



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

Escuela Superior de Física y Matemáticas

*Caracterización de Ataques Químicos, Como Paso
Previo en la Formación de Contactos Lineales
Posteriores en Celdas Solares de CdTe*

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN FÍSICA Y MATEMÁTICAS**

PRESENTA
Antonio Arce Plaza

DIRECTOR DE TESIS
Dr. Osvaldo Vigil Galán

México, D. F.

Mayo 2009

Resumen

Un problema en la fabricación de celdas solares es la obtención de contactos ohmicos, uno de los mejores metales para la elaboración de dichos contactos es el Cu_xTe el cual se obtiene creando una superficie rica en Te y posteriormente un deposito de una película de Cu con un post-tratamiento térmico. En este trabajo hablaremos de como crear una superficie rica en Te a partir de un ataque químico mediante una solución N/P así mismo caracterizaremos esta ataque mediante SEM, característica $I - V$, espectro de rayos X y fotoluminiscencia.

Índice general

1. Introducción	4
1.1. Energías No Convencionales	4
1.2. Funcionamiento de un Dispositivo Fotovoltaico	5
2. Celdas Solares de CdS/CdTe y Contactos Posteriores	9
2.1. Contactos Ohmicos en las Celdas	9
2.2. Dificultad en la Obtención de Contactos Ohmicos en el <i>CdTe</i> Tipo <i>p</i>	10
3. Métodos de Obtención de una Región <i>p+</i> en el <i>CdTe</i> para la Obtención de <i>Cu_xTe</i>	12
3.1. Ataque Químico <i>N/P</i>	12
4. Técnicas de Caracterización	15
4.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)	15
4.2. Característica <i>I – V</i> . Criterio de Ohmicidad	17
4.3. Rayos X	18
4.4. Fotoluminiscencia <i>PL</i>	20
5. Desarrollo Experimental y Resultados	24

5.1. Resultados de SEM	25
5.1.1. Tratamiento Térmico de $CdCl_2$	25
5.1.2. Ataques con N/P	26
5.2. Mediciones Eléctricas	26
5.3. Análisis por R-X	28
5.4. Caracterización Mediante la Técnica de PL	30
6. Conclusiones	36

Capítulo 1

Introducción

La revolución industrial del siglo XIX dio lugar a una nueva era tecnológica que hace referencia al crecimiento y desarrollo de la energía. Los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas son las fuentes convencionales de energía. Sin embargo en la actualidad se tiene que estas fuentes han disminuido y la demanda cada vez es mayor por la cual no podemos apoyarnos a futuro en este tipo de energía. Otro problema de vital importancia es la emisión de gases, los cuales son contaminantes para el aire y a su vez causan efecto invernadero. Estos gases crean una atmósfera planetaria la cual retiene parte de la energía que el suelo emite por haber sido calentado por la radiación solar. La búsqueda de otras fuentes de energías ha adquirido una mayor importancia. En particular, el uso de energías renovables no contaminantes es una alternativa atractiva.

1.1. Energías No Convencionales

Algunos ejemplos de este tipo de energía son: energía hidroeléctrica, la energía solar, geotérmica y mareomotriz. La energía nuclear es una de las alternativas muy atractivas, pero la dificultad que se tiene hoy en día es obtener energía limpia a un bajo costo. Con la energía nuclear se tiene el problema de la concentración de radiación ionizante que afecta a la salud de las personas que habitan alrededor de los reactores nucleares. Además los costos involucrados en la construcción, mantenimiento, y la disposición adecuada de los residuos radiactivos han hecho que las empresas de servicio público inviertan menos, puesto que se vuelve un

recurso caro para las demandas de energía en el mundo, además que se tiene el riesgo de un accidente nuclear.

Desde la antigüedad el Sol ha sido adorado como un dador de vida. La energía promedio recibida por el Sol en la superficie de la tierra es de $1,74 \times 10^{17} W$, esto significa que aproximadamente en una hora se suministra suficiente energía como para satisfacer las necesidades energéticas de la población humana de todo un año. La conversión de la luz solar en electricidad usando las propiedades fotovoltaicas de los materiales adecuados, es uno de los procesos más utilizados en la actualidad y constituye una de las tecnologías más desarrolladas de utilización de energías renovables. Además esta conversión no afecta el medio ambiente. El uso del efecto fotovoltaico para la producción de energía eléctrica se ha desarrollado mediante el procesamiento de diversos materiales semiconductores, entre los que se destacan el silicio, el $CdTe$, el $CuInGaSe_2$ y el $GaAs$. La tecnología involucrada y la ciencia de materiales que les sustenta, tiene como objetivo fundamental el aumento de la eficiencia de conversión y disminución del costo del watt eléctrico producido.

1.2. Funcionamiento de un Dispositivo Fotovoltaico

Las Celdas Solares son los elementos fundamentales en un sistema fotovoltaico. La eficiencia de estos dispositivos tiene una dependencia múltiple con diferentes aspectos físicos y tecnológicos de fabricación.

De manera breve hablaremos de forma general de lo que es una Celda Solar, de ahora en adelante nos referimos a ellas como celdas. De forma general se entiende que una celda es un dispositivo electrónico constituido por una unión $p - n$ que convierte directamente la energía de la radiación solar en energía eléctrica.

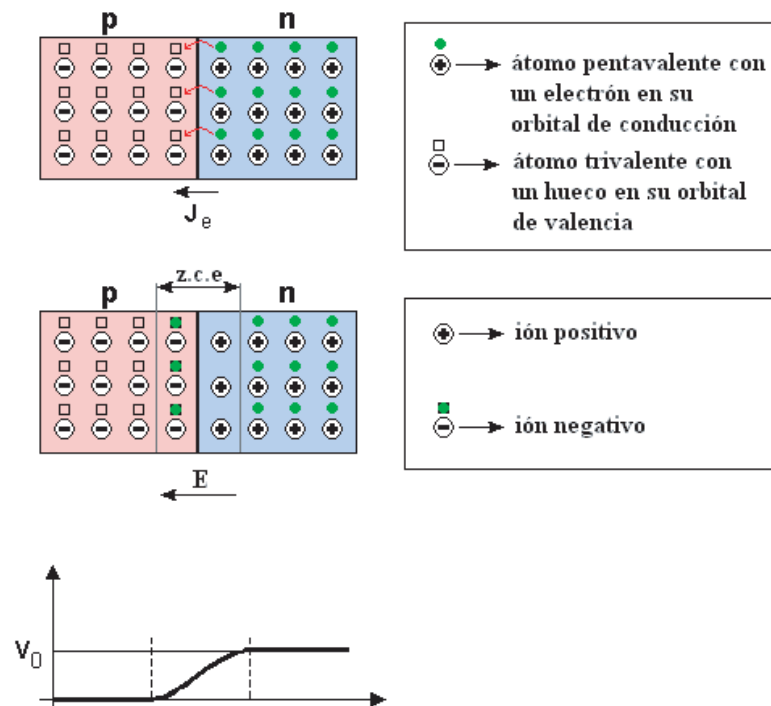
La radiación solar incidente es absorbida por el semiconductor creando pares electrón-hueco los cuales tienen la energía del fotón absorbido. En la región p los huecos son los portadores de carga mayoritarios en estado de equilibrio, sin embargo los electrones originados por la radiación solar, los cuales son los portadores minoritarios en la región p , experimentan 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.

Se tiene dos tipos de semiconductores tipo p y tipo n , los cuales se crean utilizando técnicas de dopaje o por deficiencias estequiométricas. Por ejemplo, en el silicio un semiconductor del grupo IV de la tabla periódica se obtiene conductividad tipo p añadiendo un cierto tipo de elemento, normalmente trivalente, es decir con tres electrones en la capa de valencia, para aumentar el número de portadores de carga libres, en ese caso positivos (**huecos**).

Cuando el elemento trivalente es añadido al semiconductor del grupo IV de la tabla periódica se crea un movimiento de electrones de un átomo contiguo para equilibrar la valencia. Este tipo de movimiento de los electrones es equivalente al de cargas positivas, llamadas huecos.

El propósito del dopaje tipo n es crear una abundancia de electrones libres. Un semiconductor tipo n se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de elemento, normalmente pentavalente, es decir con cinco electrones en la capa de valencia, a un semiconductor del grupo IV como lo es el silicio para así aumentar el número de portadores de carga libres en este caso son negativos (**electrones libres**). Para ayudar a entender como se produce el dopaje tipo n consideremos el caso del silicio *Si*. La valencia del silicio es cuatro es decir, en su última capa tienen cuatro electrones, dichos electrones crean un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacente. Si un átomo que tiene cinco electrones en su última capa es decir, valencia igual a cinco o bien un elemento del grupo VA (fósforo *P*, arsénico *As* o antimonio *Sb*), se incorpora a la red cristalina tomando el lugar de un átomo de silicio, entonces este átomo tendrá cuatro electrones covalentes y uno no enlazado. Este electrón extra da como resultado la formación de electrones libres, los cuales son portadores mayoritarios siendo en este caso los huecos portadores minoritarios. Debido al hecho de que los átomos en este caso han cedido electrones a la red cristalina se denominan átomos donadores.

En compuestos semiconductores se puede obtener un semiconductor de conductividad tipo p o tipo n por deficiencias estequiométricas, como anteriormente lo mencionamos es decir, si el compuesto tiene deficiencia de uno de los elementos que lo constituye. Por ejemplo, el sulfuro de cadmio (*CdS*) es un compuesto estequiométrico, por cada átomo de cadmio hay uno de azufre, los cuales están enlazados por una fuerza de cohesión. Si por alguna razón falta un átomo de azufre, el cadmio correspondiente no está enlazado, cediendo sus dos electrones a la red cristalina y comportándose el *CdS* como un semiconductor del tipo n . En el *CdTe* ocurre lo contrario es decir, es un compuesto no estequiométrico debido a vacancias de Cd, lo cual le confiere una conductividad tipo p .

Figura 1.1: Diagrama de una Unión $p - n$.

De lo anterior tenemos que existen dos maneras de obtener semiconductores tipo p o tipo n :

1. La inclusión de átomos de impurezas.
2. Por deficiencias estequiométricas.

Los semiconductores tipo p y tipo n se caracterizan por poseer un número determinado de estados de niveles aceptores y donadores respectivamente. La concentración de estos niveles depende de la naturaleza de los mismos. En general los niveles aceptores se encuentran vecinos a la banda de valencia, mientras que los donadores se hallan en las proximidades de la banda de conducción en la llamada banda o brecha de energía prohibida.

Al unir los semiconductores tipo p y tipo n se crea una difusión de portadores mayoritarios.

Al establecerse estas corrientes aparecen cargas fijas en una zona a ambos lados de la unión, zona que recibe el nombre de **Barrera Interna de Potencial**.

A medida que progresa el proceso de difusión, la zona de carga espacial va incrementando su anchura profundizando en los cristales a ambos lados de la unión. Sin embargo, la acumulación de iones positivos en la zona n y de iones negativos en la zona p, crea un campo eléctrico (\vec{E}) que actuará sobre los portadores mayoritarios en ambas zonas con una determinada fuerza de desplazamiento, que se opondrá a la corriente producida por ambos tipos de portadores. En otras palabras aparece una diferencia de tensión entre la zona p y n, esta diferencia de tensión es debida a la recombinación del par electrón-hueco.

La figura 1.1 muestra el diagrama de equilibrio de una unión p - n.

Un semiconductor en régimen de oscuridad tiene cargas positivas y negativas que se mueven aleatoriamente por el interior del cristal, hasta que vuelven a encontrarse y a restablecer su enlace. Cuando se hace incidir radiación se tiene que la energía absorbida es E_G , que es necesaria para romper el enlace. Al existir un campo eléctrico en el interior de una unión p-n, las cargas positivas y negativas se mueven ordenadamente, se separan y tienden a acumularse en zonas diferentes de la unión, lo que da origen a la aparición de un voltaje entre sus extremos. De esta manera, la radiación incidente hace que la unión se convierta en un generador eléctrico. Al cortocircuitar la unión se establece una corriente externa. Esta capacidad de transformar la energía procedente de los fotones en energía eléctrica es el denominado *efecto fotovoltaico*, que observó, por vez primera Becquerel en 1876.

De forma general tenemos, que los mecanismos físicos que operan una celda son los siguientes

1. Creación en el semiconductor de pares electrón-hueco generados por la absorción de radiación solar.
2. Separación de pares electrón-hueco por el campo de la unión p-n generado por un corriente I_L .
3. Aparición del voltaje entre las terminales de la celda.
4. Utilización de la potencia a través de una carga.

Capítulo 2

Celdas Solares de CdS/CdTe y Contactos Posteriores

El *CdTe* es uno de los mejores candidatos para la elaboración de películas fotovoltaicas debido a sus propiedades físicas. En laboratorios se ha obtenido una eficiencia récord de 16,5% [1] lo cual convierte al *CdTe* en un candidato prometedor para aplicaciones a grandes escalas. A pesar de los avances obtenidos en la eficiencia de este tipo de celdas, los valores obtenidos están por debajo de su límite teórico, este valor es del 30% [2]. Unos de los problemas relacionados con la obtención de celdas con mayor eficiencia a la record reportada, se relaciona con la obtención de un contacto óhmico estable. Este hecho se deriva fundamentalmente a la alta función de trabajo que presenta el *CdTe* con conductividad tipo *p*. A lo anterior se añade la dificultad de obtener un eficiente dopaje *p* sobre la película de *CdTe*.

2.1. Contactos Ohmicos en las Celdas

Unos contactos de buena calidad deben de tener baja resistencia de contacto ($< 10^{-5} \Omega.cm^2$) y de tener un comportamiento lineal en la característica $I - V$, a estos contactos son llamados **Contactos Óhmicos** además es deseable que la región en que se sitúa el contacto óhmico sea lo más estrecho posible, para ello se requiere incorporar películas que actúen como barreras de difusión para garantizar la integridad del dispositivo. Es importante que los contactos óhmicos sean poco

profundos; para lograr esta característica es necesario agregar barreras de difusión para limitar el espesor de la región del contacto óhmico. Un contacto ideal no debe de ser una unión rectificante la cual puede formarse mediante la unión de un metal con un semiconductor. Esta unión se conoce como *Unión Schottky*. La obtención de buenos contactos ohmicos depende de que la función trabajo del metal sea mayor a la de nuestro semiconductor, es decir $\phi_M > \phi_S$. En este caso se tiene que el nivel de Fermi es alineado para la transferencia de electrones del metal al semiconductor. La barrera que enfrentan los electrones entre el metal y el semiconductor es más pequeña y fácil de pasar con un pequeño voltaje.

2.2. Dificultad en la Obtención de Contactos Ohmicos en el *CdTe* Tipo *p*

La combinación *Cu/Au* es una de las que más han sido usadas como contacto en celdas de *CdS/CdTe*. Esta combinación de metales fue escogida debido a que el *Cu* dopa tipo *p* al *CdTe* y el *Au* tiene una función de trabajo elevada, ver Tabla 2.1. Sin embargo, debido a que el *Cu* presenta un alto coeficiente de difusión se ha observado que este metal puede llegar a la unión metalúrgica e incluso hasta el contacto frontal, produciendo líneas de corto circuito en el dispositivo, que degrada las propiedades de las celdas, además aunque el *Au* posee una alta función de trabajo es un metal caro, lo cual incrementa el costo de watt producido.

Cuando el contacto de tipo *p* tiene una función de trabajo mayor que la del semiconductor se obtiene una barrera de potencial. La afinidad electrónica del *CdTe* tiene un valor de $4,5eV$ y la distancia entre la banda de conducción y el nivel de Fermi se tiene en el rango $1,38 - 1,48eV$. Se tiene que el valor de la función de trabajo es de $5,9eV$. La tabla 2.1 presenta algunos valores de la función trabajo de algunos metales.

Es evidente, que los valores de la función de trabajo de un no-metal, nos puede ayudar para reducir la barrera potencial lo suficiente como para crear contactos óhmicos. Metales como el oro, níquel, carbón y platino se han utilizado como contactos posteriores, el resultado es un contacto con resistividad baja, en algunos casos no lo suficiente, se tiene que la estabilidad que presenta el contacto sobre la celda solar es cuestionable.

Para resolver el problema de la función de trabajo alta para el *CdTe* es necesario introducir una capa altamente dopada de tipo *p*, es decir crear una región *p+*,

Tabla 2.1: Metal - Función Trabajo

Metal	Función Trabajo (<i>eV</i>)
Mo	4,24
Ag	4,7
Al	4,4
Au	5,1
Co	5
Cu	4,65
Ni	5,15
Pd	5,1
Pt	5,6

con la cual incrementamos la conductividad y creamos un transporte por tunelaje en la barrera de potencial.

La formación de una región *p+* se puede lograr mediante dos procedimientos: (a) cuando se elimina *Cd* mediante un ataque químico y por lo tanto se crea una zona rica en *Te*, (b) haciendo un *Crecimiento de una película de Te*. En ambos casos se crea una superficie no estiquiométrica de *CdTe* con deficiencia de *Cd* por lo tanto una región *p+*. Posteriormente se le depositará un metal o un semimetal para completar el contacto.

Lo que se pretende, como ya se ha dicho, es tener unos contactos óhmicos. Uno de los criterios para evaluar cuan óhmico es un contacto es el criterio de ohmicidad, que se explicará en el capítulo IV.

Capítulo 3

Métodos de Obtención de una Región $p+$ en el $CdTe$ para la Obtención de Cu_xTe

Como se explicó anteriormente la formación de una región $p+$ puede ser obtenida de dos formas:

- Depósito de Telurio. Como su nombre lo indica, consiste en el depósito de una película delgada de telurio sobre la superficie del $CdTe$ con un post-tratamiento térmico para crear la zona $p+$.
- Ataque Químico Nitríco/Fosfórico (N/P). Mediante este procedimiento se crean vacancias de Cd , debido al ataque de la solución a este elemento (fundamentalmente debido al ácido nítrico) por lo cual se tiene Te en la superficie creando una región $p+$.

En este trabajo estudiaremos el segundo procedimiento es decir, el ataque químico y se hará la caracterización de la región $p+$ creada mediante este proceso.

3.1. Ataque Químico N/P

Para el ataque químico se utilizó una solución de ácidos *Nítrico-Fosfórico* (N/P). Para la creación de esta solución se mezclan los ácidos nítrico, ácido

Tabla 3.1: Soluciones y sus concentraciones de ácidos correspondientes

Solución	Ácido Nítrico (Mol/l)	Ácido Fosforico (mol/l)	Agua (mol/l)
A	0.13	10.70	26
B	0.17	10.70	28

fosfórico y agua. En trabajos previos desarrollados en el grupo de celdas solares se varió la concentración del ácido nítrico, agua y ácido fosforico. Otro parámetro importante para la creación de una superficie rica en *Te* es el tiempo de ataque. La tabla 3.1 muestra las diferentes concentraciones usadas para la creación de la solución *N/P*, dichas soluciones fueron utilizadas en trabajos del grupo. Las muestras fueron clasificadas de la siguiente forma: *A-30*, *A-40*, *A-50* y *B-30*; que representan muestras atacadas con la solución *A* por 30s, 40s y 50s y con la solución *B* por 30s, respectivamente.

Para la caracterización de las muestras atacadas se utilizaron diferentes técnicas, las cuales se describen en el capítulo IV.

En la elaboración de sustancia *N/P* nos es mas fácil medir en *ml* que en *Mol/l*, primeramente calculamos el peso atómico en gramos, el cual se calcula con la ecuación 3.1.

$$w_{sol} = n(PM)V \quad (3.1)$$

donde *n* es la razón entre el número de moles por litro, *PM* peso molecular y *V* el volumen total posteriormente se calcula el volumen dividiendo el peso atómico entre la densidad de la sustancia

$$V_{sol} = \frac{w}{\rho} \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 nos da el volumen en *ml* de los ácidos nítrico y fosfórico para la preparación de la muestra, la cantidad de agua que utilizaremos en la solución es la necesaria para completar 50*ml* de la solución.

El procedimiento de ataque con una solución *N/P* y la caracterización de las muestras de *CdTe* atacadas con esta solución, es un paso previo fundamental para la formación de contactos ohmicos traseros en el *CdTe*. Se ha demostrado que compuestos del tipo *Cu_xTe* forman buenos contactos en el *CdTe* con la

fase más estable reportado para $x = 1,4$ [3]. Un procedimiento para la obtención de compuestos del tipo Cu_xTe es el ataque N/P seguido de depósitos de finas películas de Cu con un post-tratamiento térmico. Ha sido demostrado que las posibles fases de Cu_xTe que se han obtenido depende del espesor de la película de Cu depositadas para un determinado tipo de ataque N/P [4].

En este trabajo se evalúan las diferentes condiciones de ataque N/P para la creación de una región $P+$ y posteriormente se depositara una película de Cu con el fin de obtener el compuesto Cu_xTe en la fase más estable.

Capítulo 4

Técnicas de Caracterización

Las técnicas para la caracterización de las muestras fueron:

- Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)
- Caracterización mediante la obtención de la curva Volt-Ampere ($I - V$)
- Rayos X
- Fotoluminiscencia (PL)

A continuación damos una breve descripción de cada una de estas técnicas utilizadas en la caracterización de las películas de $CdTe$ atacadas con N/P .

4.1. Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido o SEM, por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope, es un instrumento que ha diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada se genera por la interacción de un haz de electrones que barren un área determinada sobre la superficie de la muestra. Una de las características del SEM es que tiene una gran profundidad de campo lo cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, lo cual significa que las

muestras pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de la muestra es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir es el ser conductora de la corriente eléctrica. Este último requisito se cumple en los metales pero no así en otro tipo de materiales, por lo que para hacer a la muestra conductora se la recubre en su preferencia de una capa de algún material conductor.

La muestra es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones que son reflejados de la superficie de la muestra, siendo capaz de mostrar una figura en tres dimensiones. Su resolución está entre los 3 y 20 nm , dependiendo del microscopio. Es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se acelera por una diferencia de potencial de 1000V a 30000V. Los electrones acelerados por una diferencia de voltaje muy pequeña son para muestras sensibles, como podrían ser muestras biológicas. Los altos voltajes son utilizados para muestras metálicas ya que éstas no sufren alteraciones, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para obtener una mejor resolución. Los electrones que salen del cañón son enfocados a las lentes condensadoras y objetiva, cuya función es hacer incidir sobre la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible. Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Finalmente, los Rayos X se generan en una muestra sometida a bombardeo electrónico permite identificar los elementos presentes y establecer su concentración. Cuando un haz electrónico suficientemente acelerado incide sobre la superficie de un sólido, se produce la ionización de los átomos presentes, esto es, la pérdida de los electrones internos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica una liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente. Esta energía se manifiesta como rayos X y es única para cada elemento. Cuando se representa la intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de Rayos X, constituida por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denominan Rayos X característicos. Esto da la posibilidad de un análisis de composición de las muestras, si el *SEM* cuenta con una cámara auxiliar de rayos X.

4.2. Característica $I - V$. Criterio de Ohmicidad

La característica $I - V$ permite discernir las propiedades lineales o rectificantes de un contacto entre un metal y un semiconductor. Un contacto metal-semiconductor con propiedades de linealidad debe satisfacer la Ley de Ohm dada por:

$$V = IR \quad (4.1)$$

donde V es el voltaje aplicado a la muestra, I la corriente eléctrica y R la resistencia del contacto más la del semiconductor. De esta ecuación despejamos la corriente y obtenemos.

$$I = \frac{V}{R} \quad (4.2)$$

al hacer una gráfica de I contra V , obtenemos una línea recta con pendiente igual a $\frac{1}{R}$ y ordenada al origen da cero.

Aplicando logaritmo a la ecuación 4.2

$$\log I = \log V + \log \left(\frac{1}{R} \right) \quad (4.3)$$

Esta es una ecuación lineal con pendiente igual a la unidad e intersección igual a $\log \frac{1}{R}$

El criterio de ohmicidad consiste en expresar la ecuación 4.2 en una forma más general:

$$I = aV^n \quad (4.4)$$

Siguiendo el mismo procedimiento anterior para la ecuación 4.2, se obtiene

$$\log I = \log a + n \log V \quad (4.5)$$

En un contacto ideal (óhmico) la ecuación 4.5 debe coincidir con la ecuación 4.3 es decir, que para un contacto ideal óhmico $a \equiv \frac{1}{R}$ y $n \equiv 1$.

Al realizar la característica $I - V$ y aplicando la ecuación 4.5 se obtienen los valores de a y b . El valor de n , define que tan óhmico es el contacto.

4.3. Rayos X

Los rayos X son radiaciones electromagnéticas cuya longitud de onda va desde unos 10 nm hasta $0,001 \text{ nm}$. Cuando menor es la longitud de onda de los rayos X, mayor es su energía y poder de penetración. Los rayos de mayor longitud de onda, cercanos a la banda ultravioleta, se conocen como rayos X blandos; los de menor longitud de onda se denominan rayos X duros. Los rayos X formados por una mezcla de muchas longitudes de onda diferentes se conocen como rayos X *blancos*, para diferenciarlos de los rayos X monocromáticos. Los rayos X se producen a raíz de las transiciones de los electrones atómicos de una órbita a otra. Para los rayos X las transiciones son de electrones internos.

Los rayos X se producen siempre que se bombardea un objeto material con electrones de alta velocidad. Gran parte de la energía de los electrones se pierden en forma de calor; el resto produce rayos X al provocar cambios en los átomos del blanco como resultado del impacto. Los rayos X emitidos no pueden tener energía mayor que los electrones que los producen. La radiación emitida no es monocromática, sino que se compone de una amplia gama de longitudes de onda. Este espectro continuo se denomina a veces *radiación de frenado*, y es independiente de la naturaleza del blanco. Si se analizan los rayos X emitidos con un espectrómetro de rayos X se encuentran ciertas líneas definidas superpuestas sobre el espectro continuo; estas líneas, conocidas como rayos X característicos, corresponden a longitudes de onda que dependen exclusivamente de la estructura de los átomos del blanco. En otras palabras, un electrón de alta velocidad que choca contra el blanco puede producir dos efectos:

- Inducir la emisión de rayos X de cualquier energía menor que la energía inicial del electrón en movimiento.
- Provocar la emisión de rayos X de energías determinadas que dependen de la naturaleza de los átomos del blanco.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Estos remiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con pequeños cambios en su frecuencia. Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh. Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructivamente o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción.

La ley de Bragg se puede expresar considerando que los planos cristalográficos son representados por espejos semi-transparentes en los que la radiación incidente es remitida en parte en cada uno de los planos. La interferencia formada entonces se rige por la ley de Bragg. De hecho, la ecuación de Bragg es idéntica a la de las interferencias producidas en una capa delgada de aire obtenidas en un interferómetro de Michelson. De manera más estricta hay que tener en cuenta que las ondas son dispersadas por átomos individuales alineados de manera periódica.

Si el espaciamiento entre los planos es d , ver figura 4.1, la diferencia de camino óptico recorrido por el haz es de $2d\sin\theta$ y la condición de que haya interferencia constructiva es que esta diferencia sea un número entero de la longitud de onda de la radiación, de esta manera la ley de Bragg se expresa

$$m\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.6)$$

Observamos que la ley de Bragg sólo tiene en cuenta la periodicidad de la red pero no el arreglo de la base de los átomos asociados a ella. La composición de la base determina la intensidad relativa de los órdenes de difracción.

Un experimento clásico se muestra en la figura 4.2. En ella se muestra un haz de rayos X que incide sobre un sólido cristalino y el producto de haces difractados que se obtiene producto de esta experimentación.

La intensidad y disposición espacial de estos haces difractados está directamente relacionado con la distribución de los átomos de la estructura regular del cristal. Se requiere que de la ecuación 4.6 tanto θ como λ tomen valores determinados que la satisfaga. Si λ está fijo sólo habrá difracción para determinados valores de θ . *Los métodos experimentales se basan en el hecho de variar θ o λ en*

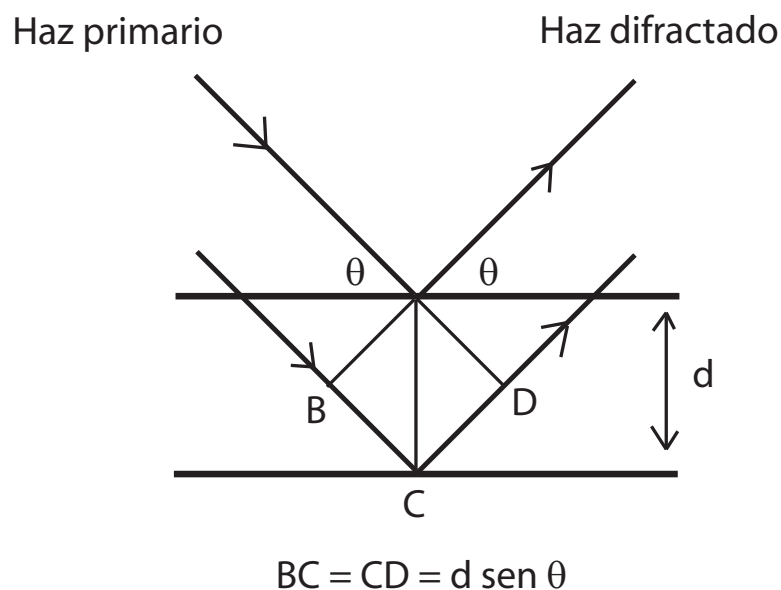


Figura 4.1: Representación esquemática para la interferencia constructiva entre los rayos dispersados por átomos.

un rango de valores determinados.

La distribución de los átomos dentro de esta celda es quien rige la intensidad con la cual llega el haz al punto en el patrón de difracción, la cual está determinada por el factor de estructura.

La geometría del patrón formado depende de los siguientes aspectos:

- La longitud de onda utilizada.
- Las características de la muestra.
- El sistema de detección.

4.4. Fotoluminiscencia *PL*

Muchas sustancias inorgánicas y algunas orgánicas pueden absorber energía y emitir radiación visible. Este comportamiento, denominado *luminiscencia*, puede ser iniciado por el bombardeo de fotones, electrones, o iones positivos, y por un

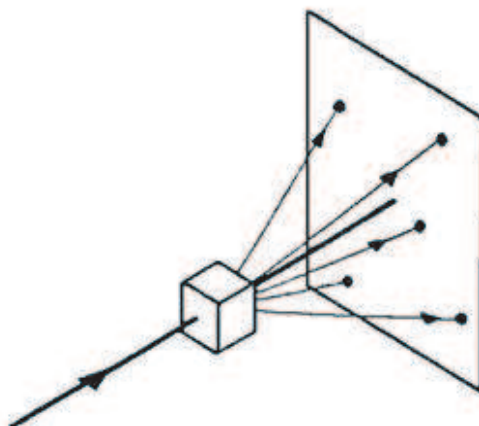


Figura 4.2: Esquema de un experimento de rayos X.

esfuerzo mecánico, reacción química, o calentamiento. Si la emisión se produce dentro de 10^{-8} s después de la excitación, el material se denomina *fluorescente*. Si la emisión se demora más, el material se denomina *fosforescente*.

La fotoluminiscencia es una técnica no destructiva utilizada en la determinación de ciertos tipos de defectos en semiconductores, de estados excitónicos o réplicas fonónicas. Una configuración típica se aprecia en la figura 4.3. La fotoluminiscencia se fundamenta en los procesos de recombinación radiactivos.

La fuente de excitación es un láser con $h\nu > E_g$. Es necesario medir a baja temperatura para minimizar los procesos de recombinación no radiactivos, activados térmicamente. Las temperaturas utilizadas son generalmente próximas a la del He líquido. La energía del fotón emitido por la recombinación depende del proceso involucrado, como se observa en la figura 4.4, en la que se incluyen cinco transiciones fotoluminiscentes más comunes

1. Transiciones banda-banda.
2. Excitón Libre.
3. Transiciones nivel-banda.
4. Transiciones banda-nivel.
5. Transiciones nivel-nivel

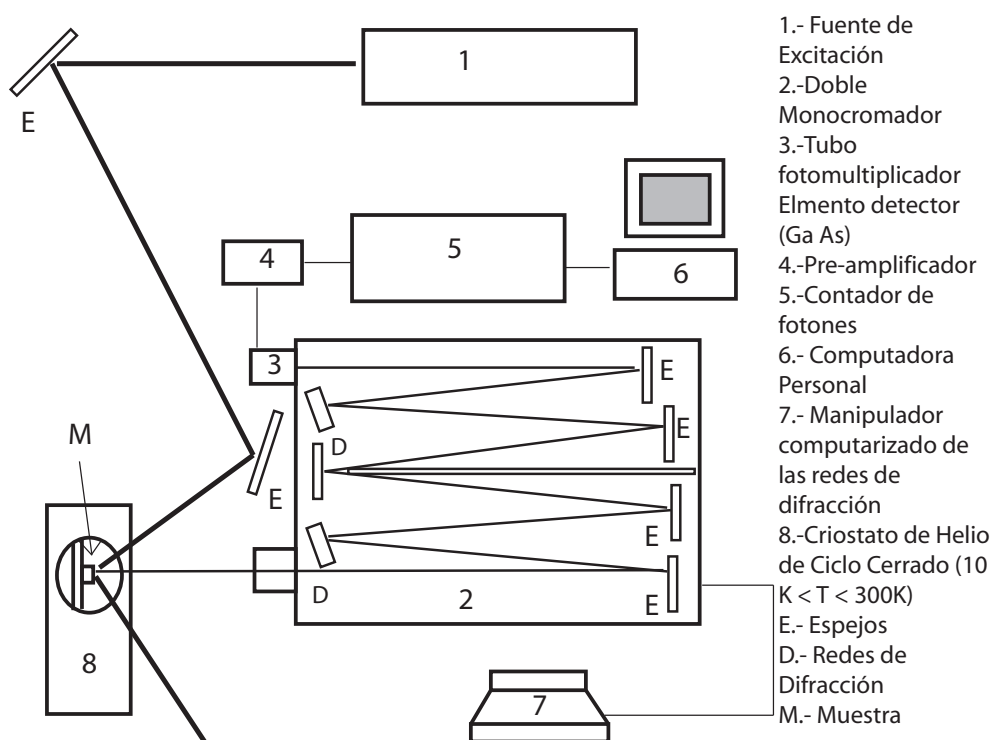


Figura 4.3: Configuración típica para las mediciones de fotoluminiscencia.

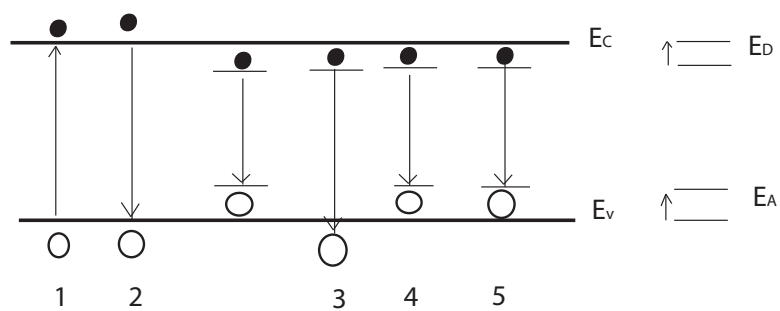


Figura 4.4: Transiciones típicas en un semiconductor bajo iluminación.

Los niveles de la banda prohibida pueden ser característicos de estados de impurezas, vacancias, intersticiales, centros complejos, etcétera.

Capítulo 5

Desarrollo Experimental y Resultados

Antes de comenzar a analizar los resultados obtenidos se enlista el procedimiento de elaboración de cada muestra

1. Crecimiento de $CdTe$ sobre vidrio Conductor.
2. Depósito de $CdCl$ sobre la película de $CdTe$, calentamiento de la muestra a $400\text{ }^{\circ}C$ en aire durante 30 minutos.
3. Ataque químico N/P.

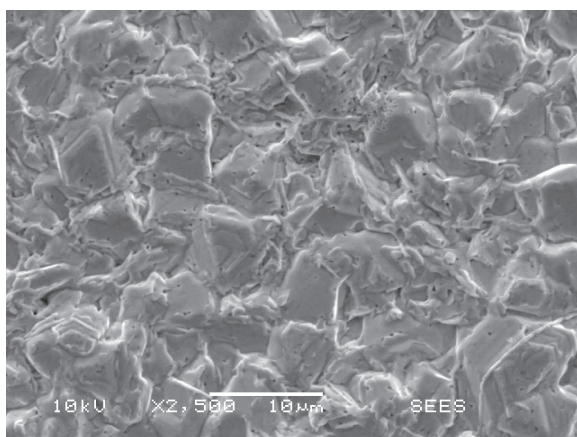
donde el procedimiento número dos lo conocemos como tratamiento térmico.

Para calcular los volúmenes en ml utilizamos la ecuación 3.1 y los datos de la tabla 3.1 donde la densidad del HNO_3 es de $1,401\text{ g/ml}$ y para H_3PO_4 tenemos que $1,685\text{ g/ml}$, el valor obtenido se sustituye en la ecuación 3.2 donde nuestro volumen total es de 50 ml , la tabla 5.1 nos muestra la cantidad de ácidos y agua en ml para la preparación de la solución N/P

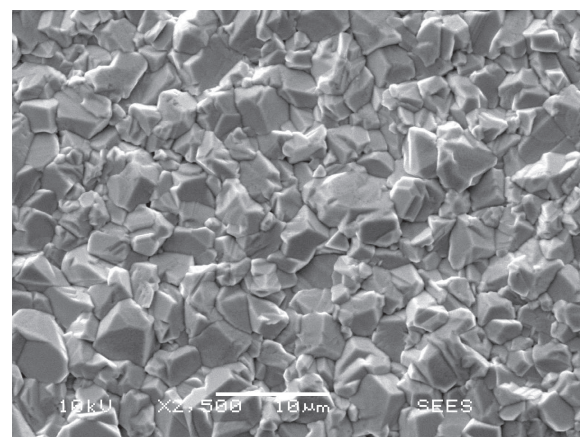
Los tiempos de ataque fueron de 30, 40 y 50 segundos para la solución A y para la solución B fue de 30 segundos, la primera técnica de caracterización a utilizar es la obtención de una fotografía mediante SEM, para todas las muestras atacadas químicamente como para una muestra no atacada, la cual es nuestra referencia.

Tabla 5.1: Soluciones y sus concentraciones

Solución	Ácido Nítrico (ml)	Ácido Fosforico (ml)	Agua (ml)
A	0.42	36.48	13.1
B	0.55	36.48	12.97



a) Muestra sin Tratamiento Termico



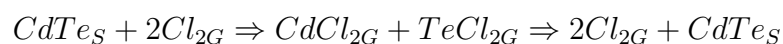
b) muestra con tratamiento termico

Figura 5.1: Imágenes obtenidas mediante SEM para muestras sin ataque químico

5.1. Resultados de SEM

5.1.1. Tratamiento Térmico de $CdCl_2$

La figura 5.1 nos muestra dos imágenes, obtenidas por el microscopio electrónico de barrido a) es la imagen para una muestra sin tratamiento térmico mientras que b) es una muestra con tratamiento térmico. La diferencia que tenemos en estas imágenes es el efecto del tratamiento térmico sobre la película, como es conocido se obtienen granos más grandes. Una posible reacción es la siguiente:



De esta forma pequeños granos se evaporan y vuelven a la fase sólida solamente si están más fuertemente enlazados y por lo tanto más ordenados, incrementando

el tamaño promedio de los granos.

5.1.2. Ataques con N/P

Posteriormente se realizó el ataque N/P a las muestras y nuevamente obtuvimos imágenes mediante SEM , la figura 5.2, muestra la superficie de la muestra atacada con N/P . Anteriormente se mencionó que el microscopio electrónico de barrido funciona mediante la detección de electrones que son rebotados en la superficie de nuestra muestra a estudiar por lo que si la muestra es conductora se tiene más interacción que una muestra con una conductividad baja, la forma de ver que tan conductora es una muestra es mediante la claridad de la imagen obtenida, a mayor brillo le corresponde una conductividad mayor y si la imagen es opaca la resistencia es mayor. Como podemos apreciar la imagen más brillante es para el ataque químico $A - 30$, seguida por $B - 30$, $A - 40$ y al último tenemos $A - 50$, en otras palabras la muestra más conductora que se tiene, de acuerdo a el criterio expresado anteriormente, es para un ataque químico $A - 30$ y la más resistiva es para $A - 50$. Más adelante confirmaremos esta característica mediante la caracterización $I - V$.

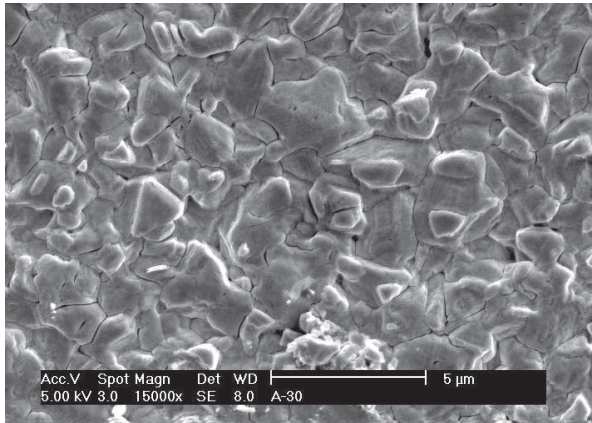
5.2. Mediciones Eléctricas

En la figura 5.3 nos muestra las gráficas obtenidas mediante la característica $I - V$, como ya se mencionó buscamos que el comportamiento de esta característica corresponda a la ecuación 4.5, por lo que la pendiente de la recta es n y su valor ideal es 1, con nuestra ordenada al origen podemos calcular la resistencia de la siguiente forma:

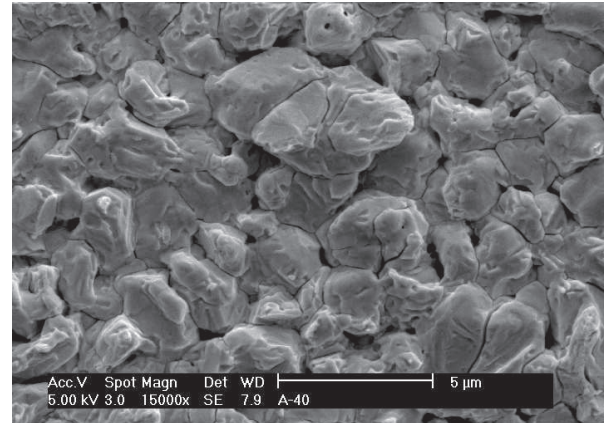
$$R = \frac{1}{10^a} \Omega$$

Los resultados obtenidos se muestran en la

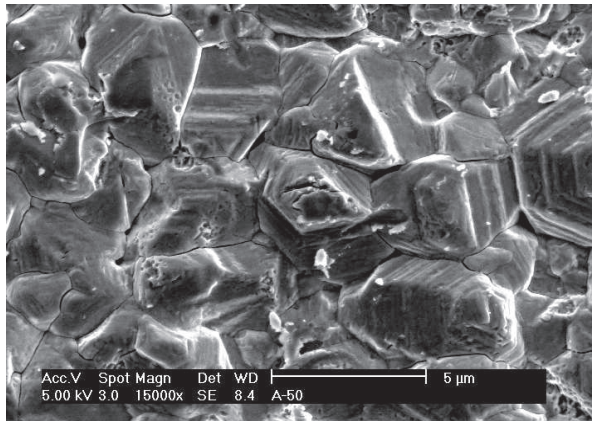
Como podemos ver la muestra que presenta mayor conductividad es $A - 30$ seguida por $B - 30$, posteriormente $A - 40$ y por último $A - 50$, en concordancia con las imágenes de la figura 5.2. Contrario a lo que pudiera pensarse, que a mayor tiempo de ataque la muestra se hace más conductora, esto no sucede y es



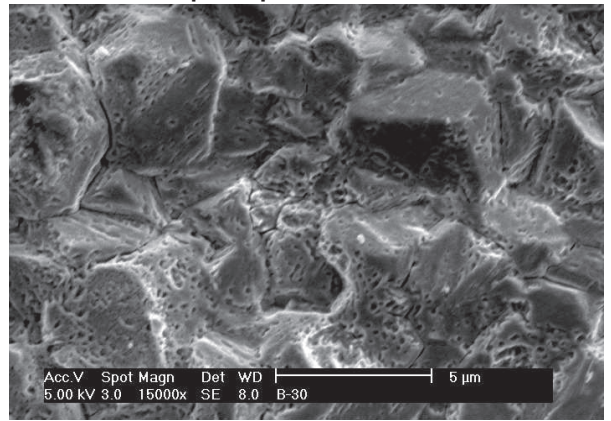
a) Ataque químico A-30



b) Ataque químico A-40



c) Ataque químico A-50



d) Ataque químico B-30

Figura 5.2: Imágenes obtenidas mediante SEM para muestras con ataque químico

Tabla 5.2: Resultados obtenidos usando el criterio de ohmicidad

Muestra	n	$R(\Omega)$
No N/P	0,99	1×10^8
A-30	1,02	28,523
A-40	1,05	84,839
A-50	0,85	44258
B-30	0,866	49,624

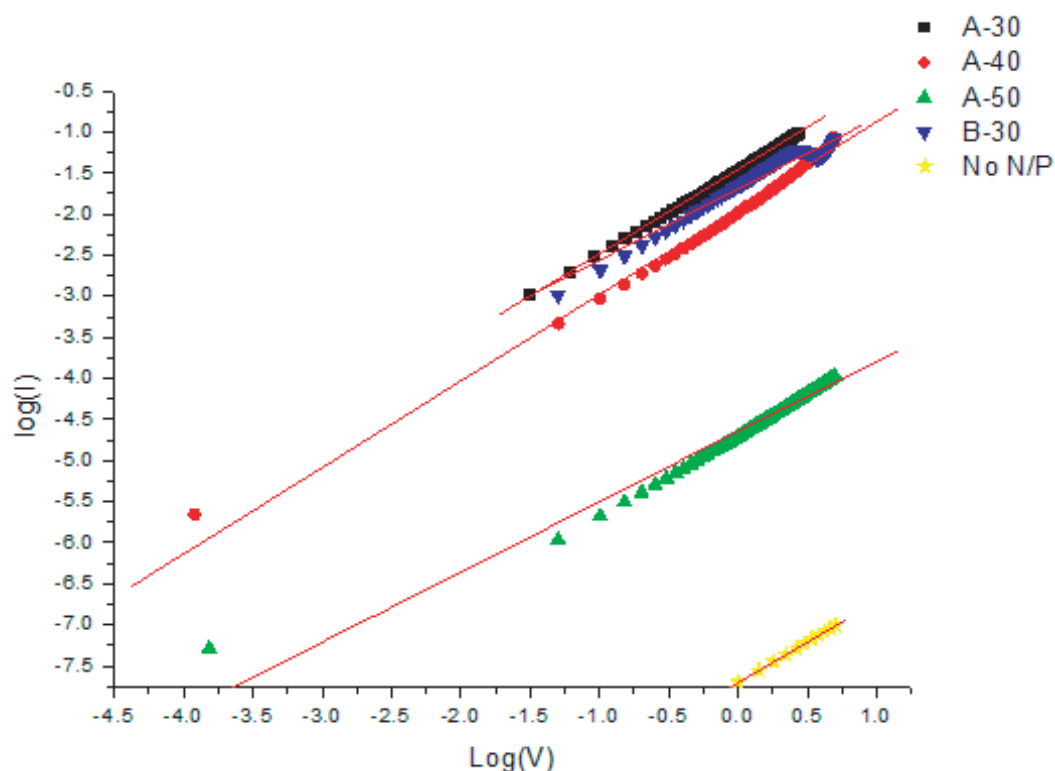


Figura 5.3: Característica $I - V$ sobre muestras con y sin ataque químico

debido a que a mayor tiempo de ataque químico el ácido no solo daña al Cd sino también al Te , es decir nos degrada toda la muestra.

5.3. Análisis por R-X

Anteriormente mencionamos que el ataque químico es un paso previo fundamental para la formación de contactos posteriores lineales y el compuesto que deseamos formar como contacto es el Cu_xTe , la finalidad del ataque químico es obtener una zona rica en Te , si a esta región se le hace un depósito de Cu con un post-tratamiento térmico se puede obtener dicho compuesto[4]. Una de las formas de confirmar la existencia de Te en las muestras es mediante el espectro de Rayos X. La figura 5.4 nos muestra el espectro de rayos X para todas las muestras en el rango 2θ comprendido entre 10° hasta 110° , la longitud de onda utilizada es

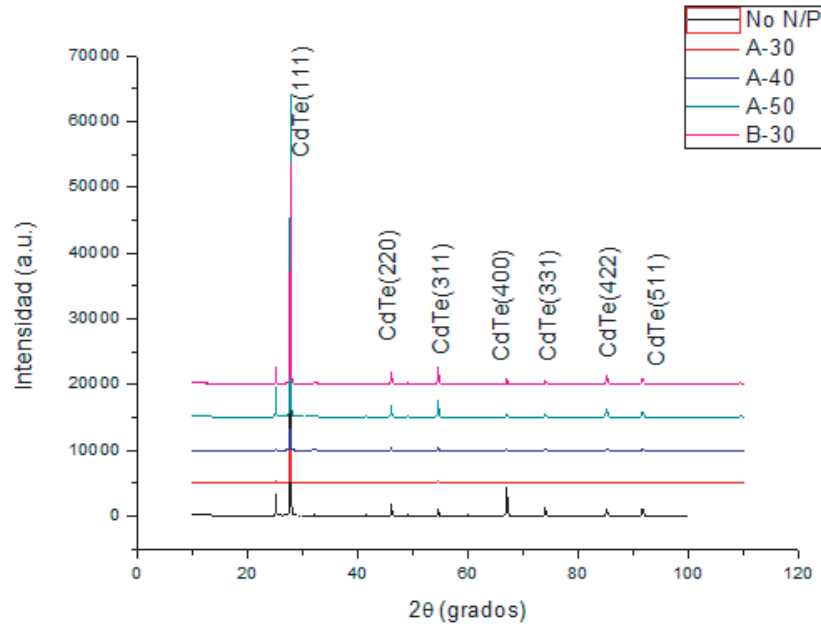


Figura 5.4: Espectro de rayos X para muestras sin ataque químico y con ataque químico A-30, A-40, A-50 y B-30. La longitud de onda utilizada es λ_{Co} con un valor de $1,78897 \text{ nm}$

la línea alfa característica del Cobalto $1,78897 \text{ nm}$ y en la figura 5.5 vemos el mismo espectro con un una ampliación entre 30° y 35° . Como se puede observar para un valor aproximado de 32° se obtiene la fase del (101) para el *Te*. Con esta caracterización comprobamos que en las muestras tenemos *Te* en todas las muestras atacadas con *N/P*.

Otra forma de evidenciar la introducción de *Te* en la red del *CdTe* es mediante el posible cambio de fase de su constante de la red.

Tenemos que para un cristal de estructura cristalina cúbica la distancia entre planos la podemos expresar de la siguiente manera

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}}$$

donde a es la constante de la red cristalina. La ecuación anterior se cumple en

particular para el plano (111) la ecuación se expresa de la siguiente forma

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

sustituyendo este resultado en la expresión de la Ley de Bragg 4.6 obtenemos

$$\frac{2a}{\sqrt{3}} \text{sen}\theta = m\lambda$$

al despejar $\text{sen}\theta$ obtenemos

$$\text{sen}\theta = \frac{m\lambda\sqrt{3}}{2a}$$

de esta ecuación tenemos que el único parámetro que varía es a , entonces si ocurre una variación en a lo mismo tenemos para θ y por consecuencia para 2θ . Si tenemos que a varía debemos de ver un desplazamiento en el espectro para el pico del plano (111). La figura 5.6 nos muestra un acercamiento para el pico del plano (111) con la finalidad de poder observar este desplazamiento. Efectivamente tenemos un desplazamiento ligeramente a la izquierda lo que significa que el ángulo disminuyó y si esto sucede tenemos que la constante de la red aumentó y esto solamente se puede dar de dos maneras:

1. El *Te* se metió a la red del *CdTe* de manera intersticial es decir, por cada molécula de *Cd* existen dos *Te*, uno es el de la red y otro el que se introdujo por el ataque químico.
2. También existe la posibilidad de que la molécula de *Te* sustituya a la del *Cd*, de esta forma el *Te* se introdujo de manera sustitucional.

Pero se tiene que el radio atómico del *Te* es $1,42 \text{ \AA}$ y del *Cd* es de $1,71 \text{ \AA}$, por lo cual tenemos que el aumento de la constante de la red se dio debido a que el *Te* se introdujo de manera intersticial.

5.4. Caracterización Mediante la Técnica de *PL*

Para las mediciones de *PL* se utilizaron tres diferentes longitudes de onda, estos valores son 488 nm , $524,5 \text{ nm}$ y $623,8 \text{ nm}$, la finalidad de medir con tres

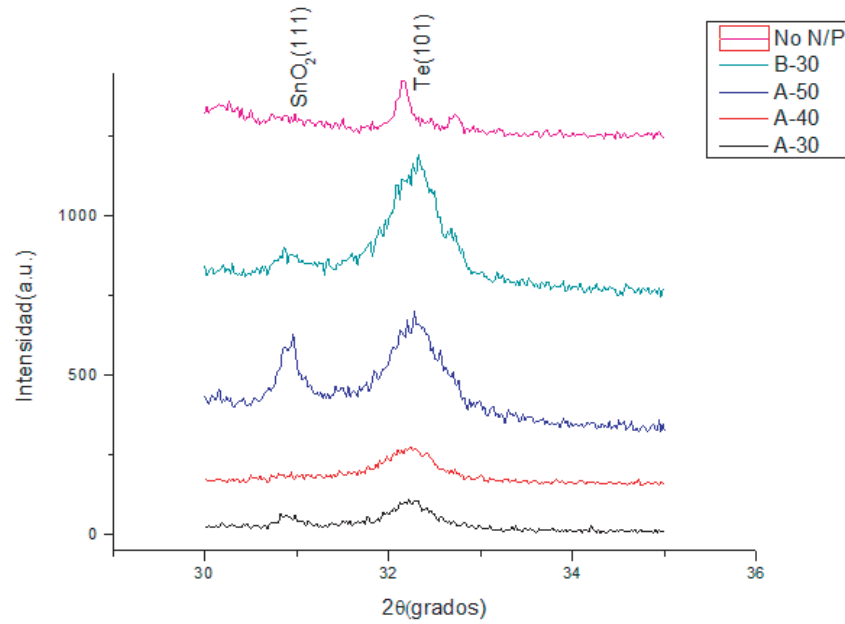


Figura 5.5: Espectro de rayos X para muestras sin ataque químico y con ataque químico A-30, A-40, A-50 y B-30

diferentes longitudes de onda es para calcular la profundidad del ataque químico. Los espectros obtenidos se muestran en la figura 5.7 en la cual se muestran ordenados por el tipo ataque N/P .

El pico señalado como $A - X$ para una energía aproximada a $1,589 \text{ eV}$ corresponden a transiciones en las que intervienen excitones libres, excitones ligados a impurezas donoras y excitones ligados a impurezas aceptoras, también se puede apreciar una gran banda, la cual llamamos DAP . Esta banda es atribuida al par donador-aceptor. La tercera banda localizada alrededor de $1,554 \text{ eV}$ es a la que llamamos V_{Cd} la cual es debida a las vacancias de Cd (el $CdTe$ también presenta vacancias de Cd por el hecho de ser no estequiométrico)[5]. Como podemos observar en la figura 5.7 la intensidad del pico de esta última banda varía con la longitud de onda de la fuente de excitación.

La variación de la longitud de onda tuvo como objetivo hacer un estimado de la longitud de penetración de los ataques, mediante el procedimiento que a continuación se describe.

La figura 5.8a nos muestra el comportamiento del coeficiente de absorción α

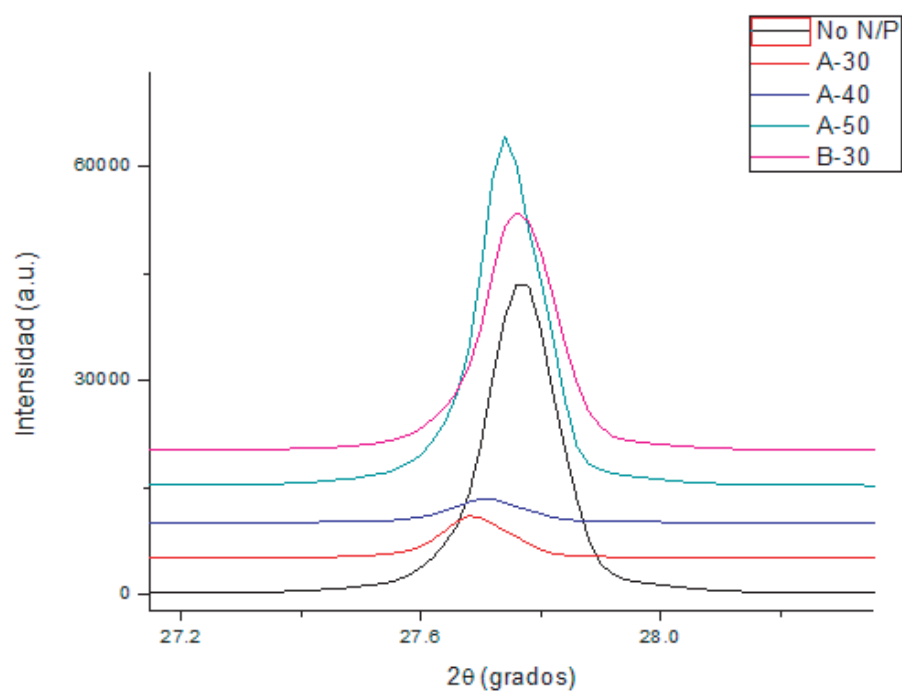


Figura 5.6: Espectro de rayos X para el plano (111) del *CdTe*

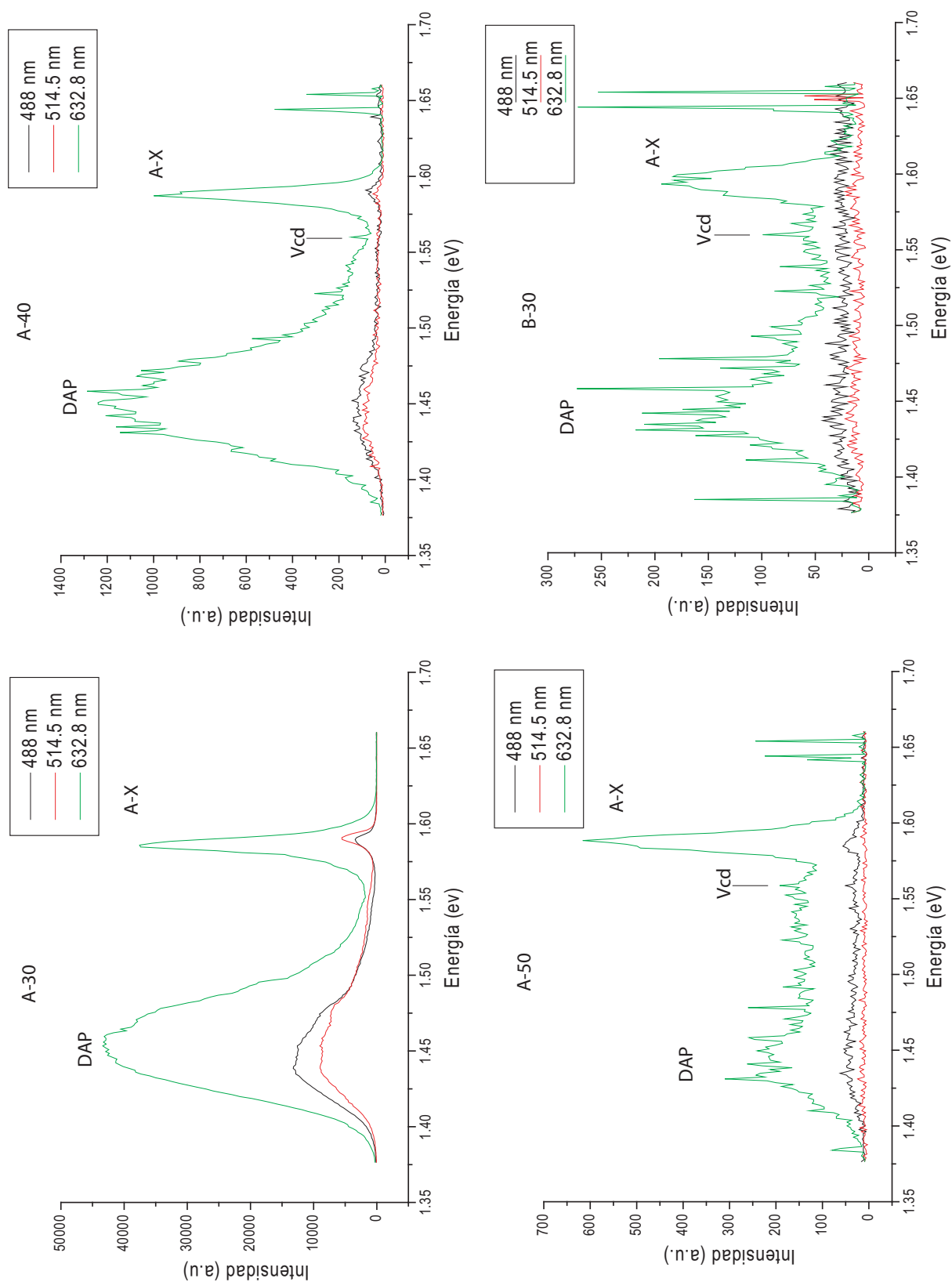


Figura 5.7: Espectro PL a una temperatura de 10 K, para muestras con ataque químico A-30, A-40, A-50 y B-30

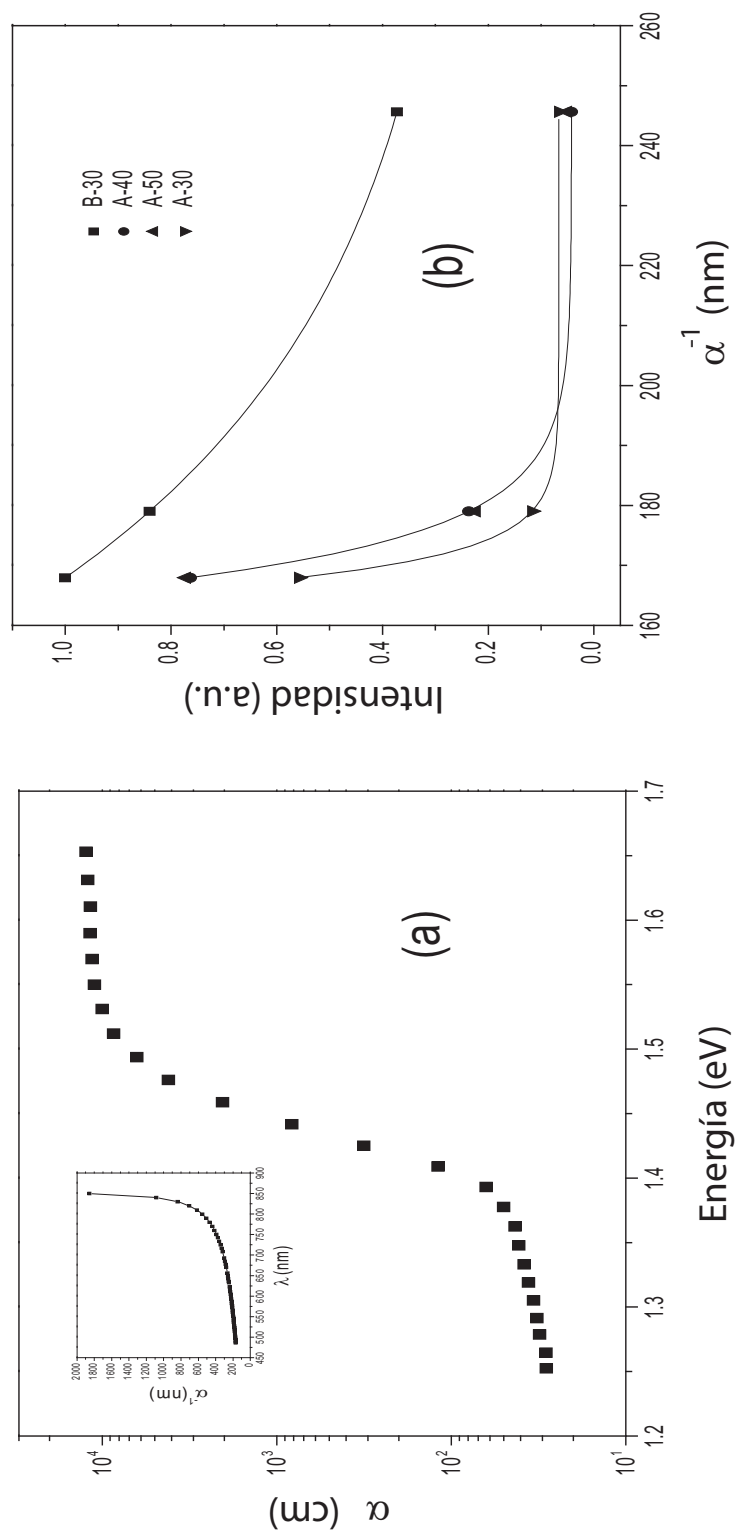


Figura 5.8: a) Dependencia del coeficiente de absorción respecto a la energía. b) Dependencia de la intensidad contra el inverso del coeficiente de absorción

respecto a la energía para el *CdTe*, esta curva se obtiene mediante mediciones de fotoacústica con diferentes longitudes de onda. Recordemos que $E = E(\lambda)$ por lo cual podemos asociar a determinada λ un α y por lo tanto un α^{-1} . De los espectros de *PL* asociamos un α^{-1} para cada λ con la que se realizó la medición. Por otro lado tenemos que el pico debido a las vacancias de *Cd* varía respecto a λ con esta variación podemos asociarle a cada intensidad del pico mencionado con α^{-1} , para la longitud de onda correspondiente, haciendo un gráfico obtenemos la figura 5.8b representa como varía la intensidad pico con el inverso del coeficiente de absorción, recordemos que estas variaciones es para una determinada longitud de onda, el valor de α^{-1} nos da un estimado de hasta donde penetra el fotón. De este gráfico se obtiene que la intensidad del pico varía exponencialmente con α^{-1} en la forma

$$I = I_0 e^{-\alpha^{-1}}$$

Para conocer la penetración del ataque N/P se requiere que $I = 0$ y eso solamente se obtiene para α^{-1} tendiendo a infinito, dicho resultado no tiene representación física, por lo que utilizaremos el siguiente criterio de penetración: Tomaremos el valor del coeficiente para el cual

$$I = (0,1)I_0$$

La tabla 5.3 nos muestra la penetración para cada ataque realizado. Como podemos apreciar el ataque químico que realiza mayor profundidad es $B - 30$, seguido por las muestras atacadas con las soluciones $A - 40$ y $A - 50$ (que presentan penetración de ataque similar) y finalmente para $A - 30$, sin embargo una mayor conductividad eléctrica superficial se obtuvo para esta última muestra, respecto a $B - 30$

Tabla 5.3: Valores del coeficiente de penetración para cada muestra

Muestra	α^{-1} (nm)
A-30	190
A-40, A-50	206
B-30	280

Capítulo 6

Conclusiones

Como conclusiones de este trabajo podemos decir que:

- De las caracterizaciones de corriente contra voltaje y la aplicación de criterio del linealidad de los contactos tenemos que el ataque químico $A-30$ es el que crea una superficie con mayor conductividad es decir, este ataque produce una mayor densidad de vacancias superficiales.
- Con los rayos X podemos apreciar la formación de precipitados de Te metálico en todos los ataques, estos es importante para la creación de Cu_xTe , mediante el posterior depósito de Cu , que se usara como contacto posterior a las Celdas Solares de tipo $CdS/CdTe$.
- De los espectro de PL se observa la existencia de un pico relacionado con vacancias de Cd o precipitados de Te , lo cual es otra evidencia de la formación de la región $p+$. La estimación de la profundidad de ataque nos dice que para una misma solución a mayor tiempo de ataque mayor profundidad y en soluciones con mayor concentración de ácido nítrico (solución B respecto a la solución A), atacada con igual tiempo, el coeficiente de penetración es mayor.

Los resultados obtenidos en este trabajo no establecen si el Te en exceso formado por el ataque N/P se encuentra dentro de los granos de $CdTe$ o en sus fronteras de grano, aunque estudios realizados por otros grupos de investigación muestran que hay una preferencia a la formación de Te en dichas fronteras.

- Aunque el ataque $B - 30$ produce una mayor penetración presenta que la resistencia superficial de la muestra es mayor a la $A - 30$, lo cual implica que la densidad de vacancias de Cd por unidad de volumen es menor en $B - 30$, es decir, en la muestra $A - 30$ obtenemos mayor presencia de Te . Este resultado puede ser relacionado a procesos de degradación derivados del exceso de ácido nítrico en la solución B .
- De todo lo anterior podemos decir, que el ataque químico que crea una mejor región $p+$ es el $A - 30$. Esta conclusión es importante porque establece las condiciones óptimas del ataque N/P que garanticen una mejor formación del compuesto Cu_xTe mediante un ulterior depósito de Cu y postratamiento térmico, teniendo en cuenta que el Cu difunde con facilidad en el $CdTe$ y por lo tanto la cantidad de Cu que no reaccione con el Te producirá un proceso de degradación de la celda solar.

La continuación de este trabajo será caracterizar el depósito de películas de Cu de espesor variables sobre las muestras de $N/P - CdTe$ en la región $p+$ para la obtención de contactos óhmicos.

Bibliografía

- [1] Fundametal Electro-Optical Studies od CdTe Sollar Cells by Scott D. Feldman. Tesis Doctoral. Facultad de Colorado.
- [2] T. Potlog, L. Ghimpu and C. Antoniu. Comparative Study of CdS/CdTe Cells Fabricated with and without Evaporated Te-Layer. Thin Solid Films. Vol. 515. 2007. PP 5824-5827.
- [3] PX. Wu, J. Zhou, A. Duda, Y. Yan, G. Teeter, S. Asher, W. K. Metzger, S. Demtsu, Su-Huai, Wei and R. Noufi. Phase Control of CuxTe Film and its Effects on CdS/CdTe Solar Cells. Thin Solid Films. Vol. 515. 2007. pp. 5798-5803.
- [4] J. Zhou, X. Wu, A. Duda, G. Teeter and S. H. Demtsu. The Formation of Different Phases of CuTe and their Effects on CdTe/CdS Sollar Cells. Elsevier Science, Lausanne, SUISSE. Vol. 515. 2007. pp. 7364-7369.
- [5] Hernando Ariza Calderon. Fabricación y caracterización óptica de materiales semiconductores para aplicaciones en optoelectrónica. Rev. Acad. Colomb. Vol. XXVII, No 104. Septiembre 2003. pp.357-368.
- [6] Física de Semiconductores 1° Edición. Osvaldo Vigil, Andrés Martel, Michel Picquart. Ed. Trillas. 2008.
- [7] Física del Estado Sólido y de Semiconductores 9° Edición. Mckelvey, Ed. Limusa. 1996.
- [8] Study Of Cu Free Back Contacts To Thin Film CdTe Solar Cells. Vijay Viswanathan. Tesis Doctoral. Universidad de Florida. 2004.
- [9] B. SpÄath, K. Lakus-Wollny, J. Fritsche, C.S. Ferekides, A. Klein, W. Jaegermann. Surface science studies of Cu containing back contacts for CdTe

- solar cells. Conference: Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, Nice, FRANCE vol. 515, 2007, pp. 6172-6174.
- [10] M.Galvan-Arellano, I. Kudriavtsev, G. Romero-Paredes R y R. Peña-Sierra, J. Diaz-Reyes. Contactos Ohmicos Superficiales para GaAs y GaSb con Barera de difusión de PD. Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales. Habana, Cuba. 2006. pp. 477-483.
- [11] S.H. Demtsu and J.R.Sites. Effect of Back-Contact Barrier on Thin-Film CdTe Solar Cells. Elsevier Science, Lausanne, SUISSE. Vol. 510. 2006. pp. 320-324.