



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

**“ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ZnO:Al/Cu/ZnO:Al
PARA SU UTILIZACIÓN COMO ÓXIDO CONDUCTOR
TRANSPARENTE EN CELDAS SOLARES”**

TESIS

PRESENTADA POR:

L. F. MIGUEL ANGEL RIVERA VIDAL

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO

2020



UADY
UNIVERSIDAD
AUTÓNOMA
DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA

UNIDAD DE POSGRADO E
INVESTIGACIÓN

Mérida, Yuc. 26 de noviembre de 2020.

**LIC. en FIS. MIGUEL ÁNGEL RIVERA VIDAL
P R E S E N T E.**

Tengo a bien informarle que la Comisión de Tesis ha revisado y aprobado el trabajo denominado:
**“ESTUDIO DE LA ESTRUCTURA ZnO:Al/Cu/ZnO:Al PARA SU UTILIZACIÓN COMO
ÓXIDO CONDUCTOR TRANSPARENTE EN CELDAS SOLARES”**, asesorado por el Dr. José
Ángel Méndez Gamboa, autorizándole la impresión de los ejemplares necesarios.

ATENTAMENTE
“LUZ, CIENCIA Y VERDAD”

DR. OSVALDO CARVENTE MUÑOZ
JEFE DE LA UNIDAD DE POSGRADO
E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Expediente del Candidato a Grado.

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

Resumen

Las estructuras AZO/Cu/AZO obtenidas en este trabajo de 80 a 95 nm de espesor crecidas por RF Magnetron Sputtering, las cuales se estudiaron después de su crecimiento y con un tratamiento térmico a 250°C. Se obtuvo que en las muestras tratadas térmicamente mostraron cambios en sus propiedades optoelectricas en comparación de las obtenidas antes de tratarlas térmicamente, favoreciendo la transmitancia óptica, pero perjudicando a las eléctricas según su espesor.

Al calcularse las figuras de mérito de Hackee se obtuvo que la muestra con un grosor de 10 nm de Cu obtuvo una transmitancia óptica del 63 % y una resistencia laminar de 15 Ω/cm^2 , se encuentra dentro del rango esperado y superando valores encontrados en la literatura, con un valor de figura de mérito de $6.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$. De igual manera se calcularon las densidades de fotocorriente generadas idealmente para una celda de CdTe obteniendo los mejores resultados para la muestra de 10nm de Cu, la cual tiene un valor de 18.45 mA cm^{-1} para la densidad de fotocorriente máxima y una figura de mérito de flujo fotónico con valor de 1.24 mA $\text{cm}^{-2} \Omega^{-1}$, mostrando que la estructura dada con el espesor de Cu anteriormente mencionado da resultados muy prometedores para su uso en celdas solares.

Abstract

AZO/Cu/AZO multilayer structures obtained in this paper with thickness of 80 to 95 nm, grown by RF Magnetron Sputtering are studied as deposited and annealing at 250°C. The annealing structures show changes in his optoelectrical proprieties compared with the obtained in the as-deposited structures.

Hackee figure of merit were calculated, showing the structure with thickness of 10 nm of Cu with optical transmittance of 63% and a sheet resistance of 15 Ω/cm^2 , were within the expected range and exceeds values found in the literature, with a figure of merit of $6.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$. Similarly, to evaluate the photonic flux density we consider a solar cell with CdTe as absorber material, we obtain that the structure with thickness of 10nm of Cu were shown the best result, with a photo-current density of 18.45 mA cm^{-1} and a photonic flux density of 1.24 mA $\text{cm}^{-2} \Omega^{-1}$, showing the structure with 10nm of Cu is the most promising structure for CdTe Solar Cells applications.

Tabla de contenido

Resumen.....	3
Abstract.....	4
1. Planteamiento del problema.....	6
1.1. Antecedentes.....	6
1.2. Preguntas de investigación.....	8
1.3. Objetivo General.....	8
1.4. Objetivos particulares.....	9
1.5. Justificación.....	9
1.6. Viabilidad.....	9
1.7. Consecuencias.....	9
2. Revisión bibliográfica.....	10
3. Marco teórico.....	15
3.1. Semiconductores.....	15
3.2. Interacción de la radiación con la materia.....	20
3.3. Junturas PN.....	22
3.4. Heterojunturas PN.....	24
3.5. Óxidos conductores transparentes.....	26
3.6. Sputtering.....	30
3.7. Figura de mérito de flujo fotónico.....	33
4. Metodología.....	36
4.1. Crecimiento.....	36
5. Resultados.....	40
6. Conclusiones.....	47
Índice de Figuras.....	48
Índice de Tablas.....	50
Bibliografía.....	51

1. Planteamiento del problema

1.1. Antecedentes

Una película conductora transparente (en inglés, transparent conducting films, abreviadamente TCF) es una capa delgada ópticamente transparente y eléctricamente conductora. Las películas conductoras transparentes actúan como una ventana para que la luz pase a través de esta y sea absorbida en el material activo (donde se produce la generación de portadores) ubicado por debajo del TCF, y como un contacto óhmico para transporte de portadores y también puede actuar como portador transparente para dispositivos de montaje en superficie utilizados entre el cristal laminado o compuestos transmisores de luz [Fortunado et al. 2007].

Las TCF para aplicaciones fotovoltaicas se han fabricado a partir tanto de materiales inorgánicos, como de orgánicos. Las películas inorgánicas típicamente se componen de una capa de óxido conductor transparente (TCO), generalmente en forma de óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y óxido de zinc dopado. Normalmente el óxido de indio y estaño es usado con TCO por su alta transparencia óptica, así como buenas propiedades eléctricas. Sin embargo, el indio es un elemento con reservas limitadas y alto costo de producción. Para resolver esto se han propuesto formar una capa delgada de metal entre dos capas de TCO.

Los TCO se han convertido en componentes esenciales para para gran variedad de dispositivos electrónicos fotosensibles, actuando como contactos o electrodos para pantallas táctiles, celdas solares de capa fina y dispositivos electrónicos. Los TCO más usados con fines fotovoltaicos son el óxido de indio con estaño (ITO), óxido de estaño

dopado con Flúor (FTO), y el óxido de Zinc dopado con Aluminio (AZO). Sin embargo, el ITO domina el mercado en los electrónicos y es el principal uso del indio. Esto debido a sus buenas propiedades ópticas y eléctricas.

Sin embargo, como ya se mencionó, el indio es un metal muy escaso y por la creciente demanda combinada con su escasa naturaleza hace que su precio aumente en el mercado. Teniendo en cuenta esto, se buscan nuevos materiales para usos fotovoltaicos que disminuyan los precios en el mercado sin sacrificar su eficiencia.

Por otro lado, para cualquier electrodo conductor transparente, el material y el grosor de la sección está enfocado en la necesidad de optimizar la transmitancia óptica y la conducción eléctrica; ambas deben ser tan grandes como sea posible. Sin embargo, los recubrimientos transparentes conductores son caracterizados por dos parámetros esenciales: La resistencia laminar (R_s) y la transmitancia óptica (T), ambos dependen del grosor del recubrimiento. La resistencia laminar está definida como ($R_s = 1/\sigma \cdot t$) donde σ es la conductividad eléctrica y en $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ y t es el grosor del recubrimiento en cm.

Teniendo en cuenta que la capa de metal es el elemento clave para determinar la resistencia de la capa en una estructura TCO/metal/TCO, y de acuerdo con las resistencias eléctricas de la Tabla 1.1, la Plata (Ag) es el material con la menor resistividad de todos los metales, seguido por el Cobre (Cu) que es levemente más grande, estando por debajo de $2 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ en ambos casos. Sin embargo, para los metales de capa delgada, la transmitancia y la resistencia de esta cambian rápidamente con su grosor. Una capa delgada y continua de metal debe ser

transparente en el rango del espectro visible y mostrar buena conducción eléctrica, pero para grosores de capas críticas la resistividad eléctrica y la absorción óptica incrementa rápidamente.

Tabla 1-1. Valores de resistividad eléctrica de diferentes metales. [Guillen y Herrero 2011].

Metal	Resistividad ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$) a 20 °C
Ag	1.6
Cu	1.7
Au	2.4
Al	2.8
Mg	4.6
W	5.6
Mo	5.7
Zn	5.8

1.2. Preguntas de investigación

- ¿En qué espesor de Cu y AZO se obtienen las mejores propiedades ópticas y eléctricas?
- ¿Qué condiciones ayudan a optimizar dichas características?
- ¿Qué tan factible es utilizar AZO/Cu/AZO para celdas solares?

1.3. Objetivo General

- Optimizar las propiedades eléctricas y ópticas del AZO/Cu/AZO para su uso en celdas solares.

1.4. Objetivos particulares

- Crecer celda AZO/Cu/AZO con diferentes espesores de Cobre.
- Crecer celda AZO/Cu/AZO con diferentes espesores de AZO.
- Determinar las propiedades ópticas y eléctricas de las celdas crecidas.

1.5. Justificación

El indio (In) es un elemento muy caro y escaso, se estima que en la corteza terrestre hay unos 0,24 ppm. Se espera que el indio se acabe antes de 2050, por lo que es de importancia la inversión en investigación de materiales sustitutos para producir TCO's para uso fotovoltaico.

1.6. Viabilidad

Se cuenta con el RF magnetron sputtering en la facultad para el crecimiento de las heteroestructuras de diferente grosor de cobre y AZO, así como los blancos de materiales correspondientes, de igual forma la caracterización de las propiedades ópticas y eléctricas se realizarán en los laboratorios de la Facultad. El espesor de las películas delgadas serán medidas en el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida.

1.7. Consecuencias

Al encontrarse las condiciones en que las características ópticas y eléctricas se optimizan, se podrá ver que tan factible es su utilización con fines fotovoltaicos en comparación con otros materiales conductores analizados en la literatura. Así como se conocerán cuáles son los parámetros que más afectan a dichas características.

2. Revisión bibliográfica.

Del mismo modo que un sólido o líquido se calienta a la temperatura suficiente para que los átomos individuales adquieran la suficiente energía vía agitación térmica que induzca la salida de los átomos superficiales (evaporación), si un sólido o líquido a cualquier temperatura se bombardea con partículas atómicas altamente energéticas (normalmente iones que se generan por impacto de electrones energéticos con los átomos de gas de la atmosfera), es posible que adquieran la suficiente energía vía colisiones para escapar de la superficie. Este proceso se conoce como Sputtering.

Un ion prácticamente tiene el mismo tamaño que un átomo, por lo cual cuando se produce una colisión entre ellos, ésta es binaria, lo que quiere decir que los átomos vecinos no intervienen en la colisión primaria que provoca una transferencia de energía primaria del ion al átomo que es bombardeado. Lo normal es que la dirección de incidencia del ion sea paralela a la normal de la superficie, con lo que la colisión es frontal y el ion (si tiene menos masa que el átomo superficial) sale despedido hacia atrás, mientras que el átomo es conducido hacia el interior de la superficie.

De esta forma es como se crean las películas de capa delgada por medio del Sputtering, que, aunque no es el único método de crecimiento que existe [Nieto et al. (1994)], en la literatura se han encontrado buenos resultados usándolo [Guillen y Herrero 2011], por lo que se crecerán las celdas usando dicha técnica esperando tener celdas con buenas propiedades ópticas y eléctricas.

Por otro lado, para poder definir si una celda es buena o mala, se usa la figura de mérito (F), la cual es definida como una herramienta para encajonar el rendimiento de diferentes materiales conductores transparentes. Haacke [Haacke (1976)] propuso la figura de mérito como:

$$F = \frac{T^{10}}{R_{Sheet}} \quad (2.1)$$

Donde T es la transmitancia óptica y R_{Sheet} la resistencia de la capa conductora. La ecuación 2.1 definida por Haacke enfatiza la importancia de la transparencia óptica. Por lo general se toma el valor de la transmitancia en los 550nm de longitud de onda en la cual se tiene la máxima sensibilidad en el ojo humano.

Otra manera de calcular la figura de mérito es por medio de la densidad del flujo fotónico [Gamboa et al. 2016] el cual está dado como:

$$\theta = \frac{(J_{PH})_{max}}{R_{Sheet}}$$

Donde $(J_{PH})_{max}$ es la densidad de fotocorriente máxima, y será explicada a más detalle más adelante. Esto permite a la figura de mérito considerar la contribución a lo largo de la longitud de onda útil de todos los fotones que inciden en el absorbedor.

Una diferencia entre ambas figuras de mérito es que la ecuación 2.1 compara diferentes tipos de TCOs sin importar el material con el que este diseñado ni la celda solar en que se utilizará, mientras que la ecuación 2.2 compara TCOs aplicados en celda solares del mismo tipo.

Recordando la Tabla 1.1, los metales con resistividad eléctrica más baja son la plata y el cobre, la cual no tiene mucha variación una de la otro. Sin embargo, sabemos que el Cu tiene un menor costo, por lo que, si sus propiedades ópticas y eléctricas son parecidas que las de la Ag, podrá considerarse como mejor opción para su uso en celdas solares.

En la Tabla 2.1 se muestran los datos obtenidos por dos diferentes universidades donde se usó el mismo método para el crecimiento de las capas de Óxido de Zinc dopado con Aluminio (AZO) y de Ag. Podemos ver que la figura de mérito obtenida por la Universidad Autónoma de Yucatán (UADY), es ligeramente mayor que la conseguida por la Universidad de I-Shou, siendo la primera la mejor de las dos con un grosor de 9 nm y un valor de $5.7 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$. Cabe resaltar que en la crecida en la UADY [Acosta et al. 2016], se encontró que la figura de mérito de flujo fotónico es de $4 \text{ mA cm}^{-2} \Omega^{-1}$.

Por otro lado, en la tabla 2.2 se muestran los datos obtenidos por tres diferentes universidades de China donde se usó el mismo método de crecimiento para las capas. Podemos ver que, en la Universidad de Shandong, la mejor figura de mérito se obtuvo con 8 nm de espesor de Cu, con un valor de $1.94 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$, siendo este valor el mejor obtenido en las tres referencias.

Comparando los resultados tanto de Ag como de Cu, las mejores figuras de mérito se encuentran en el mismo orden de magnitud ($10^{-2} \Omega^{-1}$), siendo la de Ag la que obtiene mejores valores. Sin embargo, AZO/metal/AZO no es la única configuración disponible para TCOs de heteroestructura, la estructura general es TCO/metal/TCO.

Tabla 2-1. Valores registrados por I-Shou University [Lin y Huang 2013] y UADY [Acosta et al. 2016], donde se creció AZO/Ag/AZO usando RF Magnetron Sputtering.

Referencia	Estructura AZO/Ag/AZO (nm)	Resistencia laminar ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Transmitancia (%)	Figura de mérito (Ω^{-1})
I-Shou University	40/9/40	10	81	1.21×10^{-2}
Universidad Autónoma de Yucatán	20/9/20	6	80	5.7×10^{-2}

Tabla 2-2. Valores registrados por Shandong University [Song et al. 2010], Zhejiang University [Wang et al. 2011, Yang et al. 2009] y Qingdao University [Miao et al. 2014], todas en China, donde se creció AZO/Cu/AZO usando RF Magnetron Sputtering.

Referencia	Estructura AZO/Cu/AZO (nm)	Resistencia laminar ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Transmitancia (%)	Figura de mérito (Ω^{-1})
Shandong University	40/8/40	9	84	1.94×10^{-2}
Zhejiang University	40/7/40	21.7	80	4.80×10^{-4}
Qingdao University	30/15/30	16.6	60	3.64×10^{-4}

En la tabla 2.3 podemos ver diferentes configuraciones de TCO/metal/TCO para su uso fotovoltaico. Con esto podemos tener varios puntos de referencia para comparar las figuras de mérito con diferentes configuraciones. De igual manera podemos ver que la mejor de todas está dada con la configuración de ZnO/Ag/ZnO, mientras que la peor es ITO/Ag/ITO. Esto nos permite tener un margen en el cual se espera conseguir la figura de mérito para la configuración que se realizará.

Tabla 2-3. Valores obtenidos para diferentes TCO (óxido de indio y estaño, óxido de Zinc, y óxido de Zinc dopado con Galio) con cobre y plata como capa conductora [Guillen y Herrero 2011].

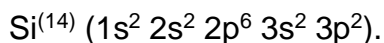
Referencia	Grosor de las capas (nm)	Resistencia laminar ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	Transmitancia (%)	Figura de mérito (Ω^{-1})
ITO/Ag/ITO	50/8/50	15	89	2.07×10^{-2}
ZnO/Ag/ZnO	57/9/40	7	95	8.55×10^{-2}
GZO/Cu/GZO	30/12/30	7	87	3.54×10^{-2}
ZnO/Cu/ZnO	30/6/30	10	88	2.78×10^{-2}
ITO/Cu/ITO	30/16/30	6	88	4.64×10^{-2}

3. Marco teórico

3.1. Semiconductores

Los semiconductores son materiales cuya resistividad eléctrica está entre 10^{-4} y 10^{10} W-cm, mientras que la resistividad de los metales varía entre 10^{-4} y 10^{-6} W-cm. Materiales semiconductores son, por ejemplo, Si, Ge, P, As; compuestos químicos como CuAlS_2 , CuInS_2 , etc. A muy bajas temperaturas, los semiconductores se comportan como aislantes, mientras que a altas temperaturas se pueden llegar a comportar como metales [Green M. A. (1982)].

Aunque las celdas solares pueden fabricarse de diferentes materiales, consideraremos el Si, por ser el material más frecuentemente empleado. Este semiconductor tiene la siguiente estructura electrónica:



De los 14 electrones, los primeros 10 se encuentran fuertemente ligados al núcleo, mientras que los 4 exteriores, denominados electrones de valencia, están menos fuertemente ligados al núcleo y en capacidad de interactuar con los otros átomos y juegan un papel importante en el efecto fotovoltaico.

Para formar un cristal, gran número de átomos de Si se enlazan a través de sus electrones de valencia (enlace covalente). En un sólido cristalino, cada átomo de Si comparte uno de sus 4 electrones de valencia en un enlace covalente con cada uno de los 4 átomos vecinos. El sólido consiste en unidades de 5 átomos de Si: el átomo

original más 4 átomos vecinos con los cuales comparte sus electrones de valencia. Los enlaces entonces se encuentran saturados (Figura 3-1).

En este caso, no hay electrones libres y si a bajas temperaturas se aplica un campo eléctrico al cristal de Si, la conductividad es cero (no hay corriente eléctrica). A temperatura ambiente, la conductividad no es cero ya que por efecto térmico se rompen enlaces que dejan electrones libres y huecos, que contribuyen a la conductividad del material. En este caso, el número de huecos es igual al número de electrones libres y se habla de un semiconductor intrínseco o “tipo i”.

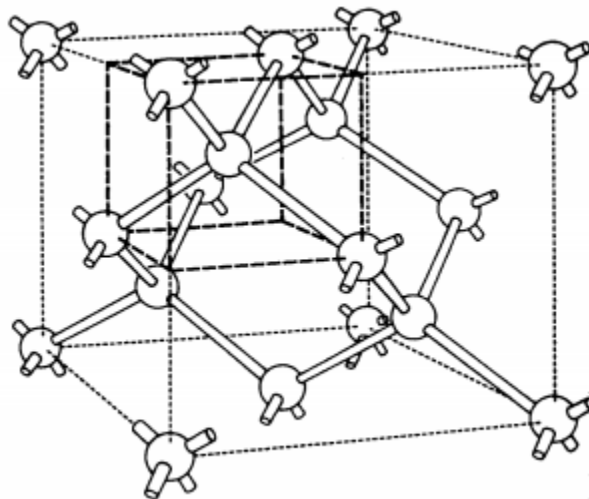


Figura 3-1 Celda elemental de silicio.

En el caso anterior hemos considerado Si cristalino puro. Si se introduce una impureza (un átomo diferente de los que conforman la red cristalina de Si), como por ejemplo As o P, con 5 electrones de valencia, 4 de ellos se emplearán en los enlaces con los átomos vecinos de Si y uno quedará débilmente ligado. Este electrón de valencia “libre” se comporta como un electrón de la banda de conducción del cristal. Puesto

que hay un electrón donado por cada átomo de impureza, se habla entonces de semiconductores donadores o “tipo n” (Figura 3-2).

Similarmente, si se introduce un átomo de Al o B, que tienen 3 electrones de valencia, faltará un electrón para saturar un enlace covalente con un Si vecino. Este “hueco” se

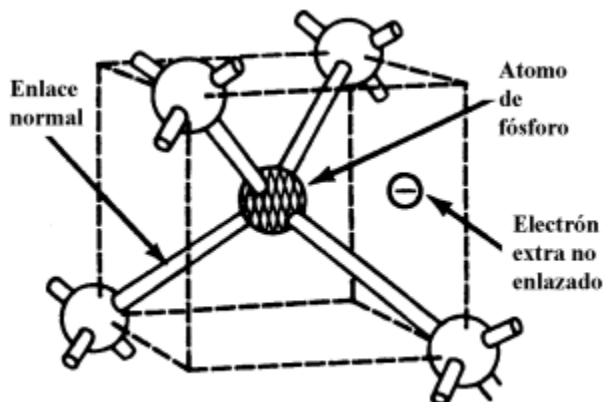


Figura 3-2 Efecto de una impureza de P.

comporta como una carga positiva y es relativamente libre de moverse por el cristal. El semiconductor se denomina “tipo p” (Figura 3-3).

En los átomos libres, los electrones ocupan niveles discretos de energía. Al formarse el sólido, la densidad de átomos es del orden de 10^{22} átomos/cm³ y los átomos se aproximan entre sí. Debido a la proximidad, los niveles discretos de energía de los átomos individuales se superponen formando zonas en donde los niveles están tan próximos que forman un continuum o banda. La Figura 3-4 muestra la estructura de bandas de energía de tres semiconductores.

En este diagrama de niveles de energía se observan tres bandas: la banda de valencia cuyo borde superior es E_v , la banda prohibida entre E_v y E_c , y la banda de conducción entre E_c y E_{vac} . La banda prohibida se denomina así porque los electrones no pueden tener energías dentro de los valores de la banda. Los electrones de la banda de valencia pueden hacer transiciones a la banda de conducción y viceversa. El ancho de la banda prohibida E_g depende del semiconductor (Tabla 3-1).

Figura 3-3 Efecto de impurezas de B.

Tabla 3-1. Energía del gap de algunos semiconductores.

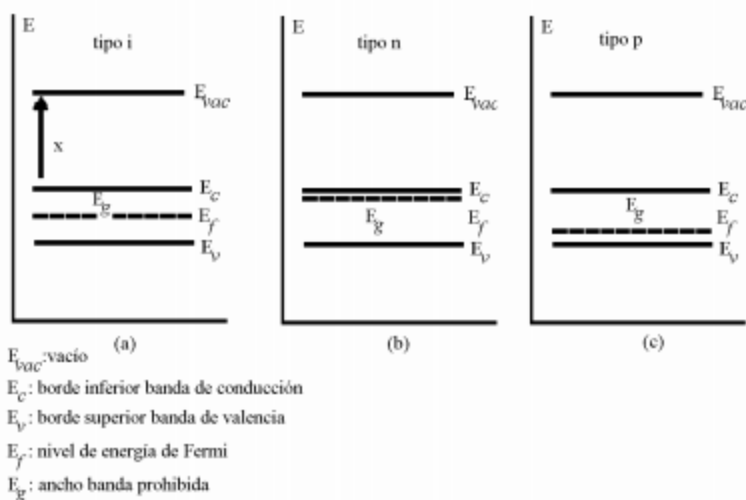


Figura 3-4 Estructuras de bandas de 3 semiconductores.

Material	E_g (eV)
Si	1.14
Ge	0.67
GaA	1.4
GaP	2.25

Te	0.33
CdS	2.42
CdTe	1.45
CdSe	1.72
Cu ₂ O	2.1
TiO ₂	3.0
Cu ₂ S	1.2

En la Figura 3-4 se observa también el nivel de Fermi, E_f , que es la energía a la cual la probabilidad de ocupación de estados es de 1/2. En un semiconductor tipo i, E_f se encuentra en la mitad de la banda prohibida mientras que en uno tipo n se ha desplazado hacia el borde inferior de la banda de conducción, debido a que los electrones donados están débilmente ligados y, por consiguiente, la energía necesaria para llevarlos a la banda de conducción es más pequeña que E_g . Por el contrario, en un semiconductor tipo p, E_f está desplazado hacia E_v . En el caso en que dos semiconductores tipo p y n estén en contacto y en equilibrio térmico, E_f es igual para ambos semiconductores puesto que E_f corresponde a la energía libre por electrón y esta debe ser igual en ambos semiconductores.

La teoría de bandas explica la conductividad eléctrica de diferentes tipos de materiales. En los semiconductores a temperaturas de 0°K, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia y por esta razón no hay conductividad. Esta aumenta a medida que aumenta la temperatura. La razón para ello es la presencia de electrones en la

banda de conducción, todos excitados por efecto térmico. La conductividad eléctrica de un semiconductor puede aumentarse por acción de la luz, como se verá enseguida.

3.2. Interacción de la radiación con la materia.

La radiación proveniente del sol tiene una distribución espectral como se da en la Figura 3-5. Puesto que la energía de los fotones que componen la luz y la longitud de onda de la luz, están relacionadas por la ecuación $E=hc/\lambda$ (h es la constante de Planck con un valor de 6.62×10^{-34} Js; c la velocidad de la luz la cual está dada como 3×10^8 m/s) su energía está dada por [Green M. A. (1982)]:

$$E = 1.24 \left(\frac{\mu m}{\lambda} \right) eV \quad (3.1)$$

Los fotones más energéticos corresponden a las menores longitudes de onda (UV: Ultravioleta y color violeta) y los menos energéticos al infrarrojo y en el visible, al rojo.

Cuando un fotón interactúa con un cristal, por ejemplo, Si-i, hay una cierta probabilidad de que sea absorbido por un electrón de la banda de valencia. Si la energía absorbida por el electrón es superior a E_g , el electrón “brinca” a la banda de conducción

convirtiéndose en un electrón de conducción y dejando en la banda de valencia un “hueco”. Se produce entonces un par electrón-hueco.

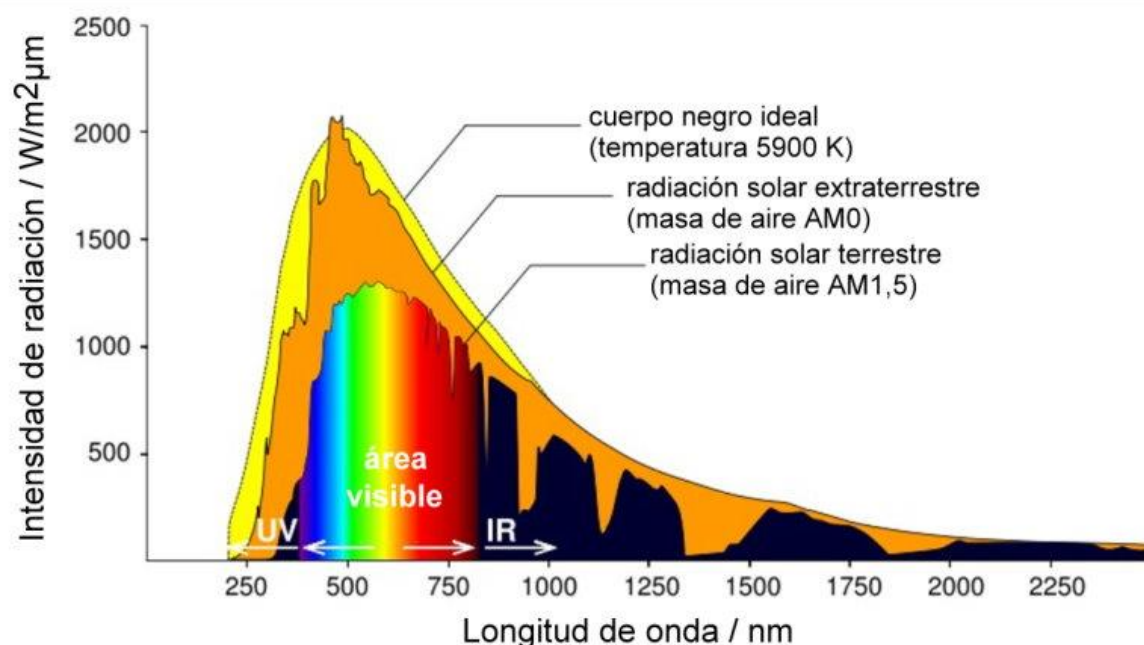


Figura 3-5 Espectro de la radiación solar.

Los electrones excitados pierden rápidamente su energía en interacción con la red del sólido mediante la emisión de fotones (termalización), decayendo a la base de la banda de conducción. En la base de la banda de conducción, el electrón es capaz de difundirse en el sólido a distancias del orden de 1 a $100 \mu m$ para el caso del silicio. La longitud de difusión depende de varios factores, como son la clase de semiconductor, pureza química y grado de cristalinidad. De la base de la banda de conducción, los electrones regresan a la banda de valencia mediante la emisión de un fotón, si antes no son, por ejemplo, recolectados y conducidos a un circuito externo. Este efecto de recombinación debe ser reducido en la celda solar porque reduce la corriente y la eficiencia de esta.

De acuerdo con lo anterior, es importante observar entonces que la conductividad del material aumenta por efecto de la absorción de radiación de longitud de onda adecuada (efecto de fotoconductividad). De esta manera se liberan por efecto de la luz los electrones con los cuales se puede generar una corriente. Existe por consiguiente una longitud de onda crítica por debajo de la cual la energía de los fotones no alcanza a producir excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Para el Si con un E_g de 1.14 eV (Tabla. 3-1), se tiene una longitud de onda crítica de 1.09 μm . Fotones con energías inferiores a 1.14 eV absorbidos por el material, se transforman en calor aumentando su temperatura. Esto quiere decir que tanto la luz visible como el infrarrojo cercano excitan en este material los electrones de la banda de valencia a la de conducción.

3.3. Junturas PN

Cuando con dos materiales p y n se produce una juntura pn, los electrones que se encuentran en exceso en el semiconductor n migran hacia el semiconductor p y los huecos del semiconductor p al semiconductor n. De esta manera, se establece un campo eléctrico en la interfase de la juntura (Figura 3-6). Este campo eléctrico en la juntura es el responsable de establecer la corriente eléctrica a partir de los electrones que en su difusión en el sólido alcanzan la región de la juntura donde se encuentra el campo eléctrico.

El potencial asociado depende de la concentración de impurezas y de portadores intrínsecos. Para Si, con niveles de impurezas de $10^{15}/\text{cm}^3$ tanto en el n como en el p, se tienen potenciales de 550 mV.

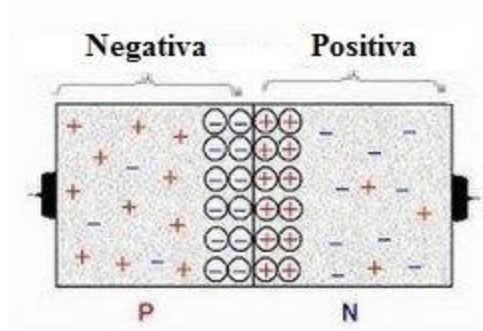
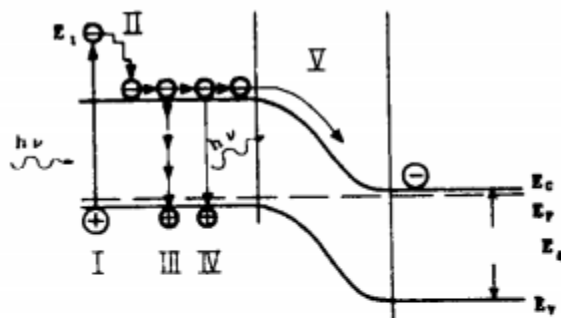


Figura 3-6 Campo eléctrico de la interfase de la juntura pn.

Mediante la absorción de fotones, se forman pares electrón-hueco tanto en el semiconductor tipo p como en el n. Debido a la difusión, los portadores de carga minoritarios en cada semiconductor alcanzan la juntura, en donde el campo eléctrico existente se encarga de desplazarlos a la región donde estos electrones y huecos son portadores de carga mayoritarios: la región p se carga positivamente mientras la n negativamente, dando lugar a una fuerza electromotriz y en un circuito exterior acoplado, a una corriente. De esta manera se tiene el efecto fotovoltaico, fundamento de las celdas solares.

La Figura 3-7 muestra la estructura de bandas de energía para una juntura pn, los procesos que producen el efecto fotovoltaico y los mecanismos de pérdidas. Hay sin embargo dos mecanismos de pérdidas inherentes que limitan la conversión de energía solar en electricidad: el exceso de energía de los fotones que se transforma en calor por la termalización de los electrones y los fotones que no son absorbidos por el material, por poseer energía inferior al ancho de banda [Green M. A. (1982)].



- I. Absorción de luz $h\nu > E_g$
- II. Termalización de electrones "calientes"
- III. Recombinación no radiativa
- IV. Recombinación radiativa
- V. Separación de cargas (efecto fotovoltaico)

Figura 3-7 Diagrama de bandas de energía de la juntura pn [Bloss et al. (1993)].

Puesto que en este caso se tiene el mismo material base para los semiconductores n y p, se habla entonces de homojunturas pn.

Otros tipos de dispositivos que se pueden emplear para la recolección de estos electrones son las heterojunturas pn, las junturas pin (i: material semiconductor intrínseco entre los dos materiales p y n), las barreras Schottky y las junturas MIS (Metal-Insulator-Semiconductor). Las heterojunturas aprovechan mejor el espectro solar mientras que las Schottky y MIS [Green M. A. (1982)] disminuyen las pérdidas por recombinación superficial.

3.4. Heterojunturas PN

Las heterojunturas, por tratarse de dos materiales diferentes, permiten aprovechar mejor el espectro solar. La luz incidente debe ser absorbida en la vecindad de la zona de la juntura. La Figura 3.8 muestra el diagrama de bandas de una heterojuntura, en

la cual se tiene un dispositivo con "ventana" -"absorbedor". La luz comienza a absorberse directamente en la juntura si el ancho de banda del semiconductor n (ventana) es suficientemente grande.

Por tratarse de materiales diferentes, ellos deben tener varias características físicas comparables para que ajusten (similares constantes de red, coeficientes de expansión térmica y afinidad electrónica) y para reducir las pérdidas de voltaje. También es conveniente introducir capas intermedias (junturas pn, n+ n) para compensar las diferencias entre la ventana y el absorbedor.

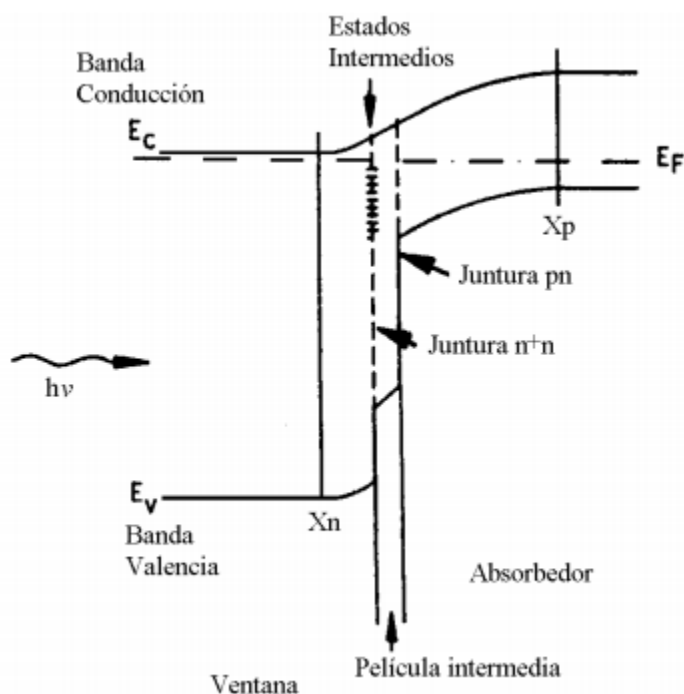


Figura 3-8 Diagrama de bandas de una heterojuntura con ventana multicapas [Bloss et al. (1993)].

Celdas de este tipo son las CIS (CuInSe_2), CIGS - $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ -, las cuales son supremamente promisorias y se encuentran en desarrollo.

3.5. Óxidos conductores transparentes

Un Óxido Conductor Transparente es un semiconductor de banda prohibida ancha, y como su nombre lo indica, tiene una relativa transparencia inherente en la región visible y es altamente conductor debido a la presencia de una alta concentración de electrones libres en su banda de conducción. Esto es debido a defectos en el material o por dopantes extrínsecos, es decir, niveles de impureza cercanos al borde de la banda de conducción. Un TCO es un compromiso entre la conductividad eléctrica y transmitancia óptica.

El primer reporte de un TCO fue publicado en 1907 cuando Badeker reportó que una película delgada de cadmio metálico podría ser transparente si se oxidaba, sin perder su propiedad de conducir electricidad [Badeker K. (1907)]. Desde entonces, el valor comercial de estas películas delgadas ha sido reconocido, y la lista de posibles TCOs se amplía para incluir, por ejemplo, In_2O_3 dopado con Sn (Indium Tin Oxide: ITO), SnO_2 dopado con F (FTO), SnO_2 dopado con Sb (ATO), ZnO dopado con Al (AZO), ZnO dopado con In (IZO), entre otros. Desde la década de 1960, el TCO más ampliamente utilizado para aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos ha sido el ITO. En la actualidad, y probablemente en el futuro, este material ofrece el mejor rendimiento disponible en términos de conductividad y transmisión óptica, combinada con una excelente estabilidad del medio ambiente, la reproducibilidad y buena morfología de la superficie. El uso de estos materiales ha sido como conductores eléctricos transparentes para una amplia variedad de aplicaciones en la optoelectrónica, a saber: electrodos transparentes para pantallas de cristal líquido

(Liquid Crystal Display: LCDs), películas delgadas de transistores transparentes, diodos emisores de luz, sensores-UV y celdas solares (Ohta H. y Hosono, 2004).

En los últimos años se han venido realizando grandes esfuerzos para tratar de entender y poder predecir las propiedades físicas de dichos materiales preparados en forma de película delgada. El avance logrado ha sido considerable, al grado de poder explotarse los conocimientos adquiridos en la elaboración de dispositivos optoelectrónicos y en diversas aplicaciones tecnológicas. Además, se ha visto favorecida debido al interés general de poder producir dispositivos transparentes de alta calidad a bajo costo. Este resurgimiento ha sido, no sólo por sus interesantes aplicaciones, sino también por los nuevos métodos de obtención. La fuerza impulsora para la profunda investigación de los TCOs viene de una fuerte demanda para la obtención de nuevos materiales transparentes y sus aplicaciones tecnológicas, conocidas en la industria como “óxidos optoelectrónicos transparentes”.

El depósito de estos materiales en área grande es otra parte importante para la producción a gran escala de los dispositivos con métodos que deben tener bajos costos. Los métodos que reúnen estos requisitos son el de solución química que incluye sol-gel, electro-depósito y rocío químico, que son técnicas viables para la producción de dispositivos fotovoltaicos comerciales. Tradicionalmente, el ITO ha sido usado como el TCO en celdas fotovoltaicas; sin embargo, se necesitan celdas solares más eficientes. Esto incluye el uso de materiales como CdO, Cd₂SnO₄ y Zn₂SnO₄ que tienen la movilidad más alta y la mayor transparencia, así como figura de mérito más alta que el ITO [Coutts et al. (2000)]. Así mismo, óxidos de telurio de cadmio (Cd₃TeO₆) también se ha reportado como materiales favorablemente prometedores para TCOs

[Tetsuka, et al. (2005); Tetsuka, et al. (2006)]. Estos óxidos ya han sido depositados por métodos físicos, ablación por láser pulsado y sputtering.

El ZnO es un semiconductor del grupo II-VI del tipo n, con energía de gap de 3,37 eV a temperatura ambiente y es transparente en el rango del espectro visible (300 a 900 nm). Sus propiedades ópticas fueron estudiadas por décadas al igual que sus propiedades vibracionales y métodos de crecimiento, por lo que hasta la actualidad el ZnO y sus aleaciones vienen siendo estudiadas por numerosos investigadores debido a sus propiedades atractivas y aplicaciones modernas. Debido a su gap, el ZnO tiene aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, así como, la propiedad de que en su estado natural es de tipo n, debido a los átomos intersticiales y a las vacancias de oxígeno. El ZnO a menudo adopta la forma estructural wurtzita hexagonal, cúbica o blenda de zinc. Tiene coordinación 4, dado que cada átomo de Zn está rodeado por 4 átomos de oxígeno y viceversa, aunque este material tiene ionicidad intermedia entre semiconductor iónico y covalente. La diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno produce un alto grado de ionicidad en su enlace, provocando una repulsión entre sus nubes de carga y haciendo que su estructura cristalina sea hexagonal la más estable [Jagadish y Pearton (2006)]. Las estructuras del ZnO son: wurtzita, zinc-blenda y halita, cuyas estructuras se pueden observar en la Figura 3-9.

El ZnO es un semiconductor que posee propiedades interesantes que han sido objeto de intensa investigación durante muchos años. Es muy estable a altas temperaturas ($T_{\text{fusión}} = 1975 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mientras que por encima de $1200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ se disocia y se sublima) y

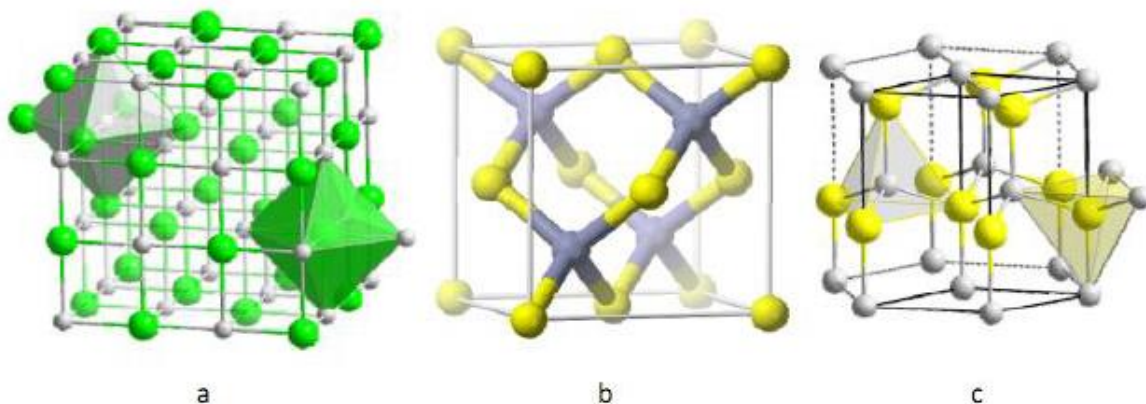


Figura 3-9 Estructuras cristalinas del ZnO a) Halita, b) Zinc.bleda, C) Wurzita.

puede soportar las altas temperaturas de procesos de recocido que intervienen en la fabricación de circuitos microelectrónicos. También es más resistente al daño por radiación que otros materiales semiconductores habituales y se adapta bien a las aplicaciones electrónicas en ambientes de alta radiación, tales como aplicaciones espaciales. Otras aplicaciones son en los dispositivos optoelectrónicos, transductores acústicos, sensores de gas, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares y conductores transparentes. El ZnO dopado puede presentar propiedades funcionales nuevas o mejoradas con interesantes aplicaciones. Un conductor electrónico, puede ser utilizado como electrodo transparente en la realización de pantallas planas y celdas solares. El dopaje con los elementos del grupo III (Al, Ga, In) disminuye su resistividad a menos de $10^{-4} \Omega\text{cm}$, manteniendo una alta transparencia óptica. En particular, el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) recientemente ha recibido la atención como una alternativa prometedora al óxido de indio dopado con estaño [Jagadish y Pearton (2006)].

3.6. Sputtering

Se fundamenta en tener una cámara de vacío, la cual cuenta en su interior con dos electrodos el ánodo y el cátodo, una descarga eléctrica es establecida entre el ánodo y el cátodo en un ambiente de baja presión controlada por el suministro de un gas residual, como se muestra en la Figura 3-10. Por efecto de la diferencia de potencial los átomos del gas residual se ionizan. Los iones del gas residual chocan con el cátodo, en el cual es colocado el blanco o una tarjeta de un determinado material que es desintegrado por las moléculas ionizadas. Los átomos expulsados del blanco forman una nube que se deposita en las superficies circundantes (Figura 3-11). Este fenómeno es llamado sputtering catódico.

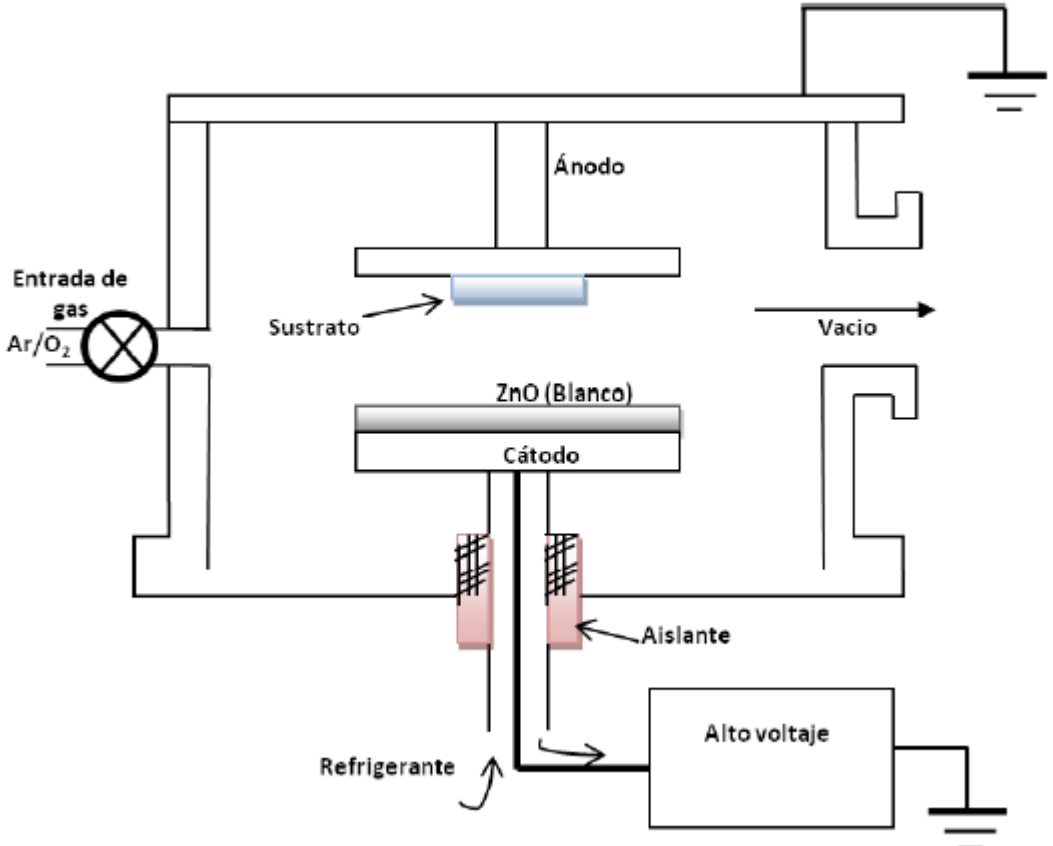


Figura 3-10 Representación esquemática del sistema de sputtering.

Los átomos del material desintegrado o erosionado dejan la superficie del electrodo ya sea como átomos libres o en combinación química con las moléculas residuales del gas. Una cierta cantidad de los átomos liberados son condensados en superficies rodeando el cátodo mientras el resto es devuelto al cátodo por la colisión con moléculas del gas.

Una vez expulsados los átomos del blanco viajan hasta que alcanzan una superficie cercana más notable, o el sustrato. La capa depositada es formada o crece en la estructura del sustrato, ésta es influenciada por algunos parámetros como la tasa de depósito, temperatura del sustrato, presión y composición del gas y composición del blanco.

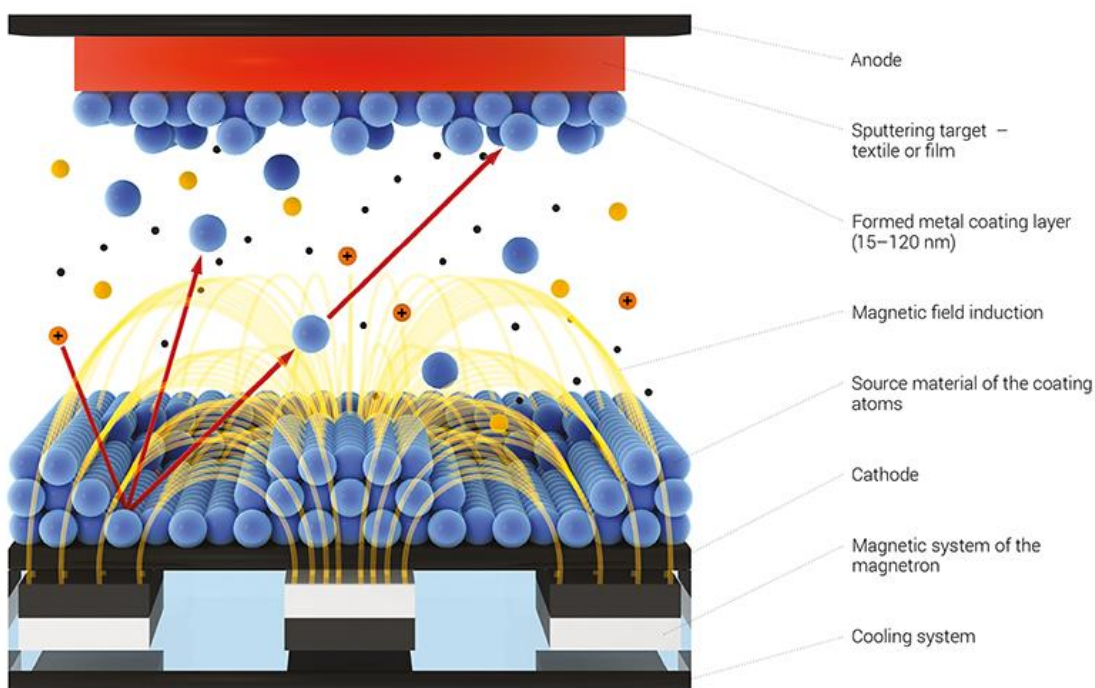


Figura 3-11 Representación del proceso grafica del proceso de sputtering.

El argón es un gas inerte, el cual es escogido para actuar como el medio sputtering más común, porque es un gas raro, pesado y sobre todo es abundante. También tiene un bajo potencial de ionización. La naturaleza inerte de argón inhibe compuestos a formarse en la superficie del blanco.

Si el blanco es conductivo, una fuente de corriente directa puede ser usada (DC sputtering) mientras que RF sputtering (fuente de RF) es preferido al usar un blanco de poca conducción. Esto implica que, si el blanco es un aislante en el sistema de sputtering, el proceso de neutralización da como resultado una carga positiva en la superficie del blanco. Esta carga puede aumentar al punto que los iones (\pm) que bombardea son repelidos y el proceso que sputtering se detendrá. Para hacer el proceso continuar la polaridad del blanco debe ser puesto al revés para atraer bastantes electrones de la descarga para eliminar la superficie cargada.

Varios sistemas de sputtering son propuestos para el depósito películas delgadas como: dc diode, rf diode, magnetron y ion-beam sputtering. Para aumentar tasas de depósito del sistema de sputtering, se buscaron configuraciones con bobinas magnéticas, se emplearon situándolas algunas veces alrededor de la cámara para presionar el plasma durante la deposición. Se encontraron resultados significativos en la reducción de la presión y un aumento en las tasas de depósito. Esto implicó el darse cuenta de qué tan importante era el papel de que un campo magnético estuviese presente adentro del sistema concentrando el plasma.

El funcionamiento del magnetron sputtering se basa en que los electrones sometidos a un campo eléctrico y magnético superpuesto en el cátodo describen órbitas

circulares. En este sistema se emplea un dispositivo con unos imanes que combinados con el campo eléctrico interior presente en los dos electrodos, provocan que los electrones realicen trayectorias helicoidales, produciendo trayectorias más largas que no existiesen sin el campo magnético. Esta nueva distancia de los electrones provoca un aumento en los choques con los átomos del gas residual, permitiendo la posibilidad de disminuir la presión de trabajo en rangos como 10^{-5} torr o más comúnmente a 10^{-2} torr, otra consecuencia de usar magnetrón es el incremento de la densidad del plasma provocando el aumento de la densidad de corriente en el blanco e incrementando las proporciones de depósito.

3.7. Figura de mérito de flujo fotónico

Como se menciona anteriormente, en las celdas solares, un semiconductor con juntura PN convierte la energía de radiación en energía eléctrica. La densidad de fotocorriente máxima $(J_{PH})_{MAX}$ que la juntura puede proveer a una carga externa esta relacionada con el número de fotones con energía mayor al E_g que pasa a través del TCO usado normalmente como contacto posterior de la celda solar, por ejemplo, TCO/CdS/CdTe.

La integral del flujo fotónico (IPF), la cual representa la máxima densidad de fotocorriente de una celda ideal, es definida como:

$$(J_{PH})_{MAX} = e \int_{E_g}^{E_{TCO}} PFD(h\nu) d(h\nu) \quad (3.2)$$

Donde e es la carga del electrón, E_{TCO} es la energía del gap del TCO y E_g la de la capa absorbadora, $PFD(h\nu)$ se define como:

$$PFD(h\nu) = \frac{I_s(h\nu)T(h\nu)}{h\nu} \quad (3.3)$$

Donde $I_s(h\nu)$ es la irradiancia estandar a AM1.5g del espectro solar global y $T(h\nu)$ el espectro de transmitancia de un TCO en particular en el rango de longitud de onda de 300 a 1200 nm. En las celdas solares de capa fina la figura de merito es definida como la proporción de la conductividad eléctrica y el coeficiente de absorción de la capa. La figura de mérito más usada es la ecuación (2.1), la cual fue propuesta por Haacke [Haacke (1976)].

La figura de mérito de Haacke ha sido usada por variedad de autores para caracterización de las capas conductoras transparentes en celdas solares. La región en la que generalmente se usa la transmitancia es 550nm, la cual importante ya que, como se muestra en la Figura 3-5, es donde el espectro solar tiene su mayor pico de energía. Sin embargo, el utilizarlo en la figura de mérito, no representa la completa habilidad de la celda para transmitir fotones. Adicionalmente, recientes trabajos en celdas solares de CdS/CdTe apuntan a la necesidad de incrementar la absorción de fotones con diferentes energías para ser convertidas en fotocorriente [Wu et al. (2006)]. Por lo tanto, es importante tener un mejor criterio para describir el rendimiento de la celda con una ventana espectral mas amplia.

Dado lo anterior, en vez de utilizar la transmitancia cercana a los 550nm, usaremos la $(J_{PH})_{MAX}$ (la cual definimos en la ecuación 3.2) de un TCO en particular para definir la figura de merito como:

$$\Theta_{PH} = \frac{(J_{PH})_{MAX}}{R_{sheet}} \quad (3.4)$$

Esta ecuación no incluye ningún exponente, como la de Haacke, ya que $(J_{PH})_{MAX}$ es definida con unidades físicas. Esta figura de merito ofrece una mejor visión en el papel contradictorio de las propiedades eléctricas y ópticas de los TCOs aplicado en celdas solares, puesto que la fotocorriente ideal de la celda es determinada por el numerador de la ecuación 3.4, mientras que las perdidas dadas por el efecto Joule son proporcionales a denominador. Además, representa un valor numérico físico, fácil de obtener usando las mediciones estándar en los TCOs.

4. Metodología

4.1. Crecimiento

Para el crecimiento de las películas de Cu y del ZnO:Al en términos del equipo de sputtering, se usó un blanco de 3" x 0.250" Cu (99.9%) y uno de 3" x 0.250" ZnO:Al (99.9%). Creciendo sobre substratos de corning glass 1737 usando un sistema INTERCOVAMEX-V3 de sputtering con un cañón de magnetrón Lesker's Torus



Figura 4-1 Película de AZO (izquierda) y Cu (derecha) crecida con un escalón.

conectado a una fuente de RF de 600 W. Para el crecimiento del Cu se usó una presión de argón (Par) de 2 mTorr y potencia de RF de 30 W, mientras que para el crecimiento de AZO se usó una PAr de 10 mTorr y potencia de RF de 100 W. Estas películas se crecieron con un escalón como se muestra en la figura 4-1 para poder determinar la razón de crecimiento de cada película.

Una vez crecidas las películas se midieron los espesores en el Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN Unidad Mérida) mediante un perfilómetro Dektak-Veeco, con esto se determinó que la razón de crecimiento para el Cu de 0.1

nm/seg, y para el AZO de 0.25 nm/seg. Se procedió a crecer seis películas con las estructuras AZO/Cu/AZO fijando el espesor de cada película individual de AZO en 40 nm, mientras que se varió el Cu de 0 a 15 nm, así como también 5 películas de Cu con el mismo rango de espesores excluyendo la primera; estas películas se muestran en la figura 4-2.

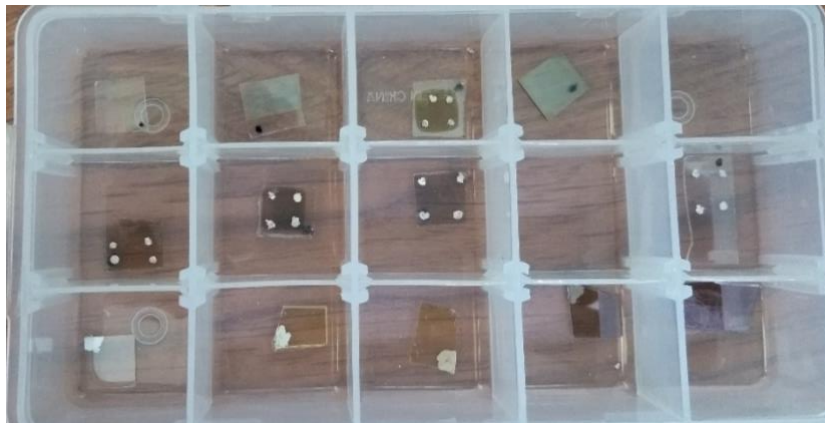


Figura 4-2 Películas crecidas con estructura AZO/Cu/AZO.

Para las propiedades eléctricas se utilizó un sistema de Efecto Hall Ecopia HMS-5000 Van der Pauw. Por otro lado, las propiedades ópticas se obtuvieron por medio de un espectrómetro Agilent 8453 UV-Vis, en el rango de 200 a 1100 nm. con el cual por medio de una red de difracción se descompone la luz en sus diferentes longitudes de ondas y se mide la transmitancia de la muestra crecida para todo el espectro de la radiación luminosa.

Se realizó un tratamiento térmico posterior de todas las muestras a una temperatura de 250 °C durante una hora, luego se procedió a medir las propiedades ópticas y eléctricas para hacer una comparación.



Figura 4-3 Sistema INTERCOVAMEX-V3 sputtering con un Lesker's Torus magnetron gun conectado a una fuente de RF de 600 W.



Figura 4-4 Sistema espectrómetro Agilent 8453 UV-Vis.



Figura 4-5 Sistema de Efecto Hall Ecopia HMS-5000 Van der Pauw.

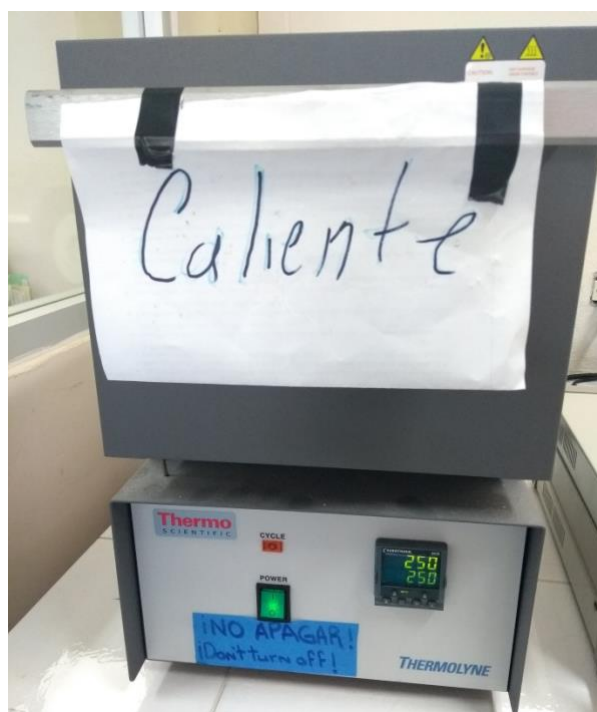


Figura 4-6 Mufla Thermolyne con rampas programables utilizada para el tratamiento térmico posterior de las películas.

5. Resultados

Podemos notar que las películas de menor grosor de Cu tienen una transmitancia óptica alta, mientras que las muestras de 10 y 15 nm quedan por debajo del 60%. Con esto, se podría esperar que la estructura con mejores propiedades sean las más delgadas, debido a que las películas de 7.5 y 10 nm difieren alrededor de un 30% en su transmitancia. De igual manera se aprecia que las primeras 3 muestras tienen un borde de absorción y comportamiento de una curva suave, mientras que las últimas dos tienen un pico en los 600 nm y de ahí empiezan a decaer para longitudes de onda mayores.

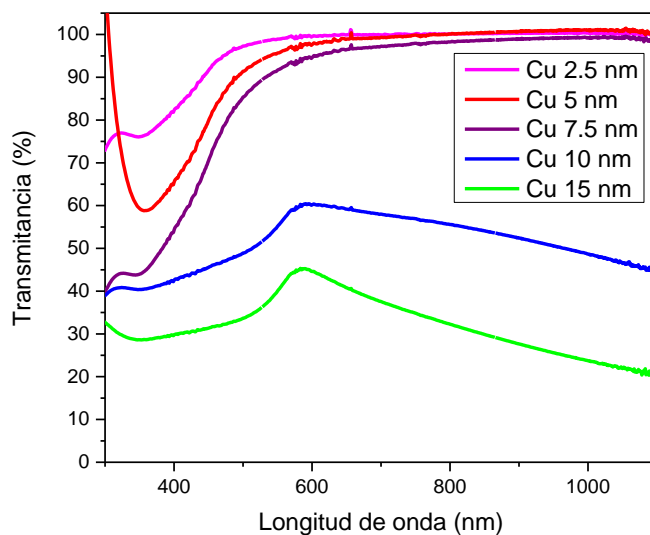


Figura 5-1 Transmitancia óptica de las películas de Cu crecidas en un rango de 2.5 a 15 nm.

En la figura 5-2 a se puede apreciar que la mejor transmitancia es para la muestra de 2.5 nm de Cu la cual ronda alrededor del 75%, mientras que la muestra de 15 nm de Cu se encuentra alrededor del 50% siendo la menor, dándonos un margen del 50 al

75% en las transmitancias de las muestras, sin embargo, podemos notar que la muestra que no contiene Cu en su estructura, es decir, la película de 80 nm de AZO tiene una transmitancia cercana al 90 % y que al ser tratada térmicamente la transmitancia disminuye, además, el solo poner una capa de 2.5 nm hace que la misma disminuya en un 15 % aproximadamente. Por otra parte, en (b) vemos que, al tratar térmicamente las muestras, aumentan el margen de las transmitancias de entre 60 y 80 %. Podemos notar que el mayor cambio es en las muestras con espesores de 10 y 15 nm, esto se debe a un reordenamiento de las moléculas debido al calor al que fueron sometidas permitiendo así que la luz pase con mayor facilidad a través de las muestras, mientras que las más delgadas aumentaron ligeramente.

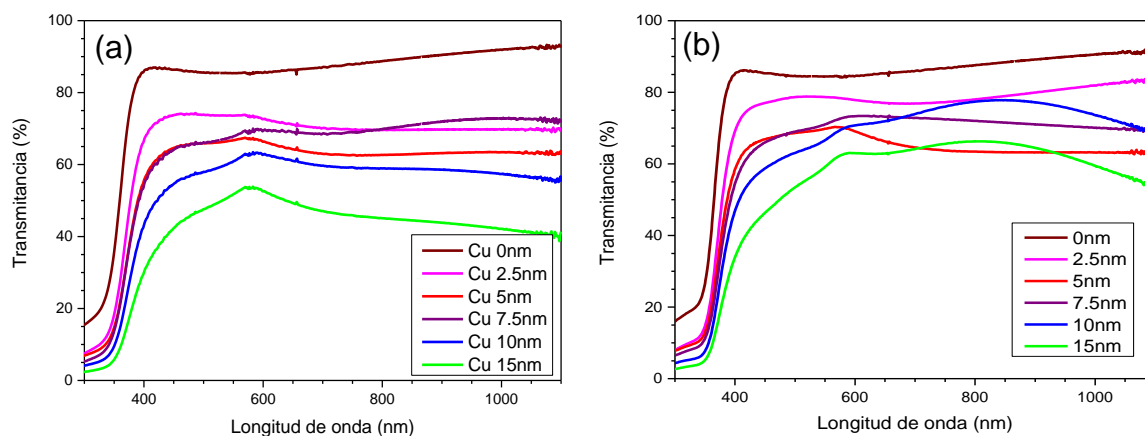


Figura 5-2 Transmitancia de las muestras en función del espesor del Cu para las películas sin calentar (a) y las calentadas a 250 °C por una hora (b).

De igual manera, si comparamos las figuras 5-1 y 5-2, podemos ver que el comportamiento de las películas con espesores de 2.5 a 7.5 nm siguen teniendo un comportamiento de una curva suave, mientras que las de 10 y 15 nm, siguen teniendo el pico en los 600 nm, esto se puede contribuir a que las películas de mayor espesor,

tienen una formación más homogénea de la capa de Cu, provocando este pico que solo se presenta en dichos espesores, el cual, se mantiene presente después de del tratamiento térmico en la muestra de 15 nm, mientras que en la de 7.5 nm mantiene un aumento a partir de dicho punto.

El band gap óptico puede ser determinado por la extrapolación lineal del coeficiente de absorción en la región de altas energías. Asumiendo una banda de valencia y conducción parabólica, el coeficiente de absorción de un semiconductor cercano al borde de absorción esta fue dado por Tauc [Tauc J. (1974)] como:

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n$$

Donde A es una constante, E_g es el bandgap óptico y n es el coeficiente que es igual a $\frac{1}{2}$ para el AZO permitiendo la transición directa. La absorción puede ser calculada con los datos de la transmitancia óptica usando la siguiente expresión:

$$T - R = e^{-\alpha t}$$

Donde T es la transmitancia, R es la reflectancia y t es el espesor de la película. Como la reflectancia de un óxido conductor transparente de capa fina es pequeña para el espectro de luz visible y ultravioleta, ésta se desprecia en comparación con la transmitancia, por lo que la expresión puede ser simplificada a:

$$\alpha^2 = \frac{(\ln T)^2}{t^2} \quad (5.1)$$

En la figura 5-3 (a) podemos ver las curvas de absorción para las películas sin calentar, cuyo bandgap está en el intervalo de 2.63 a 2.72 eV, mientras que en (b) se muestra el de las películas bajo tratamiento térmico, cuyo bandgap está entre 2.77 y 2.84 eV.

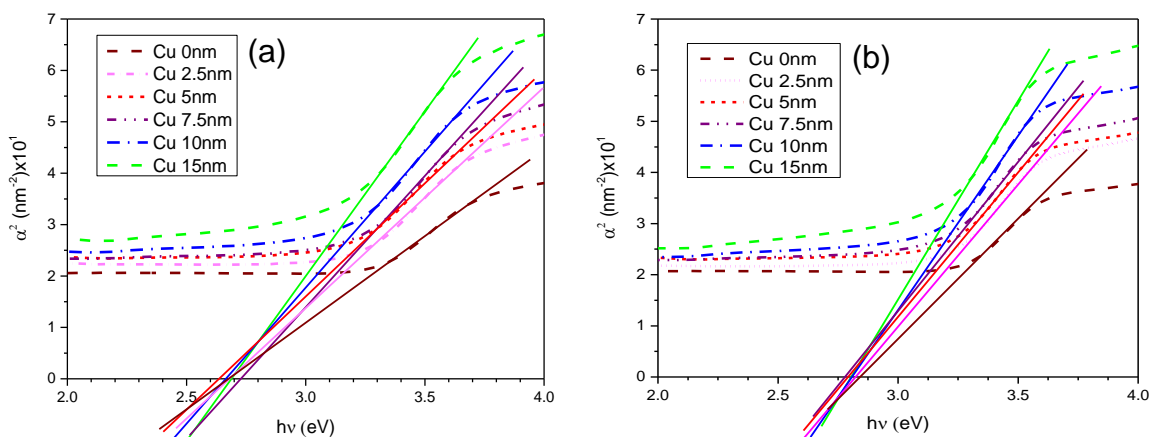


Figura 5-3 Coeficiente de absorción para cada espesor del Cu para las muestras sin calentar (a) y las calentadas a 250 °C por una hora (b).

Podemos notar que con un tratamiento térmico posterior de las muestras se tiene un aumento del bandgap y, como notamos en la figura 5-3 (b), las curvas se encuentran concentradas en un área más compactas entre sí, esto debido a que el rango de la energía del gap en que se encuentran las muestras es menor que sin haberlas tratado térmicamente. Sugiero comentar a qué pudiera deberse la variación del gap con el tratamiento térmico y poner unas referencias donde se observe una tendencia similar.

En la tabla 5-1 podemos ver la resistividad de las películas crecidas, se puede apreciar que disminuye hasta en dos órdenes de magnitud para al ir aumentando en espesor de la capa de Cu a como se mencionó en el primer capítulo, al ser tratadas térmicamente tanto la resistividad, como la transmitancia y el Gap de las películas

aumentaron con excepción de la película con un grosor de Cu de 10 nm en la cual la resistividad fue la única que disminuyó.

Tabla 5-1. Propiedades ópticas, eléctricas, así como temperatura de calentamiento y espesores de la estructura para cada una de las muestras crecidas.

Espesor de la muestra (nm)	Espesor de las capas (nm)	Calentamiento posterior	Transmitancia 500nm (%)	Resistividad ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	Resistencia laminar (Ω/square)	BandGap (eV)
80	40/0/40	n/a	85.66	263	3287.5	2.67
		250	84.63	346	4325	2.84
82.5	40/2.5/40	n/a	73.9	167	2024.24	2.75
		250	78.66	301	3648.48	2.8
85	40/5/40	n/a	65.88	10.2	120.00	2.68
		250	68.66	46.3	544.71	2.77
87.5	40/7.5/40	n/a	66.21	3.32	37.94	2.71
		250	69.02	3.99	45.60	2.72
90	40/10/40	n/a	57.93	1.76	19.56	2.69
		250	63.08	1.34	14.89	2.82
95	40/15/40	n/a	46.75	1.44	15.16	2.67
		250	53.45	23.11	243.26	2.75

Teniendo estos datos, se calculó la resistividad laminar para cada una muestra y así poder calcular las figuras de mérito, tanto de Hackee con la ecuación 2.1 y la de flujo fotónico con la ecuación 3.4, las cuales se pueden ver en la Figura 5-3.

Podemos ver como la mejor figura de mérito de Hackee corresponde a la estructura con 7 nm de Cu que corresponde a lo esperado al compararlo con lo mostrado en la Tabla 2-2, sin embargo, al aplicar tratamiento térmico las muestras, la relación

transmitancia-resistencia se vuelve mejor para la muestra con 10 nm, superando incluso el valor que tenía la mejor muestra sin tratar térmicamente.

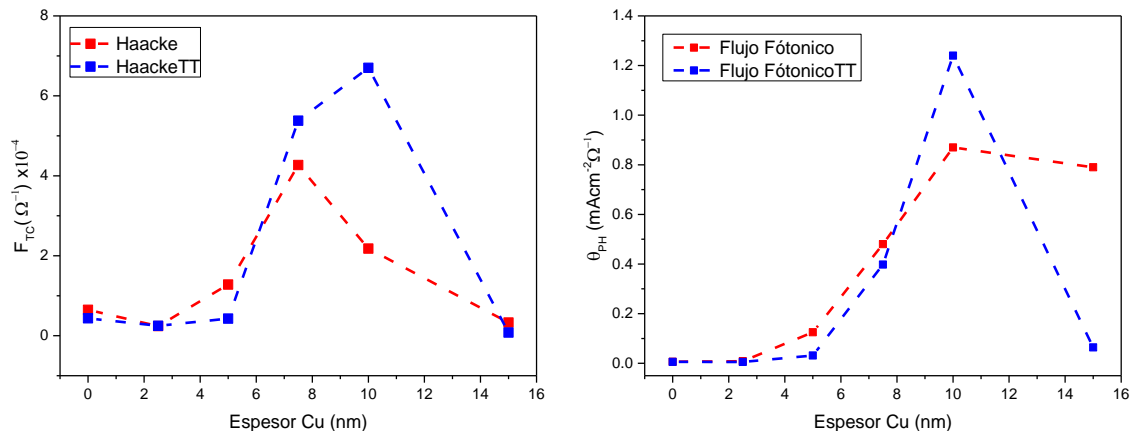


Figura 5-4 Figura de mérito de Hackee (a) y de Flujo fotónico (b), en función del espesor de Cu para las películas sin calentar en rojo y calentadas en azul.

Por otro parte, para la figura de mérito de Flujo Fotónico podemos ver que en ambos casos la mejor muestra es la de 10 nm, siendo la única muestra que aumentó su valor a comparación de las muestras iniciales, las cuales son mejores que las tratadas térmicamente.

En la Tabla 5-2 podemos ver que el tratamiento térmico de las películas aumenta no solo la transmitancia, sino también la resistencia laminar y densidad de fotocorriente máxima; estas dos últimas provocan que, al haber aumentado, el valor de las figuras de mérito disminuyese. Sin embargo, la única muestra que disminuyó tanto en su resistencia laminar como en su densidad de fotocorriente máxima fue la muestra con un espesor de Cu de 10 nm, lo cual provoca que sea la muestra con las mejores propiedades.

Respecto de la figura de mérito de flujo fotónico podemos ver que a comparación de las que se encuentran en la literatura con estructura AZO/Ag/AZO [Lin y Huang 2013, Acosta et al. 2016], el mejor valor obtenido sigue siendo menor, pero se encuentra en el mismo orden de magnitud.

Tabla 5-2. Propiedades ópticas, eléctricas y las figuras de mérito de Hackee y Flujo Fotónico para películas AZO/Cu/AZO variando el espesor del Cu y los tratamientos térmicos.

Espesor de las capas (nm)	Calentamiento posterior (°C)	Transmitancia 500nm (%)	Resistencia laminar (Ω /square)	Hackee (Ω^{-1})	J_{PH} max (mA cm ⁻¹)	Θ (mA cm ⁻² Ω^{-1})
40/0/40	n/a	85.66	3287.5	6.47E-05	21.45	6.25E-03
	250	84.63	4325	4.36E-05	24.32	5.62E-03
40/2.5/40	n/a	73.9	2024.24	2.40E-05	17.28	8.54E-03
	250	78.66	3648.48	2.49E-05	20.2	5.54E-03
40/5/40	n/a	65.88	120.00	1.28E-04	14.96	1.25E-01
	250	68.66	544.71	4.27E-05	17.12	3.14E-02
40/7.5/40	n/a	66.21	37.94	4.27E-04	18.27	4.82E-01
	250	69.02	45.60	5.38E-04	18.16	3.98E-01
40/10/40	n/a	57.93	19.56	2.18E-04	17.19	8.79E-01
	250	63.08	14.89	6.70E-04	18.45	1.24E+00
40/15/40	n/a	46.75	15.16	3.29E-05	11.98	7.90E-01
	250	53.45	243.26	7.82E-06	15.70	6.45E-02

Comparando la figura de mérito de Hackee con las encontradas en la literatura [Wang et al. 2011, Yang et al. 2009, Miao et al. 2014], podemos apreciar que las estructuras que ellos crecieron tienen una mejor transmitancia que las obtenidas en este trabajo, pero con una resistencia laminar mayor, esto fue lo que provocó que nuestras estructuras tuvieran una mejor relación entre dichas propiedades.

6. Conclusiones

Se obtuvieron estructuras multicapas AZO/Cu/AZO de 80 a 95 nm de espesor crecidas por RF Magnetron Sputtering, las cuales fueron estudiadas y posteriormente sometidas a un tratamiento térmico, mostraron notables cambios en sus propiedades opto-eléctricas, favoreciendo las propiedades ópticas, pero perjudicando a las eléctricas.

Las figuras de mérito de Hackee fueron calculadas, obteniendo que la muestra con un grosor de 10 nm de Cu, teniendo una transmitancia óptica del 63 % y una resistencia laminar de $15 \Omega/\text{cm}^2$ se encuentra dentro del margen mostrado en la Tabla 2-2 con un valor de figura de mérito de Hackee de $6.7 \times 10^{-4} \Omega^{-1}$, superando los resultados obtenidos por las universidades Zhejiang y Qingdao debido al calentamiento posteriormente realizado. De igual manera se calcularon las densidades de fotocorriente generadas idealmente para el TCO usando CdTe como material absorbedor, obteniendo los mejores resultados para la muestra de 10nm de Cu, la cual tiene un valor de 18.45 mA cm^{-1} para la densidad de fotocorriente máxima y una figura de mérito de flujo fotónico con valor de $1.24 \text{ mA cm}^{-2} \Omega^{-1}$.

Los resultados obtenidos para estas estructuras empleando un espesor de 10nm de Cu lo vuelve prometedor para uso en celdas solares. Sin embargo, las figuras de mérito obtenidas para este sistema son dos órdenes de magnitud inferior a los reportados usando Ag, por lo que se propone continuar investigando para mejorar los resultados para el sistema AZO/Cu/AZO.

Índice de Figuras

Figura 3-1 Celda elemental de silicio.....	16
Figura 3-2 Efecto de una impureza de P.....	17
Figura 3-3 Efecto de impurezas de B.	18
Figura 3-4 Estructuras de bandas de 3 semiconductores.	18
Figura 3-5 Espectro de la radiación solar.....	21
Figura 3-6 Campo eléctrico de la interfase de la juntura pn.	23
Figura 3-7 Diagrama de bandas de energía de la juntura pn [Bloss et al. (1993)]. ...	24
Figura 3-8 Diagrama de bandas de una heterojuntura con ventana multicapas [Bloss et al. (1993)].....	25
Figura 3-9 Estructuras cristalinas del ZnO a) Halita, b) Zinc.bleda, C) Wurzita.....	29
Figura 3-10 Representación esquemática del sistema de sputtering.....	30
Figura 3-11 Representación del proceso grafica del proceso de sputtering.....	31
Figura 4-1 Película de AZO (izquierda) y Cu (derecha) crecida con un escalón.....	36
Figura 4-2 Películas crecidas con estructura AZO/Cu/AZO.	37
Figura 4-3 Sistema INTERCOVAMEX-V3 sputtering con un Lesker's Torus magnetron gun conectado a una fuente de RF de 600 W.....	38
Figura 4-4 Sistema espectrómetro Agilent 8453 UV-Vis.	38
Figura 4-5 Sistema de Efecto Hall Ecopia HMS-5000 Van der Pauw.....	39

Figura 4-6 Mufla Thermolyne con rampas programables utilizada para el tratamiento térmico posterior de las películas.	39
Figura 5-1 Transmitancia óptica de las películas de Cu crecidas en un rango de 2.5 a 15 nm.	40
Figura 5-2 Transmitancia de las muestras en función del espesor del Cu para las películas sin calentar (a) y las calentadas a 250 °C por una hora (b).	41
Figura 5-3 Coeficiente de absorción para cada espesor del Cu para las muestras sin calentar (a) y las calentadas a 250 °C por una hora (b).	43
Figura 5-4 Figura de mérito de Hackee (a) y de Flujo fotónico (b), en función del espesor de Cu para las películas sin calentar en rojo y calentadas en azul.	45

Índice de Tablas

Tabla 1-1. Valores de resistividad eléctrica de diferentes metales. [Guillen y Herrero 2011].	8
Tabla 2-1. Valores registrados por I-Shou University [Lin y Huang 2013] y UADY [Acosta et al. 2016], donde se creció AZO/Ag/AZO usando RF Magnetron Sputtering.	13
Tabla 2-2. Valores registrados por Shandong University [Song et al. 2010], Zhejiang University [Wang et al. 2011, Yang et al. 2009] y Qingdao University [Miao et al. 2014], todas en China, donde se creció AZO/Cu/AZO usando RF Magnetron Sputtering...	13
Tabla 2-3. Valores obtenidos para diferentes TCO (óxido de indio y estaño, óxido de Zinc, y óxido de Zinc dopado con Galio) con cobre y plata como capa conductora [Guillen y Herrero 2011].	14
Tabla 3-1. Energía del gap de algunos semiconductores.	18
Tabla 5-1. Propiedades ópticas, eléctricas, así como temperatura de calentamiento y espesores de la estructura para cada una de las muestras crecidas.	44
Tabla 5-2. Propiedades ópticas, eléctricas y las figuras de mérito de Hackee y Flujo Fotónico para películas AZO/Cu/AZO variando el espesor del Cu y los tratamientos térmicos.	46

Bibliografía

[Song et al. 2010] Song S., Yang T., Lv M., Li Y., Xin Y., Jiang L., Wu Z. y Han S. (2010). Effect of Cu layer thickness on the structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO tri-layer films. "ScienceDirect", Vacuum, 85, 39-44.

[Wang et al. 2011] Wang Y.P., Lu J.G., Bie X., Ye Z.Z. Li X., Song D., Zhao X.Y. y Ye W.Y. (2011). Transparent conductive and nearinfrared reflective Cu-based Al-doped ZnO multilayer films grown by magnetron sputtering at room temperature. "ScienceDirect", Applied Surface Science, 257, 5966-5971.

[Yang et al. 2009] Yang T., Song S., Lv M., Li Y., Wu Z. y Han S. (2009). Structural, optical and electrical properties of AZO/Cu/AZO trilayer films prepared by radio frequency magnetron sputtering and ion-beam sputtering. "ScienceDirect", Vacuum, 83, 257-260.

[Miao et al. 2014] Miao D., Jiang S., Shang S., Zhao H. y Chen Z. (2014). Transparent conductive and infrared reflective AZO/Cu/AZO multilayer film prepared by RF magnetron sputtering. "Journal of Materials Science", Materials in Electronics, 25, 5248-5254.

[Lin y Huang 2013] Lin Y.S. y Huang Y.H. (2013). Study of optoelectronics and microstructures on the AZO/nano-layer metals/structures. "Journal of Materials Science", Materials in Electronics, 24, 3058-3062.

[Gamboa et al. 2016] Gamboa J.A.M., Rodriguez R.C., Quintana I.V.P., Esquivel R.A.M. y Arbelo A.M. (2016). A figure of merit to evaluate transparent conductor oxides

for solar cells using photonic flux density. "ScienceDirect", Thin Solid Films, 599, 14-18.

[Acosta et al. 2016] Acosta D. M., Gamboa J.A.M. y Riech M. I. (2016). Optoelectronic properties of AZO/Ag/AZO multilayers prepared by RF magnetron sputtering at room temperature. "Journal of Materials Science".

[Guillen y Herrero 2011] Guillén C. y Herrero J. (2011). TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. "ScienceDirect", Thin Solid Films, 520, 1-17.

[Fortunado et al. 2007] Fortunado E., Ginley D., Hosono H. y Paine D. C. (2007). Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. "Journal of Materials Research", MRS Bulletin, 32, 242-247.

[Haacke (1976)] Haacke G. (1976). New figure of merit for transparent conductors. "Journal of Applied Physics", 47, 4986.

[Nieto et al. (1994)] Nieto E., Fernandez J.F., Duran P. y Moure C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. "Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio", 33, 245-258.

[Tauc J. (1974)] J. Tauc. (1974). Amorphous and Liquid Semiconductors. Plenum Press, New York.

[Green M. A. (1982)] Green M. A. (1982) Solar cells operating principles technology and system applications. Prentice-Hall, New Jersey.

[Bloss et al. (1993)] W.H. Bloss et al. (1993), Photovoltaics: Solar electricity, World Solar Summit, París.

[Badeker K. (1907)] Badeker K. (1907). Über die elektrische Leitfähigkeit und die thermoelektrische Kraft einiger Schwermetallverbindungen. Ann. Phys. (Leipzig). 327:749.

[Ohta H. y Hosono H. 2004] Ohta H. y Hosono H. (2004). Transparent Oxide Optoelectronics. Materials Today. 7:42-51.

[Coutts et al. (2000)] Coutts T. J., Young D. L., Li X., Mulligan P. y Wu X. (2000). Search for improved transparent conducting oxides: A fundamental investigation of CdO, Cd₂SnO₄, and Zn₂SnO₄. J. Vac. Sci. Technol. 18:2646-2260.

[Tetsuka et al (2005)] Tetsuka H., Shan Y.J., Tezuka K. y Imoto H. 2005. Transparent conductive In-doped Cd₃TeO₆ thin films with perovskite structure deposited by radio frequency magnetron sputtering. J. Mater. Res. 20(9):2256-2260.

[Tetsuka et al. (2006)] Tetsuka H., Shan Y.J., Tezuka K., Imoto H. y Wasa K. 2006. Transparent conductive Cd₃TeO₆ thin films with perovskite structure. J. Vac. Sci. Technol. A. 24(2):L4-L6.

[Jagadish y Pearton (2006)] Jagadish C. y Pearton S. J. (2006). Basic Properties and Applications of ZnO. Coleman V. A. and Jagadish C.; Doping and Defects in ZnO. Look D.C. Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures. Elsevier. New York, USA. Pp. 1-42.

[Wu et al. (2006)] X.Wu, J. Zhou, A. Duda, J.C. Keane, T.A. Gessert, Y. Yan, R. Noufi (2006). 13.9%-efficient CdTe polycrystalline thin-film solar cells with an infrared transmission of ~50%, Prog. Photovolt. Res. Appl. 14, 471–483.