

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

"CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DE CDTE OBTENIDAS MEDIANTE SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO CON ROTACIÓN DE SUBSTRATO PARA SU USO EN CELDAS SOLARES DE CDS/CDTE"

TESIS

PRESENTADA POR:

INGENIERO MECATRÓNICO
ALFREDO ALEJANDRO CASTILLO GÓNGORA

EN OPCIÓN AL GRADO DE

MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO 2018

aprol	"Aunque este trabajo ho bado por el sínodo, sólo e		

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló el crecimiento de películas de CdTe sobre sustrato de vidrio utilizando la técnica de depósito de sublimación en espacio cercano (CSS) con ángulo oblicuo (OAD) con rotación tanto de la fuente de evaporación como del porta sustrato, lo cual el movimiento giratorio permite una mejor redistribución de material en el substrato, haciendo que la película sea más uniforme en su crecimiento.

En este estudio se busca encontrar, por medio de caracterizaciones morfológicas y ópticas, variaciones que mejoren significativamente la absorbancia de las películas para así poder utilizarlas en celdas solares CdTe/CdS.

Se realiza el depósito de tres películas con ángulos de 0°, 40° y 70°. Con la microscopía electrónica de barrido, se observa que en todos los crecimientos se tienen los granos uniformemente distribuidos, y en vista de perfil, a medida que aumenta el ángulo de depósito, aparece crecimiento columnar con inclinación más pronunciada, aclarando que en la muestra de 0°, no se observa este comportamiento.

La energía del gap promedio, fue de 1.50 eV; además que todas presentaron estructura cúbica zincblenda.

Por último, se crecieron celdas solares con CdTe sin ángulo de inclinación, CdS como capa ventana con ángulo de 80° y Sb₃Te₂ como contacto posterior con sus respectivas caracterizaciones y recomendaciones para futuros crecimientos.

ABSTRACT

In this work the growth of CdTe films on glass substrate was developed using the technique of deposit of close space sublimation (CSS) with oblique angle (OAD) with rotation of both the evaporation source and the substrate holder, which the rotating movement allows a better redistribution of material in the substrate, making the film more uniform in its growth.

In this study we seek to find, through morphological and optical characterizations, variations that significantly improve the absorbance of the films so that they can be used in CdTe / CdS solar cells.

The deposit of three films with angles of 0°, 40° and 70° is made. With the scanning electron microscopy (SEM), it is observed that in all the growths the grains are uniformly distributed, and in profile view, as the deposit angle increases, columnar growth appears with a steeper inclination, understanding that in the sample of 0°, this behavior is not observed.

The average of the energy gap was 1.50 eV; in addition, they all had a zincblende cubic structure.

Finally, solar cells were grown with CdTe without inclination angle, CdS as window layer with angle of 80° and Sb₃Te₂ as posterior contact with their respective characterizations and recommendations for future growths.

Contenido

Resumen		. [
Abstract		Ш
Lista de fi	guras\	/
Lista de ta	ıblasVI	Ш
Objetivo		1
Capítulo 1	Introducción	2
1.1 F	uentes de energía y las energías renovables	3
1.1.1	Energía solar	5
1.1.2	Energía eólica	5
1.1.3	Energía hidroeléctrica	6
1.1.4	Energía geotérmica	6
1.1.5	Biocombustibles	7
1.1.6	Energía mareomotriz	8
1.2 E	nergía solar fotovoltaica	8
1.2.1	Tipos de radiación1	1
1.2.2	Efecto fotovoltaico1	2
Capítulo 2	2 Celdas solares. Marco teórico	4
2.1. Fur	ndamentos1	4
2.1.1	Celdas de primera generación 1	7
2.1.2	Celdas de segunda generación1	7
2.1.3	Celdas de tercera generación	8
2.2 Celo	das de película delgada2	0
2 2 1	Somiconductores	1

	2.2.2 Unión p-n	. 23
	2.2.3 Partes de las celdas de película delgada	. 25
	2.2.4 Celdas CdTe/CdS	. 29
	2.2.5 Propiedades optoeléctricas del CdTe	. 29
	2.2.6 el CdS como capa buffer	. 31
	2.2.7 Materiales ventana	. 33
4	2.3 Técnicas de deposición de películas para CdTe/CdS	. 35
	2.3.1 Sublimación en espacio cercano	. 35
	2.3.2 Sublimación en espacio cercano con inclinación	. 37
	2.3.3 Pulverización catódica (sputtering)	. 38
	2.3.4 Otras técnicas de deposición	. 39
4	2.4 Estudio del desempeño de celdas solares	. 40
	2.4.1 Circuito equivalente de una celda solar	. 40
	2.4.2 Mediciones de eficiencia de la celda	. 43
	2.4.3 Caracterizaciones eléctricas	. 45
	2.4.4 Caracterizaciones ópticas	. 48
Са	pítulo 3 Metodología	. 51
,	3.1 Crecimiento de películas de CdTe	. 51
,	3.2 Caracterización de las películas de CdTe	. 54
	3.2.1 Microscopía	. 54
	3.2.2 Difracción de rayos X	. 55
	3.2.3 Transmitancia y cálculo del gap	. 57
,	3.3 Crecimiento de las celdas solares CdTe/CdS	. 59
,	3.4 Caracterizaciones de las celdas	. 62
	3.4.1 Caracterizaciones eléctricas	. 62

3.4.2 Caracterizaciones ópticas	64
Capítulo 4 Resultados y conclusiones	65
4.1 Películas de CdTe	65
4.1.1 Análisis morfológicos	65
4.1.2 Análisis ópticos	72
4.2 Celdas solares de CdTe/CdS	74
4.2.1 Celdas C1 y C2	74
4.2.2 Celdas C3, C4 y C5	75
4.3 Conclusiones	79
Referencias	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Distribución espectral de la irradiancia solar extraterrestre, G ₀ . Área debajo
de la curva igual a 1367±2W/m²10
Figura 1.2 Tipos de radiación solar incidiendo en un colector11
Figura 2.1 Historial de las mejores eficiencias de celdas solares
Figura 2.2 Límites en la eficiencia de una celda solar de unión en función del
bandgap del material18
Figura 2.3 Principio de funcionamiento de una celda tándem20
Figura 2.4 Bandas de valencia y conducción en los materiales conductores, aislantes
y semiconductores
Figura 2.5 Diagrama energía-momentum para Ge, Si y AsGa 22
Figura 2.6 (a) Unión p-n; (b) aplicando polarización directa24
Figura 2.7 Estructura típica de una celda de película delgada25
Figura 2.8 Fracción de los fotones útiles que son convertidos en corriente eléctrica
para diversos materiales30
Figura 2.9 Definición de acantilado y pico en la alineación de las bandas de
conducción en la interface del CdTe/CdS
Figura 2.10 Esquema del diagrama de la estructura multicapa de FTO 34
Figura 2.11 Esquema de deposición de CdTe por CSS36
Figura 2.12 a) Definición del OAD b) Efecto del sombreado durante la etapa inicial y
subsecuente de depósito y el mecanismo de control del ángulo de inclinación de las
nanocolumnas37
Figura 2.13 Esquema de Sputtering
Figura 2.14 Circuito equivalente de una celda solar con un diodo41
Figura 2.15 Curvas (I-V) corriente-voltaje a oscuridad e iluminación de una celda
solar de silicio42
Figura 2.16 Ejemplo de medición típica de IV en iluminación
Figura 2.17 Ejemplo de curva IV en oscuridad con escala lineal
Figura 2.18 Eiemplo de curva IV en oscuridad con escala semilogarítmica 47

Figura 2.19 Esquema del método de Electroluminiscencia	48
Figura 2.20 Captura de una celda con electroluminiscencia donde se observan s	sus
defectos	48
Figura 2.21 Esquema del método de LBIC	49
Figura 2.22 Mapeo de la celda	49
Figura 2.23 Respuesta espectral de una celda de silicio debajo de vidrio	50
Figura 3.1 Sistema de CSS OAD con rotación. 1) porta sustratos con moto	r y
disponible para inclinación, 2) fuente de calentamiento, 3) fuente de evaporación,	, 4)
motor	52
Figura 3.2 Sistema CSS con su campana y extractores de calor en funcionamiento	53
Figura 3.3 Esquema de un microscopio SEM y algunas señales generadas por el l	haz
de electrones	55
Figura 3.4 Difracción de rayos X por los planos de un cristal	56
Figura 3.5 Espectro de absorción de un semiconductor de gap directo	59
Figura 3.6 Imagen ilustrativa de una celda de CdTe/CdS en configuración su	pei
estrato.	60
Figura 3.7 Medición de cuatro puntas.	63
Figura 3.8 Celda en proceso iluminación con potencia de 1 sol	63
Figura 3.9 Equipo de medición de Respuesta Espectral	64
Figura 4.1 Imágenes de microscopía de las películas de CdTe en función del áng	ulc
de inclinación	66
Figura 4.2 Inclinación columnar en función del ángulo de crecimiento	68
Figura 4.3 Espesor en función de la inclinación columnar	68
Figura 4.4 Difractograma para las muestras de CdTe	68
Figura 4.5 Posición angular del pico (111)	71
Figura 4.6 Semiancho del pico (111)	71
Figura 4.7 Parámetro de red, a	71
Figura 4.8 Distorsión de la red.	71
Figura 4.9 Espectro de transmisión para las películas de CdTe	72
Figura 4.10 Bandgap en función de la inclinación del sustrato	73
Figura 4.11 Mala adherencia en las capas de las celdas C1 y C2	75

Figura 4.12 SEM de la celda C3
Figura 4.13 SEM de la celda C4
Figura 4.14 SEM de la celda C577
Figura 4.15 Curva IV de la celda C3
Figura 4.16 Celda C4 con la colocación de contactos
Figura 4.17 Respuesta espectral, celda C5
LISTA DE TABLAS
Tabla 2.1 Propiedades del CdTe
Tabla 3.1 Especificaciones técnicas del Simulador solar 94042A 62
Tabla 4.1 Valores de los parámetros de inclinación columnar, diámetro de grano,
espesor y razón de crecimiento en función del ángulo de depósito
Tabla 4.2 Parámetros estructurales calculados para las muestras de CdTe 70
Tabla 4.3 Comparación de tamaños de grano
Tabla 4.4 Energía del gap en función del ángulo de inclinación
Tabla 4.5 Tiempos de crecimiento de muestras C3, C4 y C5

OBJETIVO

Lograr el crecimiento de películas delgadas de teluro de cadmio por medio de sublimación en espacio cercano con ángulo oblicuo y con rotación de fuente y sustrato, para encontrar un ángulo óptimo que mejore su absorbancia y poder usarlas para incrementar la eficiencia de las celdas solares con base de CdTe/CdS depositadas sobre sustratos de vidrio.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La energía es una fuente básica para el bienestar humano, y el acceso a las diversas fuentes de energía es fundamental para combatir la pobreza, además de ser una de las actividades económicas más importantes de todos los países.

La energía eléctrica tiene una gran importancia en el desarrollo de la sociedad, su uso hace posible la automatización de la producción que aumenta la productividad y mejora las condiciones de vida del hombre.

Desde finales del 2013 se considera a Estados Unidos el principal productor de hidrocarburos como el petróleo y gas natural, sobrepasando a Rusia y Arabia Saudita. De la misma manera, este país es el mayor importador de hidrocarburos (SENER, 2017). Esto muestra la extraordinaria capacidad de Estados Unidos para reinventarse en las distintas industrias. Para la década de 1970, el sector manufacturero petrolero parecía estar en inevitable declive, por ello las grandes empresas multinacionales del petróleo optaron por la estrategia de globalizarse con el fin de sobrevivir a las perspectivas del mercado de hidrocarburos americano (Rodríguez, 2014).

La demanda energética mundial aumenta cada año y el petróleo al igual que el resto de combustibles fósiles son recursos finitos, por lo que tarde o temprano podrán acabarse; aunque éstos existen en diferentes niveles y son detectados gracias a la tecnología, la problemática es que cada vez es más costosa su extracción.

De igual manera las emisiones de CO₂ aumentan año tras año debido al incremento de la demanda energética. En México la generación de electricidad depende en gran medida de los combustibles fósiles, cerca del 80 por ciento del total, principalmente gas natural, carbón y combustóleo; la generación eléctrica es responsable de

aproximadamente el 20% de las emisiones en México, además, las emisiones a nivel global de CO₂ aumentan desde 1990 a una tasa anual compuesta de crecimiento de cerca de un 2%, afectando seriamente a la población y al planeta (SENER, 2013).

El aumento en los próximos años será aún mayor que en la actualidad: se estima que para el año 2050 haya un aumento del 70% de la demanda del petróleo y un 130% en las emisiones de CO₂ (Energy Information Administration, 2014). Para que estos datos no se cumplan, hace falta un cambio drástico en la generación y consumo de energía. Este cambio puede darse si la generación de energía cambia hacia las energías renovables.

La Agencia Internacional de Energía estima que las energías, eólica y solar fotovoltaica, tienen el potencial necesario para contribuir en un 22% a la reducción de emisiones anuales del sector eléctrico de aquí a 2050. De esta manera demuestra que es realista y económicamente sensato proseguir con una agenda energética limpia, y que existen herramientas y mecanismos para respaldar cambios innovadores y transformadores, capaces de conducir a un futuro energético asequible, seguro y sostenible de cara al medio ambiente (International Energy Agency, 2015).

1.1 FUENTES DE ENERGÍA Y LAS ENERGÍAS RENOVABLES

A pesar del aumento en los precios del crudo, se espera, sin embargo, que la demanda de energía para el 2020 sea de tres a cuatro veces el consumo actual siempre que el crecimiento económico promedio se mantenga similar al estimado en los anteriores cincuenta años y se tomen medidas eficaces para incrementar la eficiencia de utilización de la energía (Energy Information Administration, 2014).

El aumento en la demanda de todas las formas de energía primaria: petróleo crudo, carbón, gas natural, etcétera, obliga a una política de sustitución por otros combustibles. Ante esta realidad, los países industrializados han atribuido gran

importancia a la búsqueda de fuentes no convencionales de energía tales como la energía solar, eólica y los biocombustibles.

Desde el 2010, China ha sido el mayor consumidor de energía en el mundo a nivel industrial. Debido a su continuo desarrollo y una creciente clase media requieren un mayor consumo de energía. Pero es justo ahí donde se da un fuerte impulso en el gasto para la investigación y mejora de las energías limpias (Exxon Mobil Corporation, 2014).

El mundo industrial aún consume en gran medida los hidrocarburos, pero en potencias como Estados Unidos y Alemania se da un fuerte apoyo a las energías renovables. Alemania es, por años alternados, el país líder del mundo en energía eólica. Es esta una posición que se disputa con China y Estados Unidos. Alrededor de un tercio de la energía eólica del mundo se está generando en este país, que en 2005 inició la construcción de su primera planta eólica marina (Dorado, 2014).

Se observa desde el punto de vista geográfico, que los países pobres tienen, en general, un mayor potencial de energía solar por su ubicación entre las latitudes medias y el Ecuador. Las relaciones futuras entre los países poseedores de una tecnología avanzada para la explotación de la energía solar ubicada en países tercermundistas determinarán el futuro del aprovechamiento de estas.

La política nacional mexicana de sustitución en materia de energéticos para los próximos 25 años deberá contener, desde ahora, un plan de desarrollo que mantenga la vinculación entre la investigación y la aplicación real de tecnologías factibles tanto en el campo como en la industria. En materia de hidrocarburos, la entrada de la inversión extranjera a México provocará el aumento de las extracciones y es muy probable, que las reservas de petróleo mexicano se acaben antes de 10 años (Saldaña, 2014). Actualmente se nota en México un retraso comparado con los demás países, pues quitando a las grandes hidroeléctricas, no llega a la producción de más del 5% de la electricidad total del país a través de las energías renovables

(SENER, 2016). Precisamente son numerosas las voces científicas que consideran desaprovechados los recursos inagotables del país. A pesar de la ventajosa posición en la denominada "franja solar", una zona que recibe la mayor cantidad de energía solar del planeta, México está rezagado en el aprovechamiento de energía solar para producir electricidad.

1.1.1 ENERGÍA SOLAR

La energía solar es una energía renovable, obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética procedente del Sol. La radiación solar que alcanza la Tierra ha sido aprovechada por el ser humano desde la antigüedad, mediante diferentes tecnologías que han ido evolucionando. En la actualidad, el calor y la luz del Sol puede aprovecharse por medio de diversos captadores como células fotovoltaicas, helióstatos o colectores térmicos, pudiendo transformarse en energía eléctrica o térmica (International Energy Agency, 2011). Según la Secretaría de Energía, México es el tercer país con mayor potencial solar en el mundo. Se calcula que su potencial bruto es de 5 kWh/m² al día, lo que corresponde 50 veces a la generación eléctrica del país.

1.1.2 ENERGÍA EÓLICA

La energía eólica se genera del movimiento del aire en respuesta a las diferencias de presión dentro de la atmósfera, estas diferencias ejercen una fuerza que causa masas de aire al pasar de una región de alta presión a una de baja presión. Son causadas principalmente por efectos de calentamiento diferencial del sol sobre la superficie de la tierra. Así, la energía eólica puede ser considerada como una forma de energía solar (Quaschning, 2010). Es una de las fuentes más baratas, puede competir en rentabilidad con otras fuentes energéticas tradicionales como las centrales térmicas de carbón (considerado tradicionalmente como el combustible más barato), las centrales de combustible e incluso con la energía nuclear, si se consideran los costes de reparar los daños medioambientales.

Con las nuevas reformas energéticas, aseguran sumar esfuerzos para sacar adelante al país en el desarrollo de energías. La Asociación Mexicana de Energía Eólica (AMDEE) reveló que se estima que en los próximos tres años se invertirán 3000 millones de dólares solamente en el corredor del Istmo de Tehuantepec, además de la inversión que se realizará en otras zonas con potencial como Yucatán. México cuenta con recursos eólicos privilegiados como pocos países en el mundo. El potencial se estima en 40,268 MW, considerando factores de producción entre 20 y 25% (SEFOE, 2014).

1.1.3 ENERGÍA HIDROELÉCTRICA

Es básicamente una forma de la energía generada por la fuerza del movimiento del agua, que una máquina primaria la transforma inicialmente en energía mecánica y luego una máquina secundaria la transforma en energía eléctrica, también se la conoce como hidroenergía (aunque esta última está más asociada con la energía primaria, mientras la energía hidroeléctrica es energía secundaria).

También es una forma de energía renovable, es decir no se agota (al menos mientras subsista el ciclo hidrológico). En pocos lugares todavía la hidroenergía se la transforma en energía mecánica (usando una máquina primaria) pero casi toda la hidroenergía aprovechada en el mundo se la transforma en energía eléctrica, para ello hacemos uso de las denominadas plantas o centrales hidroeléctricas.

Las plantas hidroeléctricas aprovechan la energía potencial gravitatoria que posee la masa de agua de un cauce natural en virtud de un desnivel, también conocido como salto geodésico. El agua en su caída entre dos niveles del cauce se hace pasar por una turbina hidráulica la cual transmite la energía a un generador donde se transforma en energía eléctrica.

1.1.4 ENERGÍA GEOTÉRMICA

Se llama energía geotérmica a la energía que puede obtenerse mediante el aprovechamiento del calor del interior de la Tierra. El interior de la Tierra está

caliente y la temperatura aumenta con la profundidad. Las capas profundas, pues, están a temperaturas elevadas y, a menudo, a esa profundidad hay capas freáticas en las que se calienta el agua: al ascender, el agua caliente o el vapor producen manifestaciones en la superficie, como los géiseres o las fuentes termales, utilizadas para baños desde la época de los romanos. Actualmente, el progreso en los métodos de perforación y bombeo permiten explotar la energía geotérmica en numerosos lugares del mundo.

Debido a su naturaleza volcánica, México tiene un gran potencial de energía geotérmica. México es el cuarto país del mundo con mayor producción de energía geotérmica, con una capacidad instalada de 925 megawatts (MW) que aportan 1.3% del total en el país (SENER, 2016) y 7 por ciento de toda la producción mundial de esta fuente (Think-Geoenergy, 2016)

1.1.5 BIOCOMBUSTIBLES

Por biomasa se entiende la materia orgánica producida por los seres vivos, particularmente por las plantas a través de la fotosíntesis, así como la originada en los procesos de transformación de dicha materia orgánica: residuos vegetales o animales, residuos de las industrias agrícolas y forestales, lodos de depuradoras, etc. Su aprovechamiento energético se puede realizar directamente en procesos de combustión o por transformación en sustancias que se utilizan a su vez como combustibles. Entre las formas de biomasa más destacables cabe citar los cultivos energéticos. También son de destacar los excedentes agrícolas, en general, para obtener el denominado «biogás» (gas rico en metano) en procesos de digestión anaerobia y la denominada biomasa residual que engloba residuos agrícolas, residuos forestales, residuos ganaderos y residuos urbanos (basuras sólidas orgánicas o lodos originados en las plantas de tratamiento de aguas residuales urbanas) (De Lucas Martínez, et al., 2004). Dentro del país, también se están desarrollando varios proyectos para la producción de biocombustibles, generados a partir del cultivo de Jatropha Curcas, árbol endémico de la Península de Yucatán.

1.1.6 ENERGÍA MAREOMOTRIZ

La energía mareomotriz es la energía potencial o cinética que contienen los océanos. Esta energía la producen en conjunto el viento, el Sol y la Luna, que hacen: las olas, las mareas, las corrientes marinas. La energía de una central mareomotriz convencional se toma de las diferentes alturas que puede tener la marea en el día, reteniéndola y haciendo mover una turbina. Otras formas de extraer energía del mar son: las olas (energía undimotriz), de la diferencia de temperatura entre la superficie y las aguas profundas del océano, el gradiente térmico oceánico; de la salinidad, de las corrientes marinas o la energía eólica marina.

1.2 ENERGÍA SOLAR FOTOVOLTAICA

La energía solar es la energía emitida por una estrella, el Sol, esta energía es generada por la fusión nuclear. El proceso de fusión se produce en el núcleo o centro, de la estrella. Este conjunto de reacciones de fusión nuclear, producen una pérdida de masa que se transforma en energía. Esta energía liberada del Sol se transmite al exterior mediante la **radiación solar**.

Para un mejor entendimiento del capítulo, es necesario definir antes los conceptos de irradiancia, irradiación e insolación.

La radiación solar se distribuye desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. No toda la radiación alcanza la superficie de la Tierra, porque las ondas ultravioletas más cortas son absorbidas por los gases de la atmósfera. La magnitud que mide la radiación solar que llega a la Tierra es la **Irradiancia**, que mide la potencia que por unidad de superficie alcanza a la Tierra. Su unidad es el W/m².

A su vez, la **Irradiación**, es la energía por unidad de superficie, pero tratándose de que la unidad es energía, está calculada a través de un tiempo definido. Representándose en J/m² o Wh/m².

Si consideramos la irradiancia y tomamos un tiempo promedio de permanencia sobre una superficie, ejemplo, día, mes, anual, o cualquier otro, tendremos el concepto de **Insolación**.

La luminosidad de una estrella es la energía total radiada por segundo. La irradiancia solar puede ser aproximada a la de un cuerpo negro a 6000 °K. La ley *Stefan–Boltzmann*:

$$M_c(T) = \sigma \cdot T^4$$

(1)

puede ser usada para estimar la temperatura de la superficie del Sol, T_{sun} , con la constante Stefan-Boltzmann σ =5.67051x10⁻⁸ W/(m² K⁴) (Twidell, et al., 2006), esto viene a ser:

$$T_{sun} = \sqrt[4]{\frac{M_{e,S}}{\sigma}} = 5777 \, K$$

(2)

La luminosidad del Sol es de aproximadamente 3.8×10^{26} W. La cantidad de la radiación del Sol que llega a la atmósfera de la Tierra se llama la constante solar y es aproximadamente igual a 1,370 watts por metro cuadrado. La constante solar varía con el tiempo, porque el eje de la Tierra está inclinado y la tierra sigue una órbita elíptica alrededor del Sol. La distancia entre un punto de la superficie de la Tierra y el Sol varía a lo largo del año (Fanchi, 2004).

La radiación solar llega a la superficie de la Tierra con una densidad de flujo máximo de aproximadamente 1 kWm⁻² en una banda de longitud de onda entre 0.3 y 2.5 μm. Esto se conoce como radiación de onda corta e incluye el espectro visible. Para las áreas inhabitadas, este flujo varía de aproximadamente desde 3 hasta 30 MJm⁻² día⁻¹, dependiendo del lugar, tiempo y el clima.

La figura 1.1 muestra la distribución espectral de la radiación solar a una distancia media de la Tierra. Además, en la imagen se toma en cuenta la similitud de esta

distribución con un cuerpo negro a 5800K, longitud de onda máxima y la potencia total emitida. El área por debajo de esta curva es la constante solar. Este es el incidente de la densidad de flujo radiante en un plano directamente frente al Sol y fuera de la atmósfera a una distancia de 1.496 x 10⁸ km del Sol (es decir, a una distancia media de la Tierra al Sol).

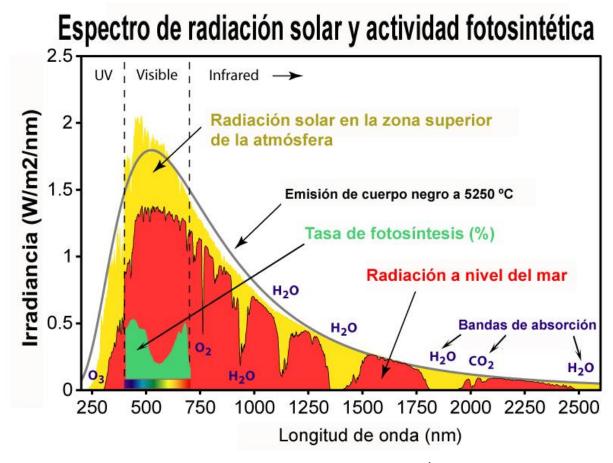


Figura 1.1 Distribución espectral de la irradiancia solar extraterrestre, G₀. Área debajo de la curva igual a 1367±2W/m².

El espectro solar puede dividirse en tres regiones principales: región ultravioleta (λ < 0.4 µm) con alrededor del 5% de irradiancia, región visible (0.4 µm< λ <0.7 µm) ~43% de la irradiancia y la región infrarroja (λ > 0.7µm) ~52% de irradiancia; estas proporciones son las que se recibe en la Tierra en una superficie incidente a 45°. (Twidell, et al., 2006).

El valor de AM (Aire-Masa) es una medida adimensional de la longitud de la trayectoria de la luz a través de la atmósfera; se expresa en múltiplos del espesor de la atmósfera. Si el Sol está en su cenit, AM es igual a 1, es decir, la luz pasa verticalmente a través de la atmósfera. El valor AM fuera de la atmósfera es cero. De esta manera, existe la relación entre la elevación solar y el Aire-Masa:

$$AM = \frac{1}{\sin \gamma_S}$$

(3)

Así, AM1.5 es el espectro en la superficie de la Tierra con una elevación solar de 41.8°. (Twidell, et al., 2006).

1.2.1 TIPOS DE RADIACIÓN

En función de cómo reciben la radiación solar los objetos situados en la superficie terrestre, se pueden distinguir estos tipos de radiación:

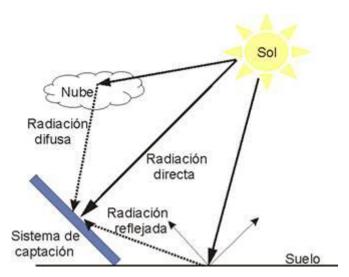


Figura 1.2 Tipos de radiación solar incidiendo en un colector.

Radiación solar directa: Es la radiación que llega directamente del Sol sin haber sufrido cambio alguno en su dirección. Este tipo de radiación se caracteriza por proyectar una sombra definida de los objetos opacos que la interceptan.

Radiación solar difusa: Una parte de la radiación que atraviesa la atmósfera es reflejada por las nubes o absorbida por éstas. Esta radiación, llamada difusa, va en todas direcciones, efecto producido por las reflexiones y absorciones, no sólo de las nubes sino de las partículas de polvo atmosférico, montañas, árboles, edificios, el propio suelo, etc. Este tipo de radiación se caracteriza por no producir sombra alguna respecto a los objetos opacos interpuestos. Las superficies horizontales son las que más radiación difusa reciben, ya que ven toda la bóveda celeste, mientras que las verticales reciben menos porque sólo ven la mitad.

Radiación solar reflejada: Este tipo de radiación solar es la que refleja la superficie terrestre. La cantidad de radiación depende del coeficiente de reflexión de la superficie, también llamado albedo. Las superficies horizontales no reciben ninguna radiación reflejada, porque no ven ninguna superficie terrestre y las superficies verticales son las que más radiación reflejada reciben.

Radiación solar global: La radiación solar global es la radiación total. Esta constituye la suma de las tres radiaciones anteriormente nombradas.

1.2.2 EFECTO FOTOVOLTAICO

La energía solar es una fuente inagotable de energía limpia que permite la independencia energética local y la energía fotovoltaica (PV, por sus siglas en inglés) es la tecnología que hace que la energía eléctrica esté disponible para cualquier persona en prácticamente cualquier lugar del planeta. La energía solar es de hecho la fuerza que sustenta la vida en la Tierra para todas las plantas, animales y personas. La Tierra se encuentra a la distancia y órbita perfecta del Sol para hacer el milagro de la vida posible y esencialmente es un colector solar gigante que recibe la energía radiante del Sol en forma de radiación electromagnética.

La energía solar se puede convertir mediante procesos químicos (por ejemplo, la fotosíntesis), térmica o eléctrica (es decir, fotovoltaicos). Para este trabajo el proceso

que es de interés, es el fotovoltaico, donde "foto" se refiere a la luz y "voltaico" a la tensión. El término describe un proceso que produce una corriente eléctrica directa de la energía radiante del Sol. El efecto fotovoltaico puede tener lugar en materiales de estado sólido, líquido o gaseoso; sin embargo, es en los sólidos, que se han encontrado eficiencias de conversión aceptables (Foster, et al., 2010).

La conversión de energía fotovoltaica es la producción directa de energía eléctrica en forma de corriente y voltaje electromagnético a partir de energía lumínica o radiación electromagnética (es decir, luz, incluyendo visible, infrarroja y ultravioleta). Los cuatro pasos básicos necesarios para la conversión de energía fotovoltaica son:

- 1. Un proceso de absorción de la luz que provoca una transición en un material (el absorbedor) desde un estado fundamental a un estado excitado.
- 2. La conversión del estado excitado en (al menos) un par de portadores libres, positivo y negativo.
- 3. Un mecanismo de transporte, que hace que los portadores de carga negativa resultantes se muevan en una dirección (al cátodo) y los portadores de carga positiva libres se muevan en otra dirección (al ánodo).

Los portadores energéticos, fotogenerados de carga negativa que llegan al cátodo resultan en electrones que viajan al exterior (un circuito eléctrico). Mientras viajan en este camino, pierden su energía haciendo algo útil en una "carga", y finalmente regresan al ánodo de la celda. En el ánodo, cada uno de los electrones que regresan, completan la cuarta etapa de conversión de energía fotovoltaica, el cual cierra el ciclo:

4. Al llegar, combinarse con un portador de carga positivo, retornando así el absorbedor al estado fundamental.

CAPÍTULO 2. CELDAS SOLARES. MARCO TEÓRICO.

La búsqueda de fuentes alternas es uno de los más importantes retos que actualmente la humanidad enfrenta. En particular, la energía solar está siendo explotada de varias formas, pero el método más familiar usa celdas solares basadas en silicio en las cuales la transformación directa de la luz del sol en electricidad se realiza a través del efecto fotovoltaico. Aunque el silicio presenta la mayor producción industrial y las más altas eficiencias probadas, sus costos son elevados, por lo cual las investigaciones han sido dirigidas hacia otros materiales, logrando una variedad de eficiencias, costos, tiempos de vida, entre otras características interesantes con el fin de lograr costos más competitivos.

2.1. FUNDAMENTOS

La industria de estas celdas solares se inició en 1953 cuando científicos de los laboratorios Bell desarrollaron con éxito una celda fotovoltaica de estado sólido que convertía 5 % de la energía del sol produciendo solo 5 mW de potencia eléctrica. Estas celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20 %. (Barbos, et al., 2012)

Las celdas solares de silicio pueden ser de tipo monocristalinas, policristalinas o amorfas. La diferencia entre ellas radica en la forma como los átomos de silicio están dispuestos, es decir, en la estructura cristalina. Existe, además, una diferencia en la eficiencia. Las celdas solares de silicio monocristalino son las que registran niveles mayores de eficiencia, seguidas muy de cerca por las policristalinas y después las amorfas, aunque también se encuentran en ese mismo orden de costos de producción.

Durante la última década, se han estado desarrollando nuevos tipos de celdas solares de materiales diversos, por ejemplo, las celdas de película delgada; estas se fabrican mediante el depósito de una o más capas delgadas (de ahí su nombre) de material fotovoltaico en un sustrato. El rango de espesor de esta capa es muy amplio y varía desde unos pocos nanómetros a decenas de micrómetros, Aquí se encuentran incluidas las celdas de CIS o CIGS (diseleniuro de indio de cobre) y CdTe (teluro de cadmio). Éstas ya se están comercializando ampliamente (Martinez, 2006).

Para generar un campo eléctrico dentro del semiconductor, es común usar una sola juntura. Se sabe que solamente los fotones con una energía mayor que el de la banda prohibida del material podrán desprender un electrón de su banda de valencia para llevarlo a la banda de conducción y poder utilizarlo en un circuito externo. Al utilizar únicamente una juntura, se está limitado al espectro solar a la porción que tiene energía mayor que el espacio interbanda del material absorbente, y por tanto aquellos fotones con energías más bajas no son útiles.

Para mejorar esta limitación, existen las celdas con varias junturas, también llamadas multijuntura o tándem, con esto se tienen diferentes anchos de banda de energía prohibida; de esta manera, los fotones no útiles para una juntura son aprovechados por la siguiente, en cascada. Así se logran mayores eficiencias puesto que rangos mayores del espectro solar son posiblemente convertidos en electricidad (Martinez, 2006).

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular el comportamiento de dispositivos basados en substancias inorgánicas. La evolución de las celdas OPVs (Organic Photovoltaics), es tal que desde la década de los 70's se comenzó con un 0.001% y actualmente se han reportado eficiencias superiores al

11%. No obstante, es de importancia señalar que en los grupos de investigación y en la literatura la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5%. (Barbos, et al., 2012)

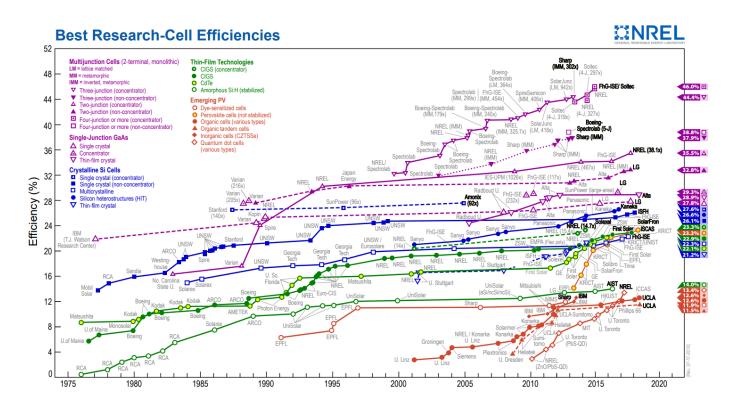


Figura 2.1 Historial de las mejores eficiencias de celdas solares

En la figura 2.1 se presenta el avance en las eficiencias de las celdas solares en función de su tecnología (hasta el 2018) y se observa que se han logrado notables avances técnicos en el aumento del rendimiento de las celdas y módulos solares, entre ellos destacan los siguientes:

Las celdas con mayor auge mundialmente en el mercado son las de silicio monocristalino, actualmente logrando eficiencias de conversión de 26.1%.

Las celdas de película delgada de CdTe y CIGS reportando eficiencias por encima del 22%.

Celdas que están emergiendo recientemente son las orgánicas y sensibilizadas con tinte con eficiencias rondando cerca del 12%. Actualmente presentan bajas eficiencias, sin embargo, son de muy bajo costo, lo que permite pensar a futuro en una relación eficiencia/costo mayor que el de otros tipos de celdas.

Las que han registrado mayores eficiencias son las de tipo tándem o multijuntura, con las cuales se ha logrado más del 40% en conversión eléctrica cuando son iluminadas con radiación solar concentrada (Hurtado, 2014). El inconveniente es su elevado precio.

2.1.1 CELDAS DE PRIMERA GENERACIÓN

Dentro de la primera generación, se utilizó como principal componente de las celdas solares al silicio debido a que es un buen semiconductor, el cual también es utilizado en la industria microelectrónica. Los reportes de sus eficiencias son buenos (25%), pero se tiene el problema que la obtención del silicio en su forma pura no es económica, lo cual eleva los costos de producción. Para estas celdas se utilizaban capas monocristalinas de silicio. Estas células generalmente son de un azul uniforme.

2.1.2 CELDAS DE SEGUNDA GENERACIÓN

La segunda generación de celdas solares obedece el concepto de utilizar menos material, lograr una absorción de luz equivalente a la primera generación y reducir costos. Aquí es donde entran en juego las películas delgadas, se incluyen celdas de silicio, pero policristalinas (poly-Si) y con estructura amorfa (s-Si). Por otro lado, se empezaron a utilizar otros compuestos además del silicio como precursores de las celdas solares, tal es el caso del Teluro de Cadmio (CdTe) y el CIGS (Cobre, Indio, Galio y Diselenuro), los cuales eran aleaciones de estos metales.

La figura 2.2 muestra la eficiencia máxima en función del bandgap (*Eg*), resultante de aplicar las consideraciones previas, para los espectros AM0 y AM1.5G. La máxima eficiencia se encuentra para un material de *Eg* alrededor de 1.4 eV. Para el espectro

AM1.5G, el silicio presenta una eficiencia máxima de un 26%, mientras que para el AsGa es de un 29%. Actualmente, el récord de eficiencia de conversión en células de Si, está en manos de las celdas PERL con una eficiencia de 24,4% (Zhao, *et al.*, 2001), que está muy cerca del límite teórico de 26%.

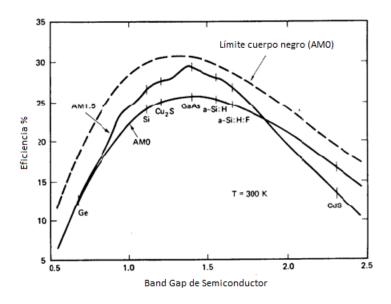


Figura 2.2 Límites en la eficiencia de una celda solar de unión en función del bandgap del material (Garín Escrivá, 2003)

2.1.3 CELDAS DE TERCERA GENERACIÓN

Se denominan celdas solares de tercera generación a aquellas que permiten eficiencias de conversión eléctrica teóricas mucho mayores que las actuales y a un precio de producción mucho menor. La investigación actual se dirige a la eficiencia de conversión del 30-60%, manteniendo los materiales y técnicas de fabricación a un bajo costo. Se puede sobrepasar el límite teórico de eficiencia de conversión de energía solar para un solo material, que fue calculado en 1961 por Shockley y Queisser en el 31% (Green A., 2002).

Existen diversos métodos para lograr esta alta eficiencia: con una sola juntura, uniendo varias celdas, controlando la termalización y manipulando el espectro.

Para los dispositivos de una sola juntura se tienen las celdas con materiales inorgánicos alternativos, tales como WSe₂ y MoSe₂, tanto para celdas

electroquímicas como sólidas. También se tienen las celdas solares orgánicas basadas en polímeros conductores o pequeñas moléculas orgánicas y derivados de fullerenos con los cuales se han logrado avances notables en poco tiempo.

Por otra parte, las celdas OPVs (orgánicas) podrían, en su producción, tener menores impactos al medio ambiente que otro tipo de celdas, incluso al tratarse de materiales orgánicos se puede lograr una descomposición natural de los mismos (Pérez Gutiérrez, et al., 2013).

En esta clasificación también se encuentran las celdas que han sido desarrolladas a partir de la idea del fenómeno de la fotosíntesis, proceso que se lleva a cabo en las plantas, como las celdas sensibilizadas con tinte (DSSC), las celdas híbridas de Perovskita y las nanostructuradas entre las que destacan las de puntos cuánticos. Estas funcionan por reacciones de óxido-reducción por medio del electrolito y el tinte que contienen como medio para el transporte de electrones.

También se tiene los dispositivos multiceldas, aquí se encuentran las celdas de multijuntura, los cuales utilizan materiales de diferentes bandgaps, de forma que los fotones se absorben por el material más adecuado en función de su energía. Una forma de conseguir esto son las células tándem. Un fotón que incide en la superficie frontal atravesará las diferentes células hasta que encuentre una con el bandgap suficientemente bajo como para ser absorbido, como se muestra en la figura 2.3. Puesto que las células están conectadas en serie, las células tándem dan un voltaje mayor que las células convencionales.

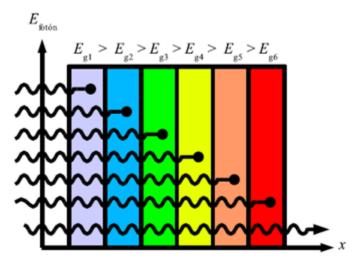


Figura 2.3 Principio de funcionamiento de una celda tándem (Garín Escrivá, 2003)

Dentro de esta categoría se encuentran, hasta ahora, de manera teórica las celdas de banda intermedia en las cuales se tienen niveles intermedios entre la banda de valencia y la de conducción; y el sistema de celdas con división de espectro, las cuales utilizan dispositivos ópticos para descomponer el espectro y mandar cada longitud de onda a una parte donde se absorba efectivamente.

Otras categorías son las celdas basadas en el control de la termalización de los portadores fotogenerados, ya sea aprovechándolos para multiplicar el número de portadores o realizando su rápida extracción antes de que lleguen al borde de la banda de conducción aumentando así la energía generada; y las celdas basadas en la manipulación del espectro, las cuales buscan utilizar toda la radiación solar (alrededor de 4 eV) ya sea por sistemas ópticos no lineales o aprovechando las emisiones térmicas que se generan en la absorción de fotones (Fahhad, *et al.*, 2015).

2.2 CELDAS DE PELÍCULA DELGADA

En esta sección se resumen varios conceptos acerca de las celdas de película delgada; entre estos está el funcionamiento físico de los semiconductores y la juntura P-N, los fundamentos básicos sobre las propiedades de las celdas de película delgada, en específico de las compuestas de teluro de cadmio, así como su estructura.

2.2.1 SEMICONDUCTORES

El elemento esencial de los sistemas fotovoltaicos son las celdas solares construidas a base de semiconductores. Las propiedades eléctricas en un cristal están definidas por la configuración de las dos bandas más energéticas ocupadas total o parcialmente por electrones: la banda de conducción, de mayor nivel energético y la banda de valencia. Los electrones que se encuentran en la banda de valencia no se separan del átomo mientras que los que se hallan en la banda de conducción tiene la posibilidad de moverse a través de la estructura cristalina. Un material conductor es entonces, el que tiene muchos electrones en su banda de conducción, y un material aislante es el que tiene escasos electrones en la banda de conducción. Los materiales conductores tienen la banda de conducción y la de valencia muy cercanas o incluso superpuestas, de tal forma que un electrón que se encuentre en la banda de valencia pueda pasar fácilmente a la banda de conducción. En los materiales aislantes la banda de conducción se encuentra relativamente alejada de la banda de valencia, y para que un electrón pueda pasar de banda es necesario un aporte energético considerable. (Galimberti, 2009)

Existe la posibilidad de que estas bandas se encuentren en una posición intermedia entre los conductores y los aislantes en estas condiciones estamos frente a un material semiconductor (ver Figura 2.4). La energía que se le debe suministrar a un electrón para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción se denomina energía del gap (*Eg*).

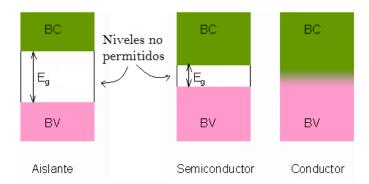


Figura 2.4 Bandas de valencia y conducción en los materiales conductores, aislantes y semiconductores.

En los metales esta banda energética es cero, en los aislantes es de varios electron-volts (eV), mientras en los semiconductores esta brecha es mayor que cero, pero menor a la de los aislantes; por ejemplo, a temperatura ambiente la banda prohibida para el cobre es cero, para el silicio es 1.1 eV, para el germanio es 0.66 eV, para el diamante es de 5.5 eV y el Arseniuro de Galio de 1.4 eV.

Uno de los aspectos de la ingeniería-física de los semiconductores es la de modular el ancho de la banda prohibida para poder así controlar sus propiedades y usarlos en diferentes aplicaciones. Esta modulación del ancho del gap se realiza dopando los semiconductores base, con materiales de diferente valencia logrando así tener portadores de carga mayoritariamente, ya sea negativos (exceso de electrones) o positivos (exceso de huecos); llamando a estos materiales como materiales tipo N y tipo P, respectivamente.

Además de esta nomenclatura, a los semiconductores también se les caracteriza por el alineamiento de sus bandas de energía, a las cuales se les llama semiconductores de gap directo y semiconductores de gap indirecto, por ejemplo, el arsenurio de galio es de gap directo al contrario del germanio y el silicio que son de gap indirecto (ver figura 2.5).

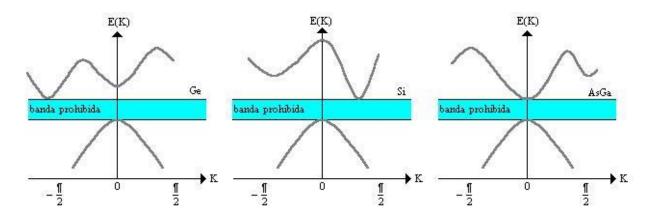


Figura 2.5 Diagrama energía-momentum para Ge, Si y AsGa

El Germanio (Ge) y el Silicio (Si), se denominan semiconductores de banda de energía indirecta porque sus mínimos energéticos en la banda de conducción para los electrones están alejados del valor k=0; mientras que el Arseniuro de galio (AsGa) se denomina semiconductor de banda de energía directa porque su mínimo energético en la banda de conducción está justo en el valor de k=0. Esta característica tiene importancia en las propiedades ópticas de dichos materiales.

La diferencia fundamental entre los semiconductores de gap directo e indirecto es la manera en que los electrones viajan de la banda de valencia a la banda de conducción; en los de gap directo, el electrón solo necesita ganar energía igual al ancho de la banda prohibida para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción; en cambio, en los semiconductores de gap indirecto además del proceso anterior, es necesario cambiar el vector de onda del electrón.

2.2.2 UNIÓN P-N

Estudiar las uniones P-N es de gran importancia para entender los dispositivos semiconductores. La celda en realidad se compone de dos capas diferentes que han sido dopadas deliberadamente con muy pequeñas cantidades de átomos de impurezas para formar una unión p - n. La adición de tales agentes de dopado es absolutamente crucial para el funcionamiento de la celda y proporciona el mecanismo que obliga a los electrones y los huecos generados por la luz solar para realizar trabajo útil en un circuito externo. (Lynn, 2010)

Una unión p-n consiste en la unión de dos regiones, una región frontal con alto dopaje, el emisor y una región posterior con menor dopaje, la base, entre estas zonas existe una región de transición, más conocida como juntura. Cuando los dopajes son homogéneos en el interior de cada región y existe un plano de separación entre ambas, se habla de unión abrupta. Si el cambio de dopaje es progresivo, se habla de unión gradual. En la zona de la unión, huecos y electrones se recombinan, quedando una estrecha zona de transición con una distribución de carga debida a la presencia de los iones de las impurezas y a la ausencia de huecos

y electrones, se crea, entonces un campo eléctrico que produce corrientes de desplazamiento, que equilibran a las de difusión. A la diferencia de potencial correspondiente a este campo eléctrico se le llama potencial de contacto V_0 (Figura 2.6).

En este dispositivo se pueden observar dos corrientes: la corriente directa, debida a los electrones libres que abandonan la región n hacia la p y los huecos que recorren el camino inverso. La corriente directa tiene el sentido convencional desde el lado p hacia el lado n (sentido que tendrían todos los portadores si fueran de carga positiva). Además, se sabe que debido a la agitación térmica existen electrones y huecos que se forman intrínsecamente en los sectores p y n respectivamente. Estos portadores son impulsados por el potencial a realizar el camino inverso, es decir: los huecos generados intrínsecamente en la zona n son impulsados hacia la zona p, mientras que los electrones generados intrínsecamente en la zona p son impulsados hacia la zona n. A esta corriente debida fundamentalmente a los portadores intrínsecos se la llama corriente inversa y el sentido convencional (cargas positivas) es del sector n hacia el p.

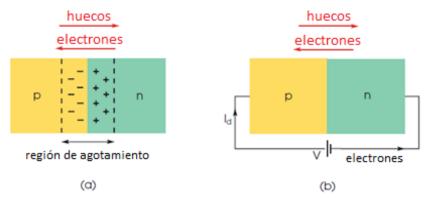


Figura 2.6 (a) Unión p-n; (b) aplicando polarización directa

La región de agotamiento convierte a la unión p - n en un diodo, un dispositivo que conduce la corriente fácilmente en una sola dirección. En la Figura 2.6(b) se muestra un voltaje externo aplicado al diodo, haciendo al material tipo p positivo con respecto al tipo n, conocido como polarización directa. En efecto, la tensión externa contrarresta el potencial de la barrera construida, reduciendo su altura y alentando a

un gran número de portadores mayoritarios a cruzar la unión (electrones del lado n y huecos del lado p). Esto da lugar a un sustancial flujo de corriente directa. Por el contrario, si la tensión externa se invierte para producir una polarización inversa, el potencial de barrera se incrementa y el único flujo de corriente es una muy pequeña corriente de saturación oscura. (Lynn, 2010)

2.2.3 PARTES DE LAS CELDAS DE PELÍCULA DELGADA

La realización de una celda solar de película delgada requiere de los depósitos de capas delgadas de materiales diferentes en un sustrato adecuado. La estructura típica de una celda solar de este tipo, sobre la base de CdS/CdTe se muestra en la figura 2.7.

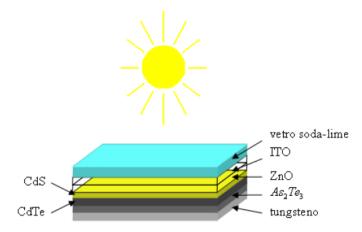


Figura 2.7 Estructura típica de una celda de película delgada.

El sustrato

Antes de describir las propiedades de estos materiales y métodos necesarios para su obtención en forma de película delgada es necesario hacer hincapié en el tipo de sustrato usado. El sustrato, la base sobre la cual el dispositivo se llevará a cabo, debe cumplir con ciertos requisitos: 1) No debe cambiar ya sea desde el punto de vista químico o físico con la temperatura a la que las películas se depositan. 2) Debe tener una superficie perfectamente lisa y limpia. 3) No debe provocar reacciones no deseadas con los materiales que se depositan. El sustrato utilizado para producir una celda solar, en este caso es el vidrio soda-lime (SLG vidrio común para ventanas de cristal). La elección debe ser de un vidrio limpio de elementos alcalinos para evitar la

posibilidad de difusión de especies contaminantes en las películas posteriores y así permitir una mayor libertad durante el proceso de realización de la celda, de hecho, debe resistir una temperatura de reblandecimiento superior. El vidrio soda-lime, siendo la más barata es la opción más adecuada para limitar en parte el costo del producto final.

El contacto anterior

La capa conductora frontal (front-contact) está hecho de un conductor transparente, comúnmente se utiliza óxido de indio-estaño ITO (Indium Tin Oxide), perteneciente a la familia de los TCO (Transparent Conducting Oxide). Este óxido metálico tiene una excelente transparencia, hasta arriba del 90% de la radiación de luz visible e infrarrojo cercano, y una alta conductividad tipo-n (George, *et al.*, 2000). Se deposita sobre el sustrato como una película delgada con un espesor de unos 500 nm.

La capa barrera.

Para evitar difusión de indio en varias capas sucesivas del dispositivo, lo que causaría su fin, es necesario cubrir la capa de ITO con una capa de material que funciona como una barrera (buffer). El buffer de la película utilizada en este caso estará compuesto de óxido de zinc, ZnO, con un espesor de alrededor de 200 nm. El ZnO también es muy transparente a la radiación de luz visible e infrarrojo cercano, pero también debe tener una alta resistividad del orden de 10^2 a 10^5 Ω -cm, y por esa razón es capaz de evitar un aumento de la corriente de saturación inversa J_0 si están presentes "pinholes" (huecos) en la capa delgada de CdS superior (Jeong, *et al.*, 2007)

El CdS

El CdS es un semiconductor tipo-n, que se caracteriza por una banda de energía prohibida (el gap de energía) de 2.42 eV y por lo tanto la principal función de esta película es dejar pasar la luz de longitudes de onda mayores a 520 nm, de tal forma que la mayor cantidad de luz sea absorbida por la capa siguiente. La película de CdS es de hecho la "capa ventana" de la celda solar. El espesor de esta capa está

entre 70 y 120 nm. Este material es de tipo-n, en otras palabras, con exceso de electrones. (Poortmans, *et al.*, 2006)

El CdTe.

El CdTe es un compuesto cristalino con cristales de forma cúbica. Tiene muy baja solubilidad en agua, y es grabada por muchos ácidos, tales como ácidos bromhídrico y clorhídrico. Está disponible comercialmente como polvo o cristales. Posee un peso molecular de 240.01 g/mol, una densidad de 5.85 g/cm³, su punto de fusión es de 1092 °C y su punto de ebullición de 1130 °C. (AZO-Materials, 2013)

CdTe es un semiconductor se caracteriza por una brecha de energía prohibida de 1.45 eV, muy cerca de la conversión de energía solar máxima. Tiene una brecha directo con un coeficiente de absorción entre 10⁴ y 10⁵ cm⁻¹ para fotones con energías superiores a la banda prohibida de las películas de CdTe y, por lo tanto, constituye la "capa absorbente" de la celda. Esto significa que unos pocos micrómetros de material son suficientes para absorber toda la luz solar incidente. Este material es de tipo-p, en otras palabras, con exceso de "huecos". Su espesor ronda entre los 2 hasta los 6 μm. (Poortmans, *et al.* 2006)

El contacto posterior

El contacto posterior es un metal a través del cual se cierra el circuito, se utiliza la formación de un pseudo-contacto óhmico, disminuyendo la altura de la barrera de Schottky formada por el metal y el semiconductor. Esto se obtiene por la introducción de impurezas en la interfaz del semiconductor CdTe. Con este fin, una pequeña cantidad de cobre (Cu) se deposita para "dopar" la superficie del CdTe. El espesor de esta película varía de 60 nm a 80 nm. (Hädrich, *et al.*, 2011)

Hay muchas razones por las cuales encontrar un material que logre ser un contacto óhmico y estable para el CdTe es todo un reto: el CdTe es un material tipo p con una alta energía de gap Eg=1.45 eV, y es difícil darle una alta densidad de dopado.

Existen dos principios generales para realizar contactos óhmicos a un material tipo p: usar un metal con función de trabajo mayor que la afinidad electrónica más la energía de gap del semiconductor para alinear la banda de valencia con el nivel de fermi del metal. Pero la suma de la afinidad electrónica con la energía del gap del CdTe es mayor a 6 eV y no existe un metal con esta función de trabajo, esto significa que todos los metales producen un bloqueo de contacto. Generar una superficie altamente dopada en el semiconductor. La inevitable barrera Schottky creada por el metal y semiconductor será lo suficientemente delgada para que los huecos los atraviesen eficientemente.

Es entonces obvio que el contacto posterior no puede estar compuesto simplemente de una superficie de metal. Por tanto, se ha desarrollado un sistema que consiste en un triple procedimiento (Markvart, 2005):

- Generación de una capa de acumulación, por ejemplo, añadir una capa aumentada en Teluro.
- Deposición de una angosta banda prohibida tipo P, un semiconductor o metal químicamente inerte, ('capa buffer').
- Deposición de un metal con captura de corriente de baja resistencia ('contacto metálico').

El contacto posterior, viene realizado sobre la superficie del CdTe-p, utilizando compuestos conteniendo Cu, como por ejemplo Cu₂Te, ZnTe(Cu) y Cu₂S. Se piensa que el Cu es necesario para formar un contacto óhmico sobre el CdTe de tipo-p, de hecho, difunde en el CdTe disminuyendo su resistividad y por un breve período favorece alta prestación de la celda. Análogamente, en el caso en el cual la celda no fuera realizada con un contacto posterior a base de Cu presentaría una alta resistencia en serie. Además, en el caso en el cual se depositará directamente el contacto con Cu sobre la capa de CdTe podría venir el fenómeno de difusión de los átomos de Cu atravesando los bordes de granos llegando hasta la zona de juntura causando la formación de canales de corto circuito.

2.2.4 CELDAS CDTE/CDS

El telururo de cadmio (CdTe) se considera como un material prometedor para varias aplicaciones como células fotovoltaicas, moduladores electro-ópticos de alto rendimiento y dispositivos fotorrefractivos. El CdTe tiene una banda prohibida directa de 1.5 eV a temperatura ambiente (Luque, 2003), la cual es ideal para el absorbedor fotovoltaico con el espectro solar. La función del sulfuro de cadmio (CdS) es permitir que los fotones enérgicos de onda corta pasen por la incidencia en la hetero-interfaz con mínima pérdida por absorción. La alta banda gap del CdS (2.4 eV) ayuda en esta función. El otro uso del CdS es proporcionar un campo de unión para la separación de portadores minoritarios fotogenerados antes de la recombinación. Las celdas solares basadas en CdS / CdTe tienen una eficiencia teórica de conversión fotovoltaica más alta que el 29% (Abou-Ras, et al., 2010). Las celdas de CdS / CdTe son dispositivos de heterounión p-n en la que una fina película de CdS forma la capa de ventana de tipo n. La estructura es de tipo superestrato en que el conductor transparente y la capa de ventana primero se depositan sobre un sustrato transparente como vidrio. El absorbedor, en este caso la capa de CdTe, se deposita sobre la capa de ventana. (Gaewdang, et al., 2012)

2.2.5 PROPIEDADES OPTOELÉCTRICAS DEL CDTE

Existe cierta dispersión entre los valores de la energía del gap, los cuales rondan desde Eg = 1.44 eV hasta los 1.56 eV, tomando como referencia los 1.50 eV a temperatura ambiente (300K), Se sabe que el bandgap directo varía casi linearmente con la temperatura y se extrapola desde el $E_g^d(0K) = 1.61eV$ con una variación de

$$\frac{\partial E_g}{\partial T} \cong -0.41 meV/K$$
 (Poortmans, et al., 2006).

En una celda solar de espesor "d", todos los fotones absorbidos contribuyen a generar corriente. Para cada longitud de onda, esta es una fracción $1-\exp(-\alpha(\lambda) \cdot d)$ de los fotones incidentes. Sólo fotones con hv>Eg pueden contribuir a generar corriente.

Por tanto, una celda solo puede convertir una fracción de los fotones útiles en corriente eléctrica.

Como se muestra en la figura 2.8, es claro que el CdTe está bien posicionado para un absorbedor, puesto que con un grosor de solo 1 µm es suficiente para convertir el 92% de la luz solar útil, comparado con celdas de silicio cristalino que necesitan 200µm para alcanzar el mismo valor.

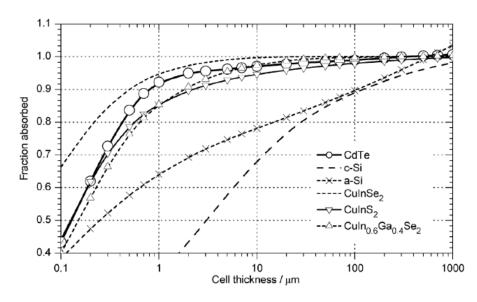


Figura 2.8 Fracción de los fotones útiles que son convertidos en corriente eléctrica para diversos materiales

Algunas de las propiedades relevantes para la operación y modelado de las celdas solares de CdTe se muestran en la tabla 2.1 (Poortmans, *et al.* 2006). Existe cierta dispersión en los parámetros realizados en diversos estudios, así que los siguientes datos deben ser considerados solamente como una guía.

Propiedad	Símbolo	Unidad	Valor para CdTe
Punto de fusión	Tm	°C	1092
Punto de sublimación	Ts	°C	
Densidad	Р	g cm ⁻³	5.85
Masa molecular	М	g mol ⁻¹	240.01
Estructura cristalina	α	Å	fcc (zincblenda)

			6.481
Bandgap (300 K)	Eg	eV	1.50
Afinidad electrónica χ		eV	4.28-4.5
Masa efectiva de	me		0.09-0.14
electrón (relativa)			
Masa efectiva de	m _h		0.4-0.63
hueco (relativa)			
Estados de densidad	Nc	cm ⁻³	7.9 10 ¹⁷
efectiva	Nv	cm ⁻³	1.3 10 ¹⁹
Movilidad de electrón	μn	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	1000-1200
Movilidad de hueco	μ_{p}	cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	50-80
Constante dieléctrica	€ s		10.2-10.5
estática (relativa)			
Constante dieléctrica	ε _ω		7.1-7.3
óptica (relativa)			
Índice de refracción	η		3.106 (550 nm)
			2.996 (850 nm)

Tabla 2.1 Propiedades del CdTe

2.2.6 EL CDS COMO CAPA BUFFER

La pareja elegida para el absorbedor de teluro de cadmio es el sulfuro de cadmio (CdS). En las primeras celdas solares de CdS / CdTe, la capa de CdS era la única capa transparente, y en consecuencia se llamaba la "capa de ventana" (es decir, para longitudes de onda mayores de aproximadamente 520 nm). En todas las células CdS / CdTe presentes, la capa de ventana es un óxido conductor transparente (TCO), por ejemplo, SnO_x, y la capa de CdS se hace mucho más delgada; ahora es comúnmente llamada la "capa buffer".

En particular, los materiales que son utilizados como capa buffer deben ser altamente transparentes a la radiación incidente, deben presentar un *Eg* superior a 2.4 eV que es el *Eg* que posee el CdS; las capas deben tener espesores del orden

de 50 nm – 150 nm para que la absorción de radiación sea baja y deben presentar una estructura cristalina definida.

El buffer tiene que cumplir con varios requisitos: Respecto a su cristalografía y morfología, la capa buffer sirve como una capa base para la deposición del absorbedor, por lo que supone que el buffer debe tener granos grandes, además que debe ser de espesor mínimo ya que los huecos pueden causar pérdidas shunt entre el absorbedor y el contacto frontal.

Durante la deposición del CdTe a alta temperatura, ocurre la interdifusión entre el CdS, La capa buffer debe ser lo suficientemente gruesa para no ser completamente consumida, ya que cuando la interdifusión es profunda decrece la corriente foto generada. En la parte eléctrica, las bandas de energía del buffer y del absorbedor deben estar más o menos emparejadas. El desalineamiento de las bandas de conducción está determinado por la afinidad electrónica χ de ambos materiales. Si $\Delta Ec = \Delta E_c^{CdTe} - \Delta E_c^{CdS}$ es muy positiva, hay un "acantilado" en el diagrama de banda:

la banda de conducción del CdTe está por encima de la del CdS en la unión disminuyendo el voltaje de circuito abierto. En cambio, si ΔEc es muy negativo, hay un "pico" en el diagrama de bandas causando que disminuya la densidad de corriente del cortocircuito Jsc. Un desajuste tolerado toma un valor de $|\Delta Ec|$ <0.3 eV (ver figura 2.9).

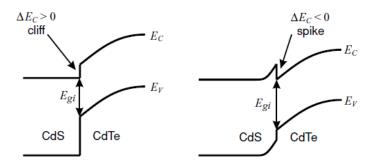


Figura 2.9 Definición de acantilado y pico en la alineación de las bandas de conducción en la interface del CdTe/CdS.

Valores comunes en materiales puros toman las afinidades de 4.28 eV para CdTe y 4.5 eV para CdS. De igual manera si la longitud de difusión de huecos *Lp* en CdS fuera del orden del espesor de la capa buffer, la luz absorbida en la capa de CdS podría contribuir a la corriente fotogenerada, pero comúnmente se supone que *Lp* es muy pequeña, y que la luz absorbida en el CdS se pierde (Poortmans, *et al.* 2006).

Por tanto, en el aspecto óptico se puede mencionar que se debe evitar la absorción en la capa buffer, esta capa debe ser tan delgada como sea posible, o se debe escoger un material con una banda prohibida más ancha.

2.2.7 MATERIALES VENTANA

Los TCO son comunes en la tecnología fotovoltaica de película delgada. La transmisión, la reflectancia y la conductancia son las propiedades clave de estos materiales y es importante mencionar que la transmisión y la conductancia muestran un comportamiento opuesto en función del grosor.

El crecimiento está influenciado por la estructura inicial del sustrato, su temperatura y la naturaleza del proceso de deposición.

• El óxido de estaño dopado con flúor (FTO)

FTO, por sus siglas en inglés (Fluorine doped tin oxide) es el TCO más comercialmente importante. El vidrio TEC consta de tres capas diferentes: óxido de estaño, dióxido de silicio y óxido de estaño dopado con flúor. La multiestructura mostrada en la Figura 2.10 garantiza estabilidad química, transparencia y un nivel de rugosidad adecuado para aplicaciones fotovoltaicas de película delgada. El vidrio TEC se identifica por su valor de resistencia laminar expresado en ohmios por cuadrado (Ω / \Box).



Figura 2.10 Esquema del diagrama de la estructura multicapa de FTO.

El FTO es estable y no cambia de color con el tiempo. Es resistente a la abrasión y puede ser procesado a alta temperatura sin degradación.

El óxido de indio dopado con estaño (ITO)

ITO, por sus siglas en inglés (Indium tin oxide) es otro óxido conductor transparente (TCO). Químicamente, está compuesto de óxido de indio (In₂O₃) y óxido de estaño (SnO₂). Se utiliza en forma de un material de película delgada (<1 μm). Las principales aplicaciones de ITO se encuentran en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como la fotovoltaica.

El ITO se utiliza como contacto frontal para dispositivos fotovoltaicos, proporcionando un buen contacto eléctrico y una alta transmisión de luz, se puede depositar utilizando un sistema de sputtering, utilizando RF o pulsos de corriente continua. El espesor de un TCO utilizado para un dispositivo fotovoltaico determina la transmisión y la resistencia laminar.

• Óxido de zinc dopado con aluminio (AZO)

AZO, por sus siglas en inglés (Aluminum doped Zinc Oxide), se puede emplear como un TCO y proporciona una combinación de alta transparencia en la región visible y baja resistividad. AZO es un semiconductor de tipo n. El aluminio se utiliza para dopar el ZnO para obtener una mayor conductividad, mejorando la concentración de portadores y la movilidad. Como consecuencia, las propiedades de transmisión en el espectro infrarrojo también se mejoran. El espesor y la rugosidad juegan un papel en el rendimiento optoelectrónico de la película.

La resistividad y la estabilidad química son menos favorables que las de ITO. Sin embargo, es más barato y exhibe mayor transparencia en el rango visible. También se puede texturizar para mejorar su capacidad de captura de luz.

2.3 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS PARA CDTE/CDS

La eficacia del dispositivo se determina por la pureza del material, la homogeneidad de las células, la microestructura y la morfología de la película delgada. Todas ellas dependen de las condiciones de deposición. La deposición no uniforme puede influir en las propiedades eléctricas y ópticas (Youn-Ok, *et al.* 2010). Pueden crearse resistencias shunt provocando pérdidas de corriente, especialmente si hay huecos presentes.

La técnica de deposición y especialmente la temperatura de deposición afectan a la estructura de la película. La reevaporación de las capas se produce para temperaturas del sustrato superiores a 450 °C. Para procesos de baja presión, esta temperatura es menor. Por esta razón, la deposición física de vapor se produce a bajas temperaturas del sustrato. Otra forma de evitar la reevaporación es disminuir el espacio entre la fuente y el sustrato, tal como se realiza para la sublimación (CSS).

2.3.1 SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO

La técnica de sublimación en espacio cercano o Closed Space Sublimation (CSS) es atractiva ya que ofrece tasas de depósito elevadas, control de la estequiometria y un tamaño de grano que puede ser controlado, además de ser reescalable para procesos de manufactura industrial (Flores Livas, *et al.* 2011).

Las películas delgadas de CdTe usadas en dispositivos fotovoltaicos son policristalinos y las fronteras entre los granos son anticipados a tener un impacto significativo sobre el desempeño fotovoltaico de las celdas solares de CdS/CdTe, estas fronteras normalmente actúan como centros de recombinación eléctrica, barreras para el transporte de corriente, y causar fugas de corriente (Gómez, *et al.* 2013). La manera para minimizar este impacto es aumentando el tamaño de los

granos hasta que estas fronteras dejen de ser dominantes en la resistencia en serie de la celda y esto se logra variando la temperatura de depósito.

El CdTe es colocado sobre una fuente de evaporación el cual reacciona por la fuente de calentamiento, compuesta por dos lámparas de halógeno; a presiones muy bajas, aproximadamente 1x10⁻⁵ torr, el material se sublima incluso a temperaturas inferiores a su temperatura de sublimación ambiente, y así, se deposita en el sustrato.

El proceso físico consiste en: primero, la fuente de calentamiento descompone el CdTe contenido en la fuente de evaporación y lo sublima; segundo, el proceso de difusión del Cd y Te₂ de la fuente al substrato; tercero, El Cd y Te₂ se combinan en CdTe y el CdTe puede volver a sublimar si la temperatura del substrato es muy alta. El tiempo y la temperatura de la fuente son parámetros importantes para el control del espesor de la película.

Todo este sistema se encuentra contenido en una campana de cuarzo la cual resiste las presiones de vacío y temperaturas deseadas. (Ver figura 2.11)

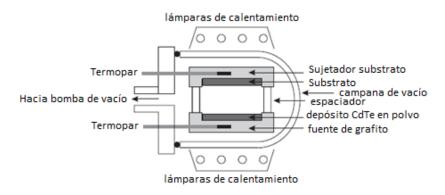


Figura 2.11 Esquema de deposición de CdTe por CSS.

En este trabajo se adiciona la rotación del portasustrato, la contra rotación de la fuente de evaporación, y además inclinación en el sustrato; el movimiento giratorio permite una mejor redistribución de material en el substrato, haciendo que la película

sea más uniforme en su crecimiento y disminuya los efectos de rugosidad y tamaños de granos, lo que podría minimizar los efectos de las fronteras de grano.

2.3.2 SUBLIMACIÓN EN ESPACIO CERCANO CON INCLINACIÓN

Esta técnica de depósito con inclinación (OAD) por sus siglas en inglés, tiene la gran utilidad de crear películas con crecimiento nanoestructural de columnas.

De igual manera que en la anterior, se controla la distancia de separación entre la fuente de rotación y el substrato, la velocidad de rotación de la fuente y del substrato, agregándole la variación del ángulo de inclinación del mismo.

Este fenómeno consiste en crear centros de nucleación aleatorios sobre la superficie del substrato al momento de incidir el flujo de vapor del material sublimado. Los centros de nucleación crecen en forma de columnas y estas crean sombras. Las sombras tendrán un tamaño y el crecimiento de las columnas puede quedar comprometido por el crecimiento de otras columnas adyacentes, lo que se conoce como extinción de columna, este fenómeno se puede apreciar en la figura siguiente:

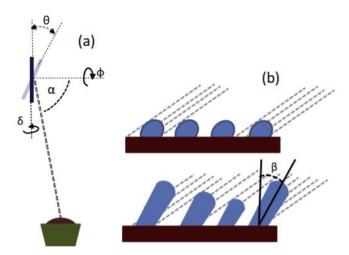


Figura 2.12 a) Definición del OAD b) Efecto del sombreado durante la etapa inicial y subsecuente de depósito y el mecanismo de control del ángulo de inclinación de las nanocolumnas; Imagen tomada de (Angel, et al. 2016)

2.3.3 PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)

En este proceso, mediante la incidencia de iones energéticos sobre el material, denominado "blanco", se produce la vaporización de los átomos y su deposición sobre el sustrato.

En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón y oxígeno, ionizados por el fuerte campo eléctrico creado por las ondas de radio emitidas por la fuente de potencia RF.

Para aumentar el ritmo de deposición es necesario aumentar la proporción de ionización del gas de proceso. Esto se consigue mediante la aplicación de campos magnéticos perpendiculares al campo eléctrico que genera la descarga.

El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo.

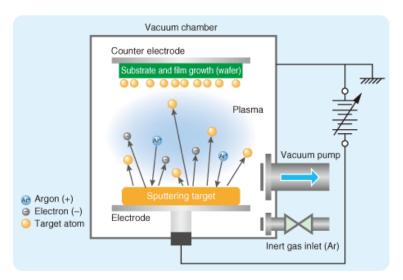


Figura 2.13 Esquema de Sputtering

El alto vacío para el proceso de sputtering son presiones inferiores a 10⁻⁶ mbar esto permite un menor número de colisiones entre las partículas del material objetivo y los iones de gas, creando una vía más directa para que las partículas viajen al sustrato.

La combinación de esta disminución de la presión, junto con la potencia de las ondas de radio hace ideal al RF-sputtering para materiales que tienen cualidades aislantes (Walker, 2017).

2.3.4 OTRAS TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN

El CdTe es un material tolerante, por tanto, esto ha provocado mucha investigación sobre técnicas de deposición baratas, incluyendo un buen número de técnicas sin necesidad de vacío.

Usando vacío se tienen las técnicas más habituales, sublimación en espacio cerrado y sputtering, las cuales ya fueron explicadas; pero además de éstas se tiene:

- Evaporación y apilamiento de capas elementales: En esta técnica una continuidad de capas delgadas de Cd y Te son evaporadas para después templar el CdTe.
- Deposición de capa atómica: Utilizada para capas monoatómicas (de espesor de pocos nanómetros); Las capas elementales de Cd y Te monoatómicas se depositan cambiando periódicamente un flujo de gas entre un Cd y Te y un portador de gas inerte. Se utilizan precursores inorgánicos (por ejemplo, Te y Cd o CdCl₂).
- Deposición de vapor químico metal-orgánico: En esta técnica el precursor para fase de deposición de gas de CdTe es un compuesto metal orgánico, por ejemplo: dimetil cadmio y diisopropil teluro.

Para técnicas de no vacío:

 Electrodeposición: es un tratamiento electroquímico donde se apegan los cationes metálicos contenidos en una solución acuosa para ser sedimentados sobre un objeto conductor creando una capa. La deposición es a baja temperatura y un tratamiento térmico por encima de los 400 °C es aplicado después.

- Deposición por baño químico: Consiste básicamente en una serie de reacciones químicas que se llevan a cabo sobre un sustrato sólido sumergido en la mezcla de reacción (solución acuosa que contiene iones). Se realiza a baja temperatura, sin embargo, sólo las películas de espesor limitado pueden ser depositadas y por lo tanto la técnica no se utiliza para el CdTe.
- Solución spray: Una solución que contiene el Cd y el Te con sus precursores es rociada en un substrato calentado, de esta manera se forma el CdTe y los residuos son evaporados.
- Serigrafía: Después de la impresión y el secado, los sustratos son sinterizados a una temperatura alta (de 500-600 ∘C) en ambiente con nitrógeno. Las películas obtenidas son bastante gruesas (10-30 micras), y tienen grandes granos (Poortmans, et al. 2006).

2.4 ESTUDIO DEL DESEMPEÑO DE CELDAS SOLARES.

Para poder estudiar el desempeño de las celdas es necesario realizar un análisis sobre sus características de corriente contra voltaje, conocer su eficiencia, realizarle su caracterización eléctrica y además óptica, lo cual es tema de estudio en este subcapítulo.

2.4.1 CIRCUITO EQUIVALENTE DE UNA CELDA SOLAR

Para entender el comportamiento eléctrico de una celda solar, es útil crear un modelo que sea eléctricamente equivalente al de la celda solar. Debido a que ninguna celda solar es ideal se agregan una resistencia de fuga y una resistencia en serie al modelo para obtener el circuito equivalente. Este circuito equivalente de la celda solar está basado en componentes eléctricos discretos. En la Figura 2.13 se muestra un ejemplo de un circuito equivalente de una celda solar con un diodo.

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

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

$$I = I_0 \left[exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] - I_L \tag{4}$$

Donde:

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

 $I_{\rm O}$ = "corriente de saturación a oscuridad", la densidad de corriente de fuga del diodo en ausencia de luz;

V = voltaje aplicado en las terminales del diodo;

q = valor absoluto de la carga del electrón;

k = constante de Boltzmann; y

T = temperatura absoluta.

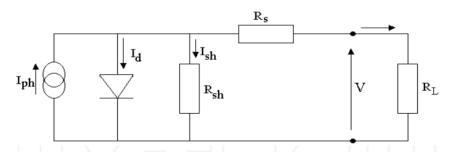


Figura 2.14 Circuito equivalente de una celda solar con un diodo

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

$$I_{dark} = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right]$$

(5)

Donde, I_0 es la densidad de corriente de saturación inversa, V el voltaje y T es la temperatura absoluta.

La figura 2.15 muestra las características (*I-V*) corriente voltaje en oscuridad e iluminado.

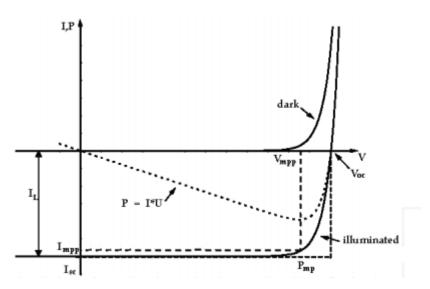


Figura 2.15 Curvas (I-V) corriente-voltaje a oscuridad e iluminación de una celda solar de silicio

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

$$n_i = A_O T^{3/2} e^{-E_G q/2kT}$$

(6)

Donde, E_G es la energía de la banda prohibida del semiconductor (1.5 eV para el CdTe), A_O es una constante dependiente del material, y q es la carga del electrón (1.6×10⁻¹⁹ C).

2.4.2 MEDICIONES DE EFICIENCIA DE LA CELDA

La manera para medir la eficiencia de una celda solar está estandarizada por los siguientes valores:

- Aire masa de 1.5 para celdas solares de uso terrestre y aire masa 0 para celdas espaciales.
- Intensidad de 100 mW/cm² (1 kW/m², un sol de iluminación)
- Temperatura de la celda de 25 °C.
- Medición de cuatro puntas, para lograr la mayor exactitud en las mediciones tomando en cuenta la caída de voltaje provocada por los cables

Los parámetros necesarios para obtener esta eficiencia son los siguientes:

- Corriente de corto circuito: se denomina I_{sc} , esta es la corriente en la cual el voltaje de la celda es cero, o sea es la corriente que nos provee la celda cuando sus contactos están cortocircuitados y es la máxima corriente que puede suministrar la celda. En la práctica la I_{sc} es igual a la corriente fotogenerada y depende de diversos factores: del área de la celda solar, el número de fotones incidentes, el espectro de la luz incidente, de las propiedades ópticas de la celda (absorción y reflexión) y de la probabilidad de colección.
- Voltaje de circuito abierto: denominado V_{oc} es el voltaje entre las terminales de la celda cuando se encuentran desconectados y coinciden con el máximo voltaje que puede suministrar la celda y está influenciado por la temperatura de celda y la irradiancia. Los valores de V_{oc} dependen fundamentalmente del material utilizado en la construcción de la celda, para el Si es de aproximadamente 0.6 V y de 1 V para el (GaAs) y para el CdTe/CdS es de 0.9V.
- Factor de llenado: el factor de llenado o fill factor, también denominado FF, es un parámetro que en conjunto con el V_{oc} y el I_{sc} , determina la máxima potencia

de una celda. Está definido como la razón entre la máxima potencia producida por una celda y el producto de V_{oc} con I_{sc} . Gráficamente mide la "cuadratura" de una celda solar (curva IV).

Se define como:

$$FF = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}} = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1}$$

(7)

Donde V_{MP} e I_{MP} son el voltaje y la corriente que dan la máxima potencia de salida respectivamente.

 v_{oc} es el voltaje normalizado de V_{oc} :

$$v_{oc} = \frac{q}{nkT} V_{oc}$$

(8)

donde:

- Tes la temperatura en Kelvin,
- n es el factor de idealidad y
- k es la constante de Boltzman
- Eficiencia: Es el parámetro más usado para comparar el desempeño entre celdas solares. Se define como la razón entre la salida de energía de la celda con respecto a la energía solar de entrada. Para poder realizar esta comparación, se tiene que medir en condiciones controladas e iguales, para las celdas terrestres las mediciones son debajo de una masa de aire de 1.5 (AM1.5) a temperatura de 25°C, mientras que para celdas con aplicaciones espaciales el aire masa utilizado es el AM0.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{V_{oc}I_{sc}FF}{P_{in}}$$

(9)

2.4.3 CARACTERIZACIONES ELÉCTRICAS

Una célula solar es un sistema semiconductor que absorbe luz (energía solar) y la convierte de forma directa en energía eléctrica. Esta generación de energía, de manera general, parte del efecto fotoeléctrico sobre el gap de energía de un semiconductor.

• Desempeño corriente/voltaje en condiciones de iluminación

La curva *IV* de la celda solar puede ser trazada mediante la alteración de una resistencia variable a través de la celda y capturando el voltaje y la corriente en los terminales de la celda. Si bien esto es muy simple, consume mucho tiempo, por lo que en la práctica se utilizan técnicas electrónicas más sofisticadas. El método más común es utilizar una fuente de voltaje variable que también es capaz de decrementar la corriente.

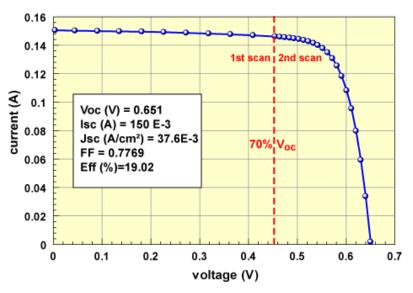


Figura 2.16 Ejemplo de medición típica de IV en iluminación.

La primera sección está ampliamente espaciada en mediciones, de 0 a 70% del *Voc.* La segunda sección tiene más de cerca los puntos y cubre del 70% al *Voc.* La segunda región contiene el punto de máxima potencia, la tensión en circuito abierto y tiene una pendiente mucho mayor.

Desempeño corriente/voltaje en condiciones de oscuridad

Ya que las celdas solares convierten la luz en electricidad podría parecer extraño medir las celdas fotovoltaicas en la oscuridad. Sin embargo, las mediciones *IV* oscuras son invaluables al examinar las propiedades del diodo. Bajo la iluminación, las pequeñas fluctuaciones en la intensidad de la luz agregan cantidades considerables de ruido en el sistema por lo que es difícil de interpretar ciertas características. Las mediciones oscuras *IV* utilizan la inyección de portadores dentro del circuito con medios eléctricos en lugar de generar portadores con luz. En la mayoría de los casos los dos son equivalentes y las mediciones en oscuridad dan información adicional sobre la celda con fines de diagnóstico. Incluso en la ausencia de ruido hay una gran cantidad de información en la comparación de las curvas iluminadas y oscuras *IV*.

Una celda solar en la oscuridad es un gran diodo. Entonces una simple medición *IV* en oscuridad produce la curva exponencial tan característica de un diodo.

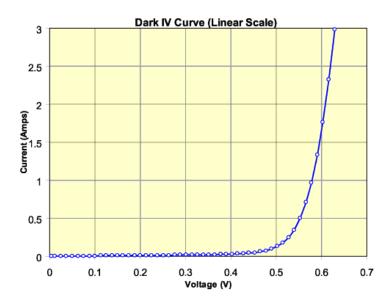


Figura 2.17 Ejemplo de curva IV en oscuridad con escala lineal.

Realizando una gráfica semilogarítmica, se revela más información sobre el diodo.

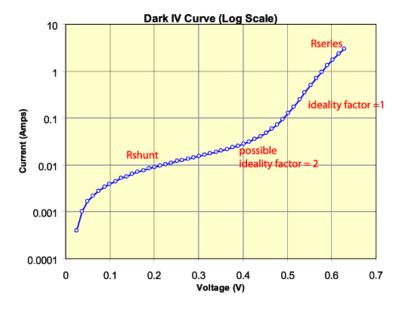


Figura 2.18 Ejemplo de curva IV en oscuridad con escala semilogarítmica.

• Electroluminiscencia

Se basa en el mismo principio que un diodo emisor de luz (LED). La corriente se alimenta a una célula solar (esencialmente un gran diodo) y la recombinación radiativa de los portadores provoca la emisión de luz.

El módulo emite luz con una radiación del rango infrarrojo cercano, es decir, en el rango espectral invisible para el ojo humano. La radiación fotónica emitida se capta con una cámara de electroluminiscencia.

Con este método se pueden observar defectos como microfisuras, impurezas, defectos de cristalización, entre otros.

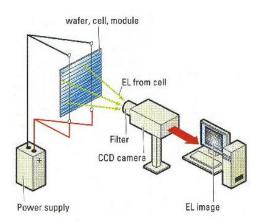


Figura 2.19 Esquema del método de Electroluminiscencia

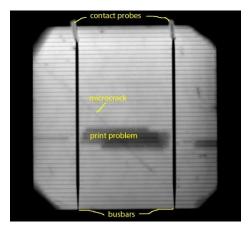


Figura 2.20 Captura de una celda con electroluminiscencia donde se observan sus defectos.

2.4.4 CARACTERIZACIONES ÓPTICAS

Corriente inducida por haz de luz (LBIC)

Muestra la distribución lateral de la fotocorriente de una célula solar. Este método de exploración se basa en la medición de la fotocorriente generada por la iluminación localmente confinado por etapas de la célula solar.

Este proceso consiste entonces iluminar la celda solar por regiones y medir la corriente que dicho haz produjo, la emisión del haz es un punto determinado de la celda y por lo tanto se mide cuanta corriente se produjo en ese punto, al final se recolectan las mediciones realizadas en cada parte de la celda y se hace un mapeo, el cual muestra cómo se comporta la celda solar y de esta forma nos ayuda a determinar su tiempo de vida. Dependiendo de la longitud de onda del haz, es la profundidad estudiada de la celda.

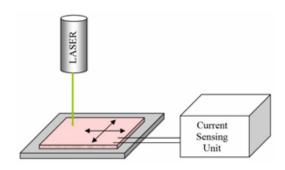


Figura 2.21 Esquema del método de LBIC

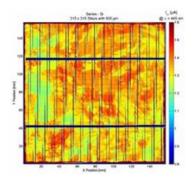


Figura 2.22 Mapeo de la celda

Respuesta espectral

Las características de corriente-voltaje (I-V) nos proporcionan información del valor absoluto de la densidad de corriente de cortocircuito (I_{sc}) producido por una celda solar. Sin embargo, esta medición no nos proporciona información del origen de los mecanismos de pérdidas responsables de que no todos los fotones del espectro solar incidentes a la celda contribuyan a la generación de la I_{sc} . En una celda solar ideal, cada fotón, con energía $E \ge E_g$ genera un par electrón-hueco. En celdas solares reales, no sucede esto y se requiere conocer la razón de éstas pérdidas. Un método adecuado para resolver este problema es la medición de la respuesta espectral, esto es, medir la I_{sc} en función de la longitud de onda (λ) o bien de la energía del fotón (eV). La eficiencia cuantica externa Q_e se define como el numero de electrones colectados por foton incidente sobre la celda solar de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q_e(E) = \frac{1}{q} \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)}$$

(10)

Donde $d\Phi(E)$ es el flujo de fotones incidente en unidades de $[\Phi] = cm^{-2}s^{-1}$ en el intervalo de energía dE que donduce a la densidad de corriente de corto circuito dJ_{sc} .

La respuesta espectral (*SR*) se define como la corriente generada por unidad de potencia óptica incidente sobre la celda solar y se relaciona con la eficiencia cuántica de la siguiente manera:

$$SR = \frac{dJ_{sc}(E)}{d\Phi(E)} \frac{1}{E} = \frac{qQ_e}{E}$$

(11)

La SR tiene por unidades Amperes/Watts (A/W) y la eficiencia cuántica Q_e mide la resolucion espectral de la fotocorriente a corto circuito.

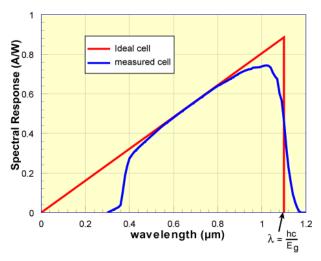


Figura 2.23 Respuesta espectral de una celda de silicio debajo de vidrio

CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

En este capítulo se tiene como objetivo explicar la metodología que sustenta a este estudio. Se describen los instrumentos y los procedimientos que se utilizaron para lograr el crecimiento de las películas en las celdas de CdTe/CdS en los laboratorios de la UADY y el CINVESTAV.

Por último, se puntualizan las técnicas de caracterización realizadas tanto a las celdas como a las películas con su descripción específica, definiendo los parámetros para cada una y así para poder observar y determinar sus aspectos eléctricos, ópticos y morfológicos.

3.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DE CDTE

El crecimiento de las películas de CdTe y de las celdas solares completas se realizó en el CINVESTAV-IPN Unidad Mérida, en el laboratorio dirigido por el Dr. Román Castro Rodríguez.

El substrato utilizado fue vidrio Corning comercial de una pulgada cuadrada revestido con ITO (Delta Technology, USA). Este vidrio tiene que pasar por un proceso de limpieza para eliminar las impurezas contenidas y así no interfieran en el crecimiento de las películas. Primeramente, pasa por un baño de ácido acético (CH₃COOH) por 2 horas con el fin de eliminar la sal de protección depositado por el fabricante. Después se talla con un hisopo humedecido con acetona. Seguido se sumerge 5 minutos en ultrasonido dentro de un recipiente con alcohol isopropílico y se seca por medio de una pistola con argón a presión.

La película de teluro de cadmio se creció mediante CSS, pero añadiendo la rotación del porta sustrato y de la fuente de evaporación tal y como se señala en el trabajo de

(Gómez, et al. 2013) agregando también inclinación en el ángulo del sustrato. El blanco de CdTe es polvo comercial con una pureza de 99.999%.

El sistema de CSS OAD con rotación está representado en el diagrama siguiente:

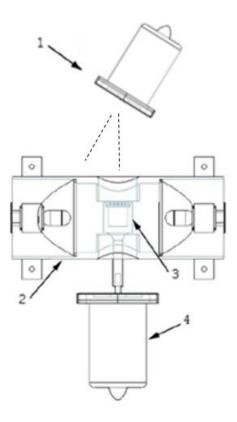


Figura 3.1 Sistema de CSS OAD con rotación. 1) porta sustratos con motor y disponible para inclinación, 2) fuente de calentamiento, 3) fuente de evaporación, 4) motor.

La fuente calentamiento está constituida por dos lámparas comerciales de halógeno de 300 Watts, que mediante la radiación emitida calientan el interior hasta alcanzar la temperatura deseada. El cilindro de esta fuente tiene dos agujeros, uno de ellos, el inferior, es utilizado para introducir el contenedor de material a evaporar o fuente de evaporación. En el agujero superior, se coloca la porta sustrato a la distancia requerida.

La fuente de evaporación, tiene un soporte cilíndrico hecho de acero inoxidable, y el contenedor donde se coloca el material está construido con grafito, y se cierra con una tapa con múltiples orificios donde sale el material sublimado; para poder evaporar el material deseado, la fuente de evaporación debe ser de otro material diferente al CdTe que tenga un punto de fusión más alto y que no reaccione con el material que se va a evaporar, para construir este contenedor se ha seleccionado el grafito de alta densidad y baja porosidad.



Figura 3.2 Sistema CSS con su campana y extractores de calor en funcionamiento

Este polvo de CdTe es depositado en un crisol de grafito con una distancia de blanco-sustrato de 6 cm. Después de crear el vacío en la cámara de crecimiento con una presión de 1x10⁻⁵ torr y llevado el crisol y la temperatura del sustrato hasta 507 °C, se deja el sustrato girando a 55 rpm y la fuente de erosión contra rotando a 39 rpm por 2.5 min. Los ángulos de inclinación fueron 0°, 40° y 70°, obteniendo un espesor entre 1.66 y 0.88 μm.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE CDTE

3.2.1 MICROSCOPÍA

La microscopía electrónica de barrido SEM (Scanning Electron Microscope), es una de las técnicas capaces de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia, es decir, utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto.

Principalmente, los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío en el orden de 1 x 10⁻⁷ Torr. Este haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 25,000 – 50,000 nm hasta unos 4 – 20 nm; haciéndose casi puntual. El haz electrónico con estas últimas características es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra a lo largo y lo ancho. (Renau-Piqueras, *et al.* 1994)

El microscopio electrónico de barrido está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secundary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativo y de distribución de elementos en superficies. Para este trabajo se utilizó un modelo SEM JOEL 7600F.

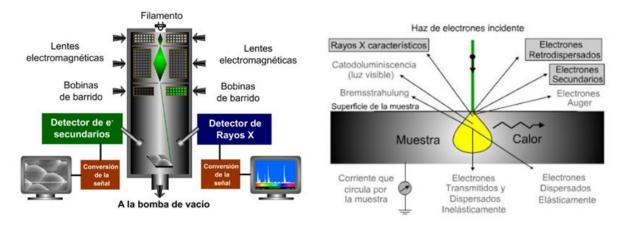


Figura 3.3 Esquema de un microscopio SEM y algunas señales generadas por el haz de electrones (tomada de (CICC, 2012))

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina.

Los rayos X (RX) son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los RX es el angstrom (Å), igual a 10⁻¹⁰ m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å.

La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio.

El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

(12)

Esta ley es una consecuencia de la periodicidad de la red de la muestra, la composición de la base determina la intensidad relativa de las diferentes difracciones de orden n de un conjunto dado de planos paralelos. (Charles, 2005)

Para que ocurra la difracción, se tiene que tener un haz incidente con la misma orden de magnitud de su longitud de onda λ que la rugosidad de la superficie donde incide, en este caso se tiene que el haz incide sobre una red cristalina tridimensional donde la distancia de los átomos es de aproximadamente 10^{-8} cm. Entonces es de esperarse que se encuentren patrones de difracción cuando los rayos X de 10^{-8} cm de longitud de onda aproximadamente, pasen a través de los cristales.

Tomando como referencia la figura 3.4, las ondas difractadas por los planos de átomos paralelos de índices de Miller ($h \ k \ l$), producirán intensidad máxima en un detector si ambos llegan en fase al detector, es decir si la diferencia entre las trayectorias de los rayos es un número entero de veces la longitud de onda de los rayos X empleados, $n\lambda$, donde n es un número entero, en pocas palabras, se tendrá un pico cuando se cumpla la condición de Bragg en el diagrama de difracción o difractograma (Callister, 2002).

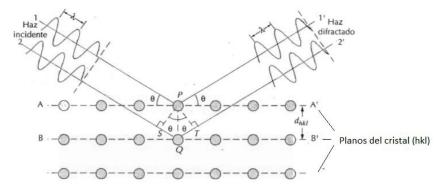


Figura 3.4 Difracción de rayos x por los planos de un cristal (tomado de (Callister, 2002)).

La dirección en la que sale el haz difractado forma también un ángulo θ con la superficie de la familia de planos que difractan, es decir, un ángulo 2θ con la dirección de incidencia del haz de rayos X. Se dice que el diagrama de difracción es como una huella dactilar de las sustancias cristalinas.

3.2.3 TRANSMITANCIA Y CÁLCULO DEL GAP

Cuando un haz de luz de una determinada radiación electromagnética incide sobre un material, la intensidad de la radiación transmitida I es proporcional a la intensidad del haz incidente (I_0) y al espesor del material (d):

$$dI = -\alpha I_0 d x$$

(13)

Donde la constante de proporcionalidad α expresa las propiedades de absorción de la capa y es una medida de la cantidad de luz del haz incidente que es absorbida durante su propagación.

Integrando la ecuación (4.16):

$$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_0^d \alpha \, dx \tag{14}$$

Obteniendo como resultado:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \tag{15}$$

Esta ecuación resultante es conocida como la ley de Beer-Lambert, la cual establece la relación entre el coeficiente de absorción y los espectros de transmitancia y de ella se puede observar que la razón l/l_0 es la transmitancia.

De la ecuación de Beer-Lambert se puede despejar el coeficiente α :

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \ln \frac{I_0}{I}$$

(16)

La magnitud del coeficiente de absorción caracteriza al material y determina hasta qué punto un haz de luz de una longitud de onda en particular penetrará en un material antes de ser absorbido; es una función de la energía de la radiación incidente o de la longitud de onda, por lo cual es llamado espectro de absorción óptica de la capa. Por consiguiente, materiales transparentes (como los TCO's) tienen coeficientes de absorción muchos menores a los materiales que absorben en el espectro de luz visible.

Los datos del coeficiente de absorción pueden utilizarse para determinar el band gap *Eg* utilizando la relación:

$$\alpha(\lambda)hv \approx (hv - E_q)^{1/2}$$

(17)

Donde hv es la energía del fotón. Así Eg será determinado extrapolando la región recta del cuadrado del coeficiente absorción $(\alpha(\lambda)hv)^2$ contra la energía del fotón hv usando la siguiente ecuación 16:

$$(\alpha(\lambda)hv)^2 = hv - E_g$$

(18)

Por lo tanto, se puede observar que la energía del gap es igual a la energía del fotón incidente cuando el coeficiente de absorción es cero, como se muestra en la figura 3.5:

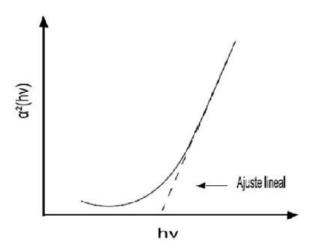


Figura 3.5 Espectro de absorción de un semiconductor de gap directo

La medición de las propiedades ópticas se obtuvieron por medio de un espectrofotómetro UV.Vis Agilent 8453.

3.3 CRECIMIENTO DE LAS CELDAS SOLARES CDTE/CDS

Las celdas solares a estudiar se basan en películas delgadas de CdTe/CdS. La fabricación de estas celdas se realizó con la configuración de superestrato: vidrio comercial soda-lime / capa conductora frontal de óxido de indio-estano (ITO) / Capa buffer, ZnO / la capa ventana, CdS / la capa absorbente, CdTe / Sb₂Te₃ / Mo. La deposición del contacto posterior (Cobre y molibdeno) se hizo mediante la técnica de pulverización catódica con RF magnetrón (RF magnetrón sputtering), mientras que las demás con sublimación en espacio cercano (CSS).

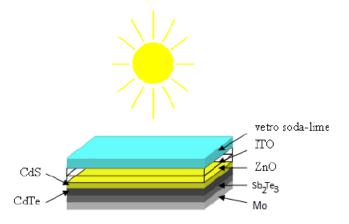


Figura 3.6 Imagen ilustrativa de una celda de CdTe/CdS en configuración super estrato.

En la Figura 3.6 se ilustra la estructura de la celda solar crecida y estudiada con sus diferentes capas y espesores medidos por medio de un perfilómetro Vecco Dektak-8 Stylus.

Para poder elegir un sustrato, es necesario que cumpla con estas exigencias: resistir sin alteración de ningún tipo, ya sea física o química, a la temperatura de las películas que se depositen; que no reaccione con los materiales que se depositen, y también tener una superficie lisa y limpia.

El vidrio soda-lime (SLG vidrio común para ventanas de cristal), además de cumplir con estos requisitos, también es la opción más económica, disminuyendo así el costo final. De esta manera se tiene el sustrato con el contacto anterior, el cual cuenta con una excelente transmitancia cercana al 90%, una resistencia laminar entre 4-10 Ω / \square y una alta conductividad tipo-n. El espesor del ITO es de alrededor de 200 nm.

Este vidrio pasa por el proceso de limpieza descrito en el subcapítulo 3.1, pero para evitar la difusión del indio en las siguientes capas de la celda es necesario cubrir la capa de ITO con una capa de material que funciona como una barrera (buffer). La capa buffer crecida es de óxido de zinc (ZnO) a 10⁻⁵ mbar de presión de vacío, con espesor de 200 nm.

El ZnO también es muy transparente a la radiación de luz visible e infrarrojo cercano, y también tiene una alta resistividad, esta fue entre 10^2 - 10^4 Ω -cm, medida por el método de cuatro puntas. Por esta alta resistividad, el óxido de zinc es capaz de evitar un aumento de la corriente de saturación inversa J_0 si están presentes "pinholes" (huecos) en la capa delgada de CdS superior.

El Sulfuro de Cadmio es la capa que está a continuación, crecida por medio de sublimación en espacio cercano, también con contra rotación. El CdS utilizado fue comercial en polvo, la presión de vacío en la cámara fue de 3x10⁻² torr con una distancia entre el objetivo y el sustrato de 6 cm; la temperatura del sustrato se mantuvo en 650 °C, el sustrato girando a 55 rpm y la fuente de erosión contra rotando a 20 rpm. El tiempo de crecimiento fue de alrededor de 1 minuto logrando un espesor de 200 nm. Las películas se realizaron con variación del ángulo de inclinación de 0° hasta 80°, pero las celdas se crecieron con CdS a 80°.

Seguida de esta capa se continuó con la capa absorbente de CdTe con el procedimiento descrito en el apartado anterior con tiempo de 2 min de crecimiento y sin ángulo de inclinación. Posteriormente se depositó la capa de Sb₂Te₃, pero de manera separada, primeramente, el Teluro sublimado a 353°C y posteriormente el Antimonuro a 460°C. Ambas con la misma velocidad de sustrato que las usadas con el CdTe, pero con presión de 3x10⁻² tor, obteniendo así un espesor de alrededor de 2μm.

La última capa viene dada por el contacto posterior metálico, en este caso Cobre. El crecimiento se realizó por sputtering a presión de Argón de 2 mTorr y una potencia de 50 W.

Para finalizar, la celda toma un baño de luz en condiciones de un sol de 10 minutos con temperatura de 85°C.

3.4 CARACTERIZACIONES DE LAS CELDAS

3.4.1 CARACTERIZACIONES ELÉCTRICAS

CURVAS IV

Se utilizó el Simulador Solar Clase ABA, Marca Oriel, Modelo es 94042A con filtro A.M. 1.5, cuyas especificaciones son:

Tamaño del haz	4 x 4 in. (101.6 x 101.6 mm)
Potencia de salida típica	100 mW/cm ² (1 Sun) ±20% ajustable
Potencia de la lámpara ajustable	450 W
Distancia de trabajo	3.0 ± 0.5 in.
Clasificación de espectral	A (IEC 60904-9 2007) A (JIS C 8912) A (ASTM E927-05)
Clasificación de uniformidad	B (IEC 60904-9 2007) B (JIS C 8912) B (ASTM E927 -05)
Clasificación de inestabilidad temporal	A (IEC 60904-9 2007) A (JIS C 8912) A (ASTM E927 -05)
Ángulo de colimación	(medio ángulo) < ± 4°
Тіро	CW
Ondulación de luz	<1 % rms
Regulación de línea	0.01%
Tipo de lámpara	Xenón
Uniformidad del haz	< 2%

Tabla 3.1 Especificaciones técnicas del Simulador solar 94042A.

Para la medición de las curvas *IV* primero se calibra el equipo con una celda solar de Silicio de referencia.

 Se procedió a colocar la celda en la base del simulador y se realizó el método de medición de cuatro puntas, para lograr la mayor exactitud en las mediciones tomando en cuenta la caída de voltaje provocada por los cables.



Figura 3.7 Medición de cuatro puntas.

2. Para el caso de iluminación, se abre el compartimiento de la lámpara y se corren las mediciones en el software.



Figura 3.8 Celda en proceso iluminación con potencia de 1 sol.

3.4.2 CARACTERIZACIONES ÓPTICAS

RESPUESTA ESPECTRAL

Para realizar la medición de la respuesta espectral, se puso a punto el sistema tal y como se describe a continuación:

- 1. Se colocó la muestra en la base del equipo y se conectaron las terminales.
- 2. Se ajustó el chopper para tener una frecuencia de 100 Hz.
- 3. El amplificador se ajustó a una ganancia de 2x10 µA/V.
- 4. La lámpara de Xenón de 450 W con monocromador se limitó a trabajar en las longitudes de onda de los 300 a los 1000 nm con pasos 10 nm.
- 5. Se controló el sistema mediante un programa elaborado en LabView y se capturaron los datos mediante el software de la computadora.



Figura 3.9 Equipo de medición de Respuesta Espectral.

CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de este trabajo se realizó el estudio de tres muestras de películas delgadas de CdTe con variantes en los ángulos de inclinación de 0°, 40° y 70°. Los parámetros de crecimiento invariantes fueron: el tiempo de crecimiento de 150 segundos, la distancia fuente-sustrato de 60 mm, velocidad de rotación de la fuente de 39 rpm y la velocidad de giro del sustrato de 50 rpm. Los resultados se muestran en el primer subcapítulo.

Posteriormente se continuó con el crecimiento de películas con el fin de obtener celdas solares CdTe/CdS y Sb₂Te₃ como contacto posterior, pero con la característica de evitar el uso de gas freón y prolongar la vida útil de la misma en comparación con las celdas que utilizan cobre como contacto metálico. Las caracterizaciones de las tres celdas muestras, se encuentran a partir del subcapítulo 4.2.

4.1 PELÍCULAS DE CDTE

4.1.1 ANÁLISIS MORFOLÓGICOS

Se realizaron mediciones SEM a las tres muestras tomadas desde la superficie y con una escala de 100 nm. La caracterización de microscopia en las muestras de CdTe sin inclinación, demuestra que hay crecimiento de granos con depósito aleatorio en toda el área. Con la inclinación del sustrato se observa el surgimiento de un crecimiento columnar con una dirección preferencial β , definiéndose más a medida que se aumenta el ángulo de inclinación α . Los parámetros del espesor de la película y el tamaño de grano también están directamente influenciados con la inclinación de manera inversamente proporcional.

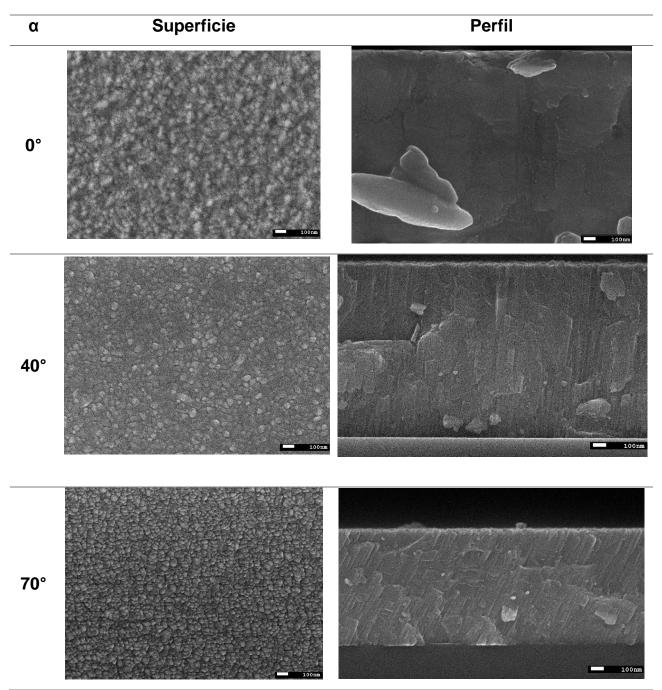


Figura 4.1 Imágenes de microscopía de las películas de CdTe en función del ángulo de inclinación

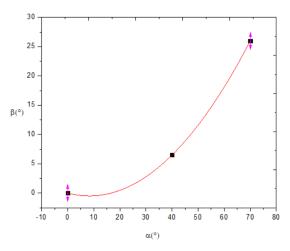
Tal como se mencionó en el párrafo anterior, se observa en la imagen superior que los granos tienden a disminuir su tamaño y mostrarse más definidos conforme aumenta la inclinación.

Analizando las imágenes se encuentran los parámetros de inclinación columnar, β , el diámetro de grano en las vistas superficiales y de perfil, el espesor, t, y la tasa de depósito:

α (°)	β (°)	Diámetro	Diámetro	t (µm)	Tasa
		superficial (nm)	Perfil (nm)		(µm/min)
0	0	62	-	1.670	0.68
40	6.5	59	57	1.341	0.54
70	26	49	57	0.881	0.35

Tabla 4.1 Valores de los parámetros de inclinación columnar, diámetro de grano, espesor y razón de crecimiento en función del ángulo de depósito.

El ángulo de inclinación con respecto a la horizontal va aumentando conforme se va inclinando la posición del sustrato, lo cual se debe al efecto de sombreado, mencionado en el capítulo 2, provocado por los centros de nucleación. De igual manera, como se observó en la figura 4.1, con el crecimiento columnar a mayor inclinación, el espesor disminuye; esto se debe a que las estructuras geométricamente crecen, no perpendicularmente al sustrato, por lo que, expuestas a un mismo tiempo definido, tienen una altura menor. Esto se expresa en las figuras 4.2 y 4.3 que se presenta a continuación:



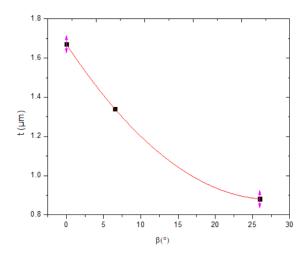


Figura 4.2 Inclinación columnar en función del ángulo de crecimiento

Figura 4.3 Espesor en función de la inclinación columnar

El difractograma de las diferentes muestras se observa en la figura 4.4. Este estudio tiene la utilidad de encontrar efectos del ángulo de depósito en las propiedades estructurales.

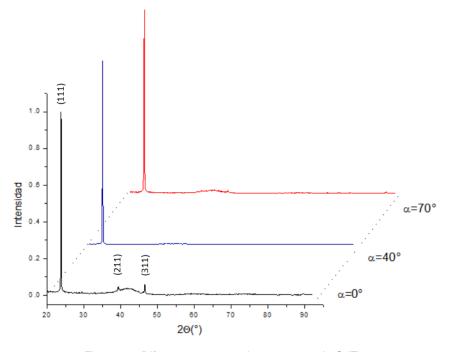


Figura 4.4 Difractograma para las muestras de CdTe

De los patrones anteriormente mostrados se visualiza que se tiene un pico máximo para todas las muestras en el plano (111) con un corrimiento a la derecha en $2\Theta=23.8^{\circ}$; también se observan dos picos con menor magnitud en los planos (221) y (311) en las muestras de 0° y 70° con un ligero abultamiento centrado en $2\Theta=41.8^{\circ}$ con la mitad del ancho de la altura máxima del pico $\beta=4.9^{\circ}$ indicando posiblemente que en alguna parte de la frontera el material es amorfo.

Para calcular el parámetro de red α , se usó la siguiente ecuación donde se utiliza la distancia interplanar, d, obtenida por la ley de Bragg y los índices de Miller:

$$\alpha = d\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \tag{19}$$

El tamaño de grano, *D*, se puede obtener de la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{0.94\lambda}{FWHM\cos\Theta}$$

(20)

Donde, $\lambda = 1.5405$ Å es la longitud de onda incidente sobre la muestra, *FWHM* es el semiancho a la mitad de la altura máxima del pico (111) y Θ es el ángulo de Bragg.

Para calcular el porcentaje de distorsión de red se utiliza la siguiente ecuación:

$$\varepsilon_{zz} = \frac{\alpha - \alpha_0}{\alpha_0}$$

(21)

Sabiendo que α es el parámetro de red calculado en la ecuación 4.1 y α_0 es el valor estándar para CdTe = 0.6481 nm.

De igual manera se obtiene el esfuerzo de red con la ecuación siguiente:

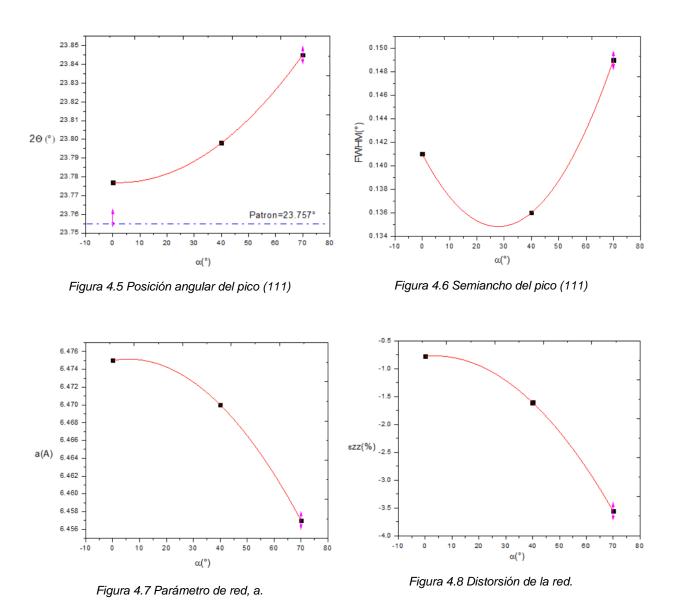
$$\varepsilon = \frac{FWHM}{4\tan\theta}$$

(22)

Se presenta el cálculo de los parámetros mencionados en la siguiente tabla:

α (°)	2 0 (°)	FWHM(°)	D _{DRX} (nm)	a(Å)	ε _{zz} (1x10 ⁻³)	ε (1x10 ⁻³)
Patrón	23.7581	-	-	6.481	-	-
0	23.777	0.141	60	6.475	-0.78	2.91
40	23.798	0.136	62	6.470	-1.61	2.82
70	23.845	0.149	57	6.457	-3.56	3.08

Tabla 4.2 Parámetros estructurales calculados para las diferentes muestras de CdTe



El pico que presenta corrimiento hacia la derecha (111) puede indicar deformación de la estructura compresiva provocado por una relajación local de la red hacia afuera, normalmente asociado por la falta de estequiometría por vacancias de Cadmio. En ese caso se han reportado defectos ocasionados por Te intersticial o antisitio (Brebrick, *et al.* 1996).

De la misma manera, en la siguiente tabla se presenta el análisis del tamaño de grano calculado por medio de la difracción de rayos X comparado con las imágenes

de SEM, en donde se puede notar que existe una disminución en los tamaños de grano cuando crece el ángulo de inclinación.

α (°) D _{DRX} (nm)		Diámetro	Diámetro perfil	
		superficial (nm)	(nm)	
0	60	62	-	
40	62	59	57	
70	57	49	57	

Tabla 4.3 Comparación de tamaños de grano

4.1.2 ANÁLISIS ÓPTICOS

En la figura 4.9, se muestran los espectros de transmitancia de las películas de CdTe, se puede observar que las películas de 0° y 40° muestran en general una transmitancia muy baja (<5%) en el espectro de longitudes de onda menores a los 800 nm debido al espesor de las muestras, a diferencia de la muestra de 70°, en la que la transmisión comienza a aumentar alrededor de los 650 nm.

La energía del gap se determinó utilizando el formalismo de Tauc (Tauc, 1968) extrapolando la región lineal del cuadrado del coeficiente de absorción $(\alpha h v)^2$ contra la energía del fotón (hv) usando la ecuación mencionada en el capítulo 3, donde la energía del gap óptico corresponde al valor donde la recta corta al eje de la energía.

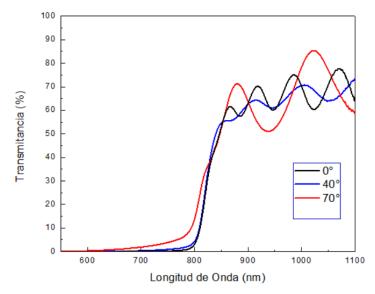


Figura 4.9 Espectro de transmisión para las películas de CdTe

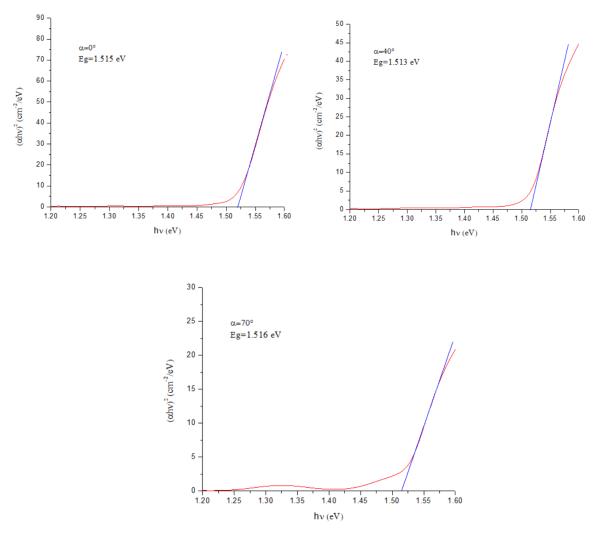


Figura 4.10 Bandgap en función de la inclinación del sustrato.

En los gráficos se observa una variación mínima en la banda de energía prohibida, pues esta se encuentra para los tres casos aproximadamente en 1.51 eV, el cual es muy cercano al valor estándar de 1.50 eV tal como se comentó en el capítulo 2; deduciendo que no hay una afectación relevante en la energía del gap con respecto a la variación del ángulo de inclinación del sustrato.

α (°)	Eg (eV)
0	1.515
40	1.513
70	1.516

Tabla 4.4 Energía del gap en función del ángulo de inclinación

4.2 CELDAS SOLARES DE CDTE/CDS

Una vez encontrado la optimización en los parámetros de crecimiento de las películas de CdTe depositadas por medio de sublimación, se continuó con el crecimiento de cinco celdas solares CdTe/CdS y realizando de igual manera su caracterización. De estas celdas, dos presentaron problemas de adherencia en las películas crecidas y no se pudo realizar el crecimiento de molibdeno.

Todas las muestras se realizaron con películas de CdTe depositadas sin inclinación de sustrato y CdS con ángulo de inclinación de 80°.

4.2.1 CELDAS C1 Y C2

En estas primeras dos celdas se creció cobre como contacto metálico, el depósito se realizó mediante la técnica de sputtering en una atmósfera de argón a presión de 2 mTorr y con potencia de 50 W. La primera celda se expuso a un crecimiento de 40 segundos y la segunda a 60 segundos.

Al momento de proceder para depositar el molibdeno por medio de sputtering, las capas de CdTe y CdS presentaron desprendimientos al contacto con la máscara. Este tipo de detalle suele deberse a una mala adherencia de las películas a consecuencia del prolongado tiempo transcurrido entre el crecimiento de estas. Los defectos por levantamiento de las capas son presentados en la imagen siguiente:



Figura 4.11 Mala adherencia en las capas de las celdas C1 y C2

4.2.2 CELDAS C3, C4 Y C5

Estas celdas fueron crecidas sin inclinación de sustrato para el CdTe y con el CdS con un ángulo de 80°; las distancias de crecimiento fueron los mismos para las tres celdas: ZnO 5 cm, CdS 6 cm y CdTe 6 cm. Los tiempos de crecimiento se presentan a continuación:

Muestra	C3	C4	C5	
Película:	Tiempo de crecimiento (minutos)			
ZnO	14	14	15	
CdS	1:10	40s (precalentamiento)	40s (precalentamiento)	
		1:30	1:00	
CdTe	2:00	2:00	2:00	
Sb ₂ Te ₃	9:20	9:20	9:20	

Tabla 4.5 Tiempos de crecimiento de muestras C3, C4 y C5

La caracterización de microscopia electrónica de barrido transversal en las muestras demuestra las alturas de las capas, apreciándose en la figura 4.11, la capa de CdTe como la de mayor altura con aproximadamente del 70% del total de la celda y siendo alrededor de 11 veces más grande que la capa de CdS.

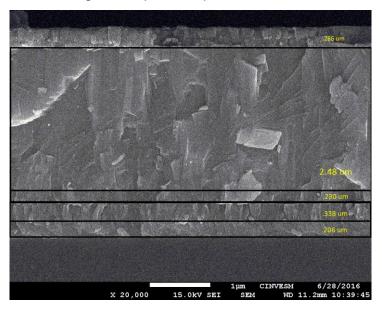


Figura 4.12 SEM de la celda C3.

La figura 4.12, muestra la celda C4 con una altura total de 3.178 µm la cual es menor que la celda C3, pero con la capa absorbente de alrededor de 13 veces mayor que la capa ventana.

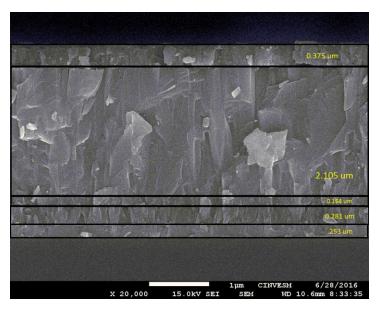


Figura 4.13 SEM de la celda C4.

La figura 4.13 muestra en la celda C5 una relación similar de alturas entre la capa absorbente y la de ventana. La suma de alturas de las películas es de 3.487 µm.

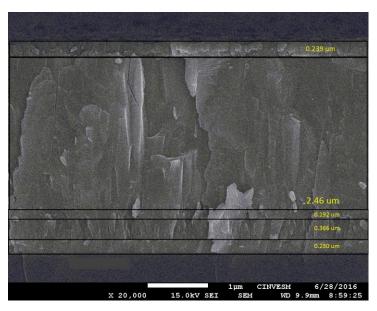


Figura 4.14 SEM de la celda C5.

Se realizan mediciones *IV* para verificar el efecto fotovoltaico en las celdas. Para realizar esto, las tres muestras se sometieron a 0.95 soles.

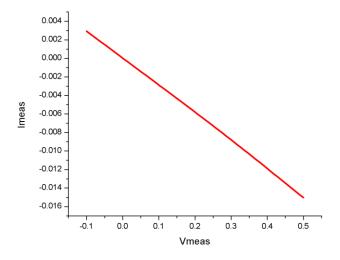


Figura 4.15 Curva IV de la celda C3

En la figura 4.14 se presenta la curva *IV* de una de las celdas muestra, con un comportamiento similar para las demás, en donde se puede apreciar que no presentaron efecto fotovoltaico. Entre los problemas que se presentaron al realizar las celdas, fue la colocación adecuada de los contactos; el área destinada para el contacto que está sobre el ITO estaba muy reducida, provocando el riesgo de que la pintura de plata hiciera cortocircuito. Para evitar esto se realizó el rayado de la celda; aún con esto los resultados no variaron.

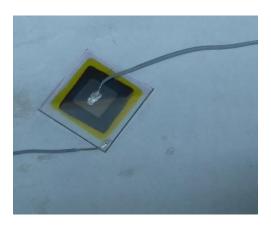


Figura 4.16 Celda C4 con la colocación de contactos

De igual manera se realizó el análisis de respuesta espectral a las celdas en el espectro de los 300 a los 900 nm. En las celdas C3 y C4 se tuvo presencia de ruido, por lo que no se obtuvieron resultados confiables. Al momento de medir continuidad en los contactos, en la celda C3, uno de los contactos no presentó continuidad y en la celda C4 se presentó un cortocircuito entre ambos contactos. Las muestras ya se habían encapsulado, por lo que no pudieron recuperarse.

En la celda C5 hubo respuesta espectral en longitudes de onda del visible al infrarrojo cercano tal como se muestra en la figura 4.16.

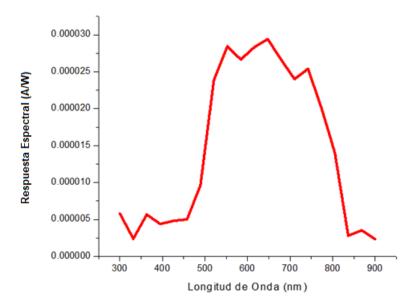


Figura 4.17 Respuesta espectral, celda C5.

4.3 CONCLUSIONES

Se crecieron películas de CdTe por medio de la técnica de sublimación en espacio cercano con rotación de sustrato y con ángulos de inclinación de 0°, 40° y 70° a distancia constante de 6 cm.

En los análisis morfológicos se observó que el crecimiento estructural de la película y su tamaño de grano son dependientes del ángulo de inclinación en el depósito. Todos los crecimientos mostraron estructura cúbica cristalina con orientación preferencial en el plano (111).

La energía del gap fue prácticamente similar para todos los crecimientos, 1.51 eV, el cual es muy cercano al valor estándar de 1.50 eV.

Debido a mayor simplicidad, a la similitud de todas las muestras con su energía del gap y a que a menor inclinación se tienen formaciones de granos de mayor tamaño, lo cual es conveniente para películas de CdTe, se procedió a crecer celdas solares con la estructura CdTe/CdS, pero con la capa absorbente sin inclinación de sustrato.

Se presentaron problemas de adherencia en las capas de las primeras dos muestras de celdas solares debido al prolongado tiempo que pasaron entre crecimientos de estas.

Las tres celdas posteriores estudiadas no presentaron efecto fotovoltaico. Se presentaron problemas de continuidad entre los contactos instalados y los de las celdas. Se recomienda utilizar una máscara más grande al momento de crecer CdS y CdTe de tal forma que el área en la cual se pueda colocar el contacto con la capa de ITO no sea tan reducida y de esta forma evitar posibles cortos circuitos.

Se utilizó Sb₃Te₂ para evitar el proceso de activación por medio de Cloro y para aumentar la durabilidad de la celda solar ya que al usar Cobre se corre el riesgo de que se difunda con el CdTe.

Los resultados de respuesta espectral de la celda C5 arrojó valores en longitudes de onda cercanas al infrarrojo.

REFERENCIAS

- 1. Abou-Ras, D., Kirchartz, T., & Rau, U. (2010). <u>Advanced Characterization</u> <u>Techniques for Thin Film Solar Cells. Alemania</u>: Wiley-VCH.
- Angel, B., Ana, B., Agustin, G., & Alberto, P. (2016). Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. Progress in Materials Science, 59–153.
- AZO-Materials. (11 de 04 de 2013). Recuperado el 2018 de 05 de 2018, de <u>AZO Materials</u>: https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=8408
- 4. Barbos, O., Maldonado, J., & Ramos, G. (2012). <u>Organic solar cells as a renewable energy source</u>. *Acta Universitaria*, 36-48.
- 5. Brebrick, R., & Fang, R. (1996). CdTe II: Defect Chemistry. Phys. Chem Solids, 57, 451-460.
- 6. Callister, W. (2002). *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales.* Utah: Reverté.
- 7. Charles, K. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (Octava ed.). John Wiley & Sons.
- 8. CICC. (2012). <u>Unidad de Microscopía Electrónica</u>. Recuperado el 18 de 05 de 2018, de Centro de Investigación y Control de la Calidad: http://microscopia-electronica-cicc-inc.blogspot.com/2011/03/fundamentos.html
- De Lucas Martínez, A., Villaseñor Camacho, J., & Lobato Bajo, J. (2004).
 <u>Termotecnia básica para ingenieros químicos: bases de termodinámica aplicada.</u>
 Castilla-La Mancha: Univ de Castilla La Mancha.
- 10. Dorado, C. (2014). Energías Renovables. Made in Germany, 12-13.
- 11. Energy Information Administration. (10 de Enero de 2014). <u>U.S. Energy</u> <u>Information Administration</u>. Recuperado el 1 de Octubre de 2014, de http://www.eia.gov/
- Exxon Mobil Corporation. (2014). <u>Exxon Mobil</u>. Recuperado el 2015 de Septiembre de 7, de exxonmobil.com

- 13. Fahhad, A., & Sabre, K. (2015). <u>Theoretical limits of photovoltaics efficiency and possible improvements by intuitive approaches learned from photosynthesis and quantum coherence</u>. Renewable and Sustainable Energy Reviews.
- 14. Fanchi, J. R. (2004). *Energy: Technology and directions for the future*. Burlington, USA: Elsevier Academic Press.
- 15. Flores Livas, J., Martínez Guerra, E., & Pérez Tijerina, E. (2011). <u>Primeras etapas</u> en el crecimiento de películas delgadas de teloruro de cadmio (CdTe) por <u>sublimación en espacio cerrado</u>. *Ciencia UANL*, 46-52.
- 16. Foster, R., Ghassemi, M., & Cota, A. (2010). <u>Solar Energy: Renewable Energy and the Environment</u>. New York, USA: Taylor & Francis. CRC Press.
- 17. Gaewdang, T., Wongcharoen, N., & Wongcharoen, T. (2012). Characterisation of CdS/CdTe Heterojunction Solar Cells by Current-Voltage Measurements at Various Temperatures under Illumination. Energy Procedia, 299-304.
- 18. Galimberti, P. (2009). <u>DISEÑO DE LABORATORIO DE ENSAYOS</u>.
- 19. Garín Escrivá, M. (2003). <u>Eficiencia límite en la conversión de la energía solar</u>

 <u>mediante células fotovoltaicas</u>. Obtenido de

 http://petrus.upc.es/limits/presentacion_moises_garin.pdf
- 20. George, J., & Menon, C. (Mayo de 2000). <u>Electrical and optical properties of electron beam evaporated ITO thin films</u>. *Surface and Coatings Technology*, 45-48.
- 21. Gómez, O., Herrera Salvador, M., Chay, Á., & Castro Rodríguez, R. (2013). Sistema de crecimiento de películas delgadas para celdas solares CdS/CdTe, con la técnica CSS combinando rotación simultanea de la fuente de evaporación y del sustrato. MEMORIAS DEL XIX CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM.
- 22. Gómez, O., Herrera-Salvador, M., Chay, Á., & Castro-Rodriguez, R. (2013). Sistema de crecimiento de películas delgadas para celdas solares CdS/CdTe, con la técnica CSS combinando rotación simultanea de la fuente de evaporación y del sustrato. XIX Congreso Internacional Anual de la SOMIM, (págs. 440-443). Pachuca.
- 23. Green A., M. (2002). <u>Third generation photovoltaics: solar cells for 2020 and beyond</u>. *Physica E*.

- 24. Hädrich, M., Heisler, C., Reislöhner, U., Kraft, C., & Metzner, H. (2011). <u>Back contact formation in thin cadmium telluride solar cells</u>. *Thin Solid Films*, 7156–7159.
- 25. Hurtado, M. (2014). <u>Síntesis y caracterización de películas delgadas del semiconductor Cu₂ZnSnS₄ y su uso como capa absorbente en celdas solares. Bogotá.</u>
- 26. International Energy Agency. (3 de Diciembre de 2011). Obtenido de http://www.iea.org/
- 27. <u>International Energy Statistics</u>. (2017). Obtenido de US. Energy Information Administration: https://www.eia.gov
- 28. Jeong, S. H., Park, B. N., & Yoo, D. B. (2007). Al-ZnO <u>Thin Films as Transparent</u> <u>Conductive Oxides: Synthesis, Characterization, and Application Tests. *Journal of the Korean Physical Society*, *50*, 622-655.</u>
- 29. Luque, A. (2003). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. England: John Wiley.
- 30. Lynn, P. A. (2010). <u>Electricity from sunlight: an introduction to photovoltaics.</u>
 United Kingdom: John Wiley & Sons.
- 31. Markvart, T. (2005). Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation. Elsevier.
- 32. Martinez, D. (2006). <u>Control digital para convertidor multinivel alimentado con energía solar</u>. Cholula, Puebla.
- 33. OPEC. (2015). Recuperado el 26 de Septiembre de 2015, de http://www.opec.org/
- 34. Pérez Gutiérrez, E., & Maldonado Rivera, J. (2013). <u>Fuente alterna de energía renovable: Celdas solares orgánicas</u>. *Entreciencias*.
- 35. Poortmans, J., & Arkhipov, V. (2006). <u>Thin Film Solar Cells Fabrication</u>, <u>Characterization and Applications</u>. Belgium: John Wiley.
- 36. Quaschning, V. (2010). *Renewable Energy and Climate Change.* Berlin, Germany: A John Wiley & Sons, Ltd.
- 37. Renau-Piqueras, J., & Faura, M. (1994). <u>Principios básicos del Microscopio</u>
 <u>Electrónico de Barrido.</u> Coruña, España: Universidade da Coruña, Servicios de Publicacións.

- 38. Rodríguez, E. (21 de Enero de 2014). *Fieras de la Ingeniería*. Recuperado el 13 de Julio de 2015, de http://www.fierasdelaingenieria.com/
- 39. Saldaña, S. (22 de Diciembre de 2014). <u>Forbes México</u>. Recuperado el 5 de Octubre de 2014, de http://www.forbes.com.mx
- 40.<u>SEFOE</u>. (2014). Obtenido de Secretaría de Fomento Económico: http://www.sefoe.yucatan.gob.mx/
- 41. SENER. (2012). <u>Secretaría de Energía</u>. Recuperado el 2015 de Septiembre de 7, de http://www.energia.gob.mx/
- 42. SENER. (2016). Reporte de avances de energías limpias primer semestre 2016.

 Obtenido de http://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177519/Reporte_Avance_Energ_a s_Limpias_1er_sem_2016_VFinal_28122016.pdf
- 43. Tauc, J. (1968). Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. Materials Research Bulletin, 3(1), 37-46.
- 44. Think-Geoenergy. (2016). *Think Geoenergy*. Obtenido de Think Geoenergy: http://www.thinkgeoenergy.com
- 45. Twidell, J., & Weir, T. (2006). *Renewable Energy Resources* (Segunda ed.). New York, USA: Taylor & Francis.
- 46. Walker, M. (Febrero de 2017). <u>What Is RF Sputtering?</u> Obtenido de http://www.wisegeek.org/what-is-rfsputtering.htm
- 47. Youn-Ok, K., Nam-Hoon, P., & Woo-Sun, L. (2010). <u>Influences of thickness-uniformity and surface morphology on the electrical and optical properties of sputtered CdTe thin films for large area II–VI semiconductor heterostructured solar cells. *Materials Science and Engineering*, 73–78.</u>
- 48.Zhao, J., Wang, A., & Green, M. (2001). <u>High-efficiency PERL and PERT silicon solar cells on FZ and MCZ substrates.</u> Solar Energy Materials & Solar cells, 429-435.