comportamiento de la longitud de Debye, la densidad de portadores mayoritarios y la densidad de estados en la interfase como función de la altura de la barrera de potencial. Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.	... 55
Figura 4-22. Variación típica de $\ln(I \cdot T^{1/2})$ como función de $1/kT$ en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe, durante el proceso de la formación del contacto sobre el CdTe.	... 56
Figura 4-23. Comparación del comportamiento de la longitud de Debye, la densidad de portadores mayoritarios y la densidad de estados en la interfase como función de la altura de la barrera de potencial. Mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe.	... 57

Figura 4-24. Difractogramas de diferentes etapas en la fabricación de los contactos. (a) Película policristalina de CdTe. (b) Película de CdTe con región p+ tipo A. (c) Película de CdTe con región p+ tipo A, 4 nm de Cu y tratamiento térmico a 200 °C. (d) Película de CdTe con región p+ tipo A, 4 nm de Cu y tratamiento térmico a 250 °C. (e) Película de CdTe con región p+ tipo B, 3 nm de Cu y tratamiento térmico a 250 °C.	... 58
Figura 4-25. Ampliación del máximo de difracción de los planos (111) del CdTe.	... 63
Figura 4-26. Imagen de SEM para el CdTe.	... 65
Figura 4-27. Espectro de EDS para una muestra de CdTe.	... 65
Figura 4-28. Imagen de SEM de la región p+ tipo A crecida sobre CdTe.	... 65
Figura 4-29. Espectro de EDS para una muestra con región p+ tipo A sobre el CdTe.	... 65
Figura 4-30. Imagen de SEM de la región p+ tipo B crecida sobre CdTe.	... 65
Figura 4-31. Imagen de SEM de la región p+ tipo B crecida sobre CdTe.	... 65
Figura 4-32. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeA/Cu4.	... 66
Figura 4-33. Espectro de EDS para una muestra con 4 nm de cobre sobre región p+ tipo A, sobre el CdTe.	... 66
Figura 4-34. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeB/Cu3.	... 66
Figura 4-35. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeC/Cu2.	... 66
Figura 4-36. Resistencia total como función de la distancia entre los contactos para la aplicación del método TLM.	... 67

Índice de tablas

Tabla 1-1. Valores de las funciones de trabajo de algunos metales y semimetales.	... 7
Tabla 2-2. Numero atómico de los calcógenos mostrando su número de electrones por capa, se observa que por pertenecer todos a la misma familia poseen todos, 6 electrones en su última capa.	... 19
Tabla 2-3. Propiedades de algunos calcogenuros de cobre y de algunos óxidos de interés. Las esferas negras son átomos de telurio, las naranjas de cobre, las verdes de cadmio y las azules de oxígeno	... 21
Tabla 2-4. Diversas formas en las que el CuXTe se ha obtenido alrededor del mundo. Se indica cual es la fase que preferentemente se obtiene con cada método.	... 22
Tabla 4-5 . Características eléctricas del CdTe en la dirección paralela y perpendicular a su superficie	... 45
Tabla 4-6. Propiedades de las películas de Te depositadas sobre CdTe para la formación de la región p+.	... 46
Tabla 4-7. Propiedades eléctricas de Cu evaporado y del compuesto Cu _x Te.	... 48
Tabla 4-8. Comparación de propiedades eléctricas de películas CdTe/Te/Cu. Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.	... 49
Tabla 4-9. Evaluación de las películas por su resistividad, calculada a partir de la medición de 4 puntas.	... 50
Tabla 4-10. Características eléctricas de contactos de Cu _x Te sobre CdTe, mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe	... 52
Tabla 4-11. Parámetros asociados a barreras de potencial en el CdTe/Te. Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.	... 54
Tabla 4-12. Parámetros asociados a barreras de potencial en el CdTe/Te. Mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe.	... 56
Tabla 4-13. Relación entre los máximos del patrón de difracción de cada compuesto en cada muestra. En todos los casos se ha dividido el pico de mayor intensidad de cada compuesto entre los siguientes picos más intensos del mismo compuesto.	... 59
Tabla 4-14. Figura de merito para las intensidades de los picos. Se ha dividido la intensidad del pico de los planos (111) del CdTe entre la intensidad del pico de los planos que se indica.	... 60

Tabla 4-15. Ancho total a mitad de la altura (FWHM) para los picos más representativos en los difractogramas. Los datos están dados en 2θ .	... 61
Tabla 4-16. Calculo del tamaño (S) de la cristalita para los planos que produjeron los picos más intensos en cada compuesto. Los datos están dados en Å.	... 62
Tabla 4-17. Calculo del para metro de red para el CdTe, a partir de la posición de los dos máximos de difracción más intensos del CdTe	... 62
Tabla 4-18. Porcentajes atómicos medidos por EDS para diferentes muestras. La primera columna corresponde a una muestra de CdTe sin región p+, la segunda correponde a una muestra con región p+ tipo A, las tres últimas son los datos de EDS de muestras de CdTe con región p+ y cobre en su superficie.	... 64
Tabla 4-19. Relación de las proporciones de de los elementos de interés en las muestras, las dos primeras columnas presentan relaciones atómicas mientras las ultima es de espesores medidos.	... 64
Tabla 4-20. Datos asociados al cálculo de la resistencia de contacto por el método TLM.	... 68

ÍNDICE GENERAL

Dedicatorias.....	I
Resumen.....	III
Summary.....	V
Eventos en los que este trabajo ha sido presentado.....	VII
Índice de figuras.....	IX
Índice de tablas.....	XIII

CAPÍTULO 1

Introducción.....	1
1.1 Las celdas solares.....	2
1.2 Tipos de celdas solares fotovoltaicas.....	3
1.2.a. Primera generación.....	3
1.2.b. Segunda generación. El caso de las celdas del tipo CdS/CdTe.....	4
1.2.c. Tercera generación.....	5
1.3 Los contactos posteriores en las celdas solares de CdS/CdTe.....	6
1.3.a. Contactos usados en el CdTe.....	8
Referencias.....	11

CAPÍTULO 2

Características de los compuestos.....	13
2.1 El telurio de cadmio (CdTe).....	13
2.1.a. CdTe/Contacto metálico.....	14

2.2 El telurio (Te).....	17
2.3 El cobre (Cu).....	18
2.4 El Telurio de Cobre (CuXTe).....	19
2.4.a. Formas de obtención.....	20
Referencias.....	23

CAPÍTULO 3

Desarrollo experimental.....	25
3.1 Crecimiento de Películas delgadas.....	25
3.2 Contactos posteriores de Cu _x Te.....	27
3.2.a. Preparación de la región p ⁺	28
3.2.b. Deposito de Cu.....	29
3.2.c. Tratamientos térmicos.....	30
3.3 Técnicas de caracterización.....	31
3.3.a. Caracterizaciones eléctricas.....	31
3.3.a.1. Corriente vs. Voltaje.....	31
3.3.a.2. Método de las cuatro puntas.....	33
3.3.a.3. Corriente vs. Temperatura.....	34
3.3.a.4. Resistencia de contacto.....	36
3.3.b. Caracterizaciones estructurales.....	37
3.3.b.1. Rayos – X.....	37
3.3.c. Caracterizaciones morfológicas.....	39
3.3.c.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	39
Referencias.....	41

CAPÍTULO 4

Análisis de resultados	43
4.1 Medición Corriente vs. Voltaje (I vs. V)	44
4.1.a. Paralelo a la superficie	44
4.1.b. Perpendicular a la superficie	50
4.2 Corriente en función de la temperatura	52
4.2.a. Paralelo a la superficie	53
4.2.b. Perpendicular a la superficie	55
4.3 Difracción de Rayos – X	57
4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)	63
4.5 Resistencia de contacto	67
Referencias	71

CAPÍTULO 5

Discusión y conclusiones	73
Trabajos futuros	75

CAPÍTULO 1

Introducción

La energía solar es la energía obtenida en forma de calor y mediante la captación de la luz emitidos por el Sol. La primera forma de utilizar la energía solar la constituyen los llamados sistemas solares térmicos, mientras que la segunda forma de utilización de la energía solar la constituyen los sistemas solares fotovoltaicos. La energía así producida es limpia, confiable y se puede usar para una amplia variedad de aplicaciones.

Algunas de las ventajas de utilización de sistemas basados en la energía solar son:

- Es una tecnología madura y aceptada internacionalmente
- Es altamente confiable. El sol es una fuente limpia, inagotable y de acceso libre
- Posee bajos costos de operación y de mantenimiento
- Es la mejor opción en fuentes de energía renovable para introducir en el ámbito urbano y rural
- En muchos casos no posee partes móviles
- Permite un diseño modular
- Fácil de producir e instalar a escala masiva.
- Es una tecnología que permite generar empleos y un desarrollo industrial sustentable
- Es el modo más accesible de proveer de energía a los miles de millones de personas sin electricidad en el mundo

Las ventajas de la energía solar fotovoltaica son:

- Es la única que se convierte directamente en electricidad.
- No utiliza agua.
- Es versátil, silenciosa, se instala fácilmente, incluso por partes, generando energía inmediatamente y en la actualidad tiene poco riesgo tecnológico.

Al día de hoy los problemas en el desarrollo de la energía solar a escala tecnológica son:

- Por tratarse de una tecnología relativamente nueva, no existe la suficiente cultura y conocimientos respecto a su capacidad y utilización.
- Las instalaciones solares (en gran parte de los casos) no son fáciles de obtener de manera comercial y a gran escala.
- El costo inicial de la instalación es alto si se compara con una instalación tradicional.
- A diferencia de los combustibles fósiles, su uso en el transporte es actualmente limitado pues no se ha podido satisfacer la demanda de energía de este sector.

1.1 Las celdas solares.

La celda solar del tipo CdS/CdTe es un dispositivo electrónico constituido por una unión p-n que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica sin existir partes en movimiento. Al incidir la luz sobre una celda solar genera una corriente que circula por un circuito externo y al mismo tiempo un voltaje entre sus terminales, produciendo una potencia $P = I \cdot V$ que es disipada por una resistencia de carga R_c .

A las celdas solares también se les conoce como dispositivos fotovoltaicos (PV), las cuales se interconectan eléctricamente para crear un arreglo que permita alcanzar los valores deseados de voltaje y corriente en DC. Posteriormente se encapsulan para formar módulos fotovoltaicos, conocidos también como paneles solares.

Los paneles solares poseen generalmente una hoja de vidrio al frente, para permitir que la luz pase y proteger a sus componentes de las condiciones en la intemperie. La potencia de salida de un arreglo fotovoltaico se mide en watts o kilowatts. El cálculo de la potencia que cierta carga demande se hace en kilowatt-hora por día [1]. Los paneles solares son fáciles de usar, colectan energía de una manera natural, y duran de 15 a 20 años.

La radiación solar incidente es absorbida por el semiconductor creando pares electrón-hueco fuera del equilibrio los cuales poseen la energía del fotón incidente. En la región-p los huecos, fuera del equilibrio, creados por la absorción de la luz, no modificarán el número de huecos en equilibrio sustancialmente, sin embargo en la misma región-p, los electrones originados por la radiación solar experimentarán un cambio en la concentración respecto a su concentración de equilibrio. Análogamente ocurre con los huecos fuera del equilibrio en la región-n, de manera que los portadores minoritarios, electrones en la región-p y huecos en la región-n son los que gobiernan el mecanismo de conducción. Los pares electrón-hueco que arriban a la zona de empobrecimiento son separados por el campo interno (el valor aproximado de este campo es de 10^5V/cm.) contribuyendo a la corriente. Los pares que no alcanzan la región de la unión p-n se recombinan y transforman su energía en calor.

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

Sin embargo, si existe una resistencia de carga no todos los pares electrón-hueco separados en la región de la unión pueden salir del diodo, entonces estos portadores de carga causan un incremento de la concentración de electrones en la región-n y de huecos en la región-p.

Esta separación de las cargas crea un campo eléctrico adicional en la zona de empobrecimiento, el cual es opuesto al ya existente en esta región, provocando una disminución de la barrera. Así, el flujo por difusión de electrones y huecos se incrementa de la misma forma a cuando la unión es polarizada en directo. Un nuevo equilibrio es alcanzado en el cual un voltaje aparece a través de la región de la unión. La corriente que circula ahora por el circuito externo es la diferencia entre I_L y la corriente polarizada en directo.

Bajo condición de circuito abierto, el voltaje de la unión polarizada en directo se incrementa hasta que la corriente generada por la luz es totalmente compensada por la corriente de difusión que circula en dirección opuesta, entonces: $I = 0$.

De manera tal que los mecanismos físicos básicos en la operación de una celda solar son:

- a) creación en el semiconductor de pares electrón-hueco generados por la absorción de la radiación solar
- b) separación de los pares electrón-hueco por el campo de la unión p-n generando una corriente I_L
- c) aparición de un voltaje entre los terminales de la celda solar
- d) utilización de la potencia a través de una carga

1.2 Tipos de celadas solares fotovoltaicas.

Las celdas solares están clasificadas en tres categorías llamadas generaciones. El término generación se refiere al momento histórico y a la tecnología implementada en dicho momento histórico en la fabricación de las celdas solares.

1.2.a. Primera generación.

Las celdas solares de primera generación se introdujeron comercialmente en 1893 por la compañía Westinghouse. Construidas a partir de obleas finas de silicio semiconductor cristalino y policristalino de unos 300 micrómetros de espesor, aún se usan intensivamente en la actualidad. El silicio no absorbe la luz con mucha eficiencia, por lo que el grosor de las obleas no se puede reducir más allá de cierto valor; además, son frágiles, lo que complica el proceso productivo desde los mismos inicios hasta la instalación final del panel solar.

La mayor parte de las celdas que están hoy en día en el mercado son de primera generación (con el 85% de las celdas producidas). El costo del Watt de paneles de celdas solares de la primera generación es de \$4.75 US dólares, es decir son todavía celdas caras debido a que su fabricación requiere tecnologías que demandan grandes cantidades de energía para la obtención

del silicio o germanio, la purificación, el crecimiento de los cristales y la introducción de impurezas controladas (boro o fósforo) para la fabricación de las uniones p-n.

Las eficiencias obtenidas a escala de laboratorio de las celdas solares de unión simple de silicio, se acercan a su límite teórico de 33%.

1.2.b. Segunda generación. El caso de las celdas del tipo CdS/CdTe.

Las celdas solares de segunda generación comenzaron a finales de los años 90 con la introducción de la tecnología de láminas delgadas. Proporcionan una eficiencia similar a las de silicio, pero su grosor es unas 100 veces menor. La segunda generación se desarrollo por la necesidad de reducir los costos de la primera generación en los materiales usados y en las técnicas de producción. Comúnmente se acepta que conforme las técnicas de manufactura evolucionan, los costos de producción son dominados por los requerimientos de los materiales que constituyen el dispositivo.

Su producción es más barata que en el caso de la primera generación (en la actualidad del precio del watt oscila entre \$1.5 y \$2 USA dólares/watt). Los materiales usados en las celdas solares de segunda generación son normalmente Teluro de Cadmio (CdTe), Silicio amorfo y Cobre Indio Galio Selenio (CIGS). Estos materiales son crecidos a manera de películas delgadas en sustratos rígidos de vidrio o cerámicas y en sustratos flexibles reduciendo con esto su peso y costo.

Las celdas solares de segunda generación están ganado terreno en el mercado desde el 2008, pero por causa de los defectos inherentes a los métodos de procesamiento de bajo costo, las eficiencias se reducen cuando se les compara con las celdas de primera generación.

En el 2007 First Solar produjo 200 MW de celdas solares de CdTe convirtiéndose en el quinto mayor productor de celdas solares en el 2007 y el primero en producir tecnologías de segunda generación por sí solo. Wurth Solar comercializó su tecnología de CIS (Cobre Indio Selenio) en 2007 produciendo 15 MW. Nanosolar comercializo su tecnología CIGS en 2008 con una capacidad de producción de 430 MW en USA y Alemania. Honda Soltec Co. Ltd también empezó a vender sus paneles con celdas tipo CIGS en el 2008. En el 2007 la producción de celadas de CdTe representó el 4.7% del mercado total, y la tecnología de CIGS represento el 0.5% [1].

La celda solar de CdS/CdTe es la más apropiada para ser fabricada en la forma de películas delgadas [2]. Los procesos usados para fabricar todas las películas que componen la celda, son bastante simples y de bajo costo. Eficiencias mayores al 16% [3] han sido alcanzadas a escala de laboratorio y en módulos se han logrado eficiencias del 10%, los cuales ya se comercializan.

El teluro de cadmio (CdTe) es un compuesto semiconductor constituido por elementos de los grupos II y VI de la tabla periódica con una brecha de energía óptica directa de $\sim 1.45\text{eV}$ ($\lambda \sim 855\text{nm}$) cercana al valor ideal para la conversión energética fotovoltaica el cual se encuentra en 1.36 eV ($\lambda \sim 910\text{nm}$) para las celdas solares de unión simple. Además el CdTe posee un coeficiente

de absorción mayor a $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, lo que significa que aproximadamente el 99% de los fotones con energía mayor que su brecha de energía prohibida (E_g) pueden ser absorbidos en $2 \mu\text{m}$ de película de CdTe.

Adicionalmente, la disminución de la eficiencia de conversión con el incremento de la temperatura es menor para las celdas de CdTe que para las celdas de Silicio. Lo que permite su uso en lugares donde la temperatura ambiente es elevada. Estas celdas también parecen ser mejores generando energía en condiciones no ideales es decir, en días nublados, al amanecer y al atardecer. También ha sido demostrado que en aplicaciones espaciales, las celdas en base a CdTe soportan mejor la incidencia de radiaciones ionizantes. Teóricamente, pueden ser casi tan eficientes como las de Silicio con la ventaja de usar solamente cerca del 1% del material semiconductor [1].

El hecho de que diferentes tecnologías puedan ser utilizadas para fabricar celdas solares de CdTe de alta eficiencia, demuestra la flexibilidad de este material distinguiéndolo de los demás materiales que pueden ser usados en forma de películas delgadas.

La técnica CSVT-HW (Close Spaced Vapor Transport) es una de las diferentes tecnologías con potencial para la manufactura de celdas de área grande debido a su alta velocidad de depósito y a la eficiente utilización del material que este método permite.

Las celdas solares y los módulos películas delgadas de CdTe, son típicamente heterouniones donde el CdS es el semiconductor tipo n o material ventana. Tratamientos con cloruro de cadmio, procesos de formación de contactos posteriores no rectificantes, la utilización de una capa buffer resistiva, los contactos frontales constituidos por el TCO (Transparent Conducting Oxide), el reemplazo del CdS por otros materiales ventana, la obtención del CdS nanoestructurado para aumentar el valor de su brecha de energía prohibida y posibles dopajes al CdTe, son importantes áreas de investigación en las celdas solares de películas delgadas de CdTe.

Dos inconvenientes atribuidos a la fabricación de las celdas solares de la segunda generación son, el uso de alto vacío para el depósito de los diferentes materiales semiconductores y la necesidad de emplear sustratos de vidrio conductor.

1.2.c. Tercera generación.

Las celdas solares tercera generación, también construidas a base de láminas delgadas, logra vencer las dificultades que las celdas de segunda generación presentan. Las tecnologías de tercera generación tratan de mejorar el desempeño hasta ahora logrado con tecnologías de la segunda generación empleando materiales y tecnologías de manufactura de bajo costo.

Las capas de material semiconductor se depositan directamente sobre metal, eliminando así los pasos adicionales para colocar los contactos. Además, el procedimiento elimina la

fragilidad del dispositivo, proporcionando celdas solares con un alto grado de flexibilidad, lo que resulta altamente ventajoso desde el punto de vista de su manipulación mecánica.

En vez del complicado depósito al vacío, las capas semiconductoras se aplican mediante un chorro de tinta que contiene partículas semiconductoras nanométricas, usando un proceso de impresión rotativo similar al del offset convencional, empleado comúnmente para imprimir periódicos y revistas. Este proceso abarata grandemente el costo de producción.

Por otra parte, su capacidad de generar energía es comparable con la de las celdas precedentes, e incluso mejor. Una de las compañías que producen este tipo de celdas, *Nanosolar Inc.* [4] alega que sus paneles son capaces de generar hasta 5 veces más corriente que cualquier otro panel en el mercado en condiciones similares.

El estimado óptimo de los paneles construidos con la nueva tecnología es de sólo 0.30 USD por watt, lo que haría la energía solar fotovoltaica muy competitiva con el carbón y otros combustibles [1].

Poseen un límite teórico de eficiencia que varía del 31 al 40.8% dependiendo del material bajo un sol y bajo máxima concentración solar (46 200 soles), respectivamente; calculado por Shockley y Queisser en 1961 [5].

La nanotecnología es una de las alternativas que está siendo investigada por la tercera generación. La nanotecnología es usada para mejorar la celda solar básica para que tenga un mejor desempeño eléctrico, lo que además le permite tener una mayor eficiencia.

Una cuarta generación de paneles solares uniría nanopartículas con polímeros para lograr células más eficientes y baratas. El panel se basaría en varias capas que no sólo aprovecharían los diferentes tipos de luz, sino también el espectro infrarrojo. La NASA ya ha utilizado esta tecnología multi-unión en sus misiones a Marte.

1.3 Los contactos posteriores en las celdas solares de CdS/CdTe.

Una celda solar (también llamada celda fotovoltaica o celda fotoeléctrica) es un dispositivo eléctrico de estado sólido que convierte la energía de la luz directamente a electricidad mediante el efecto fotovoltaico [6]. En la figura 1-1, se observa la estructura de las celdas solares de CdS/CdTe, con contactos de Cu_xTe .

Los contactos, a través de los cuales circula la corriente en una celda solar, constituyen uno de los aspectos importantes en el diseño y fabricación de este dispositivo. La principal propiedad de un contacto es por lo tanto el libre flujo de los portadores a través del mismo. Este hecho se denomina contacto “óhmico”. Los contactos generalmente se fabrican de metales, de aleaciones metálicas o de compuestos semimetálicos. Las propiedades de los contactos dependen fuertemente de la técnica por la cual el metal se deposita.

Un contacto “óhmico” es aquel en que la corriente varía linealmente con el voltaje aplicado. Cuando no se tiene esta característica decimos que el contacto es “rectificante”, lo cual es caracterizado por una barrera de potencial, la que obstruye el paso de la corriente en dependencia de cómo esté polarizado. En el caso de celdas solares de CdTe, unos de los aspectos críticos es la formación de contactos “óhmicos” en este material (contactos posteriores).

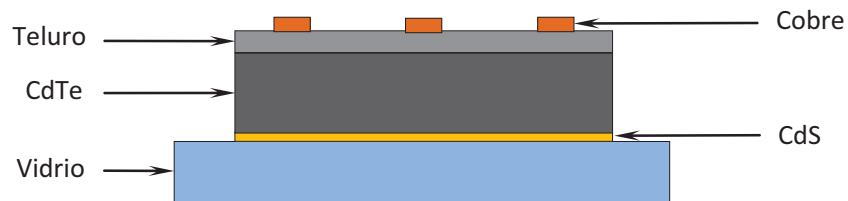


Figura 1-1. Estructura de las celdas solares de CdS/CdTe.

Por ser el CdTe un semiconductor tipo p, un buen contacto para el será un metal cuya función de trabajo sea mayor que 5.7 eV pues el CdTe tiene una energía del gap de 1.43 eV y una afinidad electrónica de 4.3 eV. En la Tabla 1-1 se muestran algunos de los metales y semimetales comúnmente usados para contactos, con sus correspondientes funciones de trabajo..

Tabla 1-1. Valores de las funciones de trabajo de algunos metales y semimetales.

Elemento	Función de Trabajo (eV)
Aluminio	4.08
Molibdeno	4.2
Niobio	4.3
Zinc	4.4
Fierro	4.5
Mercurio	4.5
Cadmio	4.7
Cobre	4.7
Plata	4.73
Carbón	4.81
Teluro	4.95
Berilio	4.98
Cobalto	5
Níquel	5.15
Oro	5.1
Selenio	5.11
Platino	6.35

Semimetales	Función trabajo (eV)
Bi₂Te₃	5.3
Sb₂Te₃	5.1
HgTe	5.9

Los valores de la función de trabajo de muchos de los metales son menores que la del CdTe. Metales como el oro, el níquel, carbón y platino han sido usados como contactos en celdas de CdTe; sin embargo la resistencia de los contactos no es lo suficientemente baja ó no son lo estables, por lo que su uso en las celdas es cuestionable.

1.3.a. Contactos usados en el CdTe

Contacto de Oro: Uno de los contactos más usados es el oro, tanto como contacto único o combinado con otro elemento. Mediante ataques químicos previos para la formación de una región p+, el depósito de Au o de Cu/Au constituyeron unos de los contactos más utilizados en este tipo de celdas.

Contacto de ZnTe:Cu: El telurio de Zinc es un semiconductor tipo-p con brecha de banda prohibida de 2.2 eV. Este material puede ser fácilmente dopado y su banda de valencia acopla con la del CdTe (la discontinuidad es del orden de -0,14 eV). Concentraciones de portadores en el rango de 10^{19} - 10^{20} cm⁻³ han sido obtenidas en películas de ZnTe:Cu. Celdas solares con eficiencias mayores al 10% han sido procesadas utilizando ZnTe:Cu como contacto posterior. T.A Gessert y colaboradores de la National Renewable Energy Laboratory (NREL) procesaron celdas con 12.1%, con ZnTe dopado con Cu, depositado por la técnica de RF sputtering, a partir de un blanco de ZnTe y Cu. Un método de evaporación al vacío fue utilizado para la formación de contactos mediante el depósito de ZnTe/ Cu/ metal con celdas de CdS/CdTe con eficiencia de 12.9%.

Contacto de HgTe: EL telurio de mercurio es un semimetal con función de trabajo de 5,9 eV. Además su acople reticular con el CdTe es de -0,3%. La estabilidad térmica de este compuesto hace el proceso de depósito más complicado [7].

Contacto de Cu_xTe: Contactos de Cu_xTe ($1 \leq x \leq 1.4$)/Mo son estables y no rectificantes, mientras fases con $x > 1.4$ no proporcionan contactos estables. La formación del Cu_xTe se obtiene partiendo del compuesto o mediante la formación de una región p+ mediante ataque químico N/P ó por deposito de Te, seguido de la evaporación de una película delgada de Cu y post-tratamiento térmico.

Los contactos de Cu_xTe son de interés en su uso como contactos transparentes en el rango de longitudes de onda comprendido entre los 850 y 1300 nm, donde la transmitancia del contacto es de 40-60%. Esto significa la posibilidad procesar celdas de CdTe /CIS con estructuras “tándem”, es decir con una celda superior de CdTe y otra inferior de CIS invertida.

También existen propuestas de emplear compuestos como Cd_xHg_{1-x}Te para la formación de los contactos posteriores [10]. Se podría pensar que por la alta función de trabajo del CdTe es

necesario el uso de compuestos con funciones de trabajo muy altas como los son VSe_2 y el $TiSe_2$ con funciones de trabajo de 5.7 eV y 5.8 eV, respectivamente, pero como quedó demostrado por D. Kraft y su equipo [11], no se logró la obtención de contactos óhmicos.

Un ataque químico con ácido nítrico-fosfórico (NP) antes del depósito de algún metal es ampliamente usado para mejorar la formación del contacto. Nuevas ideas de ataque han sido propuestas por ejemplo con ácido nítrico-acetílico (NA) en donde la idea también es formar una capa rica en Te resultando de aproximadamente 1 nm [8].

La formación en la superficie del CdTe de una zona dopada tipo p (rica en Te) por ataque químico como ya se ha expuesto o por el depósito de Te, crea el llamado “back surface field” que contribuye con el transporte de los portadores de carga a través del contacto.

El objetivo de este trabajo de tesis es el estudio de contactos posteriores de Cu_xTe para el CdTe formados por el depósito de Te por CSVT-HW y por evaporación de Cu, seguida de un tratamiento térmico en atmósfera controlada.

El depósito de Te por la técnica de CSVT-HW constituye una alternativa novedosa al método de ataque químico, el cual no es recomendado para procesos industriales por ser reactivo, corrosivo y tóxico y por lo tanto cuidados extremos deben ser tomados.

En el capítulo dos estudiaremos los compuestos presentes en nuestras muestras, empezando por el CdTe, seguido del telurio, el cobre para finalmente describir al Cu_xTe . Detodo ellos se comentan algunas de sus características, propiedades, y para el caso del Cu_xTe las maneras en las que éste puede ser obtenido.

En el capítulo 3 se describe el desarrollo experimental que se siguió en este trabajo para la obtención de películas delgadas de CdTe, Te y Cu. Primero se dedicarán unas cuantas páginas para hacer comentarios acerca de las películas delgadas. Luego se mencionarán los parámetros empleados para la fabricación de las películas delgadas de CdTe y para la creación de la región p^+ en el CdTe, para después exponer la evaporación de Cu y la formación del compuesto Cu_xTe .

En el capítulo 3 se describe el fundamento teórico que nos permite la interpretación de los resultados provistos por las técnicas de caracterización. Se da la interpretación de las graficas de I vs. V, I vs. T, Rayos - X, SEM y finalmente se proporciona la teoría para evaluar la resistencia del contacto por el método TLM, en muestras con una geometría determinada.

En el capítulo 4 se presentan los resultados que se obtuvieron para las películas en cada una de las técnicas de caracterización a las que fueron sometidas. Empezando por la mediciones eléctricas; las cuales constan de las características I vs. V de las series realizadas, con esta técnica fue posible hacer una separación entre las muestras con posibilidades de formación de un buen contacto y las que no lo formarán.

Continuando con los análisis eléctricos, se obtuvieron las curvas I vs. T solamente de las muestras que presentaron propiedades adecuadas, analizando a través de esta técnica el efecto que tiene sobre el CdTe, cada parte del proceso de formación del contacto de Cu_xTe .

Posteriormente en el mismo capítulo, se analizan las muestras por R-X y por SEM. Finalmente, se estudia el compuesto como contacto, se obtiene la resistencia del Cu_xTe como contacto en el CdTe por el método ya mencionado de TLM.

Por último en el capítulo 5 se encuentran escritas las conclusiones del trabajo. Se hacen comentarios acerca de la fabricación de las películas, la formación de la región p^+ , los tratamientos térmicos, las películas de Cu, los alcances y limitantes de las técnicas de caracterización y finalmente se diserta acerca del Cu_xTe como compuesto y como contacto.

Referencias

- [1] <http://www.top-alternative-energy-sources.com/solar-panels.html>
- [2] **N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podesta.** Recent progres son CdTe/CdS thin film solar cells. Solar Energy
- [3] **X.Wu, J.C.Keane, et. al.,** 17th European PVSEC, 2001, p. 995.
- [4] www.nanosolar.com
- [5] **Shockley, W., Queisser, H.J.** Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells (1961) *Journal of Applied Physics*, 32 (3), pp. 510-519.
- [6] http://en.wikipedia.org/wiki/Solar_cell
- [7] **D.H. Levi, D.S. Albin, and T.A. Gessert,** *Back Contact Effects on the Electro-Optical Properties of CdTe/CdS Solar Cells*, NREL, 1998.
- [8] **T. A. Gessert, T. J. Coutts, et. al.** ZnTe:Cu contact optimization strategies for single-junction and multijunction CdS/CdTe PV device designs, Denver, Colorado, 2003.

CAPÍTULO 2

Características de los compuestos

Una razón por la cual los semiconductores han sido elegidos por la industria de la electrónica es debido a que existen diferentes tecnologías para el crecimiento de estos materiales que permiten manipularlos ampliamente para obtener de ellos las características que en cada aplicación específica se requieran.

Durante las últimas décadas se ha incrementado el interés en el calcogenuro semiconductor de cobre a películas delgadas, esto debido a su amplio rango de aplicaciones en varios campos de la ciencia y la tecnología.

En este capítulo describiremos los materiales que se usaron para la fabricación de los contactos Cu_xTe , empezando por el CdTe , pues es en éste en quien lo contactos de depositaran, luego hablaremos del telurio y del cobre por ser estos los componentes fundamentales del contacto que estamos estudiando, para finalmente mencionar algunas características del Cu_xTe .

2.1 El telurio de cadmio (CdTe)

El CdTe es un compuesto cristalino formado por cadmio y por telurio pertenecientes al grupo IIB y IVA respectivamente. El cadmio tiene número atómico 48 mientras que el telurio 52. Se usa como ventana del infrarrojo en detectores y celdas solares. También es conocido como semiconductor “activo” por su gap directo de energía $E_g=1.43$ eV (cerca al óptimo teórico para un absorbente de 1.47 eV); esto permite la manufactura de celdas solares de alta eficiencia construidas con películas policristalinas de apenas unas cuantas micrómetros de espesor (4-6 μm).

El CdTe es usualmente tipo-p debido a las vacancias de Cd (el radio atómico del cadmio es de 155 pm). Posee una energía de enlace iónico de 5.75 eV, de manera que la energía de los fotones incidentes es menor que la que se necesita para descomponer el compuesto, brindándole estabilidad térmica y química. Su conductividad depende de la dirección de medición (anisótropo) y es fotoconductor.

En la Figura 2-1 se muestra la estructura cristalina del CdTe corresponde al tipo zinc blenda FCC (Face Centred Cubic, de sus siglas en inglés) con orientación preferencial [111] para el caso de las películas depositadas por CSVT-HW. Con una función de trabajo alrededor de 5.7 eV o mayor dependiendo de la concentración de los portadores de carga.

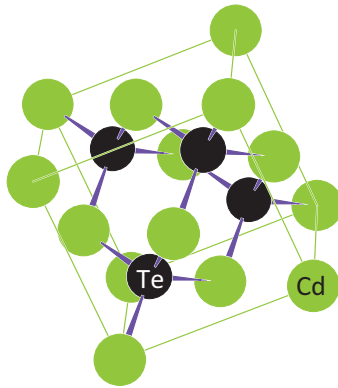


Figura 2-1. Estructura cristalina zinc-blenda correspondiente a la fase cubica del CdTe.

2.1.a. CdTe/Contacto metálico.

Analicemos el diagrama de bandas de un metal y un semiconductor tipo p como se muestra en la figura 2-2.

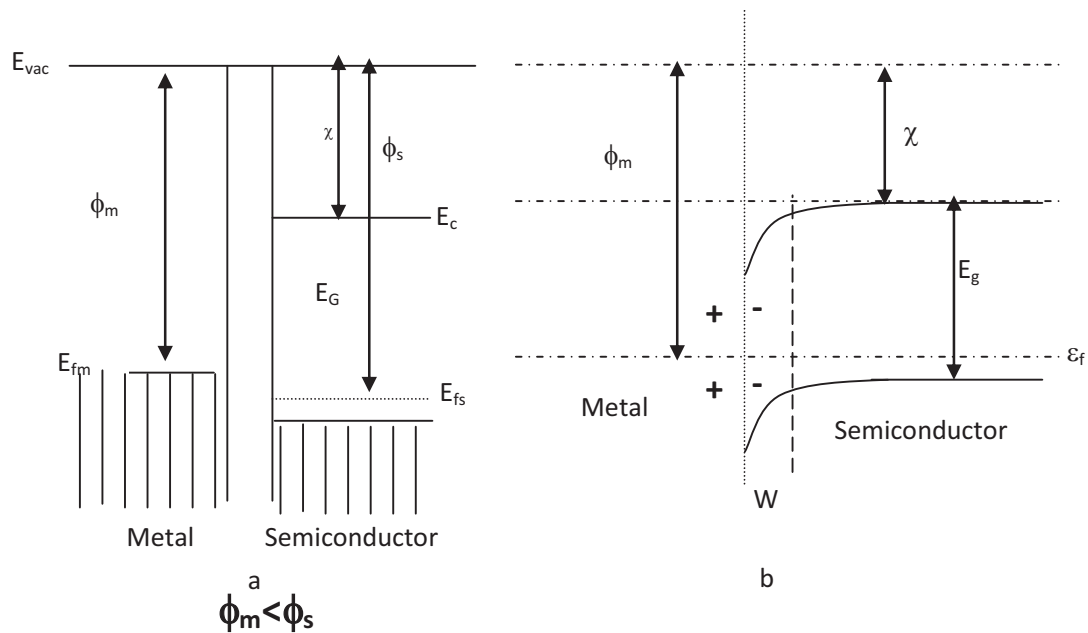


Figura 2-2. Diagrama de bandas de un metal y un semiconductor tipo-p, (a) antes de la unión metalúrgica de ambos y (b) después de la unión metal-semiconductor al equilibrio.

La energía de Fermi del semiconductor depende del dopaje, en cambio la función trabajo del metal (ϕ_m) y la afinidad electrónica del semiconductor (χ) dependen sólo del material en cuestión. Cuando el semiconductor y el metal se ponen en contacto, se produce una transferencia de electrones desde el material cuya función trabajo es menor hacia el otro. O sea que el flujo de electrones se producirá en este caso desde el metal hacia el semiconductor hasta que las energías de Fermi se igualen. El campo eléctrico resultante crea una corriente de electrones en sentido contrario de tal manera que en el equilibrio la corriente es nula en toda la unión metal-semiconductor.

Asumiendo que la corriente termoiónica es el mecanismo dominante en la interfase CdTe/metal, la corriente de huecos está dada por:

$$J = A^* T^2 e^{-\frac{\Phi_b}{k_B T}} \left[e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] = J_{bo} \left[e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right] \quad 2-1$$

(Debe notarse que la polaridad de la unión CdTe/metal es opuesta a la de unión principal y de ahí el signo negativo, teniendo en cuenta la convención de la corriente).

Donde:

q : es la carga electrónica

k_B : la constante de Boltzman

T : la temperatura

V : es el voltaje a través del contacto

Φ_b : es la altura de la barrera

A^* : es la constante de Richardson

$$A^* = 4\pi q m^* k^2 / h^3 = q N_v (k / 2\pi m^* T^3)^{1/2} \quad 2-2$$

Las ecuaciones (1) y (2) conllevan:

$$J_{bo} = q v_R N_v e^{-q\Phi_b/kT} \quad 2-3$$

La velocidad de Richardson, V_R es la velocidad térmica dada por:

$$V_R = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sqrt{\frac{kT}{m^*}} \quad 2-4$$

Para el CdTe, la masa efectiva de los huecos es aproximadamente $0.8 m_e$, por lo que la velocidad de Richardson es aproximadamente 3×10^7 cm/s a temperatura ambiente.

La concentración de huecos de un semiconductor tipo-p está dada por:

$$p = N_v e^{-(E_F - E_v)/kT} \quad 2-5$$

Donde E_F y E_v son el nivel de Fermi y la cúspide de la banda de valencia, respectivamente. La corriente de saturación J_{bo} dada en la ecuación (2-3) puede expresarse en términos de la densidad de huecos, resolviendo N_v en la ecuación (2-5) y sustituyendo en la ecuación (2-3).

$$\begin{aligned} J_{bo} &= qv_R p e^{-[q\Phi_b - (E_F - E_v)] / kT} \\ &= qv_R p e^{-q\phi_b / kT} \end{aligned} \quad 2-6$$

Donde $\phi_b = \Phi_b - (E_F - E_v)$ es la diferencia de energía entre el volumen y la interfase en el semiconductor.

Esta corriente debida al diodo en el contacto metal-semiconductor da lugar al llamado efecto de “roll-over”, atribuido a la altura de la barrera de contacto ϕ_b .

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

$$V = V_m + V_b + JR_s \quad 2-7$$

Donde J es la densidad de corriente y R_s la resistencia en serie.

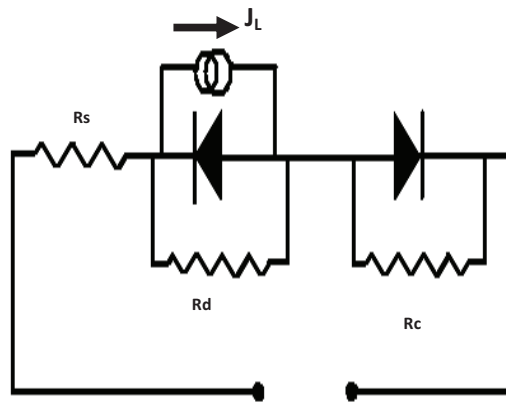


Figura 2-3. Circuito equivalente del diodo de la unión p-n y el contacto trasero: R_s : resistencia de las películas componentes; R_d : resistencia de la unión p-n; R_c : resistencia del contacto

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

$$V_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{1}{J_o} \left(J_{bo} + J_L + \frac{V_s}{R_{paralelo}} \right) \right] \quad 2-8$$

Si $\phi_b = 0$ (no roll-over) $\Rightarrow J_{bo} = qv_R N_v$ y $J_{bo} \gg J_L$, por lo cual V_s es grande y si ϕ_b es diferente de cero (roll-over) $\Rightarrow J_{bo}$ pequeño y:

$$V_s = \frac{nkT}{q} \ln \left[\frac{1}{J_o} \left(J_L + \frac{V_s}{R_{paralelo}} \right) \right] = V_{ca} \quad 2-9$$

La saturación de la corriente comienza a partir de este valor de voltaje.

Del análisis anterior, la obtención de un contacto libre de barrera en un semiconductor es obtenida cuando la función de trabajo del metal es mayor que la del semiconductor. La afinidad electrónica del CdTe es de 4.5eV y la distancia del nivel de Fermi y la banda de conducción en el CdTe tipo-p puede ser estimada entre 1.38-1.48 eV.

2.2 El telurio (Te)

El telurio o teluro es un elemento químico cuyo símbolo es Te y su número atómico es 52. Es un metaloide muy conocido, que se encuentra en el grupo 16 (VIA) y el periodo 5 de la tabla periódica. Es de apariencia brillante y plateada. Es más abundante que el oro y que el platino.

Tiene estructura cristalina hexagonal primitiva (figura 2-4) cuando es depositado por CSVT-HW, tiene constantes de red a y b de 4.46 Å y 5.93 Å, respectivamente. Pertenecce al grupo espacial 152, y densidad de 6.23 g/cm³. Su radio atómico es de 140 pm.

Posee conductividad tipo p y presenta mayor conductividad en ciertas direcciones (anisótropo) que dependen de la alineación atómica; su conductividad se incrementa cuando es expuesto a la luz, es decir, presenta fotoconductividad [1].

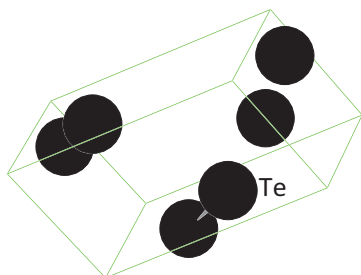


Figura 2-4. Estructura cristalina hexagonal del telurio.

2.3 El Cobre (Cu)

Es un elemento químico con símbolo Cu y número atómico 29. Es un metal dúctil con una alta conductividad térmica y eléctrica. El cobre puro es blando y maleable, tiene apariencia rojiza-naranja. Se usa como conductor del calor, la electricidad, en la construcción y como constituyente de varias aleaciones metálicas. Por otra parte, el cobre es un metal duradero porque se puede reciclar un número casi ilimitado de veces sin que pierda sus propiedades mecánicas. El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, por detrás del hierro y el aluminio.

Pertenece al grupo 11 (IB) de la tabla periódica, posee estructura cubica centrada en las caras (figura 2-5), con constante de red $a = 3.61 \text{ \AA}$, tiene la simetría del grupo espacial 225, peso molecular de 63.5 g, con densidad de 8.93 g/cm^3 su celda posee un volumen de $47.24 \text{ \AA}^3$.

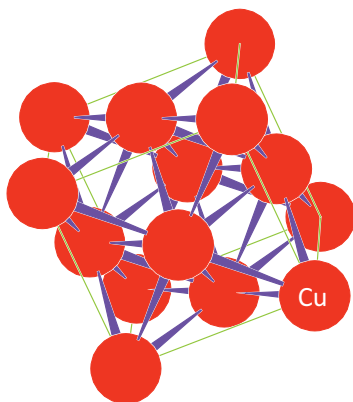


Figura 2-5. Estructura cristalina cubica centrada en las caras del cobre.

2.4 El telurio de cobre (Cu_xTe)

Las películas delgadas de calcogenuros de cobre tienen diferentes aplicaciones en varios dispositivos tales como celdas solares, conductores súper iónicos, fotodetectores, convertidores fototérmicos, electrodos electroconductivos, revestimiento para blindaje de microondas, etc.[2].

El grupo de los *anfígenos* o *calcógenos* es el grupo conocido antiguamente como VIA, y actualmente grupo 16 (según la IUPAC) en la tabla periódica de los elementos, formado por los siguientes elementos: oxígeno (O), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), polonio (Po) y Ununhexio (Uuh). También conocidos como la familia del oxígeno.

Los miembros de este grupo muestran patrones similares en su configuración electrónica, en particular las capas exteriores, como se puede ver en la tabla 2-1; dando lugar a tendencias similares en el comportamiento químico.

Tabla 2-1. Numero atómico de los calcógenos mostrando su número de electrones por capa, se observa que por pertenecer todos a la misma familia poseen todos, 6 electrones en su última capa.

Z	Elemento	No. de electrones/capa
8	Oxígeno	2, 6
16	Azufre	2, 8, 6
34	Selenio	2, 8, 18, 6
52	Telurio	2, 8, 18, 18, 6
84	Polonio	2, 8, 18, 32, 18, 6
116	Ununhexio	2, 8, 18, 32, 32, 18, 6

Aunque todos ellos tienen seis electrones de valencia (última capa s^2p^4), sus propiedades varían de no metálicas a metálicas en cierto grado, conforme aumenta su número atómico pues al crecer el número atómico disminuye la tendencia de los electrones a participar en la formación de enlaces; el oxígeno y el azufre son no metales; el selenio, telurio y polonio son metaloides.

El nombre *calcógeno* proviene del griego y significa formador de minerales. A los compuestos binarios de los calcógenos se les llama calcogenuros; el telurio de cobre pertenece a los materiales calcogenuros de cobre (compuestos de los grupos I-VI).

El telurio de cobre (Cu_xTe) dependiendo del valor de x ($1 < x < 2$) puede presentar diferentes estructuras cristalinas, es decir, diferentes fases (tabla 2-2).

Generalmente las películas presentan color azul-violeta. Se ha encontrado que las películas delgadas de Cu_xTe con $x= 1.4, 1.75$ y 1.8 poseen características apropiadas para ser utilizadas en dispositivos fotovoltaicos.

La razón del empleo de este compuesto en celdas solares, particularmente en las celdas solares de CdS/CdTe, es que el Te sobre la superficie del CdTe forma una región p^+ , la cual favorece

a las propiedades eléctricas del semiconductor pues prepara la superficie para que un metal con una función de trabajo del orden de 4.6 eV pueda ser usado evitando así el empleo de metales preciosos que son los únicos que poseen altas funciones de trabajo (5 – 5.9 eV).

El metal elegido ha sido el cobre, se ha observado que el empleo de Cu como parte del contacto posterior permite obtener altas eficiencias de conversión fotovoltaica en las celdas de CdS/CdTe, por lo que nosotros, en esta investigación queremos obtener un calcogenuro de cobre que sea buen contacto óhmico y que además sea estable.

La fase $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ es una fase estable para la presión y el rango de temperaturas a las que opera la celda solar, es por ello que nos damos a la tarea de obtenerla además de que algunos autores reportan que calcogenuros de cobre con $1 \leq x \leq 1.4$ forma fases estables y contactos no rectificantes mientras que $x > 1.4$ forma contactos no estables (Romero y Wu).

Otras fases del calcogenuro de cobre son: Cu_2Te (cúbica, PDF # 45-1280), $\text{Cu}_{2.8}\text{Te}_2$ (tetragonal, PDF # 85-0606), $\text{Cu}_{1.80}\text{Te}$ (hexagonal, PDF #45-1285), $\text{Cu}_{13}\text{Te}_7$ (monoclínica, PDF # 36-1255), algunas otras fases con sus propiedades se muestran en la tabla 2-2.

2.4.a. Formas de obtención.

Como se puede ver en la tabla 2-3, hay diversas maneras de depositar y obtener el compuesto, partiendo de los elementos por separado (como es el caso nuestro), atacando químicamente el CdTe, como producto de una reacción química, o bien del compuesto formado en forma de polvo o de target.

La tabla 2-3 es un reflejo de la dificultad de trabajar con este compuesto, pues por ninguna de las técnicas que se utilizan es posible aislar una sola de las fases del Cu_xTe , lo que se resume en que las propiedades de las películas que por el método correspondiente se obtengan, serán un promedio de las propiedades de todas las variantes del compuesto que en cada una se encuentren presentes.

Algunas técnicas que podrían ser de utilidad para conocer cuál de las fases son las que tenemos en las muestras son por ejemplo, EDS y rayos-x. Con la primera podemos saber la proporción atómica del Cu y del Te, la segunda nos permite, identificar de entre los máximos de difracción cuales de ellos corresponden a cual compuesto e identificar así la fase que esté presente.

Como se ha expuesto, los calcógenos representan un área de creciente actividad en las investigaciones recientes en la química y en la ciencia de los materiales; principalmente por sus propiedades semiconductoras. Estos compuestos son altamente sensibles al aire y a la humedad, por consecuencia, todos los pasos en el proceso de formación del compuesto, deben ser llevados a cabo con rigurosa exclusión de aire y humedad en una atmosfera inerte.

Tabla 2-2. Propiedades de algunos calcogenuros de cobre y de algunos óxidos de interés. Las esferas negras son átomos de telurio, las naranjas de cobre, las verdes de cadmio y las azules de oxígeno

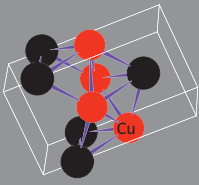
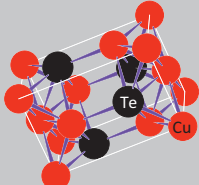
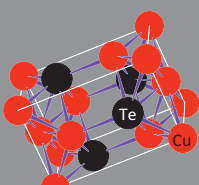
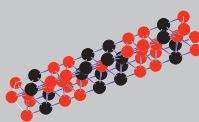
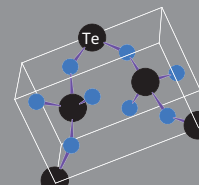
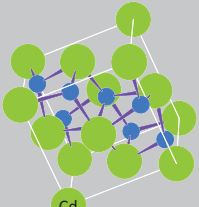
	Celda unitaria	Parámetros de celda (Å)	Sistema Cristalino	G.E.	P. M	Vol. (Å ³)	ρ (g/cm ³)
CuTe (Vulcanite) JCPDS 89-2622		a=3.10 b=4.02 c=6.86	Ortorrómico Primitivo	59	191.15	85.49	7.43
Cu_{1.36}Te (Rickardite) JCPDS 43-1401		a=3.98 c=6.12	Tetragonal Primitivo	129	428.05	96.94	7.33
Cu_{1.4}Te (Rickardite) JCPDS 85-0606		a=3.97 c=6.12	Tetragonal Primitivo	129	433.13	96.88	7.42
Cu_{1.75}Te JCPDS 45-1287		a=4.175 c=21.69	Hexagonal Primitiva	187	238.81	327.42	7.267
TeO₂ (Paratellurite)		a=4.810 c=7.612	Tetragonal Primitiva	92	159.60	176.12	6.019
CdO₂ JCPDS 78-1125		a=5.313	Cubica Primitiva	205	144.14	149.98	6.396

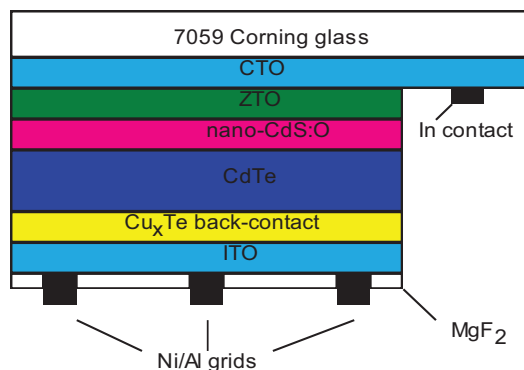
Tabla 2-3. Diversas formas en las que el Cu_xTe se ha obtenido alrededor del mundo. Se indica cual es la fase que preferentemente se obtiene con cada método.

Método	Autor	Fases
CBD	Pathan [3]	CuTe , Cu_2Te ,
CSS (As_2Te_3)+Cu	A. Bosio [4]	Cu_xTe
Ataque B-M	Calnan [5]	Cu_xTe
CSS, Ataque N-P	D. Kraft [6]	Cu_xTe
RF sputtering de un blanco de Cu_xTe	Ferekides [7]	Cu_xTe
Cu depositado al vacio con películas de Te	Makoto Shiojiri [8]	Cu_{2-x}Te
co-sputtering de Cu and CdTe	S. Jiménez-Sandova3 [9]	Cu_2Te ,
Electrodeposito	G. E. A. Muftah [10]	CuTe_2
Electrodeposito	Suresh Kumar	$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$
Electrodeposito	V. J. Fulari [11]	CuTe
Electrodeposito	S. M. Rabchinskii [12]	Cu_{2-x}Te
Electrodeposito	F. Caballero-Briones [13]	$\text{Cu}_{1.75}\text{Te}$, $\text{Cu}_{0.664}\text{Te}_{0.336}$, Cu_7Te_4
Sputtering	Sun Ho Kim [14]	Cu_xTe

CBD – Chemical Bath Deposition

CSS – Close Spaced Sublimation

Grupos como el de X. Wu [15], y C.S. Ferekides [16] están trabajando en la obtención de contactos posteriores no rectificantes, y para ello, entre algunas de las propuestas se encuentra el Cu_xTe . Se propone el uso de materiales como contactos posteriores (CP) que se fabriquen en películas delgadas y que posean un ancho de banda prohibida pequeño menor al del material semiconductor (S) sobre el que se depositen, $E_g(\text{BC}) < E_g(\text{S})$, esto para hacer menor la transmisión en la región cercana del infrarrojo en celdas tandem (figura 2-6).

**Figura 2-6.** Propuesta de celda solar tipo tandem empleado como contacto posterior un calcogenuro de cobre. (X. Wu)

Referencias

- [1] **Berger, Lev Isaakovich**, Tellurium, *Semiconductor materials*. CRC Press. (1997) pp. 89–91.
- [2] **W.S. Chen, J.M. Stewart, R.A. Mickelsen**, Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 1095
C. Nascu, I. Pop, V. Ionscu, E. Indra, I. Bratu, Mater. Lett. 32 (1997) 73.
H. Okimura, T. Matsumae, R. Makabe, Thin Solid Films 71 (1980) 53.
M.A. Korzhuev, Phys. Solid State 40 (1998) 217
- [3] **H.M. Pathan, C.D. Lokhande, D.P. Amalnerkar**, Applied Surface Science 218 (2003) 291.
- [4] **Alessio Bosio, Daniele Menossi**, Thin Solid Films (2010).
- [5] **S. Calnan, H.M. Uphadhyaya, S. Buecheler**, Thin Solid Films 517 (2009) 2340–2343
- [6] **D. Kraft, A. Thissen, J. Broetz, and S. Flege**, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 94 (2003)
- [7] **Ferekides, C.S., Viswanathan, V., Morel**, D.L. Proceedings of the 1997 IEEE 26th Photovoltaic Specialists Conference; Anaheim, CA, USA; 29 September 1997 through 3 October 1997; Code 48334
- [8] **Makoto Shiojiri, Toshiyuki Isshiki, Kazuhiko Okashita**, *Journal of Crystal Growth, Volume 83, Issue 3, June 1987, Pages 421-430*
- [9] **S. Jimenez-Sandoval, J. Santos-Cruz, G.E. Garnett-Ruiz**, Journal of Crystal Growth 294 (2006) 243–249
- [10] **G. E. A. Muftah, A. P. Samantilleke, P. D. Warren**, J Mater Sci: Mater Electron (2010) 21:373–379
- [11] **V. J. Fulari, V. P. Malekar, and S. A. Gangawane**, *Progress In Electromagnetics Research C, Vol. 12, 53{64, 2010*
- [12] **S. M. Rabchinskii, S. I. Bagaev, and E. A. Strel'tsov**, *Russian Journal of Electrochemistry*, 2006, Vol. 42, No. 8, pp. 823–829
- [13] **F. Caballero-Briones, A. Palacios-Adrós, J.L. Peña, Fausto Sanz**, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1684–1687
- [14] **Sun Ho Kim, Jin Hyung Ahn, Hyung Seok Kim**, *Current Applied Physics*, Volume 10, Issue 3, Supplement 1, May 2010, Pages S484-S487
- [15] **Wu, X. ; Zhou, J. ; Keane, J. C., et al.**, *Advances in CdTe R&D at NREL, Conference, 14 SOLAR ENERGY; 36 Materials Science* 2005 Nov
- [16] **C.S. Ferekides, D. Marinsky, et al.**, High efficiency CSS CdTe solar cells, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 520-526

CAPÍTULO 3

Desarrollo experimental

Una razón por la cual los semiconductores han sido elegidos por la industria de la electrónica es debido a que existen diferentes tecnologías para el crecimiento de estos materiales que permiten manipularlos ampliamente para obtener de ellos las características que en cada aplicación específica se requieran.

Existen algunas técnicas que solamente son utilizadas en los laboratorios especializados pero no en la industria, por su alto costo de operación a pesar de que con ellas se obtengan muy buenos resultados. Una de las tecnologías que logra equilibrar el costo de puesta en marcha y operación con la calidad de los semiconductores obtenidos, es la técnica CSVT-HW (Close Spaced Vapour Transport-Hot Wall, por sus siglas en inglés). Esta es la técnica que hemos escogido para los depósitos de películas delgadas de CdTe y Te, basándonos en sus características específicas, que serán descritas posteriormente.

Todos los dispositivos semiconductores tienen contactos y todos los contactos presentan resistencia; por tal razón es importante determinar la influencia que la resistencia del contacto tendrá en las propiedades del dispositivo. Los requisitos que debe satisfacer un “buen contacto” son, un comportamiento óhmico y baja resistencia.

3.1 Crecimiento de películas delgadas.

El proceso de depositar películas delgadas consta de tres pasos [1]:

- Creación de las especies moleculares.
- El transporte de estas especies a través del medio.
- La condensación de las especies en el sustrato.

El CdTe se puede depositar por CSVT-HW, por sputtering, por ablación laser, por electro depósito, entre otras. La técnica CSVT-HW corresponde a una técnica física de depósito, pues es un proceso de depósito físico de vapor. Ésta técnica, comparada con otras técnicas de depósito en vacío, es de un costo relativamente bajo. Los parámetros más importantes de la técnica CSVT-HW, son:

- La temperatura de la fuente y sustrato (gradiente de temperatura).
- La separación entre la fuente y el sustrato.
- La presión en la cámara y el tipo de atmósfera.

- El tiempo de depósito.

El sistema de depósito CSVT-HW se ilustra en la figura 3-1.

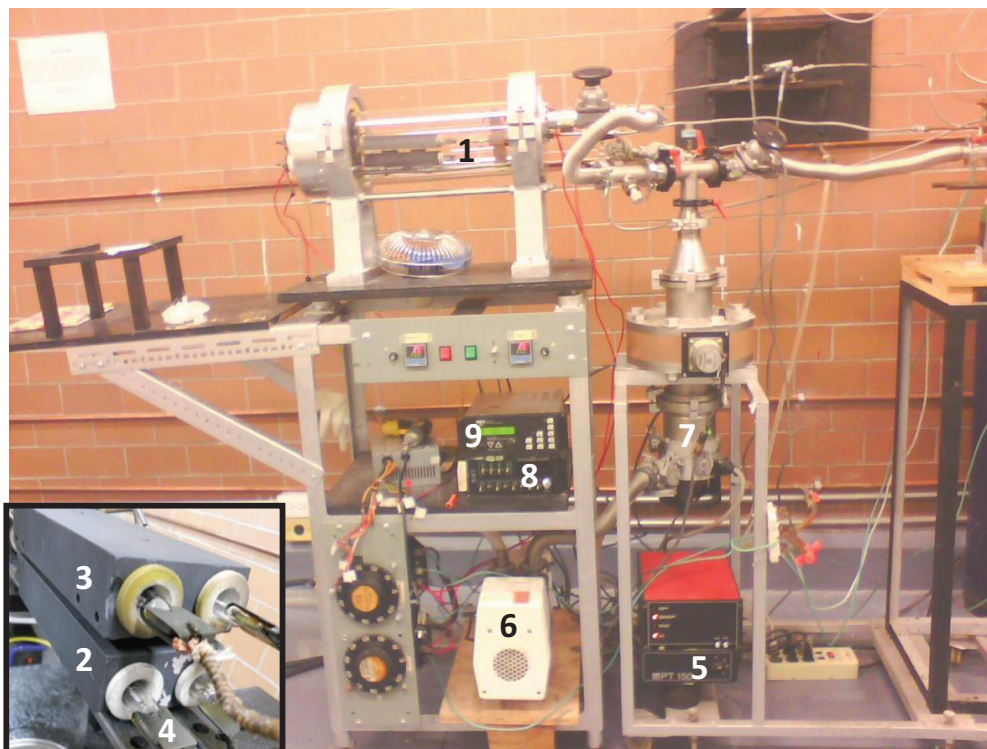


Figura 3-1. Sistema de depósito CSVT-HW.

1. Cámara de depósito.
2. Grafito fuente.
3. Grafito sustrato.
4. Lámparas de resistencia de 1200 W.
5. Control de bomba de vacío.
6. Bomba mecánica.
7. Bomba turbo molecular.
8. Controlador de flujos.
9. Indicador de presión.

La elección del método adecuado de depósito de películas delgadas tiene que ser hecha haciendo las consideraciones siguientes:

- a) Para los usos industriales la velocidad de depósito debe ser muy alta del orden de algunos micrómetros/min que garantice una película uniforme con un espesor mínimo de 3-4 micrómetros, necesario para evitar difusiones a través de las fronteras de grano.

b) La calidad cristalina de la película, a saber el tamaño de grano, debe ser alta ($\sim 3 \mu\text{m}$). Esta puede ser obtenida solamente si se utiliza una alta temperatura del sustrato.

El único método capaz de crecer CdTe a temperatura del sustrato alta (hasta 650°C) con un tamaño de grano mucho mayores a un micrómetro es el CSVT-HW. La mayor eficiencia reportada hasta el momento de 16.5% ha sido obtenida depositando el CdTe por una técnica muy parecida a la del CSVT-HW [2].

Una característica peculiar del CSVT-HW es que permite depositar las películas a temperaturas del sustrato mucho más altas que las usadas con otras técnicas, dando la posibilidad de obtener las películas con mejor calidad cristalina. El sistema CSVT-HW se compone de un crisol que contiene el material que se evaporarán y un sustrato situado muy cerca del crisol (2-8 milímetros).

La evaporación se hace en presencia de un gas inerte o reactivo cuya presión se pueda variar. Puesto que la temperatura del crisol (fuente) se mantiene siempre más alta que la del sustrato, el material es transferido del crisol al sustrato por sublimación. La presencia de un gas dentro de la cámara de CSVT-HW puede ayudar al material depositado a no re-evaporarse incluso en las temperaturas en las cuales el material se evapora cuando está en una cámara de alto vacío.

Los depósitos de CdTe son hechos en una atmósfera compuesta de Ar (50%) y de O_2 (50%), a 100 mTorr con una temperatura de la fuente de 630°C y un gradiente de 100°C , durante un minuto. Las películas obtenidas tienen en promedio $5 \mu\text{m}$ de espesor. En presencia de O_2 el tamaño de grano es siempre más pequeño, pero descubrimos que las celdas solares de CdTe(O)/CdS exhiben generalmente un V_{ca} y un factor de forma más grandes. Este hecho es explicado considerando que el CdTe, creciendo en la presencia del O_2 , tiende a tener un número mayor de vacancia de Cd, puesto que el Cd reacciona más que el Te con el O_2 , y un poco de Cd se pierde en la forma de CdO. Más vacancias de Cd significan más conductividad tipo-p.

3.2 Contactos posteriores (Cu_xTe)

Como es bien sabido, el contacto metal-semiconductor es claramente un componente de cualquier dispositivo semiconductor. Al mismo tiempo, la resistencia de tales contactos no es tan baja como la de dos metales conectados, el cual sería el caso ideal. En particular, un contacto no es deseable si es rectificante y presenta alta resistencia.

La elección adecuada de los materiales puede proporcionar un contacto óhmico de baja resistencia. Sin embargo, para un gran número de semiconductores, no hay metales apropiados disponibles. Para la cual hay que valerse de otros materiales, en nuestro caso, de los semiconductores.

Los semiconductores son materiales cuyas propiedades de conducción eléctrica son intermedias entre los conductores y los aislantes. Los materiales semiconductores comunes son

sólidos cristalinos pero también se conocen semiconductores amorfos y líquidos. Los semiconductores policristalinos están formados por muchos cristales, como es el caso del CdTe.

3.2.a. Preparación de la región p^+

Se puede usar el depósito de un metal u otros materiales que tiendan a dopar el CdTe con conductividad tipo-p. Es posible emplear materiales como son: Cu_2Te , $\text{ZnTe}:\text{Cu}$, Sb_2Te_3 , Bi_2Te_2 y Te.

La región p^+ fue preparada por una técnica física; por el depósito de Te mediante el sistema CSVT-HW. Para ello se utilizó el crisol (chalupa) de la figura 3-2. Como el Te ya es un elemento presente en el CdTe, se logra, con la presencia de más Te crear una región p^+ al aumentar las vacancias de Cd en el CdTe.

Este proceso tiene lugar partiendo del concepto de estequiometria de un compuesto semiconductor. El CdTe crecido por CSVT-HW presenta conductividad tipo p; esto debido a la diferencia en las presiones de vapor del Cd y del Te. La presión de vapor del Te es menor a la del Cd por lo tanto, cuando la película se está creciendo, hay mas átomos de Te disponibles que logran llegar al sustrato resultando así que las películas poseen un porcentaje mayor de Te atómico que de Cd. Lo anterior significa que CdTe presenta vacancias (huecos) de Cd. En el caso del CdTe las vacancias de Cd, un elemento del grupo II de la tabla periódica se comportan como niveles aceptores en presencia de un exceso de telurio, elementos del grupo VI).

Para crecer el Te por el método CSVT-HW se utilizó una chalupa con una profundidad de aproximadamente 0.004 m (figura 3-2), la cual es un poco más profunda que las que normalmente se usan para el depósito de CdTe. Se usaron para cada Depósito 0.01 g de Te de 99.99% de pureza, en la cámara del CSVT-HW se mantuvo una atmósfera de 100% Ar a 0.1 Torr para todos los depósitos.

La temperatura de la fuente que se empleó fue de 350°C y las temperaturas del sustrato se variaron, desde 200°C hasta 275°C , en intervalos de 25°C . El tiempo de depósito se mantuvo constante en todos los depósitos de Te, en cada caso fue de 60 s.

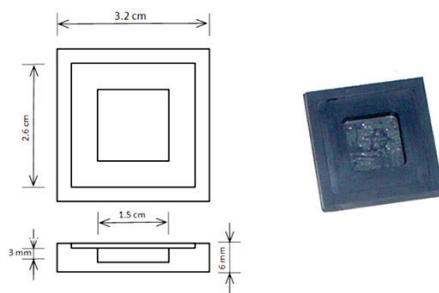


Figura 3-2. Chalupa utilizada para el depósito de las películas delgadas de Te por el método Tradicional. En la cavidad de la chalupa se observan los 0.01g de Te utilizados para cada deposito.

3.2.b. Depósito de Cu

Para la formación del Cu_xTe , se necesita cobre, éste se deposita por evaporación al vacío (10^{-5} T) a temperatura ambiente. La evaporadora que se utilizó para obtener los depósitos de cobre se muestra en la figura 3-3.



Figura 3-3. Sistema de evaporación al vacío empleado para el depósito de cobre.

Los elementos con que cuenta la evaporadora son los siguientes:

1. Interruptor de encendido general.
2. Interruptor de bomba mecánica.
3. Control del sistema de alto vacío.
4. Indicadores de presión.
5. Indicador de espesor.
6. Cámara de evaporación.
7. Fuente de alto amperaje regulada, de 0 a 200 A.
8. Cazoleta.
9. Postes pasamuros para soporte de cazoletas.

Para depositar un metal por evaporación, la idea es calentar el metal hasta que se produzcan vapores del mismo y que estos vapores se depositen en la superficie deseada, la cual, según sea lo que se desee, puede estar a diferentes temperaturas; produciéndose así capas del mismo. No obstante hay que tener en cuenta que algunos materiales se descomponen al ser calentados. En otros casos la temperatura para conseguir vapores del mismo a la presión atmosférica es excesivamente alta, tan alta que es prácticamente imposible de conseguir y por otra parte los gases del material en cuestión pueden reaccionar con el oxígeno y el nitrógeno del aire, al combinarse con ellos y formar óxidos y nitruros los cuales son indeseables en la mayoría de los casos.

Por ello estas operaciones conviene hacerlas en vacío, primero porque la temperatura a la que se forman los vapores del material es sustancialmente más baja, pues la presión en el interior de la cámara es menor a la presión de vapor del material para la temperatura dada, segundo, porque se evita la reacción con los componentes del aire, y tercero porque se mejora la adherencia del material al sustrato. Mientras mayor sea el vacío, mejores son las películas obtenidas.

La tecnología del alto vacío ha permitido desarrollar la técnica de evaporación de metales en una atmósfera de muy baja presión. Las películas delgadas obtenidas mediante esta técnica, se pueden usar como materiales de recubrimiento y tienen múltiples usos en la industria, la investigación y la enseñanza [3].

Las películas de Cu que se obtuvieron para la formación de los contactos fueron de espesores en el rango de 10 a 300 Å, para lo cual se utilizó Cu de 99.99 % de pureza.

3.2.c. Tratamientos térmicos

En metalurgia y en ciencia de materiales es un procedimiento por el que el material es alterado, causando cambios en sus propiedades. Se logra calentando el material por encima de su temperatura de recristalización, manteniendo una temperatura estable por un tiempo y después enfriando.

El calentamiento es necesario para incrementar el grado de difusión de los átomos en el material pues el calor provee la energía necesaria para romper los enlaces y así redistribuirse cambiando de posición, de estructura y por ellos modificando también algunas de sus propiedades.

La temperatura del tratamiento térmico, puede resultar en la oxidación del metal de la superficie. Para evitar este problema, el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de gas inerte, en nuestro caso de argón.

Para el tratamiento térmico del CdTe se usó el sistema CSVT-HW, 100 mg de CdCl_2 (99.99%), $T_F = 350^\circ\text{C}$ y $T_S = 200^\circ\text{C}$, 0.1 Torr de presión de Argón. El tiempo de depósito fue de 3

minutos. Posteriormente se en el CSVT-HW se les calentó a 400 °C en 0.1 Torr de presión de Argón por 30 minutos.

El tratamiento térmico a las películas de telurio se llevó a cabo en el sistema CSVT-HW, con una temperatura de 250 °C 0.1 Torr de presión de Argón por 30 minutos.

Para la obtención del compuesto Cu_xTe , primero se depositó Te sobre el CdTe para formar la región p^+ , se evaporó Cu. En seguida, las muestras se sometieron a un tratamiento térmico (TT) en el sistema CSVT-HW a 200 y 250 °C en Ar a 0.1 Torr durante 30 minutos. Obteniendo con esto diferentes fases del compuesto Cu_xTe , cuyas propiedades se estudiarán en el siguiente capítulo.

3.3 Técnicas de caracterización

En esta sección describiremos diferentes experimentos llamados técnicas de caracterización, realizados a las muestras, mediante los cuales, podemos conocer propiedades eléctricas, estructurales y morfológicas de las películas. A continuación describimos brevemente cada técnica y la manera de proceder para la realización de cada una de ellas.

3.3.a. Caracterizaciones eléctricas.

3.3.a.1. Corriente vs. Voltaje.

Esta es una técnica de caracterización eléctrica; consiste en hacer pasar a través de la muestra una diferencia de potencial y medir la corriente que circule por la misma. Nos permite saber si el material, materiales, sus interfaces y contactos son óhmicos y/o lineales. El diseño que se recomienda tenga la muestra es el que observa en la figura 3-4.

Si los materiales son óhmicos, seguirán la ley de Ohm:

$$I = \frac{V}{R} \quad 3.1$$

Dicha ley se puede generalizar de la siguiente forma:

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

Se puede obtener la ley de Ohm si se toma:

$$n = 1$$

$$R = \frac{1}{a}$$

Aplicando la función logaritmo a la expresión 3.2, tenemos:

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

La cual es la ecuación de una recta de la forma:

$$y = b + mx$$

Por lo tanto;

$$n = m \quad 3.4$$

$$\ln(a) = b$$

$$\Rightarrow R = \frac{1}{e^b} \quad 3.5$$

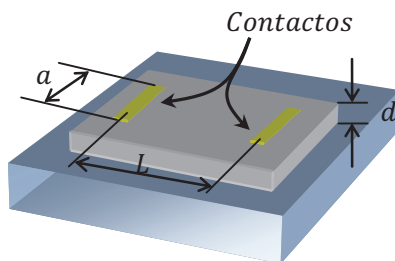


Figura 3-4. Diagrama esquemático de los contactos en la muestra.

Y así, de la expresión 3.4 obtenemos un criterio para decidir qué tan óhmico es nuestro contacto; un contacto óhmico será aquel para el cual n sea la unidad. De 3.5 obtenemos una resistencia, esta es la suma de la resistencia del material y las resistencias de los contactos.

La resistencia de los contactos debe ser muy pequeña comparada con la resistencia del material, para poder despreciarla; y a partir de una curva de I vs. V estimar la resistencia del material y posteriormente su resistividad.

Si se sabe que el material se comporta de manera óhmica, y lo que se quiere estudiar (como es nuestro caso) la ohmicidad de los contactos, referiremos los resultados de la prueba a los contactos.

La resistencia eléctrica R depende de factores geométricos de la muestra, la resistividad eléctrica ρ es un parámetro del material y depende de las condiciones en que éste ha sido obtenido. La relación entre estos dos parámetros se expresa a través de la ecuación de Poillet:

$$\rho = \frac{RA}{L} = \frac{Rad}{L} \quad 3.6$$

Donde A es el área de la sección transversal de la película (a es el largo del contacto y d es el espesor de la muestra), L la separación entre dos contactos rectangulares, y R la resistencia [4]. Vease la figura 3-4.

3.3.a.2. Método de las cuatro puntas.

Un segundo método de caracterización eléctrica muy utilizado para determinar la resistividad de películas semiconductoras es el llamado método de las cuatro puntas. Fue originalmente propuesto por Wenner [5] las puntas generalmente poseen un arreglo en línea (figura 3-5) con igual espaciamiento, pero otras configuraciones también son posibles.

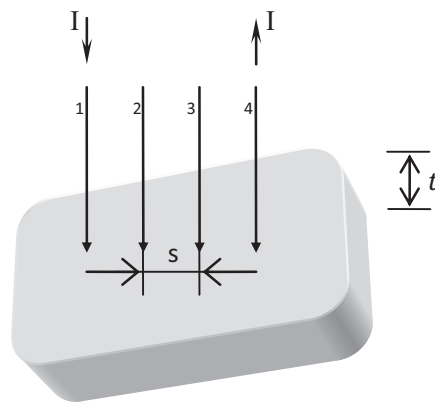


Figura 3-5. Esquema de la prueba de las cuatro puntas colineales.

Este método es generalmente usado en materiales con baja resistividad ($10^1 - 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$) en aquellos en los que no se conocen con exactitud los parámetros de la ecuación 3.6. El potencial V a una distancia r de un electrodo por el que circula una corriente I en un material de resistividad ρ está dado por la relación 3.7.

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad 3.7$$

Para puntas que descansan sobre un medio semi infinito como el de la figura 3-5, con corriente I entrando por la punta 1, saliendo por la 4, cuya diferencia de potencial V es medida con un electrómetro de alta impedancia entre las puntas 2 y 3, la resistividad está dada por [6]:

$$\rho = 4.532t \left(\frac{V}{I} \right) \quad 3.8$$

Donde t es el espesor de la muestra. Empleando una corriente adecuada, éste método también puede ser empleado en materiales muy resistivos, como es el caso del CdTe.

3.3.a.3. Corriente vs. Temperatura

Un último método de caracterización eléctrica aplicable a materiales policristalinos, es la medición de la corriente como función de la temperatura para una diferencia de potencial fija aplicada entre un par de contactos óhmicos.

Es útil para calcular la altura de la barrera de potencial intergranular, evaluar la densidad de portadores mayoritarios y el número de estados en la interface por unidad de área.

De acuerdo con Baccarini, Ricco, Spadini [7] la conductividad eléctrica en oscuro, en las fronteras de grano como función de la temperatura, obedece la siguiente ley:

$$\sigma = q\mu_p n_o e^{\left[\frac{-E_b}{kT}\right]} \propto (kT)^{-1/2} e^{\left[\frac{-E_b}{kT}\right]} \quad 3.9$$

Donde q es la carga del electrón, μ_p es la movilidad de los huecos, n_o es la densidad de portadores en oscuro, E_b es la altura de la barrera de potencial intergranular, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura a la cual se encuentra la muestra.

Por otro lado, la resistividad σ se puede expresar en términos de la corriente de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{L}{A} = \frac{I}{V} \frac{L}{A}$$

$$\Rightarrow I = \sigma \frac{VA}{L} = \sigma C \quad 3.10$$

Donde, ρ es la resistividad del material, R es su resistencia, L la separación de los contactos (como en la figura 3-4), A el área por la que circula la corriente, V el voltaje aplicado e I la corriente medida.

Por lo tanto, podemos reescribir a 3.9 como:

$$I = \sigma C = C \left(kT^{-1/2} \right) e^{\left[\frac{-E_b}{kT}\right]}$$

O bien:

$$I = cT^{-1/2} e^{\left[\frac{-E_b}{kT}\right]} \quad 3.11$$

La cual nos proporciona una relación entre la temperatura de la muestra, y la corriente que de ella se mida. Si a la expresión anterior aplicamos la función logaritmo para transformarla en la ecuación de una recta de pendiente E_b e intercepto C' , tenemos:

$$\ln(I T^{1/2}) = -E_b \left(\frac{1}{kT} \right) + c' \quad 3.12$$

Si los puntos experimentales no se ajustan por completo a una recta, significa que los mecanismos de transporte entre las fronteras de grano no son los más influyentes en el fenómeno de la conducción total.

A partir del valor de la altura de la barrera, según la propuesta de D. Bhattacharyya [8], podemos hallar el valor de la longitud de Debye (λ_D) la cual se define como la distancia desde las fronteras de grano hasta la región uniforme dentro del mismo, es decir la región no homogénea en la cual, los portadores se ven influenciados por la barrera de potencial esta última, debida a la discontinuidad de la red entre grano y grano.

$$\lambda_D = \left[\frac{R E_b}{2.58 \times 10^7} \left(\frac{m_o}{m^*} \right)^{1/2} \left(\frac{\beta}{\alpha_o} \right)^3 \right]^{1/2} \quad 3.13$$

Donde, R es el radio promedio del grano de CdTe, 3.31×10^{-4} cm, E_b es la altura de la barrera medida por I-T, m_o es la masa del portador, m^* es la masa reducida del portador, $\frac{m_o}{m^*} = 3.45$, β para un material de transiciones directas esta dado por $(\alpha h\nu)^2 = \beta^2 (h\nu - E_g)$, para el CdTe tiene el valor de $1.9 \times 10^4 \frac{eV}{cm}$, α_o es el coeficiente de absorción del CdTe para E_g . Una representación de la longitud de Debye y la altura de la barrera en los granos se encuentra en la figura 3-6.

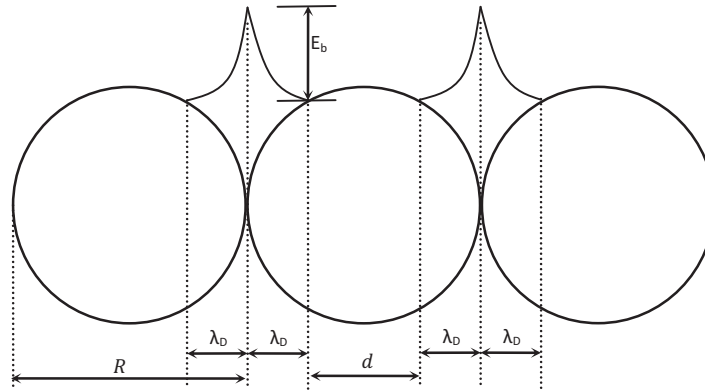


Figura 3-6. Representación de las barreras de potencial en materiales policristalinos.

En la expresión se observa la dependencia directa de la longitud de Debye con $E_b^{1/2}$, por lo tanto, se debe tener que cuando la barrera crezca la longitud de Debye también lo haga pero más lentamente.

La densidad de portadores mayoritarios (p) en función de la longitud de Debye, está dada por la ecuación 3.14.

$$p = \frac{\epsilon_r \epsilon_o k_B T}{(\lambda_D q)^2} \quad 3.14$$

Donde, $\varepsilon_r = 10.2$ es la permitividad relativa, $\varepsilon_o = 8.8 \times 10^{-12} \frac{F}{M}$ es la permitividad dieléctrica del vacío, $k_B = 8.61 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$ es la constante de Boltzman, T es la temperatura en Kelvin, $q = 1.6 \times 10^{-19} C$ es la carga del electrón. Cuando la longitud de Debye aumente, la densidad de portadores mayoritarios, disminuirá.

El número de estados por unidad de área (Q_t) entre las fronteras de grano, según el modelo de barreras de potencial de A. Rosencwaig [9], puede ser expresado según la ecuación 3.15, el cual deberá aumentar si la altura de la barrera aumenta.

$$Q_t = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_o E_b}{\lambda_D q^2} \quad 3.15$$

3.3.a.4. Resistencia de contacto

Para obtener el máximo provecho de los semiconductores según el caso, es necesario conocer cuál es el valor de resistencia que sus contactos aportan al circuito en su conjunto; pues muchas veces se asume que dicha resistencia es cero pero esto, no es así.

Alrededor del mundo, todos los que trabajan con dispositivos del estado sólido, desean fabricar contactos de baja resistencia (del orden unos cuantos ohms) y para calcularla existen varios métodos.

Nosotros emplearemos el método TLM (Transfer Length Method), propuesto originalmente por Shockley [10]. Cuando se mide la resistencia de un semiconductor a través de un par de contactos depositados sobre su superficie, la resistencia total está dada por:

$$R_T = \frac{\rho_L d}{Z} + 2R_c \quad 3.16$$

Donde ρ_L es la resistencia laminar, d es la separación entre los contactos, Z es lo largo del contacto y R_c es la resistencia del contacto.

En este método, la resistencia total es medida para varios espaciamientos d_i entre contactos, luego se grafica el valor de la resistencia total (obtenida por I-V, ec. 3.5) como función de la distancia d_i entre contactos. Las muestras deben tener una estructura como la de la figura 3-7.

La ecuación 3.16 es la ecuación de una recta, representa la resistencia total como función de d , cuya pendiente es $\frac{\rho_L}{Z}$, de donde midiendo directamente Z podemos calcular ρ_L , la resistencia laminar del contacto.

Cuando $d=0$,

$$R_T = 2R_c \quad 3.17$$

Lo cual nos proporciona la resistencia del contacto. El intercepto en $R_T = 0$ es:

$$d = 2L_T \quad 3.18$$

Donde L_T es la longitud de transferencia.

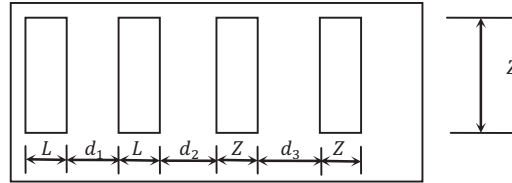


Figura 3-7. Estructura que deben tener las muestras para el cálculo de la resistencia de contacto R_c por el método TLM.

3.3.b. Caracterizaciones estructurales

3.3.b.1. Rayos – X

La difracción es una característica general de todas las ondas mecánicas y electromagnéticas; y es debida esencialmente a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas y ocurre cuando una onda encuentra un obstáculo en su trayectoria.

Los efectos de la difracción son generalmente más pronunciados para las ondas, cuya longitud de onda es comparable con el tamaño de los objetos que las difractan. Si el objeto que las obstruye tiene múltiples aberturas poco espaciadas, un patrón complejo de intensidad variable puede resultar.

Esto es debido a la superposición o interferencia de diferentes partes de la onda que viajan al observador (o detector) por diferentes trayectorias. La suma de las amplitudes de las ondas, puede tener cualquier valor entre cero y la suma de las amplitudes individuales [11]. De aquí que los espectros de difracción posean una serie de máximos y mínimos, siempre alrededor de una posición específica pero de intensidad que depende de la longitud de onda de la radiación incidente, y de los demás compuestos que estén difractando al mismo tiempo.

La ley de Bragg permite estudiar las interferencias constructivas, producidas por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). La difracción es debida a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. La posición de los haces difractados está regida por la conocida ley de Bragg:

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad 3.20$$

Donde d es la distancia interplanar, θ_B es el ángulo que forma el haz incidente con la superficie y λ es la longitud de onda incidente; en nuestro caso $\lambda_{Co} = 1.7889960 \text{ \AA}$.

El difractómetro es el equipo más utilizado en el estudio de la difracción, la óptica del equipo que utilizamos en este trabajo fue del tipo Bragg-Brentano, un esquema del goniómetro de un difractómetro se muestra en la figura 3-8.

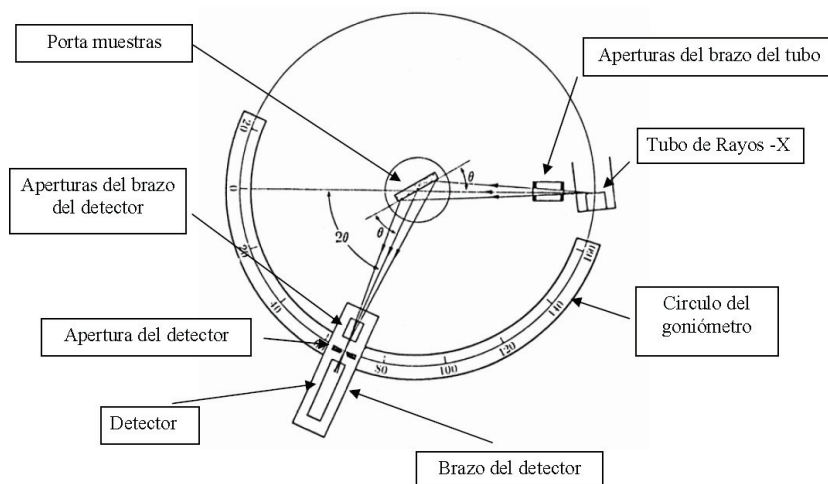


Figura 3-8. Esquema del goniómetro de un difractómetro [11].

En la geometría de Bragg-Brentano, el brazo del detector y el portamuestras se mueven en forma acoplada ($2\theta-\theta$) cuando el brazo se mueve un ángulo 2θ , el portamuestras gira un ángulo θ .

La ley de Bragg permite estudiar las interferencias constructivas, producidas por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). La difracción es debida a la existencia de ciertas relaciones de fase entre dos o más ondas. La posición de los haces difractados está regida por la conocida ley de Bragg:

$$2d \sin \theta_B = n\lambda \quad 3.21$$

Donde d es la distancia interplanar, θ_B es el ángulo que forma el haz incidente con la superficie y λ es la longitud de onda incidente; en nuestro caso $\lambda_{Co} = 1.7889960 \text{ \AA}$.

Para cuyo cumplimiento teórico se ha supuesto que el rayo incidente, la normal al plano de reflexión y el haz difractado son coplanares, además de que el ángulo entre el haz difractado y el transmitido es siempre 2θ . Este es conocido como el ángulo de difracción y es este ángulo en vez de θ el que se mide en el experimento, También se da por hecho que el cristal que difracta es

perfecto y el haz incidente está compuesto de rayos paralelos y estrictamente monocromáticos. Estas condiciones hasta el día de hoy no existen. De la ley de difracción de Bragg tenemos que:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_B} \quad 3.22$$

Pero también sabemos que la distancia interplanar para un arreglo cúbico está dada por:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad 3.23$$

Donde a es la constante de la red. Igualando 3.22 y 3.23 tenemos que:

$$a = \lambda \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta_B} \quad 3.24$$

Una medida del ancho S de la cristalita en la dirección perpendicular al conjunto de planos que produce un máximo de difracción en un difractograma se puede calcular a partir de la fórmula de Scherrer [12]:

$$S = \frac{0.9 \lambda}{FWHM \cos(\theta_B)} \quad 3.25$$

Donde 0.9 es una constante que considera la forma de los picos, λ es la longitud de onda de la radiación usada en el experimento, $FWHM$ (Full Width at Half Maximun) por sus siglas en ingles, el ancho medio total a la mitad de la altura del pico, θ_B es el ángulo para el cual se cumple la ley de Bragg.

3.3.c. Caracterizaciones morfológicas

3.3.c.1. Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido, SEM (Scanning Electron Microscopy, por sus siglas en ingles), es un instrumento muy versátil que permite el examen y el análisis de las características microestructurales de las superficies de objetos sólidos.

Una de sus grandes ventajas es su alta resolución, para obtener las imágenes, en nuestro caso empleamos 20 kV. Otra importante característica del SEM es su profundidad de campo, la cual es responsable en parte, de la apariencia tridimensional de la muestra.

Por medio de una serie de campos magnéticos y eléctricos aplicados al haz de electrones, este se dirige sobre la superficie de la muestra y es posible manejarlo para recorrerla. Los electrones secundarios, electrones emitidos por la superficie de la muestra cuando incide el haz inicial, son detectados en el interior de la cámara y por medio de un análisis de las energías de estos electrones, se puede componer la imagen de la superficie de la muestra, con lo que se obtiene una información precisa sobre la morfología y estructura de la superficie.

Los componentes básicos del SEM (figura 3-9) son el sistema de lentes, la fuente de electrones, el colector de electrones, los tubos de rayos catódicos fotorecolectores y la electrónica asociada. En el SEM los rayos X característicos, son emitidos como resultado de un bombardeo de electrones a la muestra, también pueden ser detectados cuando el SEM está equipado con un sistema de EDS (o EDX, Energy-dispersive X-ray Spectroscopy); este análisis puede ser puntual o superficial en la película identificando cuantitativamente los elementos químicos en porcentaje atómico que componen el material de estudio.

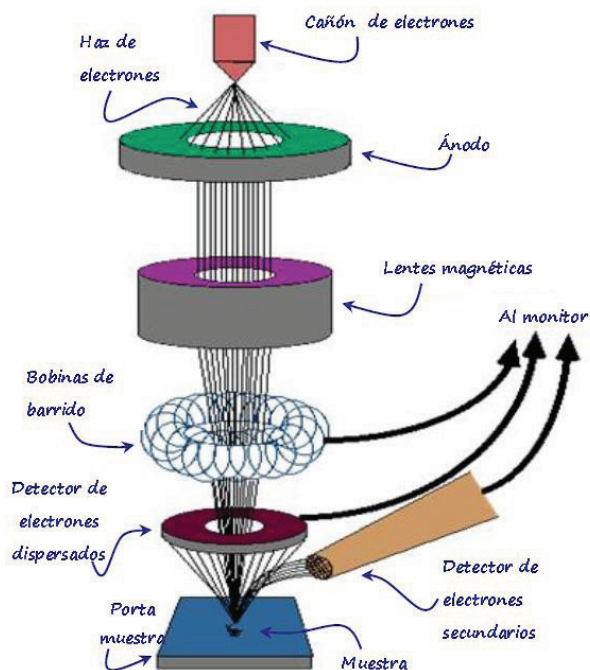


Figura 3-9. Partes principales del Microscopio Electrónico de Barrido.

Referencias

- [1] **Kasturi L. Chopra, Suhit Ranjan Das**, Thin film solar cells; Plenum Press, 1983.
- [2] **X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, et. al.**, 16.5%-Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell, in: Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany, 22–26 October 2001, pp. 995–1000.
- [3] **L. Talavera y M. Farías**, El vacío y sus aplicaciones, Fondo de Cultura Económica, México, 1995.
- [4] **Vigil, Osvaldo**, Física de semiconductores. 1a Ed. México: Trillas, 2008. 221 p.
- [5] **F. Wenner**, A Method of Measuring Earth Resistivity, Bulletin of the Bureau of Standards, 12, 469-478, 1915.
- [6] **Dieter K. Schroder**, Semiconductor Material and Device Characterization, John Wiley & Sons, Inc., p.p. 5, 1990.
- [7] **G. Baccarini, B. Ricco, G. Spadini**, J. Appl. Phys. 49 (1978) 5565
- [8] **D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri and K. Pal**, Vacuum 44, 797 (1993).
- [9] **A. Rosencwaig, A. Gersho**, J. Appl. Phys. 47 (1976) 64
- [10] **W. Shockley, A. Goetzberger and R. M. Scarlett**, Research and Investigation of Epitaxial UHF Power Transistors, Air Force Avionics Lab, 1964
- [11] **F. Cruz Gandarilla, G. Cabañas Moreno, et. al.**, Aplicaciones de la Difracción de Rayos-X a Materiales Policristalinos, Sociedad Mexicana de Cristalografía A.C., México, 2005, 49 p.
- [12] **B.D. Cullity**, Elements of X-Ray Diffraction, 2nd. Ed. Addison-Wesley, 1978, USA

CAPÍTULO 4

Análisis de resultados

En este capítulo analizaremos los resultados derivados de la aplicación de diferentes técnicas experimentales en el procesamiento del compuesto Cu_xTe . Debido al hecho de que el procesamiento de este compuesto como contacto posterior en celdas basadas en CdTe consta de varios pasos tecnológicos, nos interesa conocer la influencia que los mismos tienen en las propiedades del CdTe y por supuesto en la obtención del compuesto, que nos permita discernir la optimización de los referidos procesos para su aplicación en la obtención de contactos posteriores que serán utilizados en la tecnología que estamos desarrollando en nuestro laboratorio para su transferencia a procesos industriales, que constituye uno de los objetivos del trabajo de investigación en estos dispositivos.

Por lo tanto, de las películas depositadas, nos damos a la tarea de investigar, sus características eléctricas, su estructura atómica y su morfología.

En la figura 4-1, se muestra el plan de trabajo que se siguió; las muestras fueron depositadas sobre CdTe, sobre éste se creó una región p+ mediante depósito de Te en sus tres variantes A, B, C, (las cuales se especifican en la tabla 4-2) luego se evaporó cobre sobre las regiones p+ para finalmente formar el compuesto Cu_xTe y evaluarlos como contactos del CdTe.

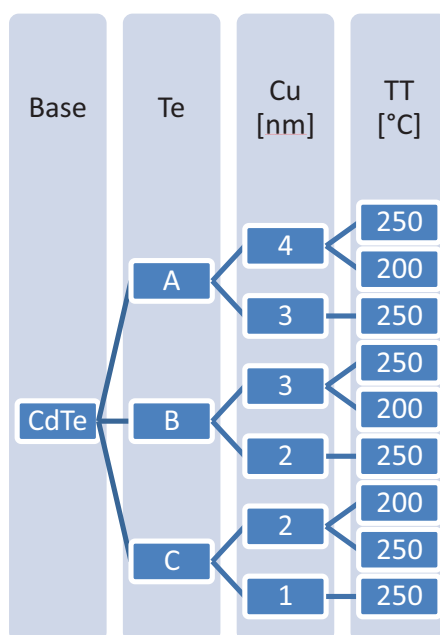


Figura 4-1. Esquema de trabajo para la obtención de los contactos.

Las películas de CdTe fueron crecidas por el método de CSVT-HW en general sobre sustratos de vidrio; en los casos en que se haya utilizado otro tipo de sustrato se especificará. Los espesores de cobre que se usaron están en el rango de los nanómetros, pues se ha demostrado que con mayor cantidad de cobre éste difunde [1] por las fronteras de grano del CdTe por lo que la razón Cu/Te se debe mantener en un mínimo [2].

En un contacto por el cual circula una corriente eléctrica, una de las caracterizaciones más importante son sus propiedades eléctricas. Los resultados derivados de las propiedades eléctricas sirvieron para la elección de las muestras a las cuales se les hicieron los otros tipos de caracterizaciones.

4.1 Medición Corriente vs. Voltaje (I vs. V)

Esta medición nos permite observar el comportamiento eléctrico de los materiales cuando se les somete a una diferencia de potencial conocida. Todas las curvas que se presentan fueron medidas en oscuridad.

4.1.a. Paralelo a la superficie

En la figura 4-2 se muestra la dependencia logarítmica de la Corriente vs. Voltaje, para mediciones realizadas paralela (figura 4-2a) y perpendicularmente (figura 4-2b) a la superficie del sustrato. En la dirección paralela se pusieron electrodos pegados con pasta de plata en la superficie del CdTe separados por 1cm (figura 4-5) En la dirección perpendicular (figura 4-7), uno de los electrodos se puso sobre el CdTe y el otro sobre el TCO.

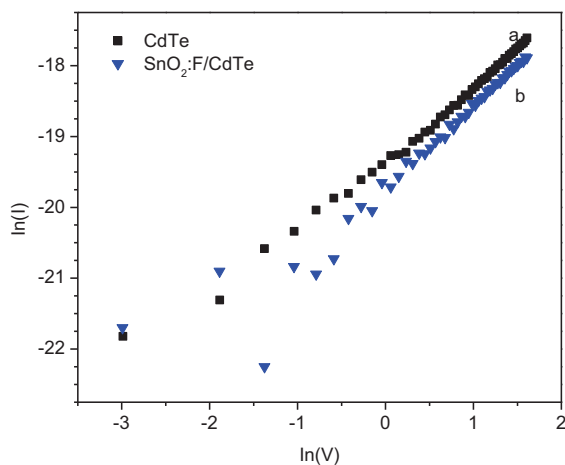


Figura 4-2. Característica logarítmica de, Corriente vs. Voltaje de muestras de CdTe depositadas: (a) Sobre vidrio. (b) Sobre TCO de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Tabla 4-1 .Características eléctricas del CdTe en la dirección paralela y perpendicular a su superficie

Muestra	n (ohmicidad)	R (Ω)	ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)
CdTe- paralelo	0.98	2.57e+8	2.26e+7
CdTe- perpendicular	1.15	3.69e+8	5.89e+10

De los resultados de la tabla 4-1 podemos claramente observar que la resistividad del CdTe depende de la dirección en la que esta se esté midiendo, es decir, hay anisotropía en la propiedades eléctricas en la dirección perpendicular y paralela a la superficie del sustrato, lo cual determina propiedades de transporte distintas en ambas direcciones. Por lo tanto, la dirección en que se realicen las mediciones eléctricas es un factor que hay que tener presente. El espesor del CdTe para estos casos fue de ~ 5000 nm medida con perfilómetro Dektak-IIA con una resolución de ± 1 nm.

En el proceso de formación de un contacto óhmico en películas de CdTe, el primer paso es la formación de una región p^+ la cual contribuye a la disminución de la región de carga espacial en el volumen cercano a la superficie del CdTe, facilitando el transporte de los portadores por efecto túnel. Ésta región p^+ se obtiene, como se explicó en el capítulo anterior mediante el depósito de Te por CSVT-HW.

Teniendo en cuenta los parámetros que determinan la velocidad de depósito en la técnica de CSVT-HW, el depósito de las películas de Te se realizó variando cada 25°C el gradiente entre la fuente y el sustrato. Para ello se fijó la temperatura de la fuente y se varió la del sustrato. El tiempo de depósito fue de 60 segundos para todos los depósitos, teniendo en cuenta trabajos previos [3]. En la figura 4-3 se muestra la variación del espesor de la película de Te depositada, en función de la temperatura del sustrato.

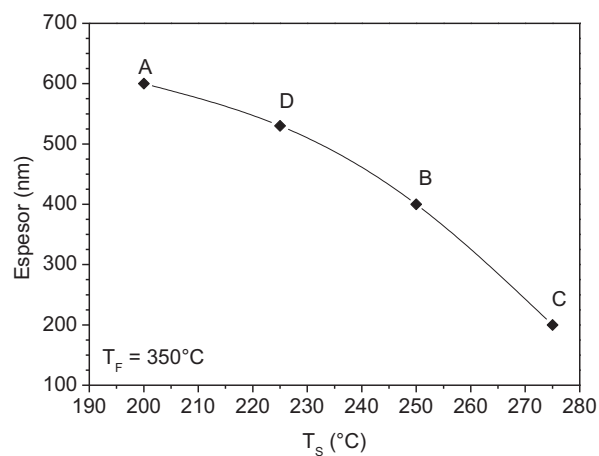


Figura 4-3. Variación del espesor de la película de telurio contra la temperatura del sustrato (T_s), para un tiempo de crecimiento $t=60$ s y $T_F=350^\circ\text{C}$. Las letras A, B, C y D hacen referencia al gradiente empleado.

El gradiente con el que se lograron obtener las películas de telurio sobre CdTe con las mejores propiedades eléctricas, se reporta en la tabla 4-2. Para la clasificación del gradiente empleado se han utilizado las letras A, B, C y D.

Se observa en la figura 4-3 que para una temperatura de la fuente fija (350 °C), si la temperatura del sustrato se incrementa, la velocidad de depósito tenderá a disminuir por lo que; si las películas se depositan durante el mismo intervalo de tiempo, el resultado neto será que aquellas con el gradiente más pequeño son las que crecerán también con el menor espesor.

En adelante se hará referencia a dichas películas mencionando al Te seguido de la letra correspondiente. En la tabla 4-2, se reporta el valor de la resistencia, resistividad y ohmicidad calculados a partir de los datos de la figura 4-4 y las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.4, respectivamente.

Tabla 4-2. Propiedades de las películas de Te depositadas sobre CdTe para la formación de la región p+.

	Δ (°C) / T_s (°C)	R ($\times 10^4 \Omega$)	n (Ohmicidad)	ρ ($\times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)	d (nm)
CdTe	100/530	25737.7	0.98	22600.0	5000
TeA	150/200	3.3	0.99	2.6	600
TeB	100/250	8.0	0.98	6.4	400
TeC	75/275	15.0	1.01	12	200
TeD	125/225	6.2	1.02	5.0	530

La región p⁺ formada por la película de Te, tipo A (gradiente de 150° C), es la que menor resistencia y resistividad presenta, también es la que fue obtenida con el mayor gradiente.

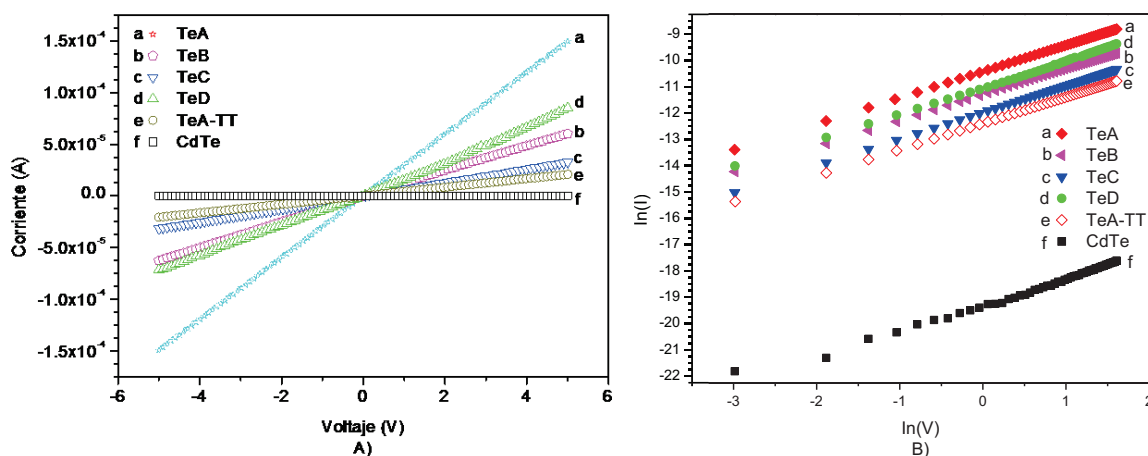


Figura 4-4. A) Características I vs. V de diferentes películas de Te depositadas sobre CdTe. B) Gráfica $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$. En todos los casos la medición fue realizada en la dirección paralela a la superficie.

De la tabla 4-2 observamos que las películas de Te con mejores propiedades óhmicas sobre el CdTe son las depositadas con un gradiente de 150 y 75 °C (TeA y TeC) siendo la TeA la película con menor valor de resistividad. Por lo anterior las condiciones de depósito para esta película son las que se seleccionarán para la formación de la región p⁺.

En muchas ocasiones, cuando se trata de introducir átomos en un material, ya sea por impurificación o como en nuestro caso para cambiar la proporción estequiométrica, se emplea un tratamiento térmico (TT) con el objetivo de que los átomos entren en la muestra (matriz) ya sea de manera intersticial o sustitucional en el volumen de los granos del policristal o bien, difundan a través de las fronteras de grano.

De acuerdo con los resultados precedentes se realizó un tratamiento térmico a la película TeA, el cual consistió en una temperatura de 250 °C durante 30 minutos en una atmósfera de Ar a 100 mTorr en la cámara de CSVT-HW.

La película TeA sometida a tratamiento térmico (TeA-TT) presenta una resistencia de $2.4 \times 10^5 \Omega$, una resistividad de $1.4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ y un coeficiente de ohmicidad de 0.99. Como vemos en la figura 4-4, el proporcionar un tratamiento térmico al Te no es nada conveniente; pues la película deteriora sus buenas propiedades eléctricas.

El siguiente paso en esta investigación consistió en obtener el compuesto Cu_xTe sobre vidrio, para así analizarlo independiente del CdTe. Un primer proceso consistió en el depósito de Te sobre el sustrato de vidrio amorfo, pero no fue posible obtener las películas con las propiedades adecuadas (recubrimiento y/o espesor adecuado). El problema del depósito de telurio sobre vidrio, tiene como raíz el sustrato amorfo sobre el que se intentó depositar, pues sobre CdTe, el espesor del telurio es un parámetro ya bien dominado. Por tal motivo decidimos depositar telurio sobre sustratos de vidrio cubierto con una película de Cu.

Sobre vidrio se evaporaron diferentes espesores de cobre, se estudiaron sus propiedades y se determinó que 30 nm es el espesor mínimo que soporta los esfuerzos mecánicos producidos al hacer mediciones eléctricas. Sobre el cobre se depositó sin problemas telurio tipo A y finalmente se procedió a la formación del compuesto Cu_xTe con un tratamiento térmico en Ar a 100 mT por 30 minutos.

En resumen para el estudio de las propiedades eléctricas del compuesto independiente del CdTe, no se puede formar, con los mismos espesores. Sobre vidrio, es necesario formar este compuesto de mayor espesor, esto no modifica de ninguna manera el compuesto, simplemente nos permite tener más material, para lograr hacer pruebas. En la tabla 4-3 reportamos las propiedades eléctricas de las películas de Cu y de la estructura Cu/Te.

La resistividad reportada para el cobre en volumen es de $1.7 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$, nosotros obtuvimos una resistividad un orden mayor $5 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, atribuimos esto al hecho de que al cobre al que le medimos la resistividad fue una película muy delgada (de 30 nm).

Tabla 4-3. Propiedades eléctricas de Cu evaporado y del compuesto Cu_xTe .

Muestra	R (Ω)	n (Ohmicidad)	ρ ($\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$)	ρ_L (Ω/sqr)
Cu30	11.10	1.00	0.05	18
Cu30/TeA	47.41	0.99	4.48	73

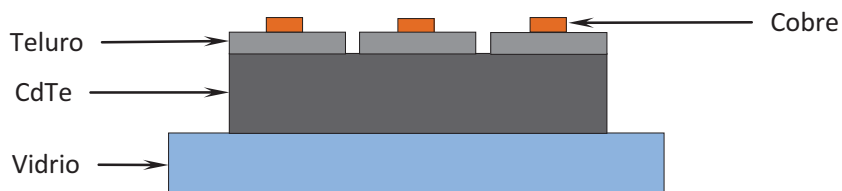
La resistividad reportada para el Cu_xTe varía de $1.8 \Omega \cdot \text{cm}$ a $3.5 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ (esto depende del valor de la x [4]), la resistividad de la película que nosotros obtuvimos se encuentra en este rango.

De nuestro estudio experimental hemos concluido que: (a) para espesores de cobre menores a 30 nm sobre vidrio, con depósito de una película TeA no se forma el compuesto Cu_xTe y (b) el tratamiento térmico al Cu, previo al depósito de telurio contribuye a la formación de TeO_2

De los resultados mostrados podemos concluir la formación del compuesto Cu_xTe perteneciente a la familia de los calcogenuros de cobre. Los análisis por difracción de rayos-x que serán presentados más adelante permitirán determinar la fase formada.

En la figura 4-5 se muestra la estructura que poseen las muestras fabricadas para ser analizadas en la dirección paralela a la superficie del CdTe.

En la figura 4-6A) se observa la influencia que el TT a 250°C tiene sobre las películas de Te y Cu. En todos los casos, las películas son más conductoras mientras más telurio y cobre esté presente. Dar TT a las muestras aumenta su resistencia al paso de la corriente. ; sin embargo el tratamiento es necesario para la formación del compuesto. En la figura 4-6B), se muestra la película con la región p^+ tipo A, ésta con un tratamiento a 250 y 200°C , se observa que el tratamiento a 250°C disminuye menos la resistividad en la película. Los valores de ohmicidad y resistividad de cada curva se muestran en la tabla 4-4.

**Figura 4-5.** Estructura de las muestras para su análisis en la dirección paralela a la superficie del CdTe.

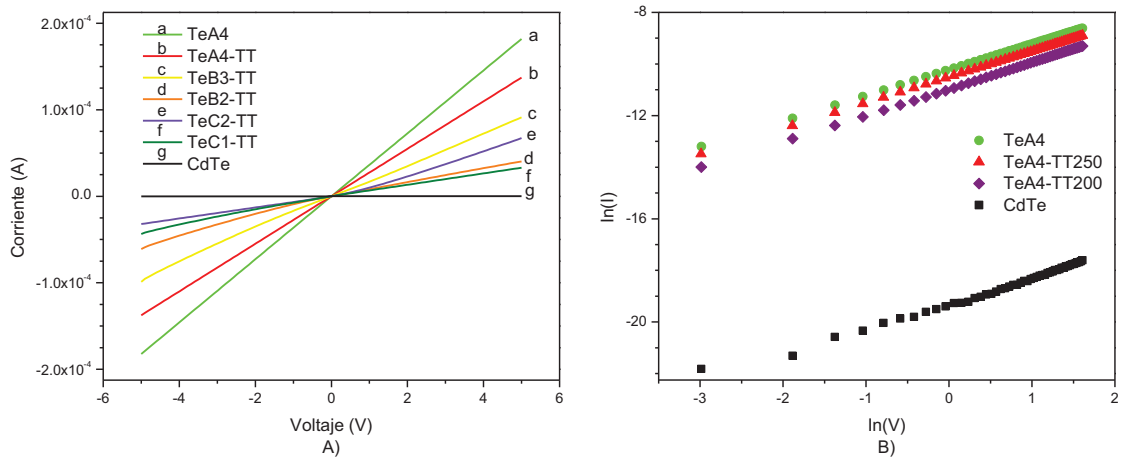


Figura 4-6. Medición de características I-V para el plan de trabajo mostrado en la figura 4-1.

A) Características I vs. V de diferentes películas de Te con depósito de cobre, depositadas sobre CdTe. Los tratamientos térmicos son a 250 °C. **B)** Gráfica Ln(I) vs. Ln(V). Se compara la película sin TT y con dos temperaturas diferentes de tratamientos. En todos los casos la medición fue realizada en la dirección paralela a la superficie.

De la tabla 4-4 observamos que la resistividad superficial del CdTe es del orden de $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$, con la región p+ y con el cobre. La formación del calcogenuro de cobre aumenta la resistividad de la película pero no significativamente.

La mejor opción para la fabricación de contactos para el CdTe a partir del depósito de telurio y la evaporación de cobre es TeA y cobre con 4 nm.

Tabla 4-4. Comparación de propiedades eléctricas de películas CdTe/Te/Cu. Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.

Muestra	Te/Cu (nm/nm)	R ($\times 10^4 \Omega$)	n (Ohmicidad)	ρ ($\times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$)
CdTe	-	25737.7	0.98	22600.0
TeA	-	3.3	0.99	2.64
TeA4	150	2.74	0.99	2.19
TeA4-TT	150	3.64	0.99	2.91
TeB3-TT	133	5.82	1.03	4.66
TeB2-TT	200	12.37	1.00	9.90
TeC2-TT	100	9.65	1.15	7.72
TeC1-TT	200	14.68	0.97	11.74

En la tabla 4-5 se presenta el valor calculado de la resistividad (ecuación 3.8) a partir del valor medido de resistencia laminar, medida por 4 puntas. Las películas tienen estructura CdTe/Te/Cu, como ya habíamos visto, la región p⁺ tipo A es la que tiene las mejores propiedades eléctricas, y de ésta, 4 nm de cobre y tratamiento a 250 °C es la mejor elección para la formación de los contactos. En general se observa que el tratamiento a 200 °C tiende a incrementar la resistividad del material respecto al tratamiento a 250 °C en la misma muestra.

Tabla 4-5. Evaluación de las películas por su resistividad, calculada a partir de la medición de 4 puntas.

Muestra	Cu (nm)	TT (°C)	ρ_L (Ω/sqr)	ρ ($\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$)
TeA	4	250	794	4.8
		200	867	5.2
	3	250	812	4.9
TeB	3	250	740	2.9
		200	994	4.0
	2	250	820	3.3
TeC	2	250	220	0.4
		200	337	0.6

Los valores de resistividad que se reportan en la tabla 4-3 difieren de los reportados en la tabla 4-5 en un orden, siendo estos últimos mayores, esto debido a que en las muestras de la tabla 4-5, el contacto está crecido sobre CdTe, mientras que para los datos de la tabla 4-3 se creció el calcogenuro de cobre sobre vidrio. Los datos de resistividad de la tabla 4-4 reflejan la resistividad del CdTe, no la del calcogenuro de cobre, pues fueron obtenidos a partir de mediciones de Corriente vs. Voltaje a través de contactos separados del calcogenuro.

Este calcogenuro sobre el CdTe se comporta de manera lineal y óhmica (tabla 4-3). Pero como habíamos visto al principio de esta sección, la resistividad del CdTe, depende de la dirección en la cual esta sea medida es decir, el CdTe presenta anisotropía por lo cual es de suma importancia conocer la variación de su resistividad, ahora en la dirección perpendicular a su superficie.

4.1.b. Perpendicular a la superficie

Con el afán de conocer las propiedades eléctricas del CdTe en ésta dirección, la cual efectivamente es la dirección que tendrá que recorrer la corriente en una celda solar terminada,

nos dimos a la tarea de depositar CdTe sobre un contacto óhmico de Cu_xTe . El contacto elegido fue el que acabamos de analizar de Cu_xTe .

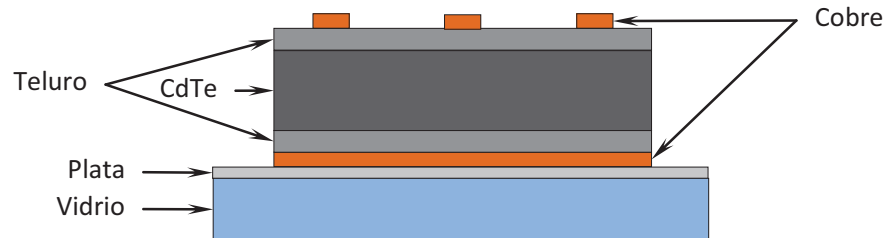


Figura 4-7. Estructuras de las muestras depositadas sobre plata para realizar mediciones en la dirección perpendicular a la superficie.

Sobre portaobjetos se evaporaron 600 nm de plata (99.99%), sobre ésta 4 nm de cobre, sobre el cobre se depositó por CSVT-HW TeA, y se dió un tratamiento térmico a 250 °C. Así se consiguió un contacto óhmico en el cual crecer el CdTe; sobre el CdTe, se creó una región p+ tipo A y sobre esta se evaporaron 4 nm de cobre, y se proporcionó tratamiento térmico, la estructura se muestra en la figura 4-7. Los resultados de los experimentos se encuentran en la figura 4-8.

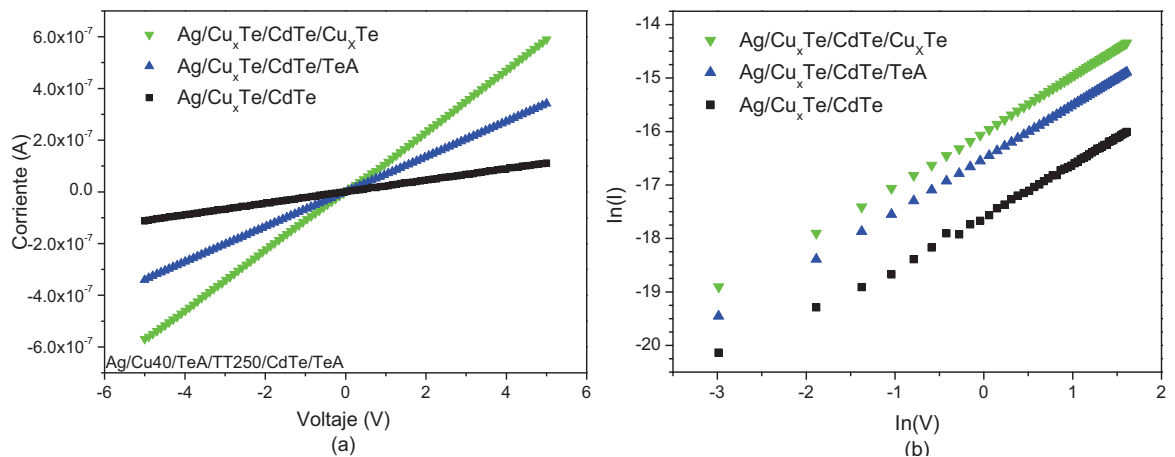


Figura 4-8. Para diferentes etapas en la fabricación de las muestras y en la dirección perpendicular al CdTe: **(a)** Características lineales corriente vs. voltaje. **(b)** Curvas de $\ln(I)$ vs. $\ln(V)$ para obtener la ohmicidad del contacto.

Con el arreglo de la figura 4-7 medimos las propiedades eléctricas de los contactos de Cu_xTe sobre el CdTe en la dirección perpendicular a la superficie de éste, para ello, necesitábamos un conductor que nos permitiera extraer la corriente del contacto de abajo del CdTe , este conductor es la película de plata.

Otra de las razones de la presencia de la plata en el sustrato es el lograr una evaporación uniforme de la película delgada (4 nm) de cobre sobre un sustrato no amorfo. Pues como ya se mencionó, no se puede formar sobre vidrio el compuesto que sobre el CdTe se forma, pero si se puede formar sobre plata.

De la figura 4-8(a) observamos la linealidad de los contactos. Los cuales son de 0.07 cm^2 de área y el espesor del CdTe es de $\sim 3000 \text{ nm}$.

En la tabla 4-6 se encuentran las resistividades calculadas con la ecuación 3.6. Se observa que con la región p+, el CdTe disminuye su resistividad en un orden, con respecto a la muestra sin telurio.

Tabla 4-6. Características eléctricas de contactos de Cu_xTe sobre CdTe , mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe

Muestra	n (ohmicidad)	R (Ω)	ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$)
Ag/ Cu_xTe / CdTe	0.94	4.48×10^7	1.02×10^{10}
Ag/ Cu_xTe / CdTe / TeA	0.99	1.47×10^7	2.80×10^9
Ag/ Cu_xTe / CdTe / Cu_xTe	1.01	8.64×10^6	1.65×10^9

Con la formación del contacto Cu_xTe esta resistividad disminuye solo un poco más, además el de ser lineal el contacto, es óhmico. Se corrobora de la comparación de las tablas 4-1, 4-4 y 4-6 que la resistividad del CdTe depende de la dirección en que ésta sea medida.

En cada caso estos experimentos de corriente contra voltaje, nos dan información promedio del fenómeno de conducción que está sucediendo en los materiales, pero ya que el CdTe es un material policristalino, deseamos saber, qué influencia tienen, sobre las fronteras de grano, la creación de una región p+ y la posterior formación del contacto. Un experimento de suma utilidad para éste propósito es la medición de la corriente de la muestra en función de la temperatura.

4.2 Corriente en función de la temperatura

Aún cuando el interior de un monocristal o grano tenga alta simetría, naturalmente esta debe estar altamente perturbada por la frontera entre granos. La discontinuidad del potencial en las fronteras de los granos se traduce a la existencia de estados intergranulares que determinan barreras de potencial que constituyen obstáculos para el transporte de los portadores

mayoritarios. Con la medición de la corriente en función de la temperatura, para materiales policristalinos, es posible encontrar el valor de la altura de la barrera y a partir de éste varios otros parámetros importantes relacionados con las barreras intergranulares.

4.2.a. Paralelo a la superficie

Del ajuste lineal de los datos de la figura 4-9, según la ecuación 3.12, se observa que el depósito de una capa de Te sobre el CdTe, disminuye la altura de la barrera de potencial intergranular. Esto nos sugiere que parte del Te, que se depositó sobre la superficie del CdTe está difundiendo hacia las fronteras de grano; neutralizando algunos de los centros que se comportaban como trampas y que capturaban portadores.

Para el caso de la muestra de CdTe (figura 4-9a) sin depósito de una película de Te el valor de la altura de la barrera corresponde con los reportados por nuestro grupo en otros trabajos [5]. Con una capa de Te (TeA) una significativa disminución en la altura de la barrera es observada (figura 4-9b,e), lo cual se corresponde con el incremento de la conductividad de la superficie, es decir, en materiales con alta conductividad eléctrica el transporte de portadores de carga se incrementa debido a que el incremento en la concentración de portadores complementa el llenado de trampas en las fronteras de granos. Esto demuestra la creación de una región p+ en la superficie del CdTe mediante el depósito de una capa de Te.

Al someter la película de Te depositada a un tratamiento térmico (TeATT), se describe en la sección 3.2.c, la altura de la barrera aumenta (figura 4-9c), lo cual es consecuencia de un aumento de los estados en las fronteras de granos, atribuible a la creación de óxidos de telurio, según los cálculos de resistividad por I-V; pues los valores de resistividad que encontramos coinciden con los reportados para óxidos de telurio.

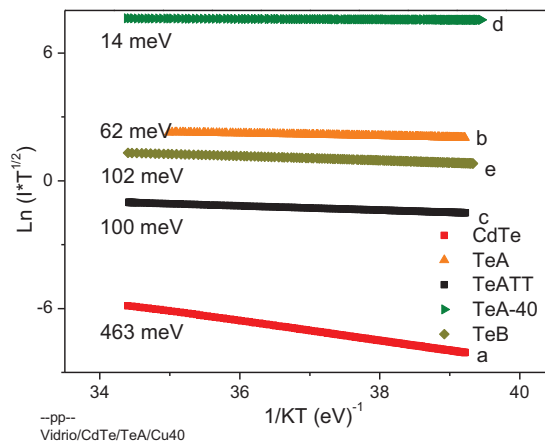


Figura 4-9. Variación típica del $\ln(I \cdot T^{1/2})$ como función de $1/kT$ para (a) CdTe, (b) región p+ tipo A sobre CdTe, (c) región p+ tipo A sobre CdTe con tratamiento térmico a 250 °C, (d) CuxTe, (e) región p+ tipo B sobre CdTe.

El depósito de una capa de Te con las condiciones A, promueve una disminución de la barrera en un 87%, el TeB, reduce la barrera en un 78%, respecto al CdTe sin Te (tabla 4-7).

Con este experimento se reafirma el hecho (que por I-V ya habíamos visto) de que no es recomendable dar tratamiento térmico al Te depositado sobre CdTe; pues la barrera vuelve a incrementarse, pasando de 62 meV a 100 meV. Esto explica el por qué el CdTe con región p⁺ y tratamiento térmico incrementa su resistividad, siendo esto último no deseable para nuestros propósitos.

También se observa que cuando una película delgada de cobre se deposita sobre la recién creada región p⁺ y se forma el Cu_xTe, se logra una significativa disminución de la barrera (figura 4-9d), del 97% con respecto a la muestra sin región p⁺ y sin cobre.

Mediante este experimento, reafirmamos la elección de la región p⁺ tipo A, por estos resultados y los de la tabla 4-7.

En la tabla 4-7, a partir del valor de la altura de la barrera, se ha calculado el valor de la longitud de Debye, la densidad de portadores mayoritarios y el número de estados en la interface por unidad de área; según las ecuaciones 3.13, 3.14 y 3.15 respectivamente.

De los resultados de esta tabla observamos que en todas la muestras con Te, la longitud de Debye disminuye con respecto a la muestra sin depósito de Te. Se observa que en estos casos los granos presentan inhomogeneidad parcial debido a que el radio medio de los granos es mayor que la longitud de Debye ($R > \lambda_d$).

Tabla 4-7. Parámetros asociados a barreras de potencial en el CdTe/Te.
Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.

Muestra	E_b (eV)	λ_D ($\times 10^{-6}$ cm)	Q_t ($\times 10^{13}$ cm ⁻²)	p ($\times 10^{11}$ cm ⁻³)
CdTe	0.463	11.90	2.18	0.99
TeA	0.062	4.35	0.79	7.38
TeA-TT	0.100	5.53	1.01	4.58
TeA-40	0.014	2.07	0.37	32.71
TeB	0.102	5.58	1.02	4.49

La densidad de portadores mayoritarios se incrementó en un orden con el depósito de la película de Te y continuó así a pesar del tratamiento. Con esto se confirma el hecho conocido de la dificultad de incrementar la concentración de portadores mayoritarios en el CdTe ya sea por un proceso de dopaje o como en este caso incrementando la no estequiometría por exceso de Te.

En la figura 4-10 se muestra la variación de la densidad de los estados de trampas, la longitud de Debye y la densidad de los portadores en función de la altura de la barrera calculada para las muestras.

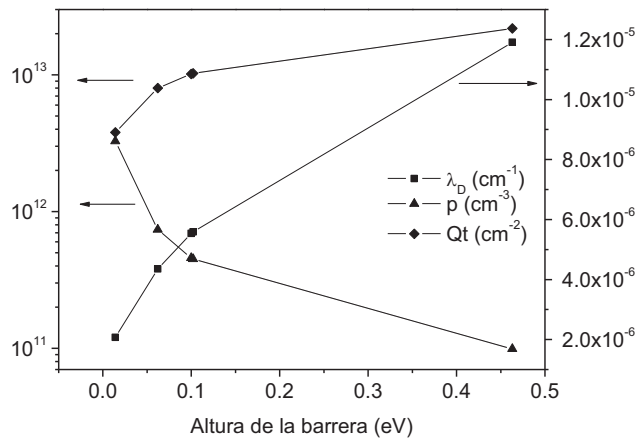


Figura 4-10. Comparación del comportamiento de la longitud de Debye, la densidad de portadores mayoritarios y la densidad de estados en la interfase como función de la altura de la barrera de potencial. Mediciones en la dirección paralela a la superficie del CdTe.

Del análisis de la teoría de los fenómenos de transporte relacionados con barreras de potencial intergranular, un incremento en la altura de la barrera de potencial es debido a un aumento en la densidad de los estados de trampas en las fronteras de granos y/o a un incremento de la longitud de Debye, lo cual conlleva una disminución en la densidad de carga neta de los portadores mayoritarios. Lo anterior se observa pues el Te que se deposita, afecta más la frontera de grano que el volumen del grano.

El efecto neto debe ser una combinación de ambos, es decir, de que hay una contribución del Te, incrementando el exceso de Te dentro del grano y creando una región p^+ , asistido por una difusión de Te hacia las fronteras. El efecto neto, medible directamente en el laboratorio es la disminución de la resistencia de las películas.

4.2.b. Perpendicular a la superficie

Hemos visto que el proceso de formación del contacto sobre el CdTe, influye en éste, de manera benéfica; en esta sección a través de mediciones en la dirección perpendicular de la corriente en las muestras como función de la temperatura, observaremos que lo que sucede en la superficie, también repercute sobre el volumen, disminuyendo la altura de la barrera, como la vemos en la figura 4-11.

La altura de la barrera de potencial existente entre los granos del CdTe por ser éste un policristal, se ve disminuida en un 27% para los portadores de carga cuando sobre la superficie del CdTe se deposita un película delgada de TeA.

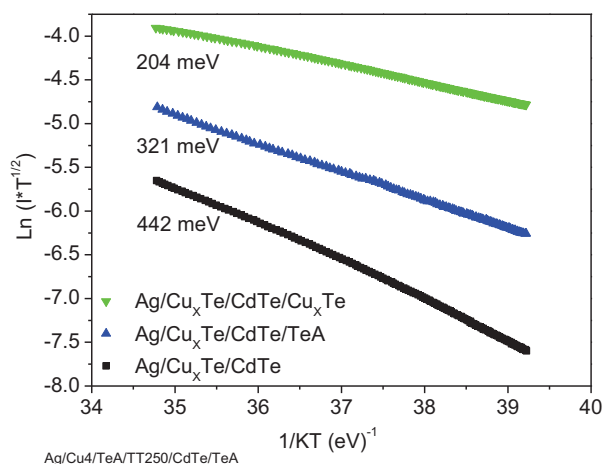


Figura 4-11. Variación típica de $\ln(I \cdot T^{1/2})$ como función de $1/KT$ en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe, durante el proceso de la formación del contacto sobre el CdTe.

Cuando además de la película de TeA se evapora cobre y se dá tratamiento térmico para la formación del compuesto, la barrera disminuye un 54% con respecto a la muestra sin telurio ni cobre. Como vemos en la tabla 4-8 el cambio en la altura de la barrera durante la formación del compuesto, no es tan dramático en esta dirección como lo es en la dirección paralela a la superficie. Pues en este caso la barrera se reduce apenas poco más de la mitad, mientras que en el caso anterior la disminución fue de hasta un 87%, lo cual está de acuerdo con lo que ya veíamos en el cálculo de las resistividades.

Tabla 4-8. Parámetros asociados a barreras de potencial en el CdTe/Te.
Mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe.

Muestra	E_b (eV)	λ_D ($\times 10^{-6}$ cm)	Q_t ($\times 10^{13}$ cm $^{-2}$)	p ($\times 10^{11}$ cm $^{-3}$)
CdTe	0.442	11.63	2.13	1.04
TeA	0.321	9.91	1.81	1.43
TeA/Cu	0.204	7.90	1.45	2.24

Cuando después de la creación de la región p^+ , se evapora cobre, la barrera disminuye en un 36% con respecto a la barrera existente con la región p^+ . En la figura 4-12, observamos la

variación de los parámetros asociados con la barrera de potencial, en este caso las variaciones son menos abruptas que en el caso anterior.

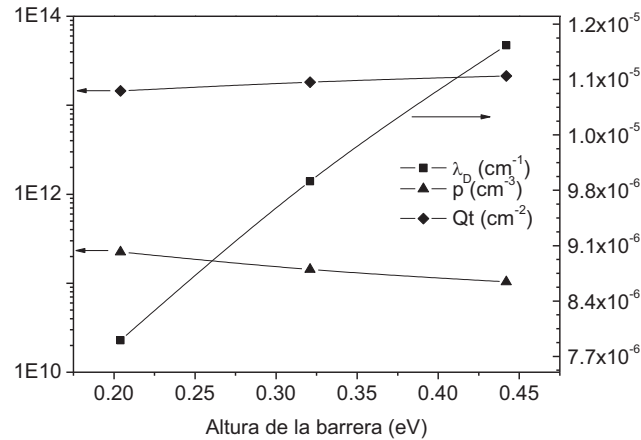


Figura 4-12. Comparación del comportamiento de la longitud de Debye, la densidad de portadores mayoritarios y la densidad de estados en la interfase como función de la altura de la barrera de potencial. Mediciones en la dirección perpendicular a la superficie del CdTe

La altura de la barrera, disminuye como ya dijimos, en menor proporción, por ello, la longitud de Debye no varía tanto, así como tampoco la densidad de estados en la interface, la cual se mantiene del orden de 10^{13} cm^{-2} , algo similar sucede con la densidad de portadores mayoritarios, siendo estos en todos los casos del orden de 10^{11} cm^{-3} ; en el caso de las mediciones en la dirección paralela a la superficie, la densidad de portadores mayoritarios aumenta en dos órdenes con respecto a la muestra sin p+ ni cobre (tabla 4-7).

Como vimos en la sección anterior, la resistividad del material base sobre el que estamos trabajando, el CdTe posee diferente resistividad según la dirección que se mida (es anisótropo). Es interesante observar cómo la altura de la barrera es también diferente para las dos direcciones medidas.

4.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos x es una herramienta para la investigación de la estructura cristalina de la materia. La estructura cristalina de las películas, fue determinada mediante patrones de difracción de rayos - X obtenidos con un difractómetro D5000 (K_α Co), a temperatura ambiente con un paso de 0.02°

Todas las películas para la formación del contacto se depositaron, para su estudio por rayos - X, sobre CdTe. En la figura 4-13 se presentan los difractogramas de diferentes películas, en todas ellas se creció CdTe (JCPDS 89-3053) sobre vidrio, se le dio tratamiento térmico con CdCl_2 y

luego un recocido a 400 °C, su difractograma es el que se observa en la figura 4-13a, confirma que éste posee una estructura FCC, con grupo espacial 216.

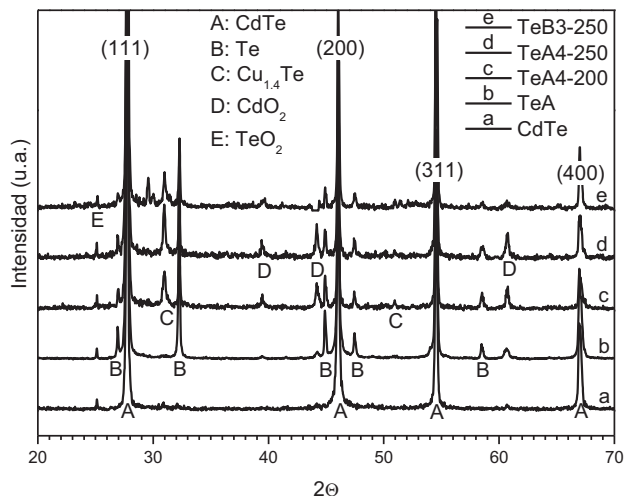


Figura 4-13. Difractogramas de diferentes etapas en la fabricación de los contactos. **(a)** Película policristalina de CdTe. **(b)** Película de CdTe con región p+ tipo A. **(c)** Película de CdTe con región p+ tipo A, 4 nm de Cu y tratamiento térmico a 200 °C. **(d)** Película de CdTe con región p+ tipo A, 4 nm de Cu y tratamiento térmico a 250 °C. **(e)** Película de CdTe con región p+ tipo B, 3 nm de Cu y tratamiento térmico a 250 °C.

Posteriormente se depositó una película delgada de telurio (JCPDS 36-1452), tipo A ó tipo B y finalmente se dieron tratamientos térmicos a 200 y 250 °C (descritos en la sección 3.2.c) para conseguir la formación del $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ (JCPDS 85-0606). Están presentes en nuestras muestras, principalmente debido a su contacto con el aire, dióxido de cadmio (JCPDS 78-1125) y dióxido de telurio (JCPDS 42-1365).

Para el CdTe, los planos que producen la mayor intensidad medida de difracción son los planos (111), seguidos de los (220), los (311) y los (400), los cuales se localizan en 27.66°, 45.96°, 54.49° y 67.02°, respectivamente. Como es ya bien conocido, el CdTe presenta exceso de telurio, lo cual se refleja también en su difractograma en cual está presente en 25.13° un pico producto de la difracción de los planos (101) del dióxido de telurio, el cual posee una red tetragonal primitiva y pertenece al grupo espacial 92, en la mayoría de la muestras, el dióxido de cadmio también está presente, este posee una estructura cubica primitiva y pertenece al grupo espacial 205.

La posición de los máximos de difracción de cada sustancia, la identifica, la intensidad de los picos está relacionada con la textura de la muestra y esta a su vez se puede ver modificada por los procesos a los que se somete el material. Por tal motivo es importante conocer la relación que existe entre las intensidades de los principales picos para cada sustancia.

En las muestras que contienen más de una sustancia, se observa la presencia de máximos de difracción en las mismas posiciones en que estos estarían si se tuviera a la sustancia aislada, lo que variará en ellos es principalmente la intensidad, por ello, la intensidad es de mucho interés.

En la tabla 4-9 se muestran las relaciones en intensidad que poseen los picos de una misma sustancia en cada difractograma. En la columna correspondiente al CdTe se ha dividido la intensidad del pico producto de la difracción de los planos (111) entre la de los planos (220), (311) y (400). En la columna correspondiente al telurio, se ha dividido la intensidad del máximo de difracción producido por los planos (101) entre la de los planos (102), análogamente para la columna del $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$. Las celdas que no tienen valores es porque no se ha podido obtener el cociente, así, en el difractograma del CdTe no hay picos de Te ni de $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ como en el de CdTe/TeA no hay picos del calcogenuro de cobre.

Tabla 4-9. Relación entre los máximos del patrón de difracción de cada compuesto en cada muestra. En todos los casos se ha dividido el pico de mayor intensidad de cada compuesto entre los siguientes picos más intensos del mismo compuesto.

	CdTe			Te	$\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$
Relación	(111)/(220)	(111)/(311)	(111)/(400)	(101)/(102)	(101)/(112)
CdTe	4.17	5.87	13.59	-	-
CdTe/TeA	5.90	5.45	13.36	3.88	-
CdTe/TeA/Cu4-200	7.37	6.50	26.07	1.54	4.28
CdTe/TeA/Cu4-250	5.82	4.92	26.31	2.36	5.32
CdTe/TeA/Cu3-250	5.25	3.63	17.86	2.70	2.65

Vemos así que el máximo de difracción que corresponde a los planos (220) del CdTe es 4.17 veces más pequeño que el máximo de la difracción de los planos (111) del CdTe el cual corresponde al pico con la más elevada intensidad en todo el difractograma. El máximo correspondiente a los planos (311) es 5.87 veces más pequeño que el que corresponde a los planos (111), a su vez el máximo de los planos (111) es 13.59 veces más intenso que el (400), en el CdTe. A lo largo de todo el proceso de fabricación de los contactos, el CdTe, nunca pierde por completo su orientación preferencial.

El Comité Unido para los Estándares de Difracción de Polvos (JCPDS, por sus siglas en inglés), reporta para el CdTe 19 máximos de difracción entre los 10° y los 170° , sin embargo nosotros solo hemos tomado la parte de los difractogramas comprendida entre los 20° y los 70° pues es en ésta zona en la que para todos compuestos en nuestras muestras se presentan los picos principales que son también los más intensos.

Para el caso del telurio, según su estándar de difracción presenta 21 máximos en el rango de 26° a 99° , el más intenso se localiza en 32.24° , correspondiente a los planos (101), los siguientes máximos más intensos es orden descendente, están en 44.73° , 47.33° , 26.82° y 58.33° ,

corresponden a los planos (102), (110), (100) y (201) respectivamente. La intensidad de los restantes 16 máximos de difracción es, cuando mucho del 9% de la que producen los planos (101), por esa razón no fueron visibles en nuestros difractogramas.

En la tabla 4-9 podemos ver que la intensidad del pico correspondiente al los planos (102) del teluro es 3.88 veces menor que la del pico más intenso del teluro. Esta relación se mantuvo en un rango estable, es decir, la película de teluro presenta también orientación preferencial y ésta disminuyó en el proceso de formación del contacto pero siguió siendo preferente. La disminución más abrupta se dio cuando a la muestra se le sometió a un tratamiento térmico a 200 °C para la formación del calcogenuro de cobre, esta temperatura afecta la orientación del teluro en la muestra.

Cuando el tratamiento térmico es a una temperatura mayor, de 250 °C, esta relación entre las intensidades de los picos varía menos abruptamente. Como vemos en las dos últimas filas de la columna correspondiente al Te, en la tabla 4-9, para la muestra con 4 nm de cobre sobre una región p^+ tipo A, el máximo de difracción de los planos (101) del teluro, es 2.36 veces más intenso que el que corresponde a los planos (102), mientras que para la muestra con menos cobre (3 nm) sobre una región p^+ tipo A, es de 2.70, por lo tanto en esta última con menos cobre, el teluro pierde menos su orientación preferencial; en el caso en donde hay más cobre, 4 nm y más teluro (600 nm), también hay más $Cu_{1.4}Te$ con una orientación preferencial mejor definida pues el pico más intenso de este compuesto es 5.32 veces más grande que el siguiente en intensidad, para este caso.

En la tabla 4-10 se observan las intensidades relativas de los picos en cada difractograma respecto al pico (111) del CdTe. Se observa por ejemplo que para la muestra con región p^+ tipo A, el pico producto de los planos (101) del teluro, es 5.98 veces menos intenso que el (111) del CdTe.

Tabla 4-10. Figura de merito para las intensidades de los picos. Se ha dividido la intensidad del pico de los planos (111) del CdTe entre la intensidad del pico de los planos que se indica.

	CdTe		TeA		$Cu_{1.4}Te$	
$(111)_{CdTe}/(hkl)_x$	(111)/(111)	(111)/(220)	(111)/(101)	(111)/(102)	(111)/(101)	(111)/(112)
CdTe	1	4.17	-	-	-	-
CdTe/TeA	1	5.90	5.98	23.20	-	-
CdTe/TeA/Cu4-200	1	7.37	21.35	32.83	26.93	115.30
CdTe/TeA/Cu4-250	1	5.82	16.39	38.66	21.07	112.03
CdTe/TeB/Cu3-250	1	5.25	16.19	43.71	28.97	76.83

Cuando sobre CdTe se crea una región p^+ tipo A y sobre ésta se evapora Cu, los picos correspondientes al $Cu_{1.4}Te$ son más intensos si el tratamiento para la formación del calcogenuro se da a 250 °C que si se da a 200 °C. Lo cual está seguido de la disminución en la intensidad de los picos de teluro, como se observa en las columnas correspondientes.

En la tabla 4-11 se reportan los valores, del ancho total de los picos a la mitad de su altura, en cada caso se ha calculado este valor para los picos más intensos de cada compuesto de interés presente en las muestras. Desde el punto de vista de la teoría cinemática de la difracción este número aumentará su valor mientras más delgado sea el cristal en la dirección perpendicular al conjunto de planos que produjeron la difracción. Pues si el cristal es delgado, no hay suficientes planos que produzcan interferencia destructiva de aquellas difracciones que difieren en camino óptico en una cantidad distinta a un múltiplo entero de la longitud de onda.

Tabla 4-11. Ancho total a mitad de la altura (FWHM) para los picos más representativos en los difractogramas. Los datos están dados en 2θ .

Compuesto	CdTe		TeA		Cu _{1.4} Te	
Planos	(111)	(220)	(101)	(102)	(101)	(112)
CdTe	0.1234	0.2123	-	-	-	-
CdTe/TeA	0.1345	0.2194	0.1518	0.1924	-	-
CdTe/TeA/Cu4-200	0.1273	0.1869	0.1733	0.1937	0.2632	0.3085
CdTe/TeA/Cu4-250	0.1279	0.1896	0.1518	0.1989	0.2447	0.2517
CdTe/TeA/Cu3-250	0.1301	0.1767	0.1461	0.1710	0.2254	0.2601

Otra interpretación paralela, es que ésta es una medida del grado de ordenamiento de la muestra, mientras más cercano a cero esté el FWHM, más delgado será el pico pues, la variación angular entre los planos que pertenecen a la misma familia será también muy cercana a cero. El ancho de los picos se debe a la existencia de planos que difractan la radiación electromagnética de una longitud de onda dada pero que difieren muy poco en su orientación de aquellos para los que sí se cumple estrictamente la ley de Bragg.

En la tabla 4-11 en la columna correspondiente al CdTe observamos que el ancho medio del pico de máxima intensidad del CdTe es de 0.1234° , y que con un posterior depósito de telurio este ancho aumenta, para disminuir un poco después de la formación del contacto. Esto tiene sentido pues para la formación del contacto, proporcionamos, como ya se ha mencionado, un tratamiento térmico a la muestra lo cual puede favorecer también al reacomodo de los planos correspondientes del CdTe. Sin embargo, no sucede lo mismo con el ancho de los picos de los planos (220), en este caso cuando se ha depositado telurio, el ancho aumenta (aumenta el desorden), luego que se forma el contacto el pico se adelgaza pero como vimos anteriormente también disminuye su intensidad, respecto a la intensidad difractada de los planos (111). Esto sucede mientras la intensidad del pico principal del telurio aumenta junto con su ancho. En la tabla 4-12, las celdas vacías se deben a que en esos difractogramas no existe el pico del plano respectivo.

Con el tratamiento térmico a 250°C se obtienen picos más delgados de Cu_{1.4}Te que con tratamiento a 200°C , esto sucede para los dos picos más intensos del calcogenuro. Lo cual significa que la mayor temperatura del TT propicia una formación más ordenada del compuesto.

En la tabla 4-12 reportamos en Å, el tamaño S de la cristalita, para cada plano calculado a partir de la ecuación 3.20. Esta es una medida del ancho del cristal en la dirección perpendicular al conjunto de planos que produjo la difracción. Observamos que para el CdTe este valor disminuyó en todos los casos, toma su valor mínimo cuando sobre el CdTe se crea una región p^+ .

El hecho de que el ancho de la cristalita disminuya para los planos (111) del CdTe, se corresponde con el hecho de que el FWHM aumentó para los máximos de difracción producidos por los planos (111), en cada caso.

Tabla 4-12. Calculo del tamaño (S) de la cristalita para los planos que produjeron los picos más intensos en cada compuesto. Los datos están dados en Å.

Compuesto	CdTe		TeA		Cu _{1.4} Te	
Planos	(111)	(220)	(101)	(102)	(101)	(112)
CdTe	770.07	472.04	-	-	-	-
CdTe/TeA	706.48	456.85	632.59	518.80	-	-
CdTe/TeA/Cu4-200	746.47	536.27	554.12	515.39	363.73	331.25
CdTe/TeA/Cu4-250	742.96	528.62	637.22	501.82	391.18	405.92
CdTe/TeA/Cu3-250	730.44	567.25	657.34	583.74	424.71	392.92

También es muy interesante notar que, en todos los casos, los picos de los planos (111) del CdTe son los más estrechos (poseen el valor más bajo de FWHM), y son ellos quienes poseen la cristalita más ancha, esto coincide con la predicción de la teoría cinemática de la difracción. Con la misma región p^+ , el tamaño de la cristalita del telurio y del calcogenuro aumenta si el tratamiento térmico se da a 250 °C, a su vez que la cristalita del CdTe no presenta grandes variaciones.

En la tabla 4-13 se ha calculado el parámetro a de red para el CdTe haciendo uso de la ecuación 3.19, ya que tiene una estructura cúbica. Se observa que en general la posición de los picos se corre hacia posiciones de menor ángulo. Este corrimiento se aprecia en la figura 4-14; por lo que, según la ley de Bragg (ecuación 3.16), el espaciamiento interplanar d aumentará y por consiguiente (ecuación 3.19) aumentará el parámetro a de red.

Tabla 4-13. Calculo del parámetro de red para el CdTe, a partir de la posición de los dos máximos de difracción más intensos del CdTe

Muestra	(111)		(220)	
	Posición (2 θ)	a (Å)	Posición (2 θ)	a (Å)
CdTe	27.76	6.45	46.08	6.46
CdTe/TeA	27.74	6.46	46.04	6.47
CdTe/TeA/Cu4-200	27.76	6.46	46.03	6.47
CdTe/TeA/Cu4-250	27.75	6.46	46.02	6.47
CdTe/TeA/Cu3-250	27.76	6.46	46.04	6.47

El cálculo se ha hecho para los dos picos más intensos del CdTe presente en todas la muestras, para con esto tener suficientes datos y poder decir que el parámetro de red inicial del CdTe es de 6.46 Å cuando sobre la superficie del CdTe se deposita una capa de telurio tipo A, este parámetro toma el valor de 6.47 Å, posteriormente, cuando sobre la región p⁺ se evapora cobre y se propicia la formación del Cu_{1.4}Te mediante un tratamiento térmico, la constante de red se mantiene en 6.47 Å. Si se considera todo el proceso en general, después de la formación del contacto el parámetro de red del CdTe aumenta en 0.01 Å, llegando a ser de 6.47 Å, representando un significativo aumento del 0.15% de las dimensiones de la celda unitaria del CdTe.

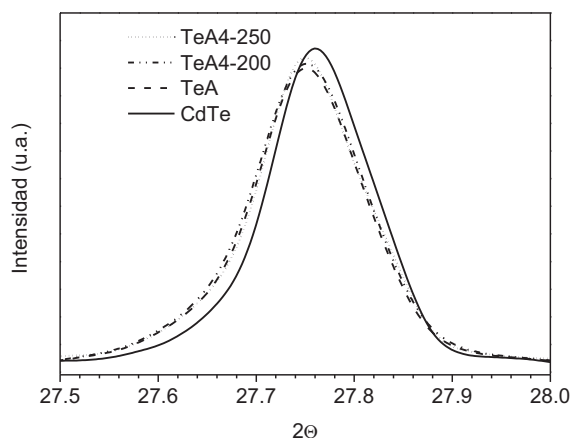


Figura 4-14. Ampliación del máximo de difracción de los planos (111) del CdTe.

La expansión de la red puede ser explicada adjudicando que parte del telurio atómico pudo haber entrado en la red de manera intersticial, expandiéndola, no ocupando vacancias de cadmio debido al hecho que el radio atómico del telurio es de 140 pm y es menor al radio atómico del cadmio de 155 pm.

El deposito de la capa de telurio no modifica la orientación preferencial del CdTe, con el tratamiento térmico de 250 °C se presentan los picos ms intensos del calcogenuro. El ancho del pico principal del CdTe se ensancha menos cuando se deposita una menor cantidad de cobre. El tratamiento de 250 °C hace a las cristalitas del calcogenuro de mayor tamaño que cuando la muestra se trata a 200 °C.

4.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

En la tabla 4-14 se presentan porcentajes atómicos para el CdTe sin región p⁺ (figura 4-15) y para diferentes muestras con telurio y con cobre; se observa que en todos los casos, existe mayor porcentaje atómico de telurio que de cadmio, lo cual explica la conductividad tipo p del CdTe.

Con la creación de la región p^+ , el porcentaje de telurio atómico aumenta en aproximadamente 6% con respecto a la muestra de CdTe sin región p^+ ; esto explica la disminución de la resistividad en las muestras con región p^+ tipo A.

Tabla 4-14. Porcentajes atómicos medidos por EDS para diferentes muestras. La primera columna corresponde a una muestra de CdTe sin región p^+ , la segunda corresponde a una muestra con región p^+ tipo A, las tres últimas son los datos de EDS de muestras de CdTe con región p^+ y cobre en su superficie.

	CdTe	CdTe/TeA	CdTe/TeA4	CdTe/TeB3	CdTe/TeC2
Cd L	49.47	43.60	27.89	25.07	26.07
Te L	50.53	56.40	39.01	35.09	29.61
Cu K	0.00	0.00	3.24	3.01	2.26
Cl K	0.00	0.00	1.03	2.13	2.11
O K	0.00	0.00	28.83	34.7	39.95

El porcentaje atómico de cobre en las muestras es en promedio de 3.62, el porcentaje de cloro, proveniente del tratamiento térmico al CdTe es en promedio de 1.56. El oxígeno es un elemento que está presente en las muestras, como lo habíamos visto gracias a los rayos- X, el porcentaje atómico promedio de este elemento en las muestras es de 34.3 %.

Cuando sobre la superficie del CdTe se deposita telurio (figura 4-17, 4-19,20) se encuentra que en esas muestras hay en promedio 1.3 veces más átomos de telurio que de cadmio.

La relación Te/Cd y Cu/Te se presenta en la tabla 4-15 en las muestras de CdTe sin región p^+ (figura 4-15), y es de 1.02, lo que significa que en las muestras de CdTe crecidas por CSVT-HW hay 1.02 veces más átomos de telurio que de cadmio.

Tabla 4-15. Relación de las proporciones de los elementos de interés en las muestras, las dos primeras columnas presentan relaciones atómicas mientras la última es de espesores medidos.

	Te/Cd (%atm/%atm)	Cu/Te (%atm/%atm)	Cu/Te (nm/nm)
CdTe	1.02	0.00	0.000
CdTe/TeA	1.29	0.00	0.000
CdTe/TeA4	1.40	0.08	0.007
CdTe/TeB3	1.40	0.09	0.008
CdTe/TeC2	1.14	0.08	0.010

En seguida se muestran algunas imágenes de SEM de las muestras más representativas. Para el CdTe, el CdTe con región p^+ tipo A y para el CdTe con diferentes regiones p^+ , se muestran sus composiciones atómicas por EDS.

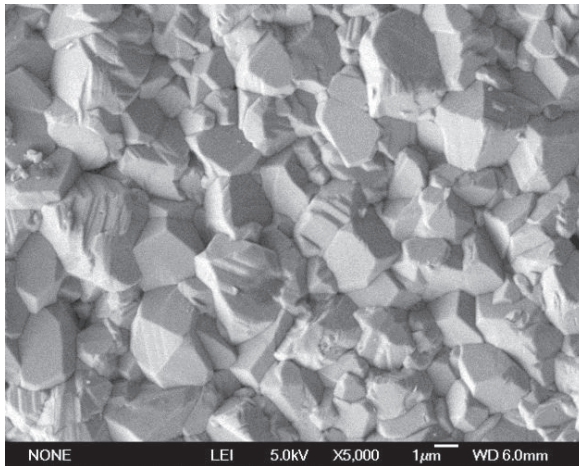


Figura 4-15. Imagen de SEM para el CdTe.

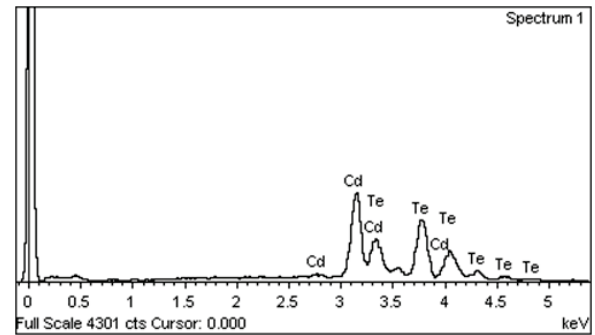


Figura 4-16. Espectro de EDS para una muestra de CdTe.

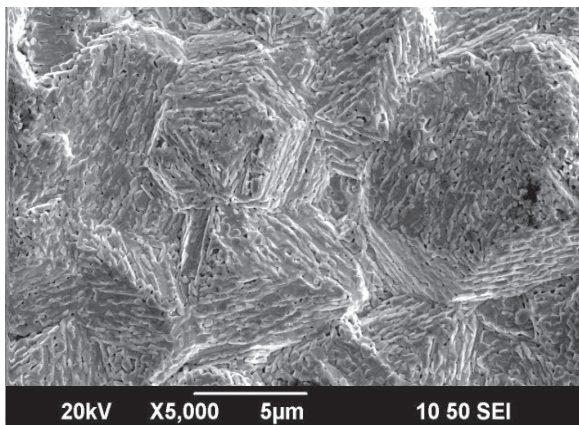


Figura 4-17. Imagen de SEM de la región p+ tipo A crecida sobre CdTe.

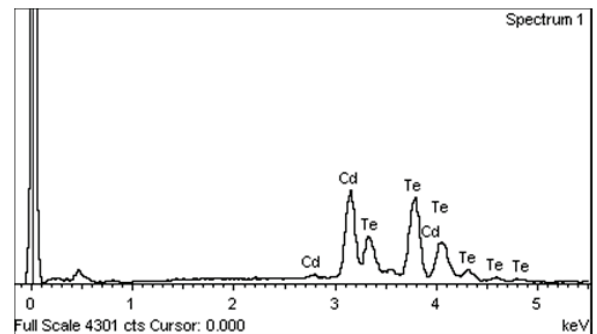


Figura 4-18. Espectro de EDS para una muestra con región p+ tipo A sobre el CdTe.

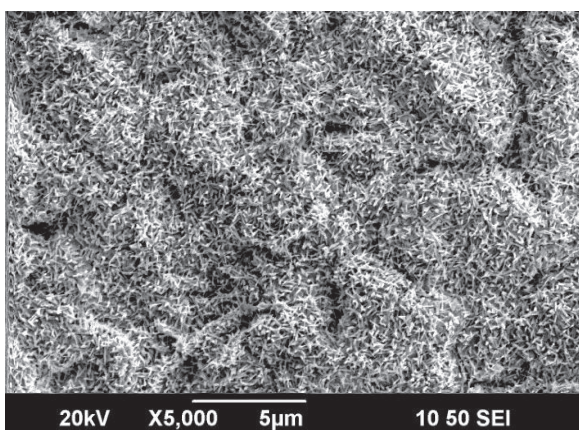


Figura 4-19. Imagen de SEM de la región p+ tipo B crecida sobre CdTe.

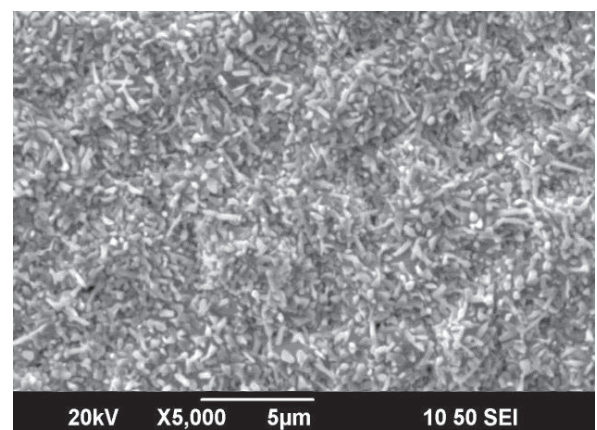


Figura 4-20. Imagen de SEM de la región p+ tipo B crecida sobre CdTe.

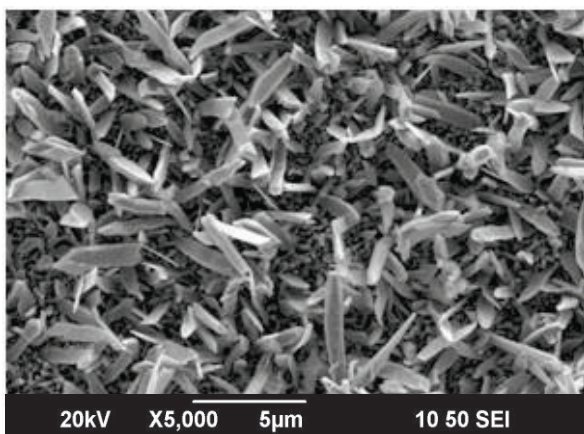


Figura 4-21. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeA/Cu4.

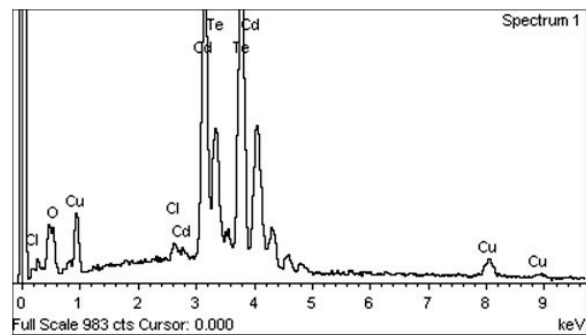


Figura 4-22. Espectro de EDS para una muestra con 4 nm de cobre sobre región p+ tipo A, sobre el CdTe.

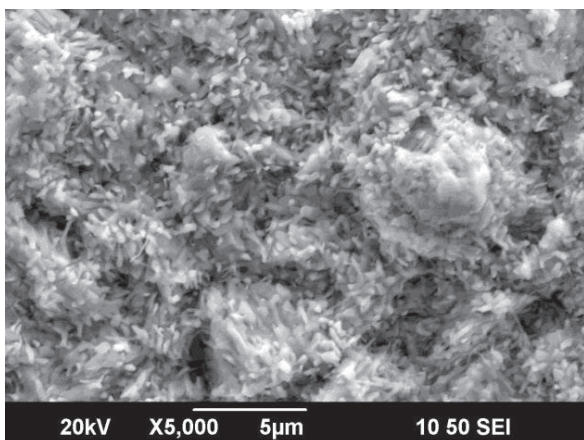


Figura 4-23. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeB/Cu3.

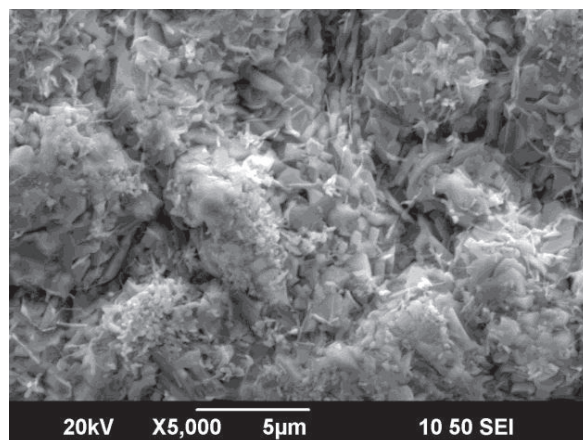


Figura 4-24. Imagen de SEM para una muestra del tipo CdTe/TeC/Cu2.

Cuando se deposita cobre sobre la región p^+ (figura 4-21, 4-23,24), se observa (tabla 4-15) que la relación atómica Cu/Te es menor que la unidad, por lo que, en todas las muestras, hay mas átomos de telurio que de cobre, lo cual es muy benéfico dada la alta difusión de cobre, con este criterio nos gustaría elegir un mínimo, para asegurar así la mayor cantidad de telurio con la menor de cobre.

Dado que lo anterior, a partir de los porcentajes atómicos no es posible, pues hay dos mínimos, tenemos que valernos de la misma relación, pero ahora fijándonos en los espesores depositados y medidos, de cobre y telurio, esto lo encontramos en la cuarta columna de la tabla 4-15; la muestra con región p^+ tipo A y 4 nm de cobre cumple con presentar un mínimo en la relación Cu/Te para los casos de porcentajes atómicos y de espesor. Esta muestra es la que también mejores propiedades eléctricas presentó, junto con los picos más intensos de telurio y de $Cu_{1.4}Te$ (tabla 4-10) en los difractogramas.

4.5 La resistencia de contacto

Para evaluar la resistencia del contacto y de la región p+, en una misma muestra de CdTe se depositó, en una mitad solamente cobre y en la otra mitad, los contactos. La manera de proceder para esta prueba se ha descrito ya en el capítulo 3.

En la figura 4-26 se presenta la dependencia lineal que sigue la resistencia total de la muestra, calculada por el inverso de la pendiente de las curvas I-V de cada par de contactos, se grafica esta resistencia contra la separación de los contactos. En nuestro caso, las mitades de las muestras tienen una longitud de 1.5 cm, por lo cual, sólo nos fue posible fabricar cuatro contactos en esa longitud.

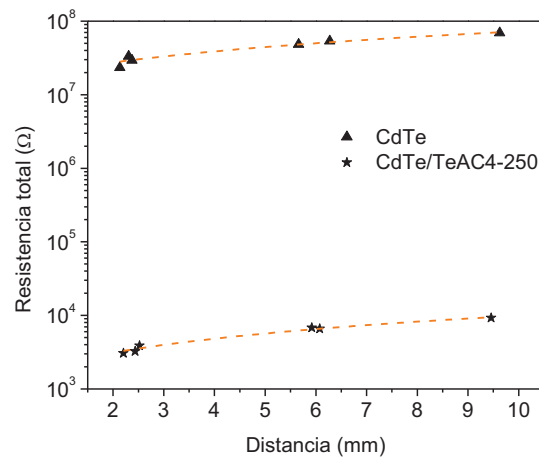


Figura 4-25. Resistencia total como función de la distancia entre los contactos para la aplicación del método TLM.

En la tabla 4-16 se presentan los datos obtenidos del ajuste lineal de la relación resistencia total y distancia (ecuación 3.21). Como era de esperarse, la muestra sin región p+ es mucho más resistente al paso de la corriente que la muestra con la región p+. La muestra con región p+ presenta una resistencia de 850 Ω/mm mientras que el CdTe una resistencia cuatro órdenes mayor.

Conocido el valor de la pendiente, y el largo del contacto, es posible calcular la resistencia laminar (ecuación 3.21), y del intercepto podemos calcular la resistencia del contacto (ecuación 3.22), si igualamos la ecuación del ajuste a cero ($R_T = 0$), podemos encontrar la longitud de transferencia (ecuación 3.23), con ese valor y con la resistencia laminar del contacto podemos encontrar la resistencia específica del contacto (ecuación

3.24). En la tabla 4-16 se ha reportado el valor calculado por este método de la resistencia de los contactos.

La resistencia laminar obtenida por este método para el contacto TeA4-250 es un orden mayor a la que habíamos obtenido (tabla 4-5) midiendo por el método de las cuatro puntas directamente sobre el contacto, atribuimos este hecho a que con el método TLM tuvimos la necesidad de colocar electrodos con pasta de plata que nos permitieran hacer las mediciones de I-V correspondientes, lo que resultó en el aumento de la resistencia laminar así calculada.

Tabla 4-16. Datos asociados al cálculo de la resistencia de contacto por el método TLM.

	pendiente (Ω/mm)	z (mm)	ρ_L (Ω/sqr)	intercepto (Ω)	R_c (Ω)	ρ_c ($\times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$)
CdTe	5669600	3	17008800	16076500	8038250	56267.75
CdTe/TeA4-250	850.28	3	2601.86	1418.50	709.25	5

El cobre hace un contacto lineal pero no óhmico sobre el CdTe pues su coeficiente de ohmicidad es de 0.96 mientras que el del $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ es de 0.99, aún así cualquiera podría decir que el cobre puede ser usado como contacto sobre el CdTe, lo cual es cierto pero, presenta la enorme desventaja de poseer una resistencia de contacto del orden de $8 \times 10^6 \Omega$, mientras que un contacto del calcogenuro de cobre, que en nuestro laboratorio fabricamos posee una resistencia de apenas $7 \times 10^2 \Omega$.

Es necesario destacar que los diferentes métodos para la determinación de la resistencia de contactos son aplicables a condiciones muy específicas. En el caso particular del método TLM utilizado, los valores de la resistencia específica de los contactos están influenciados por el alto valor de la resistividad de la muestra de CdTe, es decir, los valores de la resistencia medidas tienen la componente de la resistencia volumétrica del CdTe, por lo cual lo más importante no es el valor absoluto de este parámetro sino la tendencia en su comportamiento en función de los diversos contactos analizados. Partiendo de estas consideraciones podemos hacer las siguientes conclusiones:

La longitud de transferencia para el contacto de telurio de cobre es menor que para el otro contacto, lo cual resulta que para este último contacto, su resistencia específica es mucho menor que para el caso del contacto de solamente cobre sobre CdTe.

El contacto de $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$ sobre CdTe posee baja resistencia específica de contacto, es lineal (figura 4-8a) y óhmico (tabla 4-4) con lo cual hemos demostrado que los procesos

tecnológicos que hemos optimizado en esta tesis permiten su aplicación en el procesamiento de contactos traseros en celdas solares de CdS/CdTe.

Referencias

- [1] **S.S. Hegedus, B.E. McCandless, R.W. Birkmire**, 28th IEEE PVSC Proc., 2000, p. 535.
- [2] **X. Wu, J. Zhou, A. Duda, et. al.**, Phase control of Cu_xTe film and its effects on CdS/CdTe solar cell, Thin Solid Films 515 (2007) 5798–5803
- [3] **M.L. Albor Aguilera, M. Espíndola Rodríguez, O. Vigil Galán, et. al.**, Propiedades Eléctricas, Morfológicas y Estructurales de Películas Delgadas de Te/CdTe y CdTe:Te, XIV RNAFM, 2009.
- [4] **X. Wu, X. Wu, A. Duda, et. al.**, The formation of different phases of Cu_xTe and their effects on CdTe/CdS solar cells, Thin Solid Films 515 (2007) 7364–7369
- [5] **O. Vigil-Galán a, E. Sánchez-Meza a, J. Sastré-Hernández, et. al.**, Study of the physical properties of Bi doped CdTe thin films deposited by closed space vapour transport, Thin Solid Films 516 (2008) 3818–3823

CAPÍTULO 5

Discusión y conclusiones

En este trabajo se ha demostrado que se puede crear una región p+ sobre la superficie del CdTe mediante el depósito de una película delgada (600 nm) de telurio sobre el CdTe; para un mismo tiempo de depósito. El espesor de la película de telurio se puede modificar con el tiempo de depósito o bien con la temperatura del sustrato.

La mejor región p+ se logra con un gradiente de 150 °C entre los bloques de sustrato y fuente del CSVT-HW, en un tiempo de depósito de un minuto. Esta región es óhmica y lineal como contacto. Proporcionar tratamiento térmico a la película de telurio no es favorable para sus propiedades eléctricas, pues aumenta la resistividad de la zona.

Las películas de CdTe depositadas por la técnica CSVT-HW son eléctricamente anisótropas, pues su resistividad medida en la dirección perpendicular a su superficie, es 3 órdenes mayor ($\sim 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$) que si se mide en la dirección paralela a la superficie ($\sim 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$). Cuando se crea una región p+ sobre el CdTe, su resistividad en la dirección perpendicular y paralela a su superficie se ve disminuida en uno y en cuatro órdenes de magnitud, respectivamente.

Fue posible obtener el compuesto calcogenuro de cobre a partir del depósito de telurio por CSVT-HW y la evaporación de cobre, con una resistividad del orden de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Este compuesto se obtuvo sobre vidrio y sobre el CdTe. Cuando se evalúa la calidad de este compuesto actuando como contacto del CdTe se obtiene que se comporta de manera lineal y óhmica.

La altura de la barrera de potencial intergranular del CdTe también se ve disminuida con la presencia de la película tipo A de telurio sobre el CdTe, una disminución del 87% se presenta en la dirección paralela a la superficie mientras que en la dirección perpendicular hay una disminución del 27%

En ambos casos se observa que cuando la altura de la barrera disminuye, también lo hace la densidad de estados por unidad de área en las fronteras de grano y la longitud de Debye; por otro lado, la densidad de portadores mayoritarios aumenta.

De los espectros de difracción de rayos – X de las muestras pudimos corroborar la orientación preferencial de CdTe en la dirección [111], también pudimos identificar la presencia del $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, además de telurio, óxidos de telurio y óxidos de cadmio.

La muestra que presenta las mejores propiedades eléctricas, también presenta los picos más intensos de $\text{Cu}_{1.4}\text{Te}$, y los menores picos de telurio. Esta muestra resultó tener el tamaño más

grande también de cristalita; es decir, con el tratamiento térmico de 250 °C se obtienen los mejores cristales del calcogenuro.

Del corrimiento hacia ángulos menores del máximo de difracción principal del CdTe se deduce que el parámetro de red del CdTe sufre un incremento del 0.15%; la expansión de la red puede ser explicada adjudicando que parte del telurio atómico pudo haber entrado en la red de manera intersticial, expandiéndola. Pues el radio atómico del telurio es de 140 pm y es menor al radio atómico del cadmio que es de 155 pm.

Con la creación de la región p^+ , el porcentaje de telurio atómico aumenta en aproximadamente 6% con respecto a la muestra de CdTe sin región p^+ ; esto explica la disminución de la resistividad en las muestras con región p^+ tipo A. Cuando sobre la superficie del CdTe se deposita telurio se encuentra que en esas muestras hay en promedio 1.3 veces más átomos de telurio que de cadmio.

Cuando se deposita cobre sobre la región p^+ se observa que la relación atómica Cu/Te es menor que la unidad, por lo que, en todas las muestras, hay mas átomos de telurio que de cobre.

Los valores de la resistencia específica de los contactos están influenciados por el alto valor de la resistividad de la muestra de CdTe; es decir, los valores de la resistencia medidas tienen la componente de la resistencia volumétrica del CdTe, por lo cual lo más importante no es el valor absoluto de este parámetro sino la tendencia en su comportamiento en función de los diversos contactos analizados.

El contacto de $Cu_{1.4}Te$ sobre CdTe posee la más baja resistencia específica de contacto, es lineal y óhmico con lo cual hemos demostrado que los procesos tecnológicos que hemos optimizado en esta tesis permiten su aplicación en el procesamiento de contactos posteriores en celdas solares de CdS/CdTe.

Trabajos futuros

- Formar el contacto obtenido sobre CdTe crecido por otros métodos o variantes, particularmente, evaluar el contacto sobre CdTe crecido en CSVT-HW por pastilla.
- Reproducir los resultados obtenidos de la región p^+ , en espesor, resistividad, propiedades eléctricas y morfológicas, pero lograr la creación de dicha región a partir de una pastilla de Te.
- Crear un región p^+ en el CdTe en dos pasos, primero atacar la superficie del CdTe con ácido nítrico fosfórico y después depositar una película delgada de Te; encontrar el ataque y los parámetros de crecimiento de la película que formen la mejor región p^+ .
- Fabricar celdas solares del tipo CdS/CdTe en las que se deposite el CdS por, CBD y por CSVT-HW, utilizando el contacto que en esta se encontró.
- Fabricar celdas solares del tipo CdS/CdTe en las que el CdTe se deposite a partir de polvos y en otro caso, por postilla, utilizando el contacto que aquí hemos estudiado.
- Analizar la degradación del contacto con el paso del tiempo y bajo condiciones ambientales reales.
- Implementar los procesos tecnológicos aquí discutidos en la fabricación de celdas solares del tipo CdS/CdTe en área grande (10 cm x 10 cm).
- Poner en marcha un sistema que con la mínima intervención humana, permita el depósito del CdS, CdTe, $CdCl_2$, y Te de manera continua, siempre en alto vacío.

