



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

ESTUDIOS DE TERMOGRAFÍA INFRARROJA DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ENRICO CASTRO GRESPAN

TUTOR
Dr. JESÚS ANTONIO DEL RÍO PORTILLA, IER-UNAM

TEMIXCO, MORELOS. ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Cuevas García Sergio
Secretario: Dra. Rincón González Marina Elizabeth
Vocal: Dr. del Río Portilla Jesús Antonio
1^{er.} Suplente: Dr. Vázquez Hurtado Federico
2^{d o.} Suplente: Dr. Mathew Xavier

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: Instituto de Energías Renovables, UNAM, Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. del Río Portilla Jesús Antonio

FIRMA

A ustedes

Agradecimientos

Al Dr. Antonio del Río por el apoyo para mi formación y por su valioso tiempo, por enseñarme a organizar el mío y a ser responsable de él.

Al Dr. Sergio Cuevas por sus consejos a lo largo de esta etapa y por aquellos consejos que ayudaron a la mejora de este trabajo. A la Dra. Marina Rincón por cuestionarlo todo y así enriquecer el trabajo colaborativo. Al Dr. Xavier Mathew por su disposición y la de su grupo para resolver dudas y fabricar las celdas de CdTe. Al Dr. Federico Vázquez por sus comentarios que sin duda hicieron de este un mejor trabajo.

A la M.I. Yarimeth Alarcón por su tiempo dedicado a fabricar celdas de perovskita cada que se necesitaban y a hacer las mediciones necesarias. Al Dr. Óscar Jaramillo por aclarar nuestras dudas y por sus aportaciones al trabajo. A la Dra. Denise Estrada por introducirme al tema de la termografía y las platicas para mejorar cada medición. A la Dra. Argelia Balbuena que cercano a finalizar este trabajo se dio el tiempo de revisarlo y ayudar a su mejora y completos. De igual manera a la Lic. Daniela Juárez que además de su amistad se tomó el tiempo de leer este trabajo y ayudar en la redacción.

A mis papás, Edy y Ricardo, por hacerme la persona que soy hoy, gracias por creer siempre en mí y alentarme cuando lo necesitaba. A mis hermanas, Silvana y Elisa, por apoyarme en todo momento, gracias por todo.

A mis amigos de toda la vida y de la vida. A todas esas personas especiales que fueron parte de esta etapa y este proceso. Gracias.

A mis amigos y familia del IER, gracias por todas las aventuras y por siempre motivarme a ser mejor persona.

Al proyecto 367 Fronteras de la Ciencia “Transferencia de calor en la micro y nanoescala”, CONACyT.

Índice general

1. De fotones a electrones	5
1.1. La energía solar fotovoltaica en México y sus avances tecnológicos	5
1.2. Transferencia de calor en celdas solares	10
1.3. Celdas solares de telurio de cadmio	12
1.4. Celdas solares de perovskita	13
1.5. Termografía infrarroja	14
1.5.1. ¿Cómo medimos la temperatura?	14
1.5.2. Principios de la radiación térmica	17
2. Visualización de fenómenos térmicos en celdas solares	25
2.1. Instrumentación y arreglo experimental	25
2.2. Análisis de datos termográficos	29
3. Contribución de la capa absorbadora en la medición de temperatura con termografía infrarroja	33
3.1. Absortancia	33
3.2. Emisividad	34
3.3. Mediciones ópticas de los materiales componentes de una celda solar	34
4. Análisis de celdas solares de telurio de cadmio	41
4.1. Mediciones en celdas solares de telurio de cadmio	41
4.1.1. Mediciones frontales	43
4.1.2. Mediciones posteriores	46
4.1.3. Comparaciones frontal y posterior	48
4.2. Caracterización de la síntesis de celdas de telurio de cadmio	51
4.2.1. Caracterización eléctrica	51
4.2.2. Caracterización térmica	53
5. Análisis de celdas solares de perovskita	57
5.1. Fabricación de las celdas de perovskita	57
5.1.1. Sustratos	57
5.1.2. Síntesis de la capa compacta de TiO_2	58
5.1.3. Síntesis de la capa mesoporosa de TiO_2	58

5.1.4.	Síntesis de la capa absorbedora $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	58
5.1.5.	Síntesis de la capa conductora de huecos (Spiro-MeOTAD)	60
5.2.	Caracterización eléctrica	61
5.3.	Caracterización térmica	62
5.3.1.	Método <i>un paso</i>	63
5.3.2.	Método <i>dos pasos un calentamiento</i>	63
5.3.3.	Método <i>dos pasos dos calentamientos</i>	64
5.3.4.	Análisis comparativo de los métodos	65
5.4.	Caracterización de celdas solares de perovskita de <i>dos pasos dos calentamientos</i>	70
5.4.1.	Caracterización eléctrica	70
5.4.2.	Caracterización térmica	71
A.	Manual de uso de la cámara termográfica	79
A.1.	Primeros pasos	79
A.1.1.	Procedimiento inicial	79
A.1.2.	Configuración de la cámara	79
A.1.3.	Configurar medición	82
	Referencias	83

Lista de Figuras

1.1. Evolución del precio promedio de energía solar en subastas energéticas en latinoamérica	6
1.2. Capacidad e incremento anual de energía solar fotovoltaica en el mundo	7
1.3. Eficiencia máxima alcanzada de celdas fotovoltaicas	8
1.4. Porcentaje de producción anual de celdas fotovoltaicas de película delgada.	9
1.5. Temas principales y número de publicaciones relacionadas con “termografía” y “solar”	10
1.6. Diagrama de la reflexión, transmisión y absorción de la luz en un material.	11
1.7. Materiales utilizados en los detectores infrarrojos	17
1.8. Radiación de un cuerpo negro de acuerdo a la ley de Planck	18
1.9. Representación gráfica de la ley de Wien	20
1.10. Radiación total emitida por un cuerpo a una temperatura T	21
2.1. Cámara infrarroja modelo FLIR x6540sc utilizada para las mediciones de temperatura.	26
2.2. Arreglo experimental para medición de celdas solares	27
2.3. Distribución de temperatura de una celda de perovskita	27
2.4. Ventana principal de <i>ResearchIR</i> con componentes principales	28
2.5. Ventana principal de <i>ResearchIR</i> con las gráficas utilizadas para el análisis de los datos termográficos.	29
2.6. Temperatura observada y normalización de la temperatura con y sin ajustes	32
3.1. Reflectancia de FTO y TiO_2 en el rango UV-Vis-NIR	35
3.2. Propiedades ópticas en UV-Vis-NIR de vidrio conductor y TiO_2 sobre vidrio conductor.	35
3.3. Propiedades ópticas en el mediano infrarrojo de vidrio conductor y TiO_2 sobre vidrio conductor.	36
3.4. Espectros de referencia para cálculo de absortancias	36
3.5. Diagrama de las mediciones para la determinación óptica de absortancia y emisividad	37
4.1. Diagrama de celda de CdTe	42
4.2. Arreglos propuestos para el caso frontal y posterior	42
4.3. Imagen termográfica de CdTe vista frontal	43

4.4.	Temperatura observada y normalizada en vidrio de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes en circuito abierto.	44
4.5.	Temperatura observada y normalizada en vidrio de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes <i>con carga</i>	45
4.6.	Temperatura observada y normalizada en vidrio de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes <i>con carga y circuito abierto</i>	46
4.7.	Termografía vista posterior (a) y vista posterior intensificada (b).	47
4.8.	Temperatura posterior observada y normalizada de CdTe en dos ocasiones el mismo día en <i>circuito abierto</i>	47
4.9.	Temperatura observada y normalizada de CdTe en dos ocasiones el mismo día <i>con carga</i>	48
4.10.	Comparación temperatura observada y normalizada de CdTe en dos ocasiones el mismo día <i>con carga y circuito abierto</i>	49
4.11.	Comparación temperatura observada y normalizada de CdTe frontal y posterior, <i>circuito abierto</i>	49
4.12.	Comparación temperatura observada y normalizada de CdTe frontal y posterior, <i>con carga</i>	50
4.13.	Curvas de densidad de corriente contra voltaje de celdas de CdTe	52
4.14.	Imágenes termográficas de las muestras de CdTe	54
4.15.	Temperatura observada en las capas de las celdas de CdTe	55
4.16.	Temperatura normalizada las capas de las celdas de CdTe	56
5.1.	Diagrama de la estructura empleada en una celda de perovskita.	58
5.2.	Diagrama de método de depósito de perovskita de <i>un paso</i>	59
5.3.	Diagrama de método de depósito de perovskita de <i>dos pasos un calentamiento</i>	60
5.4.	Diagrama de método de depósito de perovskita de <i>dos pasos dos calentamientos</i>	60
5.5.	Curvas densidad de corriente contra voltaje de celdas representativas de cada método de depósito para celdas de perovskita	61
5.6.	Temperatura promedio observada y normalizada para tres muestras para el método <i>un paso</i>	63
5.7.	Temperatura promedio observada y normalizada para de tres muestras para el método <i>dos pasos un calentamiento</i>	64
5.8.	Temperatura promedio observada y normalizada para de tres muestras para el método <i>dos pasos dos calentamiento</i>	65
5.9.	Temperatura promedio observada y normalizada para muestra representativa de cada uno de los métodos de depósito de perovskita	66
5.10.	Imágenes SEM de las tres rutas de síntesis de películas de perovskita	66
5.11.	Temperatura promedio observada y normalizada de la perovskita para las muestras representativas de cada uno de los métodos de depósito	67
5.12.	Temperatura promedio observada en los contactos de la celda y del FTO para las muestras representativas de cada uno de los métodos de depósito	68
5.13.	Curvas densidad de corriente contra voltaje de las celdas de <i>dos pasos dos calentamientos</i>	70

5.14. Diagrama de celda de perovskita para la caracterización térmica del método <i>dos pasos dos calentamientos</i>	71
5.15. Temperatura promedio observada y normalizada en los componentes de la muestra PC03	72
5.16. Temperatura promedio observada y normalizada en los componentes de la muestra PC04	73
5.17. Temperatura promedio observada y normalizada en los componentes de la muestra PC05	73
5.18. Temperatura normalizada y curvas J-V de la caracterización	74
A.1. Conexión de la cámara con el software	80
A.2. Uniformidad inicial al encender la cámara.	80
A.3. Configuración de la lente y rango de la cámara	81
A.4. Configuración general de la cámara	81
A.5. Corrección de no uniformidad	82
A.6. Configuración de video.	83

Lista de Tablas

1.1. Características fotovoltaicas récord de celdas solares de película delgada . . .	9
3.1. Valor de absorptancia y emisividad para algunos componentes de celdas solares determinados por las mediciones ópticas en el UV-Vis-LIR.	38
4.1. Elevación de temperatura y difusividad térmica efectiva de las pruebas en CdTe.	51
4.2. Parámetros de fabricación de las muestras utilizada para el análisis de CdTe.	51
4.3. Características eléctricas de las celdas solares representativas de CdTe. . . .	53
4.4. Difusividad térmica efectiva, α_e , para las muestras analizadas de CdTe. . . .	55
5.1. Celdas utilizadas en las mediciones de perovskitas para cada método.	61
5.2. Características eléctricas de las celdas solares representativas de perovskita de cada método de depósito.	62
5.3. Cambio en las características eléctricas de las celdas solares representativas de perovskita.	62
5.4. Propiedades térmicas de los materiales componentes de celdas solares de perovskita obtenidas de la literatura.	69
5.5. Valores calculados de difusividad térmica efectiva y mérito para diferentes celdas solares de perovskita.	69
5.6. Características eléctricas de las celdas solares representativas de depositadas por el método de <i>dos pasos dos calentamientos</i> en el minuto 30.	71
5.7. Diferencia de las características eléctricas iniciales y finales de las celdas solares de perovskita depositadas por el método de <i>dos pasos dos calentamientos</i> . . .	71
5.8. Valores calculados de difusividad térmica efectiva y mérito para celdas solares de perovskita el día de fabricación y cuatro días después.	75

Lista de símbolos

Letras latinas

A	Absortancia óptica
R	Reflectancia óptica
T	Transmitancia óptica
c	Velocidad de la luz en el vacío
C_p	Calor específico
h	Constante de Planck
I	Intensidad de energía radiada
k_B	Constante de Boltzmann
E_g	Brecha de energía

Letras griegas

α	Difusividad térmica
α_e	Difusividad térmica efectiva
α_{sol}	Absortancia solar
ε	Emisividad
ε_{term}	Emitancia térmica
κ	Conductividad térmica
λ	Longitud de onda
ρ	Densidad
τ	Transmitancia
σ	Constante de Stefan-Boltzmann
ν	Frecuencia de onda

Nomenclatura

DMSO	Dimetilformamida
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
CdTe	Teluro de cadmio
CIGS	Cobre indio galio selenio
CZTS	Cobre zinc estaño selenio
V_{ca}	Voltaje a circuito abierto
J_{cc}	Densidad de corriente en corto circuito
FF	Factor de llenado

Resumen

La principal evidencia de disipación en una celda solar se manifiesta en un incremento de temperatura. La termografía es una técnica no invasiva para medir temperatura ofreciendo a su vez resolución espacial, midiendo así la temperatura de diferentes componentes o regiones a la vez. Esta técnica ha sido ampliamente utilizada para analizar el desempeño de módulos fotovoltaicos pero no ha sido tan utilizada para entender el funcionamiento de los componentes de las celdas fotovoltaicas.

En este trabajo se propone una metodología para el análisis termográfico de celdas solares de película delgada y los materiales empleados en la fabricación éstas. Se expondrán los aprendizajes, recomendaciones y un análisis detallado de la tecnología de telurio de cadmio (CdTe) y perovskita.

Se desarrolla la metodología propuesta para el análisis de las celdas, se describe la instrumentación y el manejo de los datos. Se destaca la normalización de los datos que posibilita el estudio de las celdas solares. Se describe la justificación heurística para la justificación de la normalización que hace a las mediciones de temperatura invariantes a la emisividad. Se define una difusividad térmica efectiva para fines comparativos entre las curvas obtenidas ajustada mediante una ecuación de tipo Fourier.

Consecuencia de la metodología, se discuten los resultados producto de las mediciones ópticas de los materiales a estudiar en el rango del ultravioleta (UV) al infrarrojo lejano (LWIR). En estos estudios ópticos se observa la influencia de las capas depositadas en los materiales para la determinación de su emisividad y absorptancia. Estos estudios muestran las dificultades y limitaciones encontradas en la determinación de la emisividad y son argumentos para el uso de la normalización aquí propuesta. En este trabajo mostramos el uso de la metodología en dos tipos de celdas fotovoltaicas.

En el análisis del CdTe, se interpretan los resultados de cuatro celdas elaboradas con diferencia en sus procesos de fabricación y se relacionan su comportamiento térmico con sus características eléctricas y estas a su vez con las temperaturas del tratamiento térmico. De los resultados obtenidos en cuanto al desempeño energético surgen varias hipótesis que requieren verificarse en trabajos posteriores.

Para el estudio de las celdas de perovskita se analizan tres métodos de depósito de la capa absorbidora. Los resultados se comparan entre sí para determinar su reproducibilidad por medio de la termografía infrarroja. Se encuentran relaciones entre los métodos de depósito y las curvas de calentamiento lo cual se relaciona con la morfología. Un análisis a detalle se hace con el método de depósito secuencial *dos pasos dos calentamientos* al ser el método que muestra las mejores características eléctricas con respecto a los otros. Se presentan los resultados de las curvas de temperatura de las capas y el comportamiento eléctrico de las celdas. Los resultados indican una mejora en el método de fabricación al estudiar sus características eléctricas; aunque la termografía sugiere problemas de reproducibilidad de las mismas. Se repitieron las mediciones cuatro días después de la fabricación para determinar los posibles efectos de la degradación por medio de la termografía. Los resultados obtenidos indican comportamientos diferentes que pueden ser ocasionados por diversos fenómenos, estas hipótesis no pueden ser confirmadas sin información adicional como la morfología y la composición

resultante.

Para finalizar enfatizamos que la interpretación física de los resultados y el aporte de la técnica se basa en la definición de una difusividad térmica efectiva y de comparación directa usando funciones de mérito. Así los valores de la difusividad térmica efectiva (α_e) sirven para comparar métodos de depósito, o variaciones en el mismo, relacionados con sus características eléctricas. Se sugiere aplicar esta metodología en otros materiales y otras aplicaciones.

Abstract

The primary evidence of heat dissipation in a solar cell, manifests as an increase in temperature. IR thermography is a non-invasive technique to measure temperature that has been used to study the performance of PV modules. Nevertheless, it has not been widely used to study the operation of solar cells components.

In this work, we propose a methodology to analyze, employing IR thermography, thin films solar cells and other materials used in these technologies. Here we present the results of the study in CdTe and perovskite solar cells. The methodology, instrumentation and data analysis that we propose are described in detail.

We highlight the importance of the normalization which facilitates the study of the solar cells. Also, a heuristic demonstration that proves the normalization independent of the emissivity is presented. The normalized values are adjusted to a Fourier type heat equation that defines the effective thermal diffusivity for comparative purposes.

The optical results of the study from the UV region to the LWIR of the materials are discussed. In the optical studies, it is possible to observe the influence of the deposited layers to determine the emissivity and solar absorptance. These values give us information to understand the following results. The difficulties and limitations of measuring the emissivity support the use of the normalization.

The correlation between the heating behavior, electrical characteristics and deposition processes of four CdTe solar cells is discussed. From the results obtained regarding the energy performance, some hypothesis that required verification arise.

Three deposition method for the perovskite solar cells were analyzed. To determine the reproducibility of the fabrication method, we used IR thermography and compared the results. The relation between the deposition methods and the heating curves, which are related to their morphology, was found.

A detailed examination, due to better electrical characteristics of the sequential deposition method, is presented. The electrical characteristics shows an improvement in the deposition technique nevertheless the IR thermography suggests reproducibility issues. In order to study the effects of degradation, the same measurements were performed four days after. The variation in the results suggest different kind of behavior which implies that additional information, such as morphology or composition, is required to confirm the hypothesis presented.

We want to emphasize that the physical interpretation of the results and the contribution of this technique is based on the definition of an effective thermal diffusivity and the merit figures used. The values of this effective thermal diffusivity were used to compare deposition methods, or variations in them, which were related to diverse electrical characteristics.

We strongly suggest the use of this methodology in other materials and systems.

Capítulo 1

De fotones a electrones

Para introducir al tema, se tratará el panorama actual en México y en el mundo de la energía. Dado que las celdas solares son el principal sujeto de estudio en esta tesis, en este capítulo, se hablará principalmente de la energía solar fotovoltaica, sus aplicaciones a gran escala y de la importancia del desarrollo de nuevos materiales para la sustentabilidad energética. Se expondrán las principales motivaciones para el desarrollo de este trabajo y se profundizará en la tecnología de telurio de cadmio y de perovskitas. Aunque quizá el título de este capítulo parezca exclusivo de la energía fotovoltaica veremos cómo el principio de termografía y celda solar no son muy diferentes. Así, se abordará el tema de la termografía infrarroja, sus principios y fundamentos para dar pauta a los estudios realizados con esta herramienta.

1.1. La energía solar fotovoltaica en México y sus avances tecnológicos

Es cada vez más común que al hablar de energía pensemos en el Sol como una fuente renovable indispensable para el futuro del planeta como lo conocemos. La diversidad de tecnologías para producir energía limpia, renovable y sustentable es cada vez mayor en México y en el mundo. Tan solo en el año 2017 en México se llevaron a cabo tres subastas energéticas en las que se adjudicaron 7,654 megawatts (MW), es decir, 67 nuevas centrales de energías renovables; esto equivale a una inversión de 9,000 millones de dólares (MDD), posicionando a México como el responsable de las tres subastas con mayor capacidad de América Latina. Un total de 135 empresas de 21 países, de las cuales 51 son mexicanas, han ganado contratos para el desarrollo de proyectos de hidrocarburos y electricidad. La Primera y la Segunda Subasta de Largo Plazo contribuirán a la generación de energía limpia en un 1.9% y 3% a partir de 2018 y 2019, respectivamente. Las energías limpias, de acuerdo a la Ley de la Industria Eléctrica, son aquellas fuentes de energía y procesos de generación de electricidad cuyas emisiones o residuos, cuando los haya, no rebasen los umbrales establecidos en las disposiciones reglamentarias que para tal efecto se expidan. Esto engloba a las renovables (eólica, solar, oceánica, geotérmica, pequeñas hidroeléctricas y los bionérgicos) así como el apro-

vechamiento de metano, hidrógeno, hidroeléctricas, nucleoelectricas, cogeneración eficiente y en general tecnologías consideradas de bajas emisiones de carbono conforme a estándares internacionales (1).

Actualmente México genera el 25 % de su energía de manera limpia y tiene como objetivo alcanzar un 35 % para el 2024 y un 50 % para el año 2050. Al mes de mayo de 2018, México contaba con 231 centrales de energía renovable con tecnología solar fotovoltaica, eólica y geotérmica en operación; que representan 18,623 MW de capacidad instalada. La generación distribuida también presenta desarrollo, la capacidad instalada fue de 403 MW y el número de contratos de generación distribuida tiene un incremento anual del 83 % (2). En la Ciudad de México, la capacidad instalada en generación distribuida se incremento de 9,433 kilowatts (kW) en el 2016, a 13,424 kW al primer semestre del 2017. Esto representa una inversión adicional de aproximadamente 6.7 MDD considerando una inversión promedio de 1.7 MDD por MW de capacidad instalada, según datos de Bloomberg al 2017. En la tercera subasta se alcanzó un precio promedio de Energía Limpia (Energía + Certificados de Energías Limpias) de 20.57 dólares/megawatt hora (MWh), un 38 % menor a la Segunda Subasta y uno de los precios más bajos observados a nivel mundial, siendo más competitiva que el carbón y el gas natural (Figura 1.1).

A pesar de estos avances, la cantidad de personas que viven en condiciones de pobreza energética en México es alarmante por lo que esfuerzos en conjunto son necesarios para hacer frente a esta realidad.

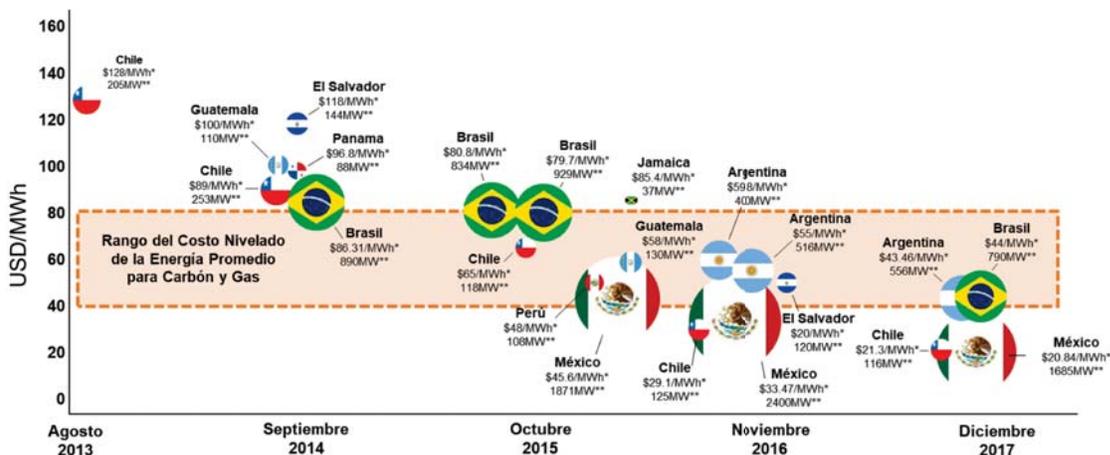


Figura 1.1: Evolución del precios promedio de energía solar en subastas, agosto 2013 - diciembre 2017 (3). *Dólares por Megawatt-hora. **Megawatts. El tamaño de los círculos en la gráfica está asociado a la capacidad de cada país.

La tecnología renovable con mayor penetración en el mercado energético global es la solar fotovoltaica. La potencia instalada de energía solar fotovoltaica en el mundo ha aumentado a una tasa del 43 % anual desde el año 2000 (Figura 1.2). En el año 2017 la capacidad instalada añadida de energía solar fotovoltaica fue mayor a la de cualquier otra fuente de energía, incluso mayor que la capacidad añadida de energía por la quema de combustibles

fósiles y nuclear juntas. En promedio se instalaron 40,000 paneles cada hora en el 2017 y se estima que se generaron alrededor de tres millones de empleos en el mundo relacionado con esta energía (4).

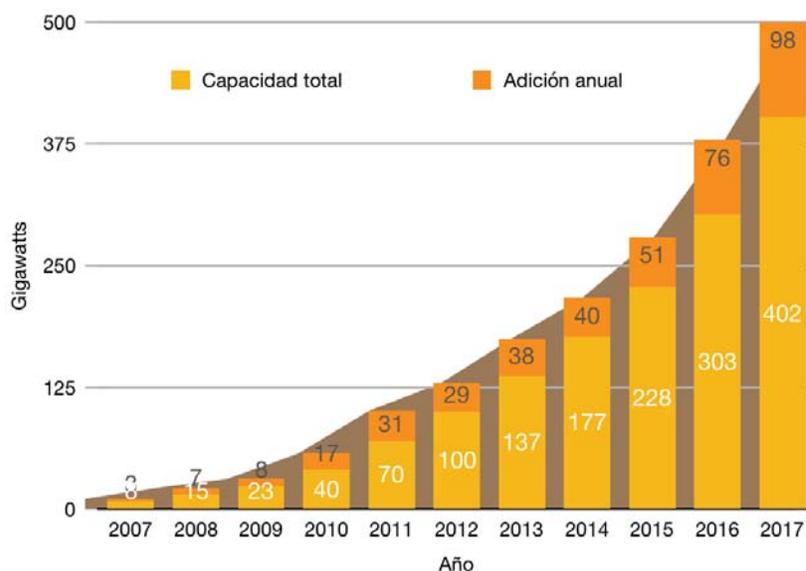


Figura 1.2: Capacidad e incremento anual de energía solar fotovoltaica en el mundo, 2007-2017 (4).

México, al año 2017, produce el 0.1 % de su energía con tecnología fotovoltaica y se espera llegar al 3.0 % para el 2030. China, que es el responsable del 30 % de la capacidad instalada en fotovoltaicos en el mundo, produce el 1.9 % de su energía con sistemas fotovoltaicos. Por otro lado Honduras produce más del 10 % de su energía de la misma manera.

En promedio México registra una radiación solar diaria de 5.5 kilowatts hora por metro cuadrado (kWh/m^2) y al menos existe un proyecto fotovoltaico en 13 de los 32 estados igual o mayor a los 20 MW. Coahuila es líder con 1,113 MW de capacidad instalada, producto de las subastas energéticas (5). Proyectos en los que se busca tener la mejor tecnología para obtener el máximo beneficio de manera sustentable.

Para hablar sobre los avances tecnológicos tenemos que remontarnos a 1954, año en el cual se desarrolló la primer celda fotovoltaica en los Laboratorios Bell por Calvin Souther Fuller, Daryl Chapin y Gerald Pearson. Desde ese momento la carrera por desarrollar la mejor celda solar ha atraído a científicos de diferentes ramas y partes del mundo, dando como resultado materiales novedosos, nuevas técnicas de síntesis, depósito, caracterización e innovadoras aplicaciones, acompañados de un avance en la tecnología. El Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos de Norteamérica (NREL) publica cada año una gráfica con las eficiencias alcanzadas por cada tecnología, la Figura 1.3, muestra los avances en la tecnología fotovoltaica al mes de enero del 2019.

De la Figura 1.3, en color naranja, podemos distinguir un aumento en la eficiencia de las

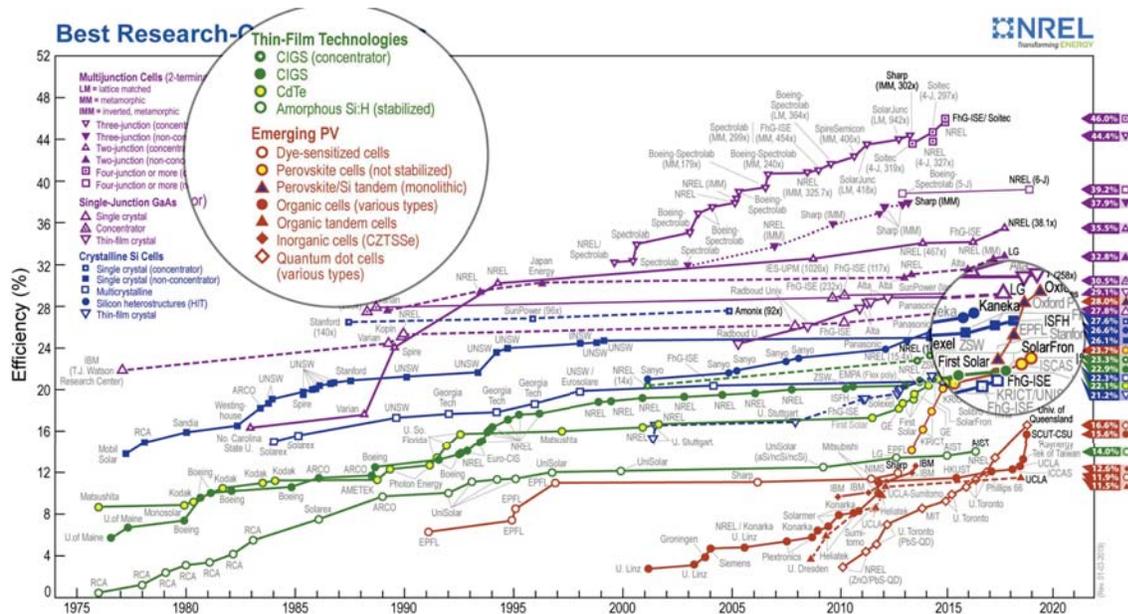


Figura 1.3: Eficiencia de celdas fotovoltaicas alcanzada, de acuerdo a su tecnología, por grupo de investigación (6).

tecnologías que corresponden a nuevos materiales como las provskitas, celdas inorgánicas II-VI, celdas orgánicas, entre otras. En verde se muestran las tecnologías de película delgada, como son el telurio de cadmio (CdTe), cobre indio galio selenio (CIGS) y al silicio amorfo (a-Si). Ambas categorías, en color verde y naranja, se pueden considerar de película delgada con espesores del orden de unos cientos de nanómetros. Actualmente todas las tecnologías fotovoltaicas busca utilizar menos material para producir más energía, tendencia que también se ha visto en las celdas solares de silicio (Si) que aparecen en color azul. Estas son, a la fecha, la tecnología más madura y con mayor presencia en el mercado.

En el 2017 la tecnología basada en Si fue asociada al 95% de las celdas producidas, el Si-policristalino, representa el 67% de la producción anual. El material utilizado para producir un watt de energía, con silicio, ha cambiado de 16 a 4 gramos por watt pico (g/Wp). Mientras que la tecnología de película delgada solo tiene el 5% de la producción anual. Su tiempo de retorno en cuanto a energía, en promedio es de un año para CdTe y 1.5 años para CIGS; dependiendo del recurso solar de la región. Esto comparado con tres años para el Si-monocristalino y dos años para policristalino, siendo los procesos térmicos los más costoso energéticamente (7).

Martin A. Green en la versión 51 de su tabla de eficiencias (8) muestra los mejores parámetros fotovoltaicos característicos de las diferentes tecnologías fotovoltaicas a la fecha (Tabla1.1). Podemos observar que la brecha que existe en eficiencia, entre Si y las demás tecnologías, es pequeña y ha disminuido; atrayendo consigo un mayor interés. Como es el caso de la producción de celdas solares de película delgada que tuvo un incremento del 6%. En los últimos 10 años, la eficiencia de los módulos de silicio, ha aumentado de 12% a 17%

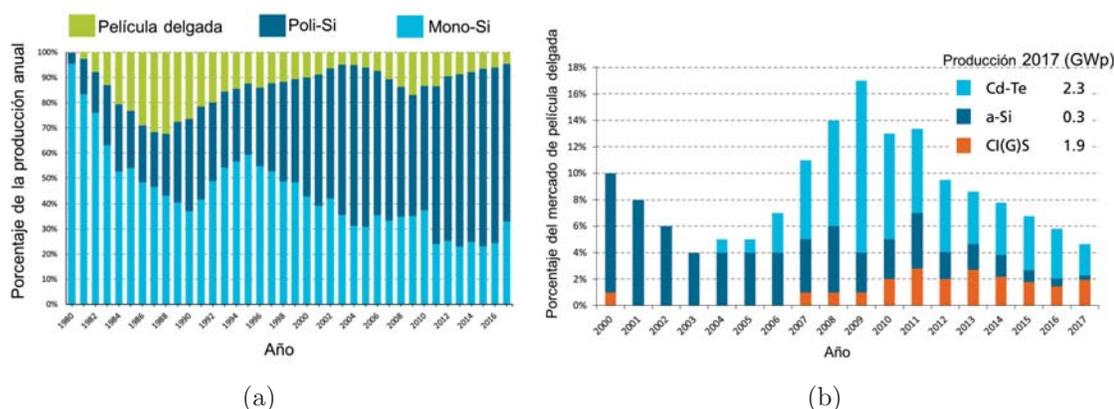


Figura 1.4: Producción fotovoltaica por tecnología, (a) porcentaje de la producción anual en el mundo, (b) porcentaje de mercado para tecnologías de película delgada (7).

Tabla 1.1: Características fotovoltaicas récord de celdas solares de película delgada; medidas a un espectro de AM1.5 (1000 W/m²) a 25°C.

Clasificación	Eficiencia [%]	Área [cm ²]	V_{ca} [V]	J_{cc} [mA/cm ²]	FF
Si (celda cristalina)	26.7 ± 0.5	79	0.738	42.65	84.9
CIGS (celda)	21.7 ± 0.5	1.044	0.718	40.70	74.3
CdTe (celda)	21.0 ± 0.4	1.062	0.876	30.25	79.4
CZTS (celda)	10.0 ± 0.2	1.113	0.708	21.77	65.1
Perovskita (celda)	20.9 ± 0.7	0.991	1.125	24.92	74.5

mientras que, los módulos de CdTe, van de 9% a 16%. Por otro lado las celdas solares de perovskitas, aunque se mantienen en investigación y desarrollo, existen esfuerzos en la comercialización de celdas híbridas Si-perovskita por medio de Start-ups.

Para acelerar la innovación en energías limpias se creó Misión Innovación, una iniciativa global de 23 países junto con la unión europea. Como parte de sus iniciativas, los países participantes, se comprometieron a duplicar el presupuesto gubernamental destinado a investigación y desarrollo en temas relacionados con energías limpias por cinco años. Además se tenía que promover la inversión del sector privado en estas áreas (9). México, al ser uno de los 23 países participantes en esta iniciativa mediante la Secretaría de Energía (SENER) y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) impulsó, con la creación del Fondo de Sustentabilidad Energética y los Centros Mexicanos de Innovación en Energía (CeMIEs). Misión Innovación identificó ocho retos potenciales entre los que se destaca el sexto reto titulado: Reto de Innovación en Materiales de Energías Limpias en el cual México es líder. Esto se debe en parte al esfuerzo de los CeMIEs y las redes de conocimiento de CONACyT, como la Red de Energía Solar. La profunda investigación en estos materiales ha dado paso a nuevas interrogantes y a desarrollar nuevas técnicas para fabricar y caracterizar los dispositivos fotovoltaicos finales. Una de las problemáticas a resolver es el manejo de la energía

térmica en estos dispositivos, por lo que el desarrollo de herramientas de medición y estudios detallados de la distribución de temperaturas en celdas solares resulta relevante.

1.2. Transferencia de calor en celdas solares

Una celda solar expuesta a la radiación solar se calienta al absorber las longitudes de onda mayores a las de la brecha de energía. Longitudes de onda mayores equivalen a fotones con energía menor por lo que estos fotones con energía menor no participan en procesos de recombinación electrón-hueco. Otra fuente de calentamiento en una celda solar, es debido a la corriente que se genera a través del diodo que va desde el contacto frontal al trasero. Los fenómenos de transporte de calor, debido a su prolongada exposición a la luz solar, han sido estudiados para conocer los coeficientes de pérdida de potencia. Las celdas solares de manera general trabajan mejor a temperaturas bajas. Un aumento en la temperatura provoca cambios en las propiedades del material dando como resultado un ligero incremento en la corriente, pero una reducción significativa en el voltaje. Por otro lado, un aumento extremo de temperatura puede dañar la celda y otros componentes del módulo, lo que conlleva a la reducción del tiempo de vida de los dispositivos. De acuerdo a la literatura, la transferencia de calor en microestructuras no ha tenido suficiente atención, es hasta hace unos cuantos años que el interés por este tema ha crecido, en particular, el estudio experimental con técnicas como la termografía infrarroja como se puede ver en la Figura 1.5 (a). En la Figura 1.5(b) se muestran los resultados de la búsqueda bibliográfica sobre el estudio de las celdas solares con la técnica de termografía. Se observa que la principal área de interés es en el campo de la Ciencia de materiales, seguido del campo de Energía y combustibles lo cual resulta interesante.

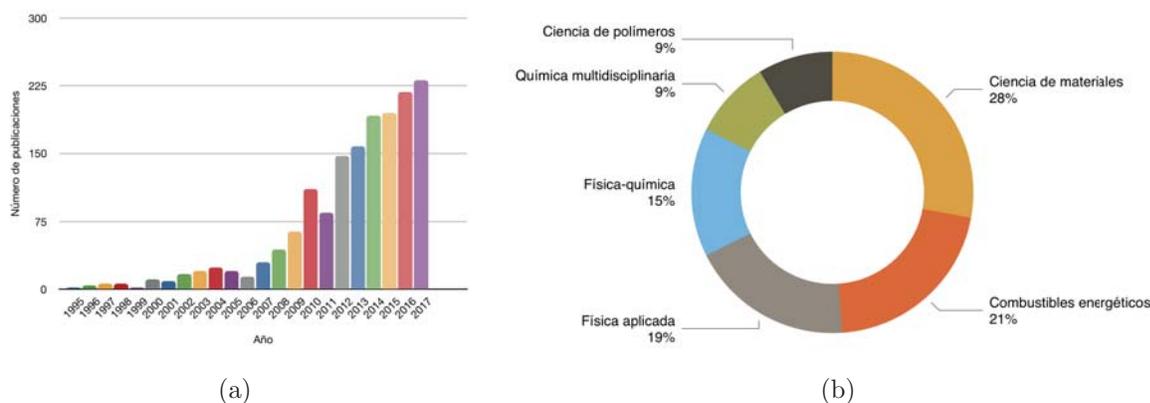


Figura 1.5: Resultados de la búsqueda en *Web of Science* de artículos con las palabras *Termogra* AND Solar* en cuanto a temas de las revista (a) y la evaluación en el número de publicaciones (b).

El estudio sobre transferencia de calor en películas delgadas, iniciado por Karpov y su grupo en el año 2013 (10), a partir del cual se ha abordado el problema mediante modelos

teóricos ha dado paso a una productiva área de investigación. Las fluctuaciones de temperatura en lugares específicos pueden incrementar la conductividad eléctrica y ocasionar cambios de vía en la corriente (shunting pathways) o puntos calientes, por efecto Joule. Esto, a largo plazo, puede degradar el dispositivo y eventualmente, estos puntos calientes, pueden robar corriente y calentarse aún más. La variación de la temperatura en las estructuras impacta en la morfología, estequiometría y resistencia térmica (11). El aumento en la temperatura es un proceso reversible mientras no haya un cambio en la estructura atómica.

De acuerdo a los artículos publicados sobre estos temas, no se profundiza en el tema de la metodología experimental para el estudio de las celdas. Aún así se plantean interesantes aplicaciones y la importancia de profundizar en estos estudios (12). La información experimental que se encuentra, al tocar temas de termografía y celdas solares, hace referencia principalmente a la termografía Lock-in. La termografía Lock-in es una técnica que se vale de la termografía infrarroja para el análisis de celdas solares, principalmente de silicio, encontrando con ella defectos en los cristales a manera microscópica que podrían repercutir en el desempeño del dispositivo (13). La termografía infrarroja es de igual manera ampliamente utilizada para diversas aplicaciones, como identificar fugas de gas, uso adecuado de aislantes, fallas eléctricas en la industria y en los sistemas fotovoltaicos (14). Es a su vez una técnica que se destaca por su resolución temporal y espacial, detectando diferencias de hasta milésimas de grado.

Mientras que la termografía provee de manera sencilla diferencias de temperatura de una manera clara, resulta complejo medir la temperatura real de un objeto ya que se requiere conocer su emisividad, como veremos a detalle más adelante. A manera de introducción al tema de la termografía, se puede decir que, un objeto además de radiar energía interacciona a la radiación incidente ya sea absorbiendo, transmitiendo o reflejando una porción de esta. Lo anterior se puede expresar como, $A + R + T = 1$, donde A , R y T son absorción, reflexión y transmisión respectivamente (Figura 1.6).

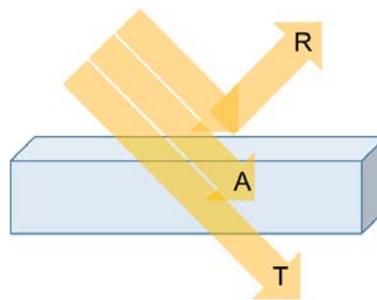


Figura 1.6: Diagrama de la reflexión (R), transmisión (T) y absorción (A) de la luz en un material.

Si un cuerpo mantiene una temperatura constante, de acuerdo con la ley de Kirchhoff, lo que un cuerpo absorbe lo debe emitir. Un cuerpo negro perfecto tiene una emisividad, $\varepsilon = 1$, absorbiendo en todo el espectro. Esto, en general, no sucede por lo que los materiales comúnmente tienen valores de emisividad menores a uno por lo que este valor debe ser

conocido para una correcta medición de la temperatura. Si consideramos un sensor de indio antimonio (InSb), sensible a la radiación en la región del mediano infrarrojo (MWIR), en específico de 1.5 a 5.5 μm , obteniendo los valores de su absorción se podría estimar su emisividad como veremos a detalle más adelante.

Si bien el medir la temperatura nos da una idea del comportamiento del material, bajo condiciones específicas, son los parámetros como la conductividad térmica los que nos dan información sobre las propiedades del material. Uno de los problemas que se enfrenta al abordar el tema de transferencia de calor es la información que se tiene sobre las propiedades térmicas como la capacidad calorífica, la conductividad térmica, entre otras. Estas propiedades varían de un material a otro y dependen de la microestructura de cada uno. La difusividad térmica α es un término que involucra las propiedades mencionadas anteriormente, $\alpha = k/\rho C$, siendo k la conductividad térmica, ρ la densidad del material y C la capacidad calorífica. De acuerdo con Laskar (15), midiendo la temperatura en cada momento con el uso de una cámara infrarroja, se puede aproximar α resolviendo la ecuación de calor dependiente del tiempo mediante un escalamiento en la temperatura que es invariante a la emisividad del material.

Tener un mayor conocimiento sobre la energía térmica y las propiedades de estos materiales tiene diversas implicaciones. Además de lo ya mencionado sobre el auge de la energía solar fotovoltaica, líneas de investigación para entender la transferencia de calor en celdas solares y el uso de la termografía infrarroja ha aumentado con los años. Un caso de estudio son las celdas de alta concentración de multi-unión que han alcanzado eficiencias de hasta 46 %, y módulo de 38.9 %, que por su elevada exposición a la radiación requieren sistemas disipadores de calor. Otro caso interesante son los proyectos con sistemas fotovoltaicos flotantes que han crecido en número y en escala, entre los beneficios está el uso de la tierra, reducción de agua evaporada y una mejora en el desempeño fotovoltaico por el enfriamiento debido al agua.

Por otro lado, el mantenimiento y operación de las grandes plantas fotovoltaicas ha jugado un papel de gran importancia para reducir los costos asociados y asegurar un óptimo funcionamiento. Se ha observado una inconsistencia en la calidad y alcance de esta parte del servicio, en mercados emergentes como México, la falta de capacidades y habilidades en estos temas de mantenimiento y operación es un problema. Por lo que se requiere de formación de recursos humanos para hacer frente a las necesidades en estas áreas.

La innovación es también un elemento que debe estar presente, los costos de operación y mantenimiento han disminuido trayendo consigo mejores sistemas de seguimiento, sistemas de limpieza automatizados, así como el monitoreo con el uso de drones y cámaras infrarrojas.

Para estudiar la transferencia de calor se eligieron dos tecnologías de película delgada estudiadas y elaboradas en el Instituto de Energías Renovables de la Universidad Nacional Autónoma de México (IER-UNAM), telurio de cadmio (CdTe) y las perovskitas. A continuación se introducirán las tecnologías estudiadas en este trabajo.

1.3. Celdas solares de telurio de cadmio

El telurio de cadmio (CdTe) es la tecnología líder en cuanto a película delgada, tiene el 5 % del mercado fotovoltaico global y más del 50 % del mercado fotovoltaico de película delgada,

compitiendo con otras tecnologías como el silicio amorfo y CIGS (compuesto de cobre indio galio selenio). CdTe es un buen material semiconductor para aplicaciones solares, con un alto coeficiente de absorción en el espectro solar y una brecha de conducción directa de 1.45 eV. La tecnología de CdTe ofrece módulos de menor precio debido a su método de fabricación ya que no requiere de altas temperaturas ($< 500^{\circ}\text{C}$).

La eficiencia de las celdas a nivel laboratorio, como se mencionó anteriormente ha llegado a 21 % y alrededor de 17 % para los módulos, la mitad del límite teórico (28-30 %). Un proceso clave para obtener celdas de CdTe de mayor eficiencia es el templado, o “annealing”, en presencia de cloro (Cl) que da paso a la recristalización e incrementa el tamaño de grano (16).

Una de las desventajas de esta tecnología es la toxicidad del cadmio y la escasez de telurio, lo cual ha motivado la búsqueda de nuevos materiales. Aún así, se requiere 1/10 000 000 del telurio en la corteza terrestre para abastecer en un 100 % la demanda de energía para el 2050 con solo celdas de CdTe. Sin embargo, requeriría 34 años de la producción global de cadmio y 1500 años de producción de telurio, a la tasa anual actual, por lo que métodos más eficientes para la extracción de telurio podrían ayudar al crecimiento de esta tecnología (17).

Para este trabajo se eligió la tecnología de CdTe por ser la más madura y accesible para el estudio de las celdas solares de película delgada, en colaboración con el grupo del Dr. Xavier Mathew. El grupo realiza investigación al respecto para mejorar las características fotovoltaicas del CdTe como lo es en el tema de la influencia de la concentración de oxígeno en CdCl₂ en los tratamientos térmicos. Esto logra una mejor eficiencia y uniformidad espacial al incrementar la concentración de O₂ (18). También la investigación sobre Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS como material superficial en celdas de multiunión, para entender mejor sus propiedades, tanto a nivel teórico como experimental y para lograr su incorporación a otras celdas de película delgada (19; 20).

En cuanto al manejo de calor en la tecnología de CdTe se han hecho recomendaciones sobre el contacto trasero que en general puede estar hecho de diversos materiales. Se ha propuesto incorporar nanocapas de grafeno, por su buena conductividad térmica lo cual reduce la migración de iones a diferencia de metales como oro y plata, reduciendo así la probabilidad de creación de puntos calientes. Este calor es transferido hacia regiones aledañas por una combinación de conducción y convección (21).

Parte del conocimiento adquirido con la tecnología de CdTe, que como se mencionó es la más estudiada, se puede emplear para otras tecnologías recientes y prometedoras; como los son las celdas solares de perovskita.

1.4. Celdas solares de perovskita

Una de las tecnologías que resulta relevante de evaluar es la de las perovskitas que, a la fecha, se perfila como una de las tecnologías más prometedoras debido a su rápido desarrollo e incremento considerable en su eficiencia. La propuesta de materiales semiconductores híbridos orgánicos-inorgánicos, como las perovskitas, ofrece una producción viable a baja temperatura. Uno de los principales problemas que presenta este material, para su uso en

celdas fotovoltaicas, es el de su degradación al estar en contacto con el medio ambiente. Debido a la alta actividad química de la perovskita con el agua, se hidroliza en presencia de humedad. Además, con la radiación, una transferencia electrónica ocurre del haluro al metal, dando paso a la degradación; procesos similares suceden a temperaturas elevadas.

El término perovskita se refiere a la estructura de cristal ABX_3 , la perovskita más estudiada a nivel mundial para aplicaciones en celda solar es el híbrido orgánico-inorgánico haluro de plomo $CH_3NH_3 - Pb(I, Cl, Br)_3$. La brecha energética de este material se puede ajustar entre 1.25 a 3.0 eV cambiando el catión (A,B) o el anión (X). Se pueden formar películas policristalinas a bajas temperaturas por depósito químico o evaporación térmica. Entre las ventajas de este tipo de materiales es la gran longitud de difusión de los portadores de carga, las bajas pérdidas por recombinación, los bajos costos de los materiales y la posibilidad de establecer una brecha energética variando la proporción de los elementos que conforman la molécula. La perovskita se caracteriza también por su alto voltaje en circuito abierto (> 1.1 V) que suele ser uno de los parámetros más difíciles de mejorar en las celdas solares. Los retos principales recaen en la estabilidad del material, dada su sensibilidad a la humedad y a la sustitución de plomo dada su toxicidad.

Dado que una tendencia para mejorar las celdas de Si, es el uso de capas de película delgada de materiales como III-V's, calcogenuros, óxidos metálicos y perovskitas, un análisis del comportamiento de estas perovskitas bajo condiciones de operación resulta interesante (12).

Se ha observado que la morfología de las perovskitas varía dependiendo del método de fabricación (22). En estudios previos (23) se relacionó su morfología con sus características eléctricas, por lo que en este trabajo se busca profundizar en el estudio de los métodos de depósito, reproducibilidad y la obtención de información térmica relevante. Para esto se requiere una mayor comprensión de la información provista por la cámara infrarroja, como lo es su principio de funcionamiento, ventajas y limitantes; lo cual se describe en la siguiente sección.

1.5. Termografía infrarroja

En esta sección se profundizará en el tema de la termografía infrarroja que es la principal herramienta de este trabajo. Para entender la termografía infrarroja se comenzará hablando sobre las mediciones de temperatura, se ahondará en el tema de la radiometría desarrollando los principios fundamentales de operación de los radiómetros como es la ley de Planck, ley de Wien, la ley de Stefan-Boltzman; explicaremos la emisividad y su relación con la absortancia de acuerdo a la ley de Kirchhoff.

1.5.1. ¿Cómo medimos la temperatura?

Para saber cómo medir la temperatura, primero debemos saber, qué es la temperatura. De manera general la temperatura es una cantidad que toma el mismo valor para dos sistemas que son puestos en contacto térmico entre ellos y alcanzan un equilibrio térmico. Para entender

esta definición debemos explicar antes algunos conceptos. Un concepto muy relacionado con la temperatura, y algunas veces confundido, es el calor. Aunque es una cuestión de experiencia que algunas sustancias o materiales requieren más calor para elevar su temperatura que otros, no resulta obvio el por qué esto sucede, sino es mediante las leyes de la termodinámica que podemos entender y explicar esto. De manera general, la temperatura de un sistema es una propiedad que determina si un sistema está en equilibrio térmico con otro sistema o no (24). Algunos de los termómetros más utilizados se describen a continuación.

Termómetro de mercurio

Los termómetros de mercurio desarrollados en 1714 por Daniel Gabriel Fahrenheit, aunque no son los más utilizados, son los más conocidos. El primer intento de termómetro de mercurio fue probado de acuerdo a los registros de la Accademia en 1657 en el norte de Italia, pero ningún intento de establecer una escala se hizo hasta el siglo XVIII. El funcionamiento de un termómetro de mercurio se basa en la dilatación de un líquido en el interior de un recipiente, en este caso mercurio. Cada material tiene un determinado coeficiente de dilatación, lo que nos indica cuánto se expanden o se contraen el material de acuerdo a la temperatura con la que se encuentran en equilibrio. El mercurio, al ser un metal líquido a temperatura ambiente, se ajusta al recipiente que lo contiene subiendo o bajando la columna metálica que vemos. De esta manera asociamos, de acuerdo al diámetro del capilar, la temperatura que finalmente está grabada en el vidrio.

Termómetros de resistencia

La termometría de resistencia comienza con la propuesta de los termómetros de resistencia de platino por Callender a finales del siglo XIX, los cuales han cambiado de manera considerable añadiéndose cables, películas delgadas o gruesas de platino y a su vez de elementos como cobre y níquel. Los termistores son alternativas de bajo costo y precisas a temperatura menores a 600°C. Para aplicaciones científicas a baja temperatura se emplean elementos como rodio-acero, germanio y carbono. El voltaje medido en un termómetro de resistencia se captura con el uso de microprocesadores, lo que permite adquirir de manera rápida y confiable la señal que posteriormente se traduce a temperatura. En principio, la conductividad eléctrica, es el inverso de la resistencia y varía con respecto a la temperatura. Esto se debe a que los electrones que toman parte en la conducción se encuentran con las vibraciones de la red cristalina, también conocidos como fonones. Esto da como resultado una disminución en la velocidad media de los electrones.

Termómetros de semiconductores

Los semiconductores que funcionan como sensores de temperatura más comunes se basan en los transistores. En principio, si dos transistores iguales funcionan a diferentes pero constantes densidades de corriente, la diferencia de voltaje entre la base y el emisor es proporcional a la temperatura absoluta del transistor (25) (capítulo 5),

$$\rho \propto e^{E_g/2kT}.$$

De la ecuación de Shockley, donde E_g es la brecha energética que dependerá de cada material, k es la constante Boltzmann y podemos ver la dependencia de la resistividad con la temperatura de manera exponencial. Por lo que la conductividad aumenta, contrario a los termómetros de resistencia.

Termopares o termouniones

Desarrollado por Le Chatelier a finales del siglo XIX, los termopares, a diferencia de los termómetros de mercurio, nos permiten medir temperatura en un mayor rango de manera sencilla. Al igual que los termistores, los termopares, tienen la ventaja de que se registran voltajes o corrientes que son datos fáciles de obtener y archivar de manera automatizada. Su principio de funcionamiento se basa en el efecto termoeléctrico en el cual la unión de dos conductores eléctricos produce un voltaje dependiente de la temperatura, y de acuerdo a un parámetro conocido como coeficiente de Seebeck, se puede determinar la temperatura para cada tipo de termopar (25) (capítulo 6).

Radiómetros

Se dijo anteriormente que el sentido del tacto no era el mejor para medir temperatura, por otro lado la vista puede detectar diferencias de hasta 1°C en objetos incandescentes de acuerdo al color que se observa. Una cámara IR convierte la radiación del espectro IR a una imagen que muestra diferencias de colores para gradientes de temperaturas. Lo equivalente a una radio que convierte radiofrecuencias de una frecuencia inaudible a una frecuencia audible. El espectro IR abarca desde los 900 nanómetros hasta los 14,000 nanómetros. Todo cuerpo por arriba del cero absoluto emite radiación, la cantidad de esta radiación varía de acuerdo con su temperatura, la cual se describe por la ley de Planck como veremos más adelante. En el Diagrama 1.1 se muestra el proceso por el cual la radiación emitida por un objeto se convierte en una imagen a color y a cada color se le asigna un valor de temperatura.



Diagrama 1.1: Diagrama de bloques de una cámara de termografía infrarroja.

Existen dos tipos de tecnologías de arreglo focal plano, por sus siglas en inglés FPA (Focal Plane Array), para los sensores utilizados en las cámaras IR: detectores térmicos y detectores cuánticos. Un ejemplo de detector térmico son los microbolómetros los cuales son semiconductores o metales que para medir la radiación de un objeto no requieren enfriamiento, lo cual los hace económicos y capaces de medir un amplio espectro; sin embargo, este tipo de

sensores son lentos y no tan sensibles. Por otro lado, existen los detectores cuánticos, hechos de materiales semiconductores como InSb, InGaAs, PtSi, HgCdTe (MCT), y capas de GaAs/AlGaAs para QWIP (Confinamiento Cuántico IR). El funcionamiento de estos dispositivos se basa en la transición de estados de los electrones en una estructura cristalina, como reacción a los fotones incidentes, es por ello que resultan más rápidos y más sensibles. No obstante, requieren enfriamiento dependiendo del semiconductor, en ocasiones por debajo de temperaturas criogénicas, empleando nitrógeno líquido o pequeñas unidades de refrigeración por ciclo Stirling. (26). En la Figura 1.7 se muestran algunos de los detectores cuánticos como el InSb, PtSi, MCT y QWIP, y los microbolómetros con su respectiva respuesta espectral.

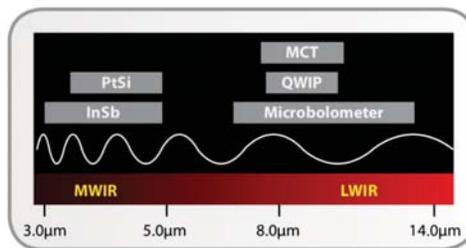


Figura 1.7: Ejemplo de materiales utilizados en los detectores y su respuesta espectral relativa al mediano y lejano infrarrojo (MWIR y LWIR).

Aunque en este trabajo no se detalla el funcionamiento de los sensores los principios que dan paso a las mediciones, como lo son los principios de radiación térmica, se presentan a continuación.

1.5.2. Principios de la radiación térmica

Para entender la radiación térmica y en general el principio de la termografía infrarroja, es importante comprender algunos conceptos que se abordan en la ley de Planck, Wien y Stefan-Boltzmann, a continuación un breve repaso. Se explica el concepto de la emisividad y se ahonda en la ley de Kirchhoff.

Ley de Planck

En 1899 el físico alemán Max Planck propuso que la luz era radiada solo en porciones discretas. Al no saber el tamaño de estas porciones, las llamó *quanta*, que en latín significa cuántos. (27).

La intensidad de la energía emitida I por un objeto varía con la temperatura y con la frecuencia ν de las ondas que radia, conforme a la ley de Planck Ec. 1.1.

$$I(\nu, t) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^{\frac{\nu h}{k_B T}} - 1}, \quad (1.1)$$

siendo h la constante de Planck, c la velocidad de la luz, k_B la constante de Boltzmann. Donde I tiene unidades de Watt sobre metro cuadrado y unidad de ángulo sólido (sr) en unidades SI. Si queremos obtener I en función de la longitud de onda λ ; se debe tomar en cuenta que frecuencia y longitud de onda son unidades recíprocas por lo que un aumento en la frecuencia corresponde a un decremento en la longitud de onda.

$$B_\lambda(\lambda, T)d\lambda = -B_\nu(\nu, T)d\nu,$$

$$B_\nu(\nu, T) = -\frac{d\lambda}{d\nu}B_\lambda(\lambda, T),$$

donde $\nu = c/\lambda$, obtenemos que $\frac{d\nu}{d\lambda} = -\frac{c}{\lambda^2}$, por lo que si se quiere escribir la radiación espectral en función de λ se debe multiplicar por este factor para poder hacer una sustitución directa.

$$I(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}. \quad (1.2)$$

Si un objeto se encuentra a menos de 500°C su emisión se encuentra en el rango IR.

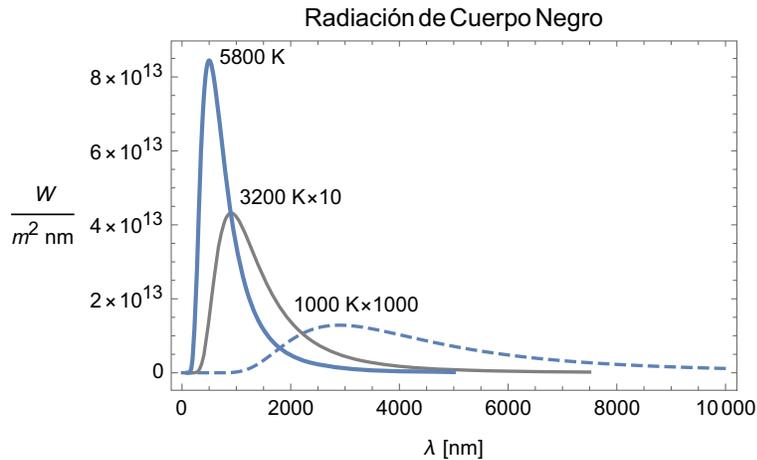


Figura 1.8: Espectro de emisión de cuerpo negro a diferentes temperaturas escaladas dada por la ley de Planck.

A manera de ejemplo, en la Figura 1.8 se muestra el espectro de radiación del Sol a 5800 K, una lámpara de Tungsteno a 3200 K y un cuerpo incandescente a 1000 K. Para poder hacer visibles las curvas, ya que la dependencia con la temperatura es exponencial, estas se multiplicaron por algunos valores para fines de visualización. Como se observa en esta figura la curva presenta un pico en un valor específico para cada valor de temperatura, es posible determinar qué longitud de onda es la más intensa mediante la ley de Wien.

Ley de Wien

La ley de desplazamiento de Wien establece que la curva de radiación de cuerpo negro a diferentes temperaturas, tiene un pico inversamente proporcional a su temperatura. Wien se percató de esto antes de que se estableciera la ecuación general de Planck y propuso

$$\lambda_{max}(T) = \frac{b}{T} = \frac{2.8977 \times 10^6 \text{ nm K}}{T}, \quad (1.3)$$

siendo b la constante de proporcionalidad de Wien. Sin embargo es posible obtener la misma ecuación al encontrar el máximo de la ecuación de Planck (Ec. 1.2):

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2hc^2 \left(\frac{hc}{\lambda^7 k_B T} \frac{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{\left(e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right)} - \frac{5}{\lambda^6} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} \right) = 0,$$

factorizando podemos simplificar la ecuación a

$$\frac{hc}{\lambda k_B T} \frac{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}}}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1} - 5 = 0.$$

Si hacemos un cambio de variable

$$x = \frac{hc}{\lambda k_B T}, \quad \frac{x e^x}{e^x - 1} - 5 = 0 \quad \longrightarrow \quad e^x(x - 5) + 5 = 0$$

podemos resolver por método de Newton obteniendo que $x = 4.9651$. Por lo que λ queda como

$$\lambda_{max} = \frac{hc}{x k_B T} = \frac{2.8977 \times 10^6 \text{ nm K}}{T} \quad (1.4)$$

En la Figura 1.9 podemos ver los valores pico de los cuerpos negros a las temperatura ejemplificadas anteriormente en la Figura 1.8. El máximo de radiación para el Sol se tiene en la longitud de onda de 500 nm aproximadamente lo cual corresponde al color verde. De manera similar, el filamento de tungsteno presenta un pico en 900 nm que corresponde al IR lo cual no quiere decir que no tenga componentes en el resto del espectro. De hecho, las lámparas incandescentes utilizadas como iluminación tienen un filamento de tungsteno y a simple vista se puede identificar, la radiación que emite, como una luz cálida.

Ahora bien, para una cámara termográfica no es posible distinguir la temperatura de acuerdo a una cierta longitud de onda puesto que la radiación que incide, como se mencionó, es la suma de todas. Lo que sí puede distinguir un sensor de la cámara termográfica es la energía incidente. Es mediante la ley de Stefan-Boltzmann, como veremos a continuación, que se relaciona la temperatura de un cuerpo de acuerdo a la energía radiada.

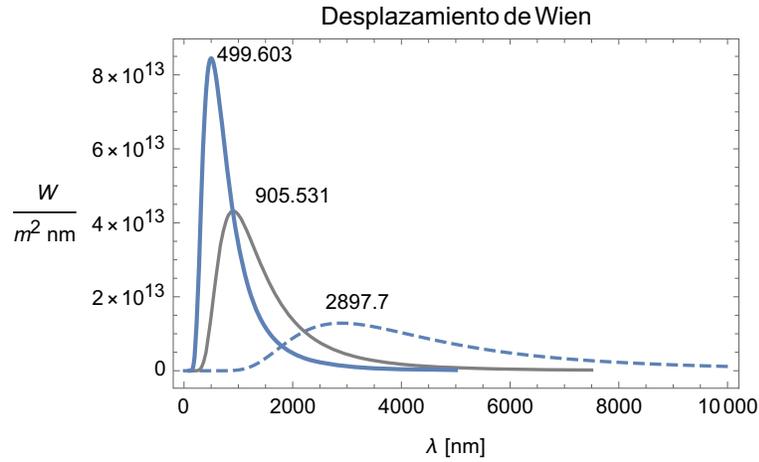


Figura 1.9: Radiación de cuerpo negro, escada, a diferentes temperaturas con su longitud máxima de acuerdo a la Ley de Wien.

Ley de Stefan-Boltzmann

La potencia radiativa de un cuerpo negro en términos de su temperatura está dado por la siguiente ecuación (Ec. 1.5)

$$W = \varepsilon \sigma T^4, \quad (1.5)$$

esta relación establece que la energía total radiada por unidad de área por unidad de tiempo de un cuerpo negro, para toda longitud de onda por unidad de tiempo, es directamente proporcional a la cuarta potencia de la temperatura de dicho cuerpo, multiplicada por la constante σ de Stefan-Boltzmann. Dicha potencia está escalada por un término ε conocido como emisividad o emitancia térmica.

Esta relación proviene de integrar la ecuación de Planck para todas las longitudes de onda por unidad de área. Para obtener la Ec. 1.5 resulta conveniente tomar la ecuación de Planck en el dominio de la frecuencia (ν) que corresponde a la Ec. 1.1. De esa expresión podemos integrar de la siguiente manera

$$\frac{P}{A} = \int_0^\infty I(\nu, T) d\nu \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta. \quad (1.6)$$

Podemos resolver de manera independiente las integrales para ϕ y para θ ,

$$\int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi, \quad \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta = \frac{1}{2}$$

reescribiendo Ec.1.6 nos queda integrar en ν ,

$$\frac{P}{A} = \frac{2\pi h}{c^2} \int_0^\infty \frac{\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} d\nu, \quad (1.7)$$

haciendo un cambio de variable donde

$$u = \frac{h\nu}{k_B T}, \quad du = \frac{h}{k_B T} d\nu$$

es posible simplificar Ec. 1.7 donde los límites de integración se mantienen de cero a infinito

$$\frac{P}{A} = \frac{2\pi h}{c^2} \left(\frac{k_B T}{h} \right)^4 \int_0^\infty \frac{u^3}{e^u - 1} du. \quad (1.8)$$

La integral de la derecha se conoce como la función zeta de Riemann ($\zeta(s)$) que se define como

$$\zeta(s) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = \frac{1}{\Gamma(s)} \int_0^\infty \frac{x^s}{e^x - 1} \frac{dx}{x},$$

donde Γ es un la función gama que se define como $\Gamma(n) = (n - 1)!$. Reescribiendo tenemos que

$$\frac{P}{A} = \frac{2\pi k_B^4}{h^3 c^2} \zeta(4) \Gamma(4) T^4,$$

siendo $\zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$ y $\Gamma(4) = 6$ obtenemos finalmente la ley de Stefan-Boltzmann sin el término de emisividad.

$$\frac{P}{A} = \sigma T^4, \quad \sigma = \frac{2\pi^5 k_B^4}{15 h^3 c^2} = 5.6703 \times 10^{-8} \quad (1.9)$$

Al agregar el término ε vemos en la Figura 1.10 como una disminución en la emisividad da como resultado una disminución en la energía radiada, lo cual es más notorio a mayores temperaturas.

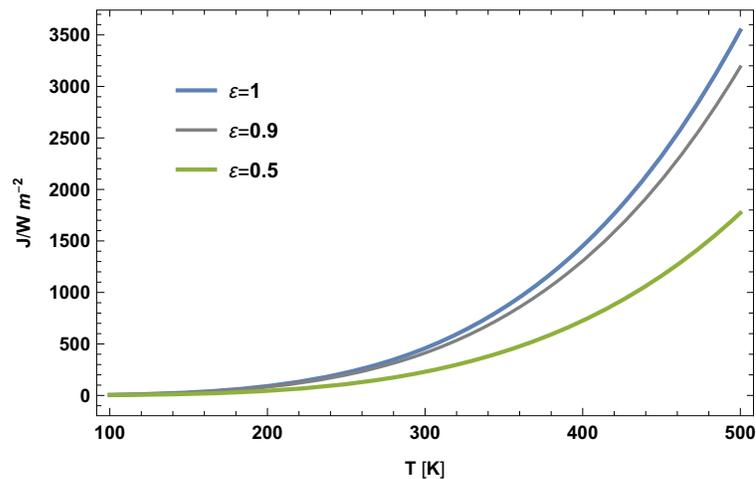


Figura 1.10: Radiación total emitida por un cuerpo a una temperatura T

Observamos que el término de la emisividad juega un papel importante por lo que resulta relevante comprender este término como a continuación se trata.

Emisividad

La propiedad de emitir energía de un objeto se relaciona por lo general con la de un cuerpo negro. La emisividad varía con la temperatura y la longitud de onda, como veremos a detalle en la ley de Kirchhoff, y es función de la estructura electrónica del material así como de la forma de la superficie macroscópica. Por ejemplos una superficie rugosa es un mejor absorbedor, por lo tanto un mejor emisor.

$$\varepsilon = \frac{W_{obj}}{W_{cn}}, \quad (1.10)$$

donde W_{cn} es la energía emitida por un cuerpo negro y W_{obj} la del objeto. Siendo ε un valor entre 0 y 1, a partir de la ley de Stefan-Boltzmann.

La Ec. 1.5 nos indica que la potencia emitida por un cuerpo gris, emisividad diferente de 1, es la misma que la de un cuerpo negro ($\varepsilon = 1$) reducida en proporción con ε el cual es posible determinar mediante la ley de Kirchhoff.

Ley de Kirchhoff

La ley de Kirchhoff, propuesta por el físico alemán Gustav Robert Kirchhoff creador del espectroscopio, responde a la pregunta que surge naturalmente de cómo determinar la emisividad de un objeto. Kirchhoff observó que cuando un elemento es calentado hasta emitir luz de ciertas longitudes de onda, al enfriarse tiende a absorber esas mismas longitudes de onda.

La intensidad de energía emitida por un objeto varía con la temperatura y con la longitud de onda, como se mencionó anteriormente. Un objeto a una cierta temperatura radia, además este objeto reacciona a la radiación incidente proveniente de sus alrededores, ya sea absorbiendo, reflejando o dejando pasar una porción de esta. La radiación total se puede expresar de la siguiente manera:

$$W = \alpha W + \rho W + \tau W,$$

lo anterior se puede simplificar a

$$1 = \alpha + \rho + \tau. \quad (1.11)$$

Los coeficientes α , ρ y τ describen la absorción, reflexión y transmisión respectivamente, cada uno de estos puede tener un valor entre cero y uno. Por ejemplo, un cuerpo con $\rho = 0$, $\tau = 0$ y $\alpha = 1$ no refleja ni transmite radiación por lo que el 100 % de la radiación es absorbida. A este tipo de cuerpo se le conoce como un cuerpo negro perfecto. Fundamentalmente, un cuerpo negro perfecto en equilibrio térmico toda la energía que absorbe la emite en forma de radiación. Este concepto se puede expresar matemáticamente mediante de la Ley de Kirchhoff

donde $\alpha = \varepsilon$, siendo que ambos valores varían con la longitud de onda $\alpha(\lambda) = \varepsilon(\lambda)$. Por lo que 1.11 se puede reescribir como:

$$1 = \varepsilon + \rho + \tau. \quad (1.12)$$

Un cuerpo opaco con transmitancia cero ($\tau = 0$) se puede escribir como $1 = \varepsilon + \rho$, de donde podríamos obtener la emisividad de un cuerpo opaco midiendo su reflectancia o de un cuerpo translucido midiendo tanto su reflectancia como su transmitancia.

Si bien en esta primera parte del trabajo se podría ahondar a detalle en cada uno de los temas tratados, el objetivo de éste es en primera instancia motivar la lectura tratando la relevancia de la energía en México, la energía solar fotovoltaica y el desarrollo tecnológico. Se estableció un preámbulo de los estudios relacionados con la termografía infrarroja así como de las tecnología a analizar en este trabajo. Para concluir este primer capítulo se habló a detalle de la termografía infrarroja, las principales leyes que gobiernan los fenómenos radiativos y en parte el funcionamiento de la cámara termográfica. Una vez mencionado esto se espera sea más enriquecedora la información que se tratará en lo que resta del trabajo.

Capítulo 2

Visualización de fenómenos térmicos en celdas solares

En este capítulo se presentará la instrumentación y la metodología utilizada para las mediciones termográficas. Como instrumento principal tenemos la cámara termográfica, si bien su funcionamiento general fue descrito en el capítulo anterior, en este capítulo se darán algunas especificaciones de la cámara utilizada para este trabajo. Se detalla el arreglo experimental así como la razón de cada elemento del mismo. Posteriormente se describe la metodología para la obtención de los datos termográficos. Dado que la interpretación de los datos por el software depende de la emisividad del material es necesario normalizar los datos. Se presenta una aproximación heurística de la normalización empleada para un análisis invariables a la emisividad del material.

2.1. Instrumentación y arreglo experimental

Los instrumentos y el arreglo experimental que aquí se presenta es el que son los que consideran mejores para la determinación de los datos y su interpretación física, detallado anteriormente en (28). Las opciones y modificaciones son lo que le dan a la técnica un mayor alcance.

Las celdas solares de CdTe y perovskita se exponen, en un ambiente controlado, a radiación de una lámpara de 200 W Hg(Xe) libre de ozono. Dado que la lámpara posee un ventilador como sistema de enfriamiento, las celdas además de la radiación, se expondrían a un flujo de aire caliente. Para evitar este flujo de aire se colocó un filtro con una transmitancia 280 a 950 nm. Esto reduce el calentamientos por IR de las celdas a estudiar y a su vez el filtro IR evita, junto con el ángulo de incidencia, el reflejo y la transmisión a través de la celda y directo a la cámara. Para medir la temperatura se emplea una cámara infrarroja FLIR x6540sc, la cual cuenta con un sensor de InSb que cubre la región del mediano IR (1.5 a 5.5 μm) con una resolución espacial de 640 x 512 pixeles, capaz de detectar diferencias de temperatura de hasta 20 mK y de capturar hasta 126 cuadros por segundo con dicha resolución (29). Estas características son las que nos garantizan que podemos medir con resoluciones

milimétricas cambios muy rápidos en la temperatura.



Figura 2.1: Cámara infrarroja modelo FLIR x6540sc utilizada para las mediciones de temperatura.

El arreglo experimental que se utiliza para las celdas solares se muestra en la Figura 2.2, donde **1.** es la fuente de luz, Newport 71229 con filtro IR 61945, a una distancia fija de 14 cm para asegurar la misma potencia. Una montura para la celda a analizar **2.**, con conexión a un potencióstato, Autolab PGSTAT204 (30), con una rutina para trazar curvas I-V *in situ* **5.**. Un microcontrolador (Arduino Due) conectado a un sensor DHT22 de temperatura y humedad **3.** para registrar estos valores a lo largo del experimento (31). Esto resulta importante tratándose de la perovskita, que es sensible a la humedad, ya que se observó que la fuente de luz cambia de una manera significativa la temperatura y humedad local. El mismo microcontrolador se encarga de mandar la señal para iniciar la grabación, lo cual se puede sincronizar con otros equipos. La cámara infrarroja, FLIR x6540sc con una lente MWIR 50 mm 1:2.0 USL **4.**, a una distancia mayor a 40 cm para poder enfocar el objeto a medir. Un ángulo de 10° para evitar reflejos evitando también que la luz proveniente de la lámpara que se pueda transmitir a través del material llegue de manera directa a la cámara. Una computadora **6.** con el software para: la cámara (*ResearchIR*), el potencióstato (*NOVA*) y procesar los datos (*Mathematica*), los cuales se explicarán a detalle más adelante en este capítulo.

Para iniciar un experimento o medición se define el nombre del archivo, se configura la duración, el número de cuadros, la ruta del archivo a grabar y si se desea iniciar por una señal externa o de manera manual. Limitar la captura de cuadros a un cierto número es recomendable para trabajar con archivos de menor tamaño. Para más información sobre la configuración de mediciones revisar el Apéndice A, el manual (29) y (32).

Una vez obtenidos los videos, el programa con el que se configura la medición (*ResearchIR*) se utiliza para el analizar los videos obtenidos. La parte principal de la ventana que se observa es el video, de éste se identifican las capas que componen a la celda y dado que cada capa es de un material diferente es posible distinguirlos como en la Figura 2.3. Siendo *a* una región que contiene todas las capas hasta el spiro, *b* un perfil de spiro, *c* perovskita, *d* TiO₂ mesoporoso, *e* TiO₂ block-in y *f* el vidrio conductor FTO respectivamente. Por ejemplo, de

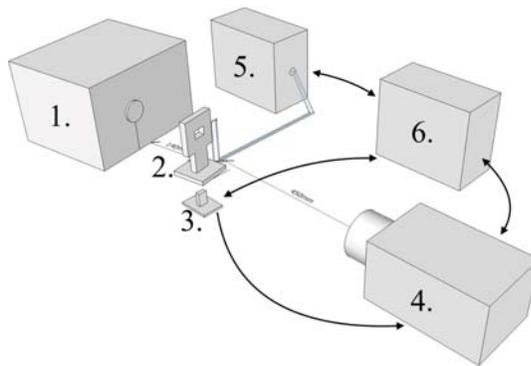


Figura 2.2: Arreglo experimental para medición de celdas solares: fuente de luz **1.**, soporte para celda con conexiones **2.**, controlador con sensor de temperatura y humedad **3.**, cámara infrarroja **4.**, trazador de curvas I-V **5.** y computadora **6.**

la región de nombre *a* se puede extraer información específica como la temperatura máxima, mínima, promedio y la desviación estándar, así como de las líneas *b*, *c*, *d*, *e* y *f*. Esto solo es un ejemplo de una cierta imagen termográfica sin embargo los pasos a seguir son similares para cualquier imagen con regiones de interés específicas.

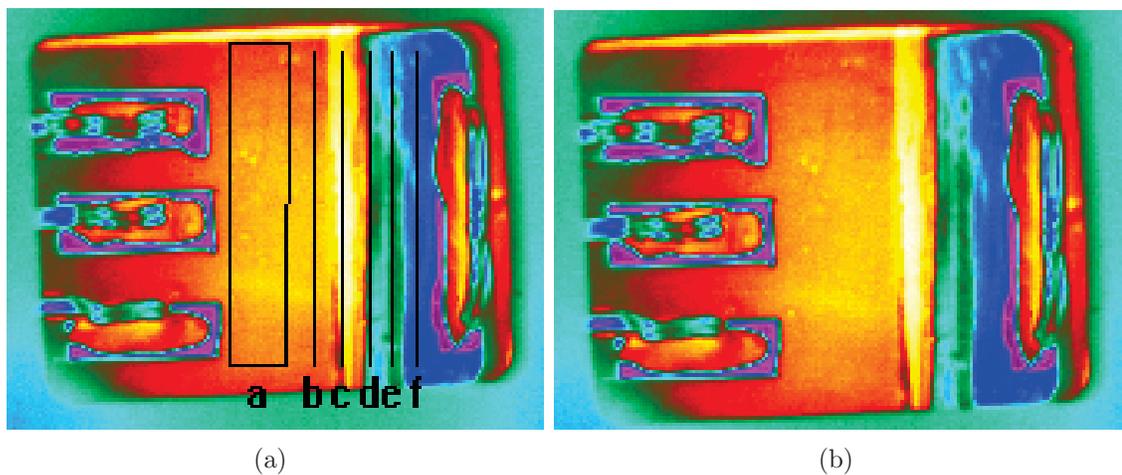


Figura 2.3: Distribución de temperatura observada de una celda de perovskita, bajo iluminación en estado estable, de donde se obtiene la temperatura dependiente del tiempo de cada capa. En (a) se observa la región que se considera como cada material donde identifica con la letra “a, b, c, d, e, f”. En (b) se aprecian con detalle las capas.

Se tienen también puntos de referencia con materiales con emisividad conocida como lo es la cinta negra de aislar de uso común, este material se coloca de tal manera que sea visible para la cámara y en el mismo plano de la muestra, pero que no reciba iluminación como se muestra Figura 2.4(b). Para determinar la emisividad de una región en específico, se debe

indicar en el software la temperatura conocida para lo que se requiere un sistema en equilibrio térmico. Esto quiere decir que se garantice que la temperatura de los diferentes elementos sea la misma, como podría ser antes de iluminar la muestra. De manera similar se puede medir la temperatura reflejada con una hoja de papel aluminio, ya que al ser el aluminio un material muy reflectivo, nos da información sobre la temperatura que podría reflejarse en nuestra muestra y afectar la medición. Además, es posible, indicando la distancia del objeto a la cámara y una longitud conocida del objeto como lo es una línea de calibración, determinar valores de área y así conocer el número de pixeles que se están analizando.

La información se puede visualizar de diferentes maneras como perfiles de temperatura que muestran las distribución de temperatura en la región, perfiles de temperatura en el tiempo, entre otros. A manera de ejemplo en la Figura 2.4(a) se muestra una captura de las diversas visualizaciones para un mismo experimento. Como lo son los histogramas que muestran la distribución en temperatura, osciloscopio que da un mapeo de temperatura para el arreglo de pixeles y los perfiles que dan información de la temperatura en una cierta sección transversal. Más detalles de alguna de las herramientas para el análisis de los datos se encuentran en el manual de *ResearchIR* (32).

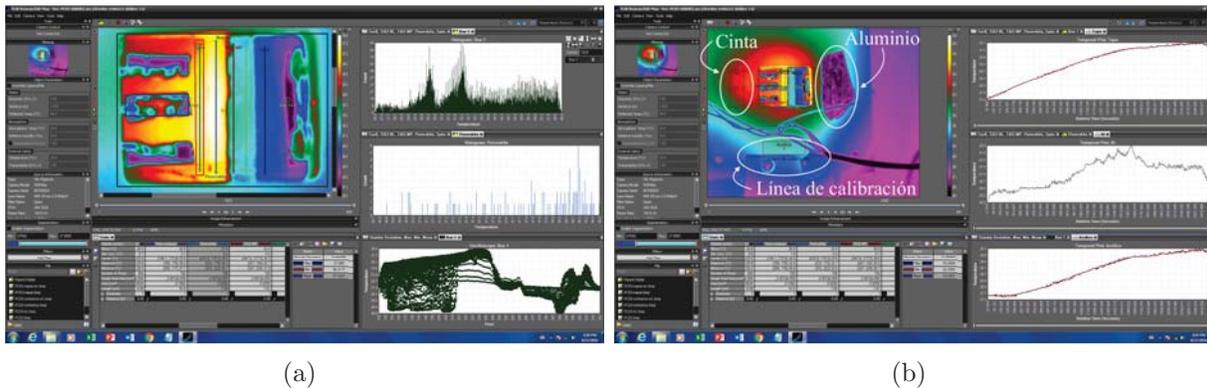


Figura 2.4: Ventana principal de *ResearchIR* donde se muestran los componentes principales así como tres ejemplos de gráficas (a) histogramas y osciloscopio, y (b) se observa la cinta negra utilizada como referencia de temperatura, papel aluminio para el cálculo de la temperatura reflejada y una línea de calibración con longitud conocida.

La principal herramienta utilizada en este trabajo fueron las gráficas de temperatura contra tiempo de las regiones de interés las cuales nos muestran el aumento o disminución de cada elemento. Las gráficas temporales pueden ser a su vez de la temperatura promedio, máxima o mínima por medio de funciones que se pueden programar en el software(Figura 2.5). Los datos una vez obtenidos se procesan y analizan lo cual se profundizará a continuación.

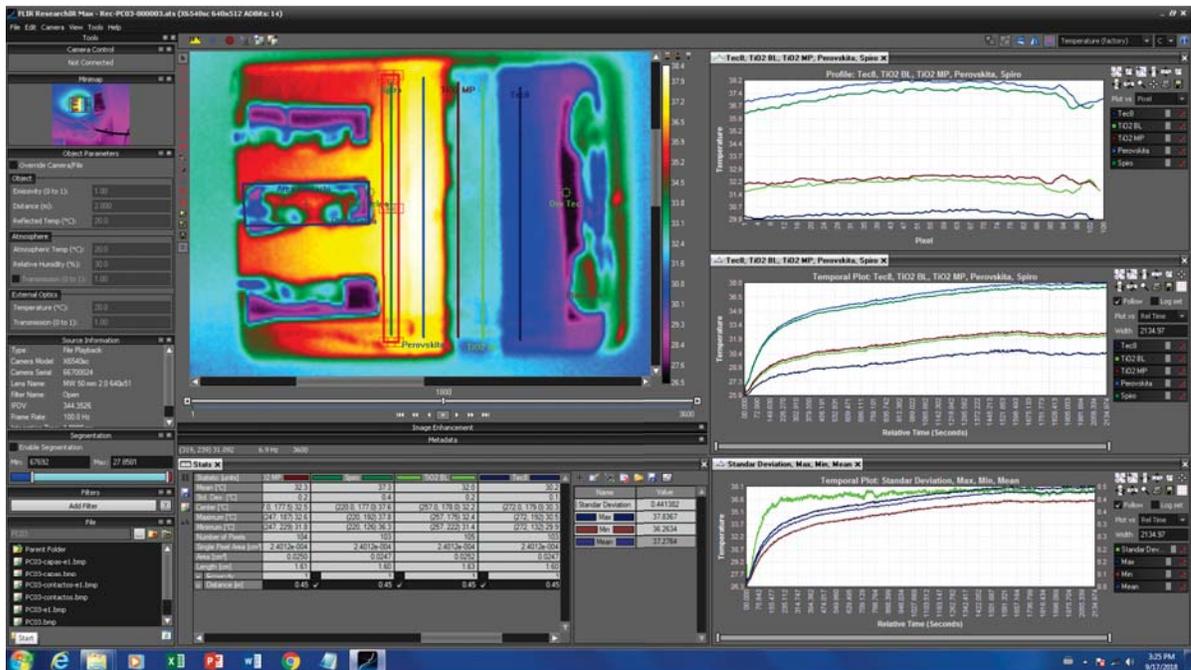


Figura 2.5: Ventana principal de *ResearchIR* con las gráficas utilizadas para el análisis de los datos termográficos.

2.2. Análisis de datos termográficos

Como se mencionó anteriormente, las regiones de interés se pueden identificar con recuadros o líneas para delimitar un área, es de esta área de donde se obtendrán los datos relacionados a su temperatura. Por ejemplo, de las gráficas que se observan a la derecha de la ventana del software de la Figura 2.5 se extraen los datos que relacionan la temperatura con el tiempo. Estos datos se obtienen en formato CSV y son manipulados en *Mathematica* (33).

Siendo la emisividad uno de los parámetros a determinar se optó por normalizar estos datos. Se resta la temperatura ambiente a la $T(t)$ para todo t y se divide entre una elevación temperatura $\Delta T = T_f - T_i$ (Ec. 2.1). Ya que solo la diferencia relativa de temperatura es calculada, la emisividad y otros parámetros a precisar en la cámara no son relevantes.

$$T_{norm}(t) = \frac{T(t) - T_i}{\Delta T}. \quad (2.1)$$

Para entender esta normalización recordemos que la temperatura medida es proporcional, de acuerdo a la ley de Stefan-Boltzmann, a la radiación térmica recibida por el sensor. Esta radiación térmica tiene tres componentes: la radiación del cuerpo a una cierta temperatura, la radiación reflejada proveniente del ambiente o cualquier objeto que pueda ser reflejado con el cuerpo a medir y la radiación atmosférica, lo cual se puede escribir de la siguiente manera;

$$W_T = W_{obj} + W_{ref} + W_{atm}. \quad (2.2)$$

Ahora bien, la energía radiada por el cuerpo, detectada por el sensor, es función de la temperatura, de la emisividad y es función también de la transmitancia atmosférica (τ_{atm}). Esto quiere decir, que la radiación que se mide puede ser atenuada en cierta forma por la absorción o dispersión de la misma en el trayecto por las moléculas en el aire, principalmente de agua. Para mediciones termográficas se utiliza lo que se conoce como *ventana atmosférica* entre los 2 y 5 μm para el mediano IR y de los 7.5 a los 13.5 μm para el lejano IR, ya que las moléculas de agua en el aire no absorben en estos rangos. De manera general, la radiación medida tiene la forma siguiente:

$$W_T = \varepsilon_{obj}\tau_{atm}\sigma T_{obj}^4 + \varepsilon_{ref}\rho_{obj}\tau_{atm}\sigma T_{ref}^4 + \varepsilon_{atm}\tau_{atm}\sigma T_{atm}^4, \quad (2.3)$$

para entender la ecuación anterior se describe cada término de la suma. Para la radiación del objeto (W_{obj}) se tiene ε_{obj} que es la emisividad del objeto a medir, τ_{atm} que como se mencionó anteriormente es la transmitancia atmosférica y σ que es la constante de Stefan-Boltzmann, ambos términos están presentes también en la radiación reflejada y la atmosférica, y T_{obj} la temperatura del objeto a medir. Para la energía reflejada (W_{ref}) se tiene ε_{ref} que es la emisividad de los cuerpos que puedan ser reflejados en el objeto a medir, por lo que esto debe ir pesado por ρ_{obj} que es la reflectividad del cuerpo a medir y puede escribirse como $(1 - \varepsilon_{obj})$ para un cuerpo opaco en el IR, de acuerdo a Ec.1.12 donde sustituimos $\alpha = \varepsilon$. De manera similar para la radiación atmosférica (W_{atm}) se tiene ε_{atm} que es la emisividad de la masa de aire que podría sumar su radiación a las dos anteriores, con su respectiva T_{atm} .

Si tomamos en cuenta las siguientes consideraciones podemos simplificar la Ec. 2.3: Dado que el sensor está en la ventana del IR y las mediciones se realizan a distancias no mayores a un metro se considera que $\tau_{atm} = 1$, por lo que ε_{atm} debe ser igual a cero de acuerdo a la Ec.1.12. Esto deja como términos a considerar W_{obj} y W_{ref} por lo que podemos reescribir la ecuación de la siguiente manera,

$$W_T = \varepsilon_{obj}\sigma T_{obj}^4 + \varepsilon_{ref}(1 - \varepsilon_{obj})\sigma T_{ref}^4 \quad (2.4)$$

Para evitar reflejos no deseados en el objeto a medir, se aísla el cuerpo o sistema a medir (Figura 2.2) con una tela negra gruesa, de manera que $T_{ref} = T_{amb}$.

De la Ec. 2.3 podemos despejar T_{obj} y obtener

$$T_{obj} = \sqrt[4]{\frac{W_T - \varepsilon_{ref}(1 - \varepsilon_{obj})T_{amb}^4}{\varepsilon_{obj}\sigma}}, \quad (2.5)$$

de esta ecuación observamos que se requieren especificar parámetros del programa para poder tener una medición de temperatura correcta. Si bien la reflectividad en el IR es baja ($\rho \sim 0$) la temperatura del objeto a medir es siempre mayor a la temperatura ambiente (para este caso de estudio) y elevado a la cuarta potencia $T_{obj}^4 \gg T_{ref}^4$. T_{ref} puede ser medida con papel aluminio arrugado en el plano de la muestra y asumiendo $\varepsilon = 1$ para éste. Una emisividad de

uno para el aluminio es considerando que no se está midiendo la temperatura del aluminio mismo sino la de los objetos reflejados y de los cuales se desconoce su emisividad.

Si no conocemos la emisividad se puede usar la normalización propuesta (Ec. 2.1), la cuál se justifica tomando en cuenta que:

$$T_{obj} = \sqrt[4]{\frac{W_T}{\varepsilon_{obj} \sigma}},$$

por lo que en un determinado tiempo t

$$T_{obj}(t) = \sqrt[4]{\frac{W_T(t)}{\varepsilon_{obj} \sigma}},$$

reescribiendo Ec. 2.1, tomando en cuenta que $T_i = W(0)$, obtenemos

$$T_{norm}(t) = \frac{\sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon_{obj} \sigma}} \left(\sqrt[4]{W(t)} - \sqrt[4]{W(0)} \right)}{\sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon_{obj} \sigma}} \left(\sqrt[4]{W(t_f)} - \sqrt[4]{W(0)} \right)}, \quad (2.6)$$

al ser $\sqrt[4]{\frac{1}{\varepsilon_{obj} \sigma}}$ factor común reescribimos T_{norm} como

$$T_{norm}(t) = \frac{\sqrt[4]{W(t)} - \sqrt[4]{W_i}}{\sqrt[4]{W_f} - \sqrt[4]{W_i}}. \quad (2.7)$$

Esta temperatura normalizada, además de ser invariante a la emisividad, se puede ajustar de manera similar a la ecuación descrita por (15), al resolver la ecuación diferencial de calor para una muestra rectangular de longitud característica l

$$T_{norm} = \left[\frac{1}{\sqrt{t_f} \operatorname{erf} \left(\frac{l}{2\sqrt{\alpha t_f}} \right)} \right] \sqrt{t} \operatorname{erf} \left(\frac{l}{2\sqrt{\alpha t}} \right). \quad (2.8)$$

De la Ec. 2.8 se ajusta α a la cual llamaremos difusividad térmica efectiva (α_e). Este valor nos sirve para hacer comparaciones de calentamiento en los diferentes materiales y celdas solares a estudiar.

Un ejemplo de la normalización se puede observar en la Figura 2.6. Los parámetros que se ajustaron fueron la temperatura reflejada, la temperatura ambiente, la humedad relativa, la emisividad y se indicó la distancia entre la cámara y el objeto a medir.

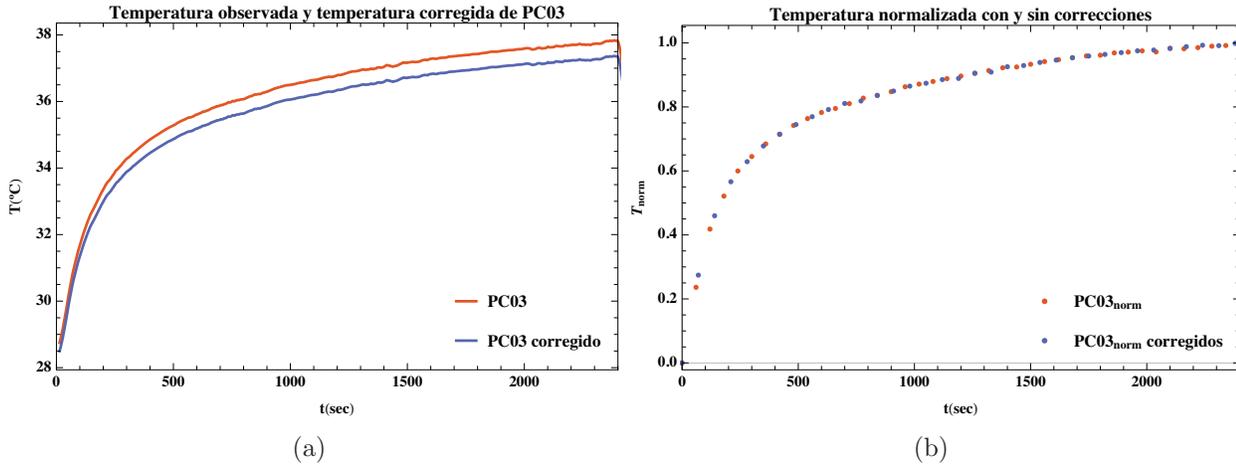


Figura 2.6: Temperatura media en el tiempo de una muestra sin ajuste de parámetros y con parámetros específicos de la medición (corregido), b) temperatura normalizada de acuerdo a la Ec. 2.1.

Las mediciones térmicas en celdas solares debe seguir una metodología específica para poder reducir al mínimos los errores experimentales al usar la técnica de termografía IR. De la metodología propuesta para el análisis de las celdas se destaca la normalización propuesta de los datos que posibilita el estudio de las celdas solares. La normalización se demostró de manera heurística para la validación de esta obteniendo mediciones invariantes a la emisividad. Los valores normalizados se ajustan a una ecuación de tipo Fourier definiendo una difusividad efectiva para fines comparativos entre las curvas obtenidas.

Una vez establecida la metodología y conociendo los parámetros determinantes en la medición de temperatura por esta técnica, resulta necesario realizar las mediciones ópticas para entender parte del problema. En el siguiente capítulo se presentan mediciones de las principales características ópticas, como reflectancia, transmitancia y absortancia, de los distintos materiales se muestran.

Capítulo 3

Contribución de la capa absorbedora en la medición de temperatura con termografía infrarroja

En este capítulo se abordan a detalle los temas de absorptancia y emisivancia. La importancia de la absorptancia, en el rango que emite el sol, para los componentes de las celdas solares. Por otro lado, la emisivancia térmica controla la cantidad de radiación que se emite. Un caso sencillo sería suponer un cuerpo bajo radiación solar que no cambia su temperatura, por ejemplo un material en el espacio, con ninguna otra fuente externa y que no genere calor por sí mismo. Para estas condiciones, la cantidad de radiación solar absorbida debe ser igual a la emitida:

$$A_s s \alpha = A \sigma \varepsilon T^4, \quad (3.1)$$

$$T = \left[\frac{A_s s \alpha}{A \sigma \varepsilon} \right]^{1/4}, \quad (3.2)$$

donde T es temperatura, A_s el área perpendicular a la radiación solar, A el área total, s la constante solar, α la absorptancia, ε la emisivancia y σ la constante de Boltzmann.

Para obtener la absorptancia solar y la emisivancia de un material, la reflectancia y transmitancia, en función de la longitud de onda, deben ser medidas y a partir de estas mediciones pueden ser calculadas, como se describe a continuación.

3.1. Absorptancia

Podemos definir la absorptancia solar (α_{sol}) como la fracción de luz absorbida de la radiación solar incidente en las longitudes de onda 0.3 a 2.5 μm , ya que dicha región representa el 95 % de la energía radiada por el Sol:

$$\alpha_{sol} = \frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{sol}(\lambda)A(\lambda)d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{sol}(\lambda)d\lambda}. \quad (3.3)$$

Considerando un cuerpo opaco que no transmite luz, la absorción en función de la longitud de onda se escribe como $A(\lambda)$, que puede definirse como $A(\lambda) = 1 - R(\lambda)$, donde $R(\lambda)$ es la reflexión en función de la longitud de onda y de ser transparente $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$, donde $T(\lambda)$ es la transmisión en función de la longitud de onda. El espectro solar (I_{sol}) se define de acuerdo a la norma ISO 9845-1 (1992) con una masa de aire de 1.5 (34). I_{sol} puede ser, en primera aproximación, el espectro de un cuerpo negro a la temperatura de la superficie del Sol (5800 K) o en general el espectro de una determinada fuente de luz.

3.2. Emisividad

La emisividad o emitancia térmica (ε_T) está definida como la fracción de radiación emitida en equilibrio, con respecto a la distribución de un cuerpo negro de acuerdo a la ley de Planck (I_p), en el intervalo de 2.5 a 30 μm (aproximadamente el 90% de la energía de un cuerpo negro a 300K) usando la Ec. 3.4

$$\varepsilon_T = \frac{\int_{2.5}^{30} I_p(\lambda) A(\lambda)d\lambda}{\int_{2.5}^{30} I_p(\lambda)d\lambda}. \quad (3.4)$$

Los límites de integración pueden ser ajustados dependiendo del rango sensible de la cámara. En este caso, puesto que conocemos el rango de sensibilidad de la cámara, es posible calcular una emisividad para ese rango en particular (1.5-5.5 μm).

3.3. Mediciones ópticas de los materiales componentes de una celda solar

Para calcular la emisividad de algunos materiales que conforman las distintas capas del dispositivo final, se depositaron sobre un sustrato de vidrio películas de los materiales a estudiar. Se midió su transmitancia y reflectancia, en el rango de 0.25 a 2.5 μm a 0° y 5° con un espectrofotómetro Shimadzu UV-3600 respectivamente. De manera similar en el intervalo de 1.5 a 40 μm con un elipsómetro J.A. Woollam IR-VASE, en su modo de transmitancia a 0°, 25°; y para la reflectancia únicamente a un ángulo de 25°, cubriendo así todo el espectro desde el ultravioleta, pasando por el visible, hasta más allá del IR. En la Figura 3.1 se observa el traslape de las mediciones de FTO y TiO₂ a 5° y 25°, con los dos instrumentos de medición; por lo que podemos asumir que las propiedades ópticas son invariantes al ángulo en ese rango.

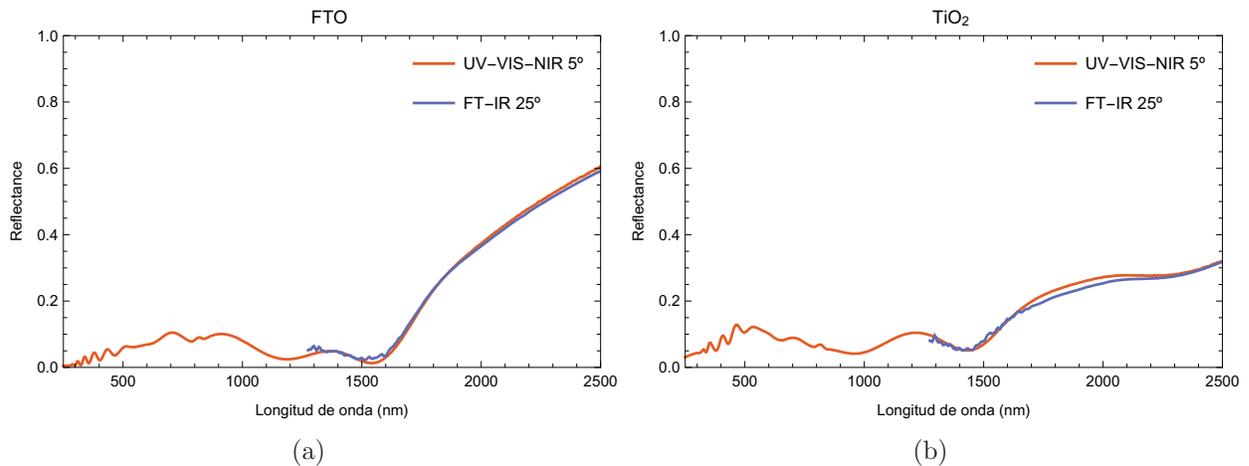


Figura 3.1: Reflectancia de FTO (a) y TiO_2 (b) en el rango UV-Vis-NIR.

Para darnos una idea de los valores que se buscan obtener de absorptancia, podemos referirnos a las Figura 3.2 donde se observan las muestras por ejemplo, vidrio conductor (FTO) y TiO_2 , las cuales presentan una ventana en la que la absorción es mínima. Esto hace al FTO adecuado para aplicaciones en celdas solares. De la misma manera, podemos observar que el resultado de añadir una capa de TiO_2 conlleva a una disminución en la reflectividad después de la ventana de transmisión, lo cual indica una mayor absorción o dispersión en todas direcciones

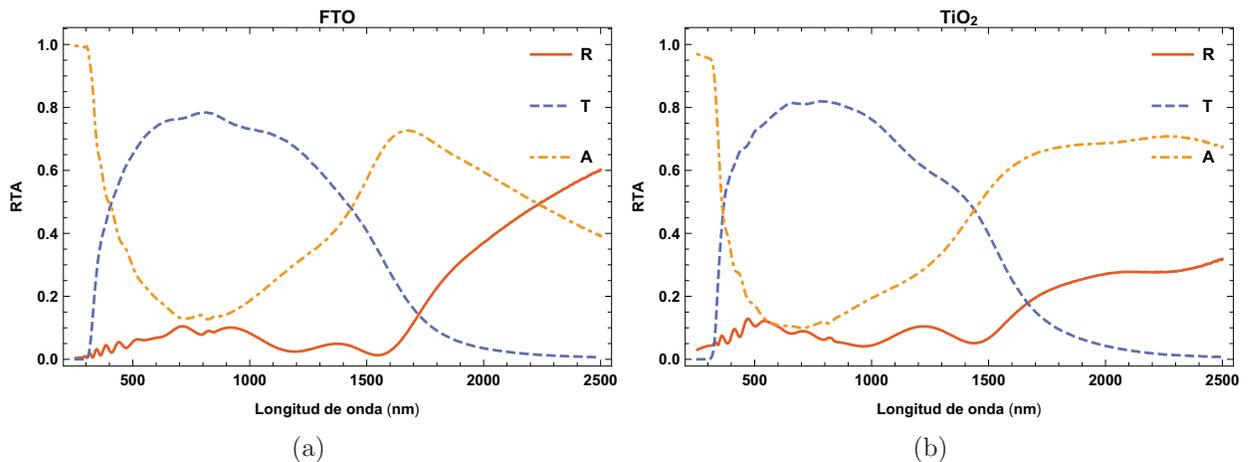


Figura 3.2: Reflexión, transmisión y absorción, en el rango UV-Vis-NIR, vidrio conductor (a) y TiO_2 sobre vidrio conductor (b).

En la Figura 3.3 vemos que la película de TiO_2 , en el IR, refleja menos. Esto puede indicar que absorbe más que el vidrio conductor (FTO) en un intervalo entre 1,800 y 2,400 nm, lo cual debe dar como resultado un aumento en su emisividad (esto depende de la capa de TiO_2

depositada). La transmitancia, por otro lado, se mantiene constante para ambos materiales.

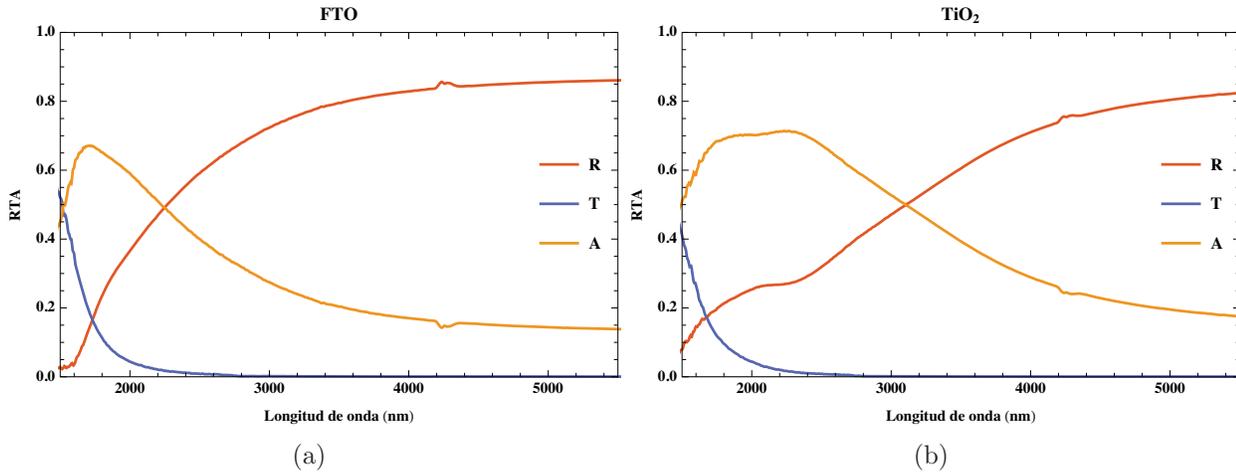


Figura 3.3: Reflexión, transmisión y absorción, en el rango del mediano infrarrojo, vidrio conductor (a) y TiO_2 sobre vidrio conductor (b).

Para la estimación de la emisividad y absorptancia se utilizó las Ecs. 3.4 y 3.3 respectivamente, utilizadas por Ienei et al. 2010 (35). Se determinaron dos rangos de interés para la emisividad que son de 2.5 a 20,000 μm , que sería la definida por Ienei; y el rango de detección del sensor de InSb de la cámara infrarroja que es de 1.5 a 5 μm . Para la absorptancia, el rango se mantuvo de 0.3 a 2.5 μm y se varió el espectro a utilizar siendo AM1.5 que, como se mencionó, es el estándar para este tipo de mediciones. También se utilizó el espectro de la lámpara utilizada en las mediciones provisto por el fabricante y el espectro radiación de cuerpo negro a 5800 K. Los espectros se muestran en la Figura 3.4.

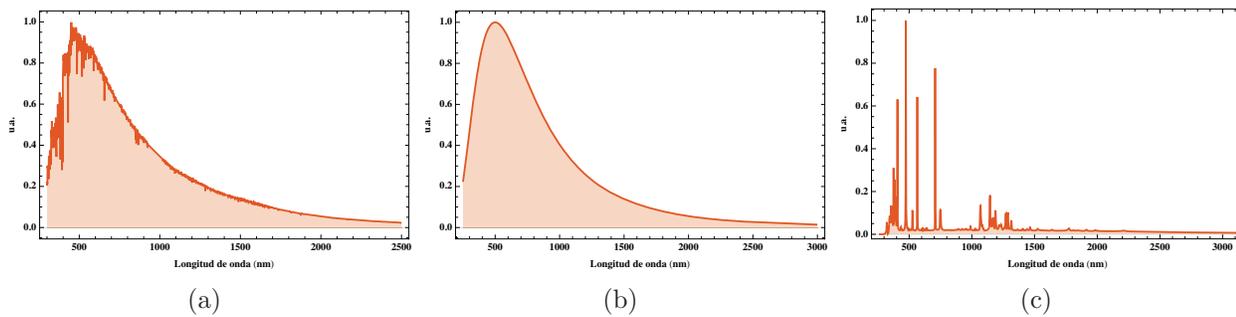


Figura 3.4: Espectros de referencia para cálculo de absorptancias: (a) AM1.5, (b) Planck a 5800 K y (c) lámpara Xe 200 W

A continuación se resumen los valores obtenidos para las muestras analizadas. Para los materiales semitransparentes, como lo son FTO, TiO_2 y CdS, se comparan asumiendo un absorptancia de $1 - R$ y $1 - R - T$. Esto significa que sólo lo que se refleja no se absorbe o que

la suma de lo que se refleja más lo que se transmite no se absorbe; lo que es más adecuado para este tipo de muestras denotado en la Tabla 3.1 con un asterisco. Para las películas con mayor absorción, se compara la medición por la parte frontal. Esto quiere decir que la luz se hace incidir por el substrato, en este caso vidrio Figura 3.5(a), o por la parte posterior que sería directamente el material Figura 3.5(b).

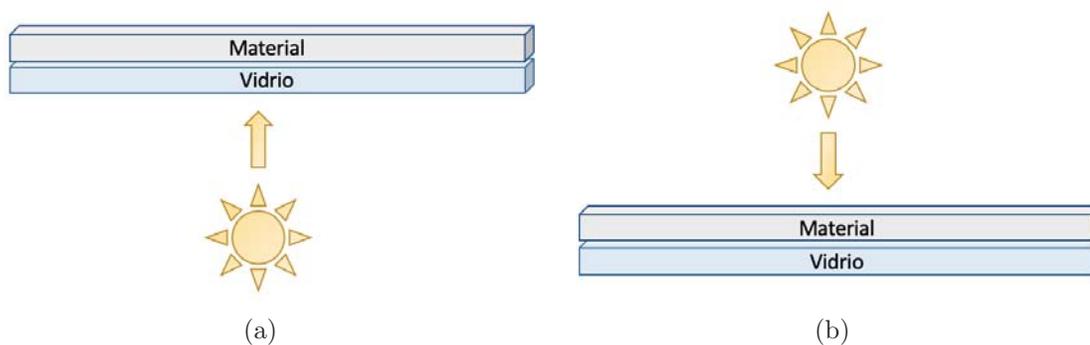


Figura 3.5: Diagrama de las mediciones para la determinación óptica de absorptancia y emisividad: frontal (a) y posterior (b).

Para algunas muestras se especifica el valor de la emisividad dada por la cámara al suponer equilibrio térmico con una cinta negra de aislar a la cual se le asigna una emisividad de 0.95 para estos fines. Lo cual se recomienda para la mayoría de los casos donde la emisividad es desconocida. Algunas muestras no tienen esta medición lo cual se indica como NA.

De la Tabla 3.1 se puede decir lo siguiente:

- El conductor transparente más utilizado para las celdas solares de película delgada es óxido de estaño dopado con Flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) FTO por sus siglas en inglés (Fluorin Thin Oxide). Aunque el material suele ser el mismo, existen pequeños cambios en sus propiedades de acuerdo al fabricante. Como su nombre lo dice, debe ser un material transparente que dé paso a los fotones de llegar a la capa absorbidora. Por consiguiente debe dar como resultado una absorptancia baja en el rango solar, aunque no necesariamente una emisividad baja en el IR como se observa en los valores obtenidos. Al solo tomar la reflectancia estaríamos cometiendo un error para la estimación de la absorptancia. En el caso de emisividad al ser un material opaco en el IR (como se ve en la Figura 3.3), la transmitancia es tal que no afecta en la determinación de este valor.
- La capa de TiO_2 se utiliza en las celdas de perovskita como una capa mesoporosa; a su vez ésta debe dejar pasar los fotones para la conversión de energía. Muestra una menor absorción que el FTO solo, producto quizá de la dispersión por la rugosidad de la superficie. En cuanto a la emisividad los valores son similares considerando o no la transmitancia, producto de la rugosidad de la capa.
- La diferencia entre la muestra *Si* y *Celda Si* es el encapsulado. Mientras que la muestra *Si* posee una película antirreflejante que se utiliza en la tecnología fotovoltaica para

Tabla 3.1: Valor de absorptancia y emisividad para algunos componentes de celdas solares determinados por las mediciones ópticas en el UV-Vis-LIR.

Muestra	α			ε		
	AM1.5	Lámpara	Planck	Planck	NIR	Cámara
FTO	0.92	0.90	0.92	0.24	0.62	0.78
FTO*	0.31	0.40	0.32	0.24	0.50	0.78
TiO ₂	0.90	0.90	0.90	0.43	0.71	0.72
TiO ₂ *	0.26	0.37	0.27	0.43	0.61	0.74
Si	$\simeq 1$	$\simeq 1$	$\simeq 1$	0.99	0.99	0.98
Celda Si	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.99
CdS	0.83	0.83	0.84	0.92	0.86	0.86
CdS*	0.19	0.21	0.21	0.43	0.12	0.86
CdTe Frontal	0.90	0.86	0.91	0.82	0.72	0.98
CdTe Posterior	0.99	0.99	0.99	0.77	0.92	0.95
CdTe Posterior*	0.99	0.99	0.99	0.82	0.71	NA
CZTS Frontal	0.98	0.97	0.98	0.89	0.87	NA
CZTS Posterior	0.98	0.97	0.98	0.78	0.88	NA
Sb ₂ S ₃ Frontal	0.89	0.85	0.90	0.85	0.73	NA
Sb ₂ S ₃ Posterior	0.63	0.57	0.64	0.41	0.45	NA
Cinta negra	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	NA

maximizar la absorción de luz, lo cual se demuestra con valores altos en la absorptancia y se traduce a valores altos de emisividad. La muestra denota como *Celda de Si* posee un encapsulado, el cual le da soporte y rigidez, a su vez esta cubierta es más reflectiva dando como resultado valores menores, con respecto a S_i , de α y ε .

- El CdS que es usualmente conocido como capa ventana, utilizado en varias tecnologías de película delgada, debe tener la característica de dejar pasar los fotones hacia la capa absorbidora, por lo que un valor bajo de absorptancia es lo esperado. Se observa claramente que de no tomar en cuenta la transmitancia para este material, se estaría sobrestimando la absorptancia. Sin embargo, para el caso de la emisividad existe una discrepancia en los valores y una mejor estimación se da al omitir la transmitancia.
- Las celdas de CdTe, al calcular la absorptancia considerando la reflectancia por la parte frontal (vidrio), los valores obtenidos se asemeja a los del FTO. En cuanto a la emisividad es claro que las capas subsecuentes juegan un papel importante aumentando su valor; siendo indiferente el lado de la medición.
- La correlación entre las mediciones frontales y posteriores para CZTS es consistente para todos los valores exceptuando la emisividad con el espectro de Planck. Esto tiene un rango mucho mayor al de NIR, por lo que la diferencia se hace más notoria entre mayor sea el rango.
- Los valores para Sb_2S_3 frontales y posteriores varían, lo cual se atribuye con el hecho de que en la parte posterior se tienen depositados los contactos de plata y, aunque se procuró que el haz incidente solo abarcara la parte del material absorbedor, aparentemente no se logró. Los valores tienen contribuciones de la reflectividad de la plata que suele ser muy alta, dando como resultado valores bajos tanto de absorptancia como de emisividad.
- La cinta negra, aunque varias referencias indican que puede tener una emisividad de 0.95, puede llegar a ser de hasta 0.98 y se observa que es un buen referente pues, no varía con los diferentes rangos y espectros.

Es posible observar que un aumento en la absorptancia en el espectro solar no asegura una mayor emisividad en el mediano IR, como es el caso del FTO con respecto a TiO_2 .

Al tomar en cuenta estos valores, podemos aumentar nuestra intuición al momento de ver una termografía y apreciar qué temperatura es más acertada a la real de acuerdo a su emisividad, sin introducir este parámetro en la cámara.

Teniendo un mayor entendimiento de estos valores y comparados con los obtenidos con el software resulta complejo determinar los valores de emisividad de las muestras medidas. Si bien es posible medir y calcular con una pequeña incertidumbre los valores de la emisividad, algunos de los materiales que se midieron en este trabajo presentaban irreproducibilidad o degradación con el tiempo. Esto dificultaría el obtener un valor preciso de la emisividad por lo que es necesario la normalización invariante a la emisividad dado por la Ec. 2.1.

Capítulo 4

Análisis de celdas solares de telurio de cadmio

En este capítulo se describen los aprendizajes y resultados obtenidos al estudiar las celdas solares de telurio de cadmio (CdTe). Estas celdas fueron las primeras en estudiarse y ayudaron a definir el arreglo experimental utilizado para el resto de las mediciones en las celdas de perovskita que se muestran en el siguiente capítulo y la caracterización de la síntesis de CdTe de la segunda sección de este capítulo. En primera instancia se exponen las mediciones, frontales y posteriores, hechas para la determinación del mejor arreglo con su respectivo análisis. Posteriormente se introduce un análisis de una síntesis en la cual se muestra la caracterización eléctrica y térmica de cuatro celdas solares de CdTe fabricadas por el mismo método, con diferencias en sus tratamientos térmicos y con una variación en uno de los pasos.

4.1. Mediciones en celdas solares de telurio de cadmio

Uno de los cuestionamientos para evaluar la tecnología de CdTe fue determinar el lado adecuado y las condiciones para observar con la cámara infrarroja la celda. Las celdas solares de CdTe tienen una configuración de supersubstrato, esto se puede observar en la Figura 4.1 (a). La parte frontal, vidrio, es por la cual incide la luz. La parte posterior es donde se observan los contactos de oro, la capa de CdTe y el vidrio conductor (en una de las orillas) como puede apreciarse en la Figura 4.1 (b) y (c), respectivamente.

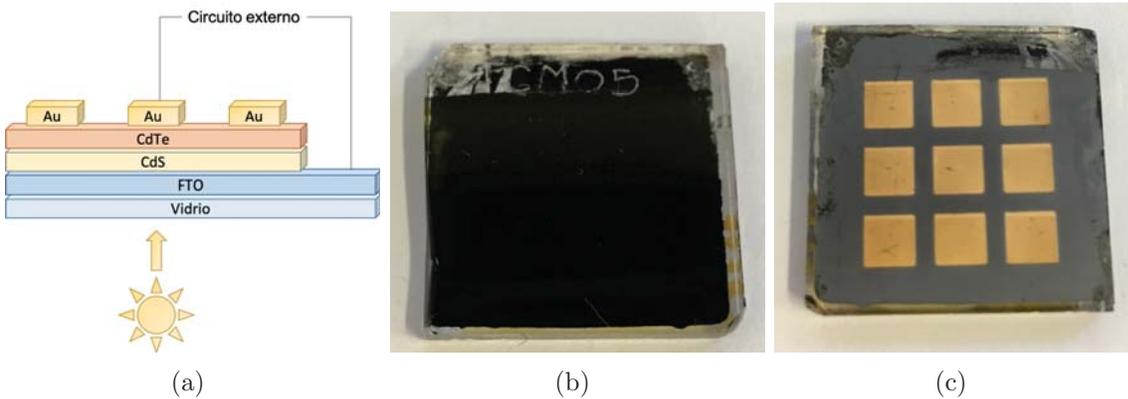


Figura 4.1: Diagrama de celda de CdTe (a), vista frontal (b) y vista posterior (c).

Recordemos que al medir temperatura con una cámara infrarroja, la temperatura que se mide es la del material que la cámara observa modificada por la radiación de los materiales depositados sobre éste. Al observar la celda por la parte posterior podemos detectar la temperatura de los materiales que componen la celda y medir su comportamiento puntual e individual. Cabe aclarar que la celda completa únicamente la tenemos en los lugares donde se tengan todos los componentes, es decir, donde se ven los contactos de oro en la parte posterior y de manera similar si se ve de frente. Los arreglos utilizados se muestran en la Figura 4.2.

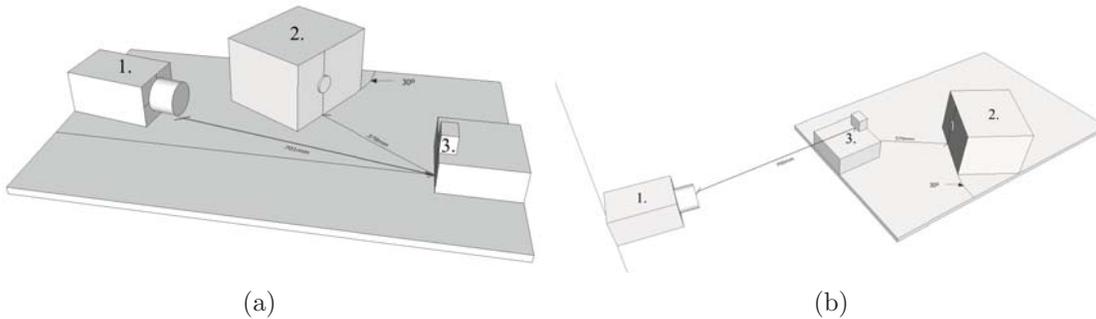


Figura 4.2: Arreglos iniciales propuestos para el estudio de celdas solares: (a) frontal y (b) posterior. Siendo 1, 2 y 3 la cámara, la lámpara y la muestra respectivamente.

Ambos arreglos presentan ángulos para evitar reflejos y transmisión de luz hacia la cámara. Para la vista frontal un ángulo mayor, de 30° , es necesario entre la muestra y la lámpara; se optó por dejar ese mismo para la vista posterior así como mantener una distancia de 37 cm entre lámpara y muestra. Se fijó un ángulo de 10° con la normal para la cámara y una distancia de 70 cm entre la muestra y la lente de la cámara. A continuación se discuten los resultados obtenidos al medir de manera frontal y posterior.

4.1.1. Mediciones frontales

Las mediciones frontales son importantes por dos motivos principales: el primero es que una vez en operación es el lado frontal el que queda expuesto a la radiación, por lo que sería el más sencillo de observar y con ello el análisis de operación y mantenimiento podrían ser comparables con los de laboratorio. El segundo motivo es que, se pensaba que para medir puntos calientes o cualquier otro tipo de fenómeno que ocurre en la celda, este deberían de ser visibles por el lado del vidrio. Esto pensando que la parte posterior al tener el contacto de oro, que al ser un metal con una baja emisividad, daría paso a un mayor error en la medición y una mayor disipación de calor. Una vista frontal con la cámara termográfica se puede ver en la Figura 4.3.

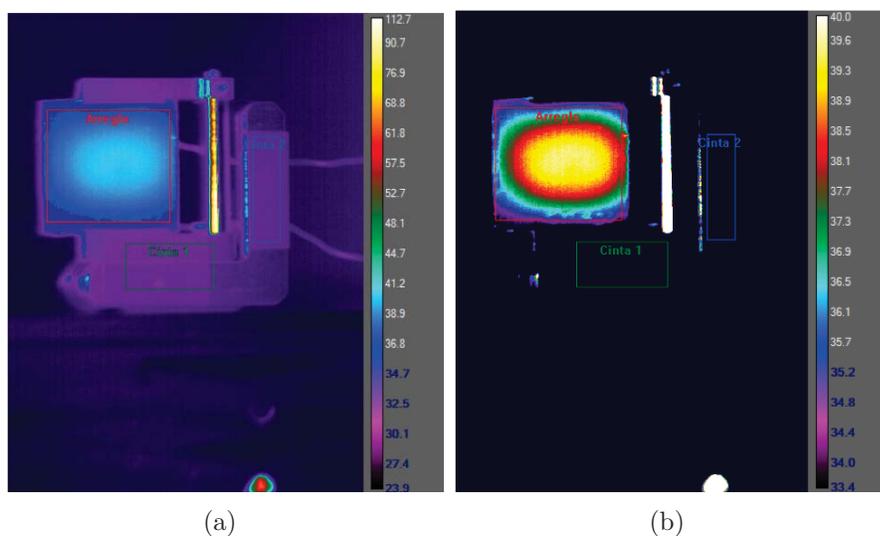


Figura 4.3: Imagen termográfica vista frontal (a) y vista frontal intensificada (b).

De la Figura 4.3 se extraen los valores de temperatura promedio en el tiempo de la región de interés denominada Arreglo. En (b) podemos observar la redistribución de temperatura a detalle al ajustar la paleta de colores para la región de interés. Una estructura de tipo anillo es visible, esto se debe a la geometría del haz de salida de la lámpara utilizada. De manera adicional podemos ver dos recuadros, uno en color verde denominado Cinta 1 y otro en color azul denominado Cinta 2. Estos dos recuadros son utilizados como referencia pues abarcan una región con cinta de aislar con una emisividad conocida.

Uno de los parámetros que se busca definir es si durante las mediciones la celda debe o no estar en funcionamiento. En primera instancia se define este funcionamiento como tener una carga conectada o no. El objetivo de esto era poder identificar si había una diferencia medible de temperatura debido al calentamiento por efecto Joule de la corriente producida con la carga conectada. Así de esta manera, los resultados se dividen en *circuito abierto* y *con carga* bajo la misma iluminación.

Mediciones frontales *circuito abierto*

En la Figura 4.4 se muestran las curvas de calentamiento, medidas de manera frontal, de una misma celda de CdTe medida en tres momentos diferentes bajo condiciones iguales de iluminación y sin tener carga conectada. Es relevante mencionar que las mediciones fueron hechas en días diferentes y el arreglo se monto cada día. En la curva de la temperatura observada el valor inicial varía para cada medición, sin embargo, después de un tiempo, se estabiliza. Esto, para una misma muestra, da una cierta reproducibilidad de la medición con el arreglo experimental.

Al normalizar las curvas de calentamiento de acuerdo a la Ec. 2.1, se tiene que las curvas inician en un mismo punto en cero y terminan en uno. Se mantiene un comportamiento diferente entre muestras pero se puede interpretar que la muestra B presenta un calentamiento más rápido con respecto a A y C. Esto es similar a la temperatura observada sin embargo esta normalización nos corrige tanto para los valores de emisividad como los valores de temperatura inicial.

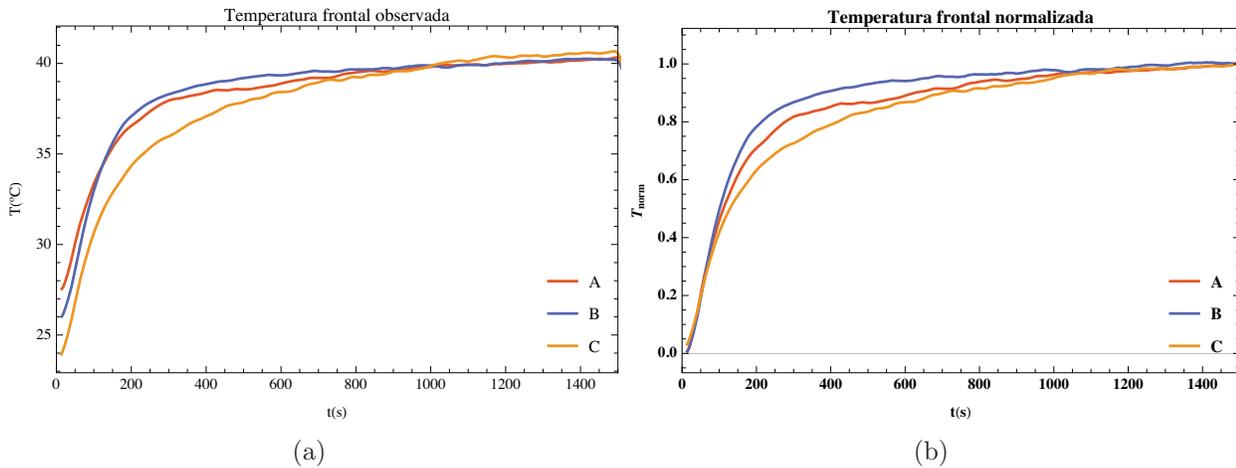


Figura 4.4: Temperatura observada (a) y normalizada (b) en vidrio de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes en circuito abierto.

Si bien se esperaría que las tres curvas, A, B y C presenten el mismo comportamiento se muestra que las mediciones son altamente susceptibles a modificaciones en el arreglo. Variaciones de algunos cuantos centímetros de distancia o variaciones en ángulo pudieron haber dado paso a estas diferencias.

Mediciones frontales *con carga*

De manera similar, en la Figura 4.5, se muestran las curvas de calentamiento, medidas de manera frontal, de una misma celda de CdTe en tres momentos diferentes bajo condiciones iguales de iluminación con una carga conectada. Se utilizó una resistencia variable, ajustable

manualmente, por lo que los valores están en el rango de 110 a 130 Ω . En la curva de temperatura observada, la temperatura se eleva de manera diferente para cada valor de la resistencia lo cual resulta complejo de explicar. En general, a mayor potencia mayor disipación. En una celda solar, el punto de máxima potencia está definido a un cierto valor de voltaje y corriente dependiendo de la iluminación y las características fotovoltaicas de la celda. Por lo que el valor de la resistencia estaría en estos puntos como $R = V/I$. Podemos observar que la curva punteada en color amarillo (C) para el valor más grande de R tiene una mayor elevación de temperatura de aproximadamente 16°C, mientras que A y B, que tienen valores cercanos de R, muestran elevaciones de temperatura comparables de 11.87 y 11.88 °C. La normalización en este caso nos indica que la tasa de calentamiento para A y B es similar. Por otro lado C aunque es la que más se eleva en temperatura le toma más tiempo llegar a la temperatura final.

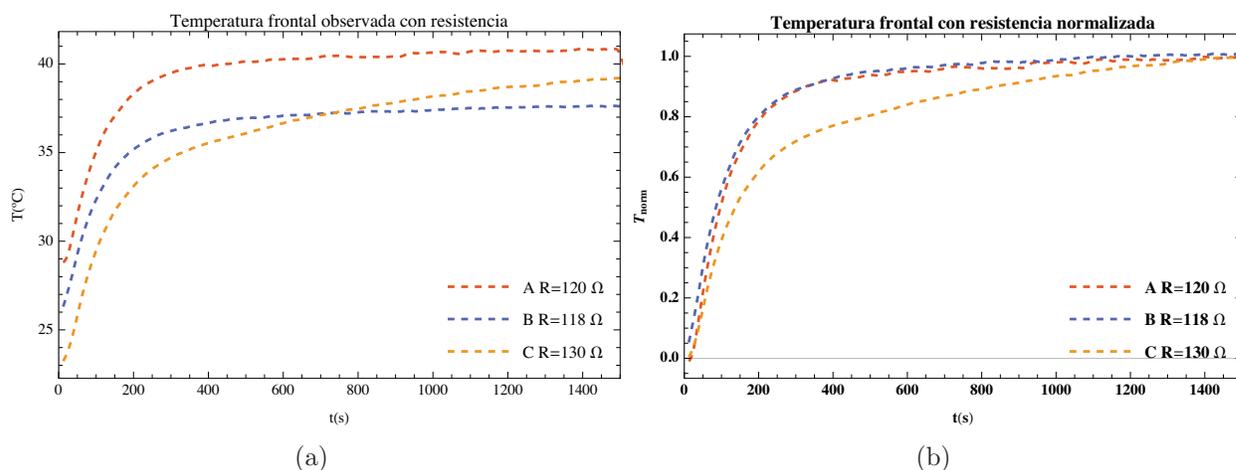


Figura 4.5: Temperatura observada (a) y normalizada (b) en modo frontal de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes *con carga*.

Las diferencias en las curvas se pueden deber a los valores diferentes en la carga por lo que se requiere comparar con las mediciones en circuito abierto.

Comparación frontales *con carga* y *circuito abierto*

Ahora bien, si comparamos las mediciones entre sí los resultados de la Figura 4.6 nos indican que no hay un efecto claro en el aumento de temperatura, vista la celda de frente, debido a la resistencia, como se esperaría por efecto Joule.

Al hacer la normalización, se observa que las diferencias se podrían deber más a una cuestión experimental puesto que, las muestras medidas el mismo día, A, B y C con la diferencia de tener carga o estar en circuito abierto, muestran mas o menos el mismo comportamiento. La muestra A se comporta de manera diferente, pero dentro del rango. Esto podría indicar que las mediciones frontales son altamente susceptibles a cualquier cambio al momento de realizar las mediciones, como lo serían las condiciones ambiente, el acomodo de los instrumentos

y de la celda.

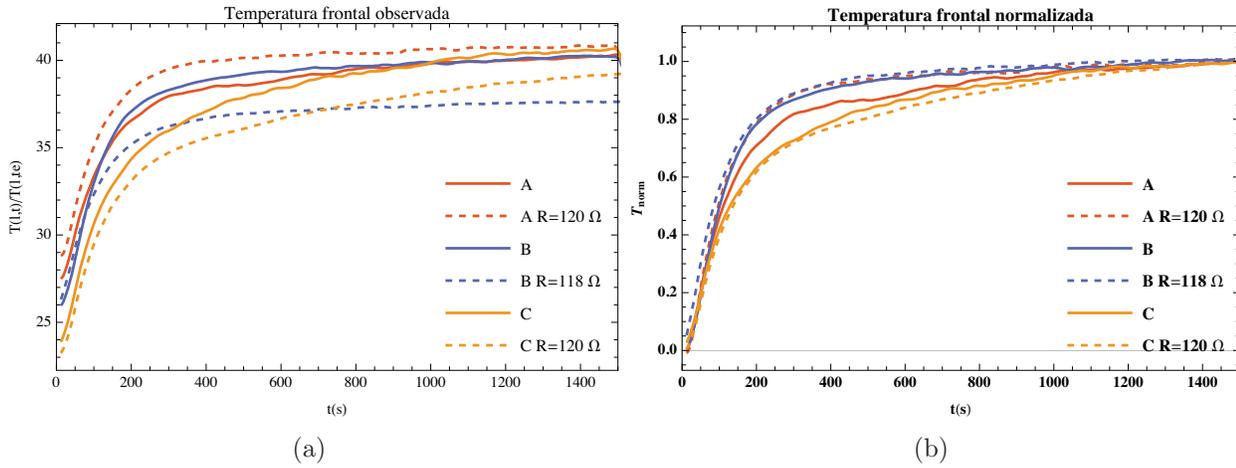


Figura 4.6: Temperatura observada (a) y normalizada (b) en vidrio de un arreglo de celdas de CdTe medida en tres ocasiones diferentes *con carga* línea discontinua y *circuito abierto* línea continua.

Para poder entender el comportamiento, se procedió a medir por la parte de posterior de la celda, donde se pueden ver los contactos y el material absorbedor, los resultados se detallan a continuación.

4.1.2. Mediciones posteriores

Las mediciones posteriores, a diferencia de las frontales, nos dan información puntual del comportamiento de cada material visible. De esta manera es posible medir la temperatura de la celda en oro, del contacto FTO o la temperatura del CdTe en un punto cercano a la celda. En la Figura 4.7 se pueden observar los diferentes materiales que componen la celda y pueden ser medidos en esta configuración.

Con ayuda del software es posible hacer más visibles las diferencias de temperatura como se muestra en la Figura 4.7(b) con respecto a la Figura 4.7(a). Se identifica la forma circular de la fuente de iluminación y se muestran los puntos en los que se hace contacto para medir el voltaje o en dado caso su curva I-V. A su vez se identifican en (a) las regiones de interés consideradas en esta parte del trabajo. Siendo *Tape* una porción de cinta de aislar como material de emisividad conocida, Cable, CdTe1, CdTe2 y Au como puntos en los que se extrae la información de temperatura en función del tiempo. Además, al tener el CdTe una emisividad mayor a la del vidrio se espera que las mediciones sean más precisas.

Mediciones posteriores *circuito abierto*

De la imagen termográfica, Figura 4.7, se extraen los valores de temperatura promedio en el tiempo de las regiones de interés de la región denominada CdTe 1. Esta región se utilizó por

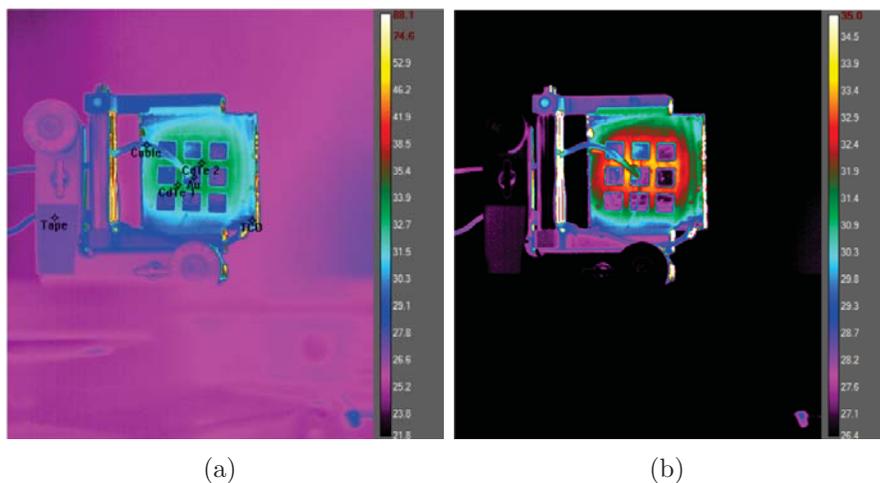


Figura 4.7: Termografía vista posterior (a) y vista posterior intensificada (b).

ser la más representativa, aunque se analizó información de otras zonas, no se presentan en este trabajo. Los datos de la Figura 4.8 es un buen ejemplo de la normalización para describir el calentamiento. La temperatura observada, parecería que la muestra E se calienta más que D cuando en realidad, de acuerdo a la normalización, indica únicamente que la temperatura fue mayor para esas condiciones ambiente.

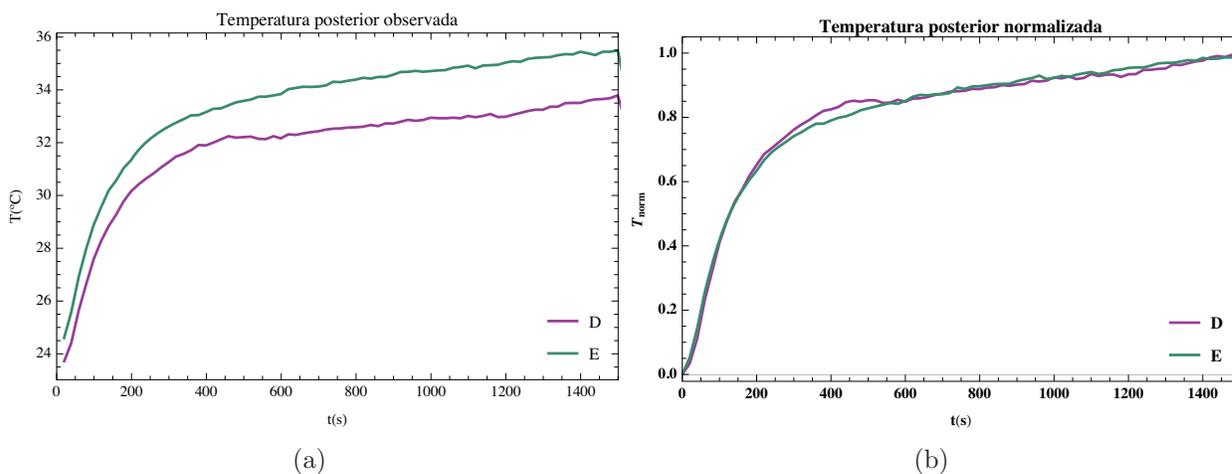


Figura 4.8: Temperatura posterior observada (a) y normalizada (b) de CdTe en dos ocasiones el mismo día *circuito abierto*.

Cabe mencionar que no se utilizó control de temperatura ambiente en las mediciones como sería el aire acondicionado.

Mediciones posteriores *con carga*

Al repetir el experimento con carga, Figura 4.9, la temperatura alcanzada, con un determinado valor de R , es similar a la de circuito abierto. Una disminución notoria en el segundo 400 se atribuye a un enfriamiento convectivo por parte del aire acondicionado del laboratorio, el cual se utilizó como control de temperatura ambiente para este experimento en particular. Es por este resultado que aislar de una mejor manera el sistema con las telas y asegurar que el aire acondicionado esté apagado fue implementado en los demás experimentos.

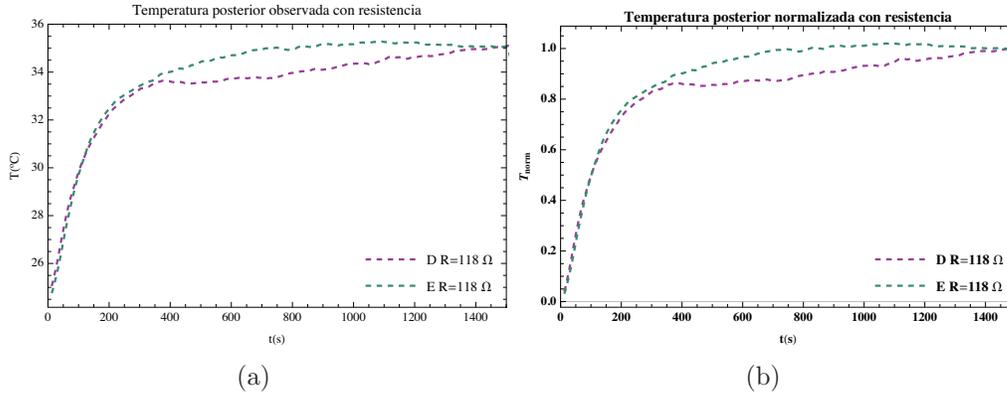


Figura 4.9: Temperatura observada (a) y normalizada (b) de CdTe en dos ocasiones el mismo día *con carga* $R=118 \Omega$.

De manera general resulta complejo controlar las condiciones del laboratorio en lo que respecta a temperatura. Existen variaciones en la temperatura a lo largo del día y aunque el aire acondicionado puede ser una manera factible se debe cuidar que no esté encendido al momento de hacer los experimentos.

Comparación mediciones posteriores *con carga* y *circuito abierto*

Si comparamos las mediciones *con carga* y *circuito abierto* en la Figura 4.10 no se observa un aumento en la temperatura, en cambio, se observa un calentamiento diferente al del caso *circuito abierto*. Esto podría atribuirse a una mayor influencia de calentamiento joule dado que al estar más cerca del electrodo de oro y considerando que el volumen de material a calentar es menor que el vidrio, esto puede ser posible.

La normalización nos da una idea del tiempo que tarda la muestra en llegar a su estado estacionario y si su elevación en temperatura fue más rápido con respecto a otras mediciones. En este caso en particular se puede observar que las mediciones con carga elevaron su temperatura antes que las mediciones a circuito abierto.

4.1.3. Comparaciones frontal y posterior

De las curvas de calentamiento se determinó que A no era representativa pues quizá hubo errores experimentales por lo que las comparaciones se hacen con A, B, D y E.

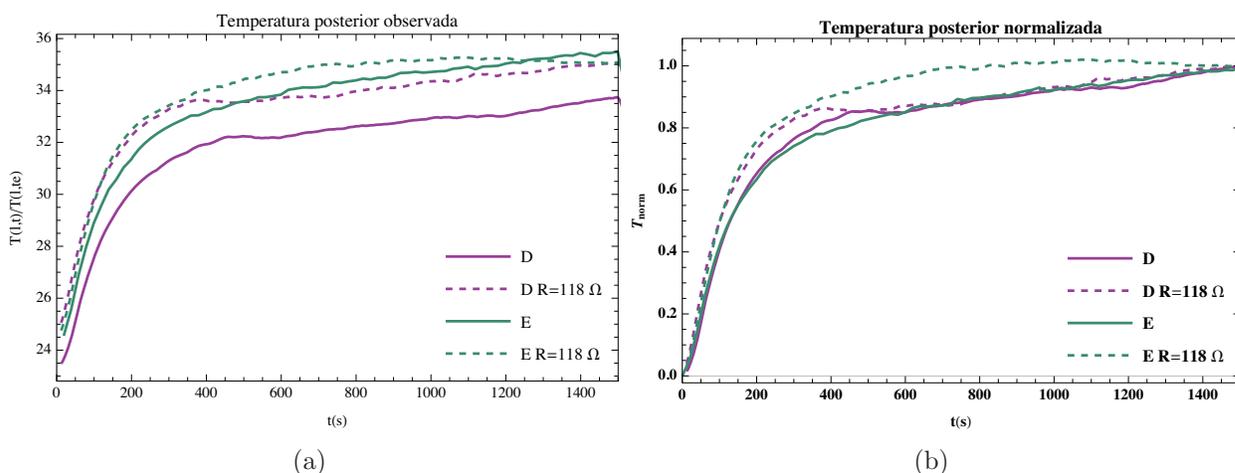


Figura 4.10: Comparación de temperaturas observada (a) y normalizada (b) de CdTe en dos ocasiones el mismo día *con carga* $R=118 \Omega$, línea discontinua, y *circuito abierto*, línea continua.

El comparativo de la temperatura observada, *circuito abierto*, frontal C y B con la temperatura observada posterior D y E, resulta superior la frontal. Esto sin embargo, no puede ser comparado pues es la temperatura en diferentes materiales ya que la frontales son en vidrio y las posteriores en CdTe. En cambio, el calentamiento visto desde la curva normalizada es muy similar entre las mediciones y debe ser invariante al material. La difusividad térmica efectiva (α_e) ajustada de la ec. 2.8 a lo datos normalizados nos sirve de comparación. Se esperaría que el valor de α_e fuera similar para las cuatro curvas ya que el calentamiento debe ser igual para cualquier material medido.

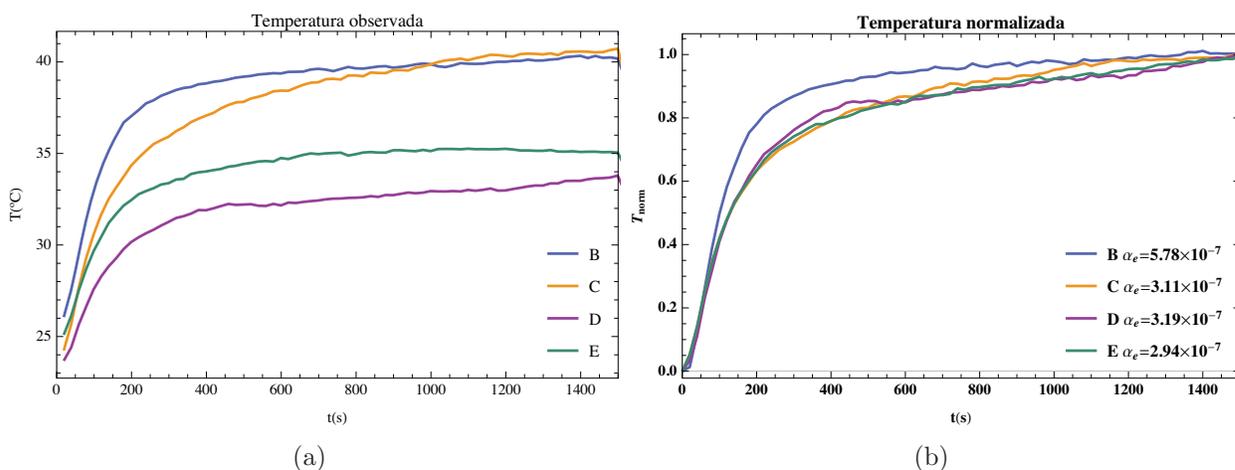


Figura 4.11: Comparación de temperaturas observada (a) y normalizada (b) de CdTe *circuito abierto* medida frontal y posterior.

Al igual que en *circuito abierto* se espera una temperatura observada mayor en las mediciones por el lado frontal. Ya que de manera similar, la resistencia no debe afectar el comportamiento para las mediciones frontales donde se observan valores de α_e comparables. Por otro lado, las diferencias de temperatura en las mediciones *con carga* realizadas por el lado posteriores respecto a las de *circuito abierto* se resalta en la comparación de la Figura 4.12.

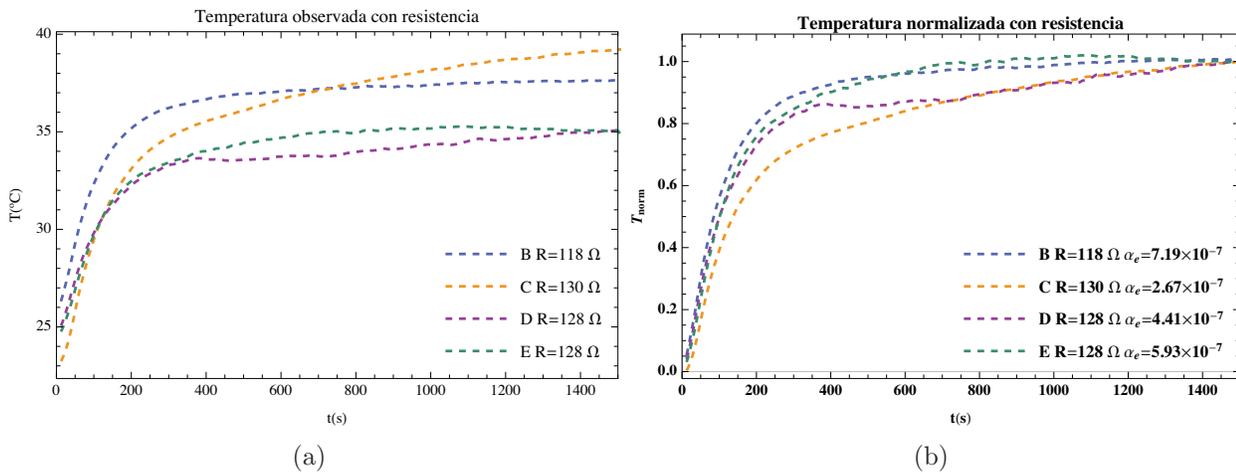


Figura 4.12: Comparación de temperaturas observada (a) y normalizada (b) de CdTe *con carga* medida frontal y posterior.

Los cambios de temperatura y difusividades térmicas efectivas se resumen en la Tabla 4.1. El cambio en la temperatura (ΔT) que es el denominador en la normalización y α_e que es la difusividad efectiva ajustada. Podemos observar primero que todas los valores de α_e se encuentran en el mismo orden de magnitud y con diferencias de no más de cinco unidades. Se observa un aumento para todas las mediciones exceptuando C, entre los valores de α_e en circuito abierto y con carga. Valores similares para C,D y E en circuito abierto de aproximadamente $3 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

Con estos resultados se probó que observar la celda por la parte posterior nos daría una visión más completa al tener la ventaja de elegir el material que se desea medir y que los ligeros cambios son más notorios cuando se tienen masas menores.

Tabla 4.1: Elevación de temperatura y difusividad térmica efectiva de las pruebas en CdTe.

Lado	Medición	ΔT	$\alpha_e [\times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}]$
Frontal	A	13.65	4.13
	A R=120 Ω	11.95	6.12
	B	14.27	5.78
	B R=118 Ω	11.85	7.19
	C	17.29	3.11
	C R=130 Ω	16.04	2.67
Posterior	D	10.43	3.19
	D R=128 Ω	10.43	4.42
	E	11.55	2.94
	E R=128 Ω	10.62	5.93

4.2. Caracterización de la síntesis de celdas de telurio de cadmio

Con el arreglo definido en la Figura 2.2, se procedió a llevar la misma metodología explicada en las pruebas frontales y posteriores y se añadió la adquisición de curvas I-V. Esto con el objetivo de ver diferencias entre celdas de CdTe con variación del método de fabricación, *inmersión* o *superficial*, y de parámetros en la síntesis como la temperatura y tiempo del tratamiento térmico (TT). Así como el tiempo de decapado con ácido nítrico-fosfórico. Las celdas que se estudiaron y las variaciones de los parámetros se resumen en la Tabla 4.2 en las que se presentan a su vez las temperaturas y tiempos del tratamiento térmico posterior al depósito.

Tabla 4.2: Parámetros de fabricación de las muestras utilizada para el análisis de CdTe.

Muestra	Molaridad (metanol)	Método	Temperatura	Tiempo	Decapado N-P
CdTe04	0.07 M	superficial 75 μl	410°C	5 min	10 s
CdTe09	0.07 M	superficial 75 μl	415°C	5 min	10 s
CdTe10	0.07 M	inmersión 2 s	410°C	5 min	10 s
CdTe16	0.07 M	inmersión 2 s	415°C	5 min	10 s

4.2.1. Caracterización eléctrica

Para entender el comportamiento de las curvas de calentamiento que se presentarán es necesario prestar atención a las curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) de la Figura 4.13. Las curvas se adquirieron con un potenciostato, Autolab PGSTAT204, repitiendo

la medición cada 200 segundos. Se observa que las características fotovoltaicas de CdTe10 y CdTe16 son mejores que las de CdTe04 y CdTe09. De manera adicional podemos ver como el aumento en la temperatura del tratamiento térmico tiene una fuerte efecto en el V_{ca} de la muestra CdTe09 y de manera similar para J_{cc} de CdTe16.

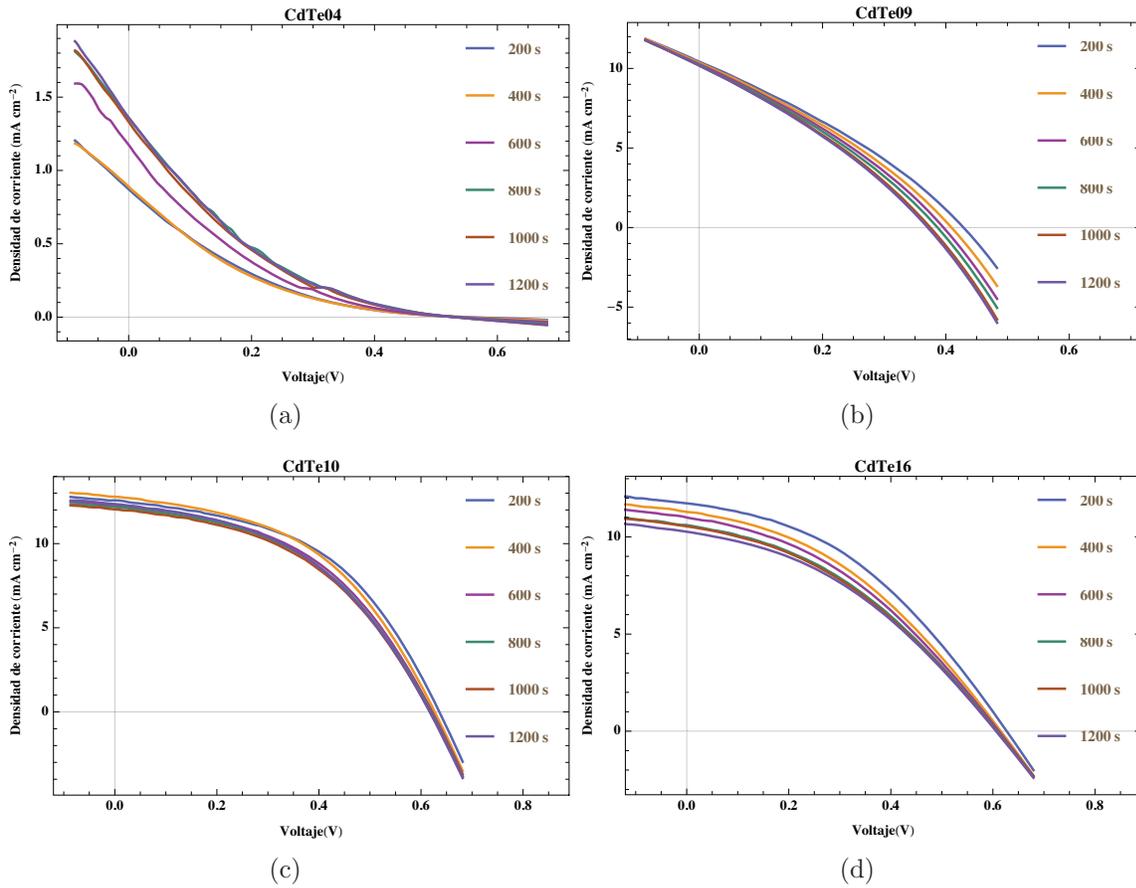


Figura 4.13: Curvas de densidad de corriente contra voltaje de CdTe04 (a), CdTe09 (b), CdTe10 (c) y CdTe16 (d)

Si consideramos lo descrito por las curvas J-V y lo relacionamos con las curvas de calentamiento, se podría decir que existe una relación entre el aumento en la temperatura y la forma de la curva J-V. Para poder apreciar los valores de las curvas J-V tomemos como tiempo, $t = 1000\text{s}$, considerando que a este tiempo la curva de calentamiento es parcialmente constante. Los valores de voltaje en circuito abierto (V_{ca}), densidad de corriente en corto circuito (J_{cc}), voltaje en el punto de máxima potencia ($V_{m\acute{a}x}$), densidad de corriente en el punto de máxima potencia ($J_{m\acute{a}x}$), potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$) y factor de llenado (FF), se resumen para las cuatro muestras en la Tabla 4.3.

Se observa que las celdas por el método de inmersión presentan mejores características eléctricas. La celda por el método superficial de menor temperatura presenta problemas en

Tabla 4.3: Características eléctricas de las celdas solares representativas de CdTe.

Método	Muestra	V_{ca} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	$V_{máx}$ [mV]	$J_{máx}$ [mA/cm ²]	$P_{máx}$ [mW/cm ²]	FF
Superficial	CdTe04	529	1.33	148	0.63	0.09	0.13
Superficial	CdTe09	375	10.2	213	5.50	1.17	0.31
Inmersión	CdTe10	618	12.0	394	8.61	3.39	0.45
Inmersión	CdTe16	608	10.3	329	7.17	2.36	0.38

su corriente de corto circuito lo cual afecta el resto de los parámetros a comparar.

4.2.2. Caracterización térmica

Al tener muestras con diferentes formas, las regiones de interés fueron seleccionadas de tal manera que nos dieran la mayor información. En la Figura 4.14, se muestra una termografía en $t = 900$ s. Es posible observar que la muestra CdTe04 y CdTe10 tienen diferentes dimensiones que CdTe09 y CdTe16 que son iguales en dimensiones entre ellas por lo que la proporción de materiales de una muestra otra varía. Sin embargo, las regiones de interés, a excepción del arreglo, es mucho más pequeña que la dimensión de la celda. Se pueden identificar las siguientes regiones de interés de las imágenes:

- En color azul un cursor de 3x3 píxeles para el FTO, el cual se identifica por estar cerca del conector de lado izquierdo.
- En color rojo un cursor de 3x3 píxeles para el electrodo de oro en el cual se hace contacto para la caracterización eléctrica.
- En color anaranjado un cursor de 3x3 píxeles para el CdTe, cercano a al electrodo de oro donde se hace contacto.
- Un recuadro en color carmín que abarca la mayor parte de la muestra.

La temperatura en los diferentes materiales: FTO, el contacto de oro, el CdTe y la temperatura promedio del arreglo, se reportan en las gráficas que se muestran en la Figura 4.15. En primera instancia podemos identificar que las temperaturas más bajas fueron las medidas en oro. Sin embargo el oro es un material con baja emisividad por lo que el valor medido de temperatura suele ser incorrecto a no ser que se especifique el valor correcto de su emisividad, lo cual no se hizo en esta ocasión. En general, se esperaría que los valores en ambos contactos, FTO y oro, estuvieran a la misma temperatura o que la tendencia se mantuviera para cada una de las muestras. Como es el caso de CdTe10 que es la muestra que alcanza una mayor temperatura en los cuatro materiales, de acuerdo a lo que se esperaba por sus características eléctricas. La muestra CdTe16 también presentaba buenas características eléctricas lo que

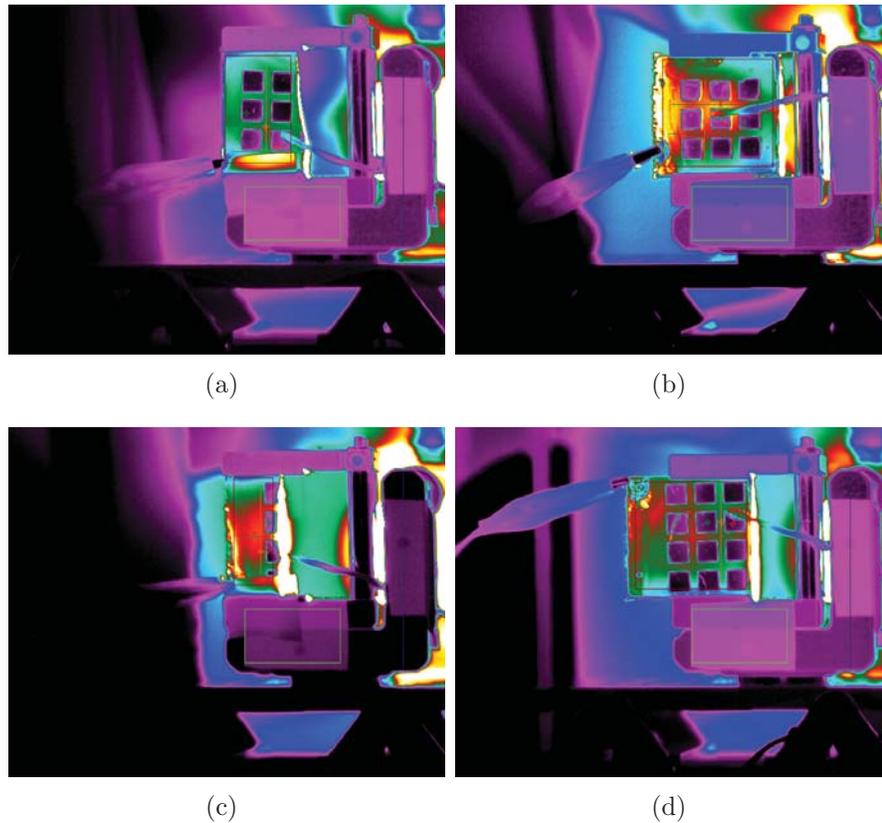


Figura 4.14: Termografía de las muestras a analizar, en $t = 900$ s, denominadas CdTe04 (a), CdTe09 (b), CdTe10 (c) y CdTe16 (d).

parece se traduce en una mayor elevación en temperatura aunque no tan notoria como CdTe10. Por otro lado, las muestras CdTe04 y CdTe09 tienen la menor temperatura, y son las celdas que presentaban características eléctricas pobres. Aunque CdTe09 presenta mejores características eléctricas que CdTe04 no es posible ver la influencia de esto.

Si normalizamos las curvas de la Figura 4.16 siguen siendo, en cierta manera, diferentes para cada muestra lo que es un indicador que no fueron variaciones en la experimentación sino algo inherente a la celda puesto que en principio las cuatro muestras son diferentes. Esto también es señal que la variación de 5°C en el tratamiento térmico impacta en su caracterización térmica para ambos métodos, *inmersión* y *superficial*. Es decir el tratamiento térmico controla el calentamiento de las muestras bajo iluminación y es independiente de sus características eléctricas. Esto no se podría relacionar con su microestructura u otras variaciones sin embargo no se tiene evidencia de esto.

Para poder comparar de acuerdo a un la difusividad térmica efectiva (α_e) podemos referirnos a la Tabla 4.4. Con este valor podemos ver que la muestra que tiene una mayor elevación en temperatura obtiene como resultado un valor mayor para α_e . Sin embargo de las curvas normalizadas podemos ver que no es claro una vez normalizadas cuál de las muestras

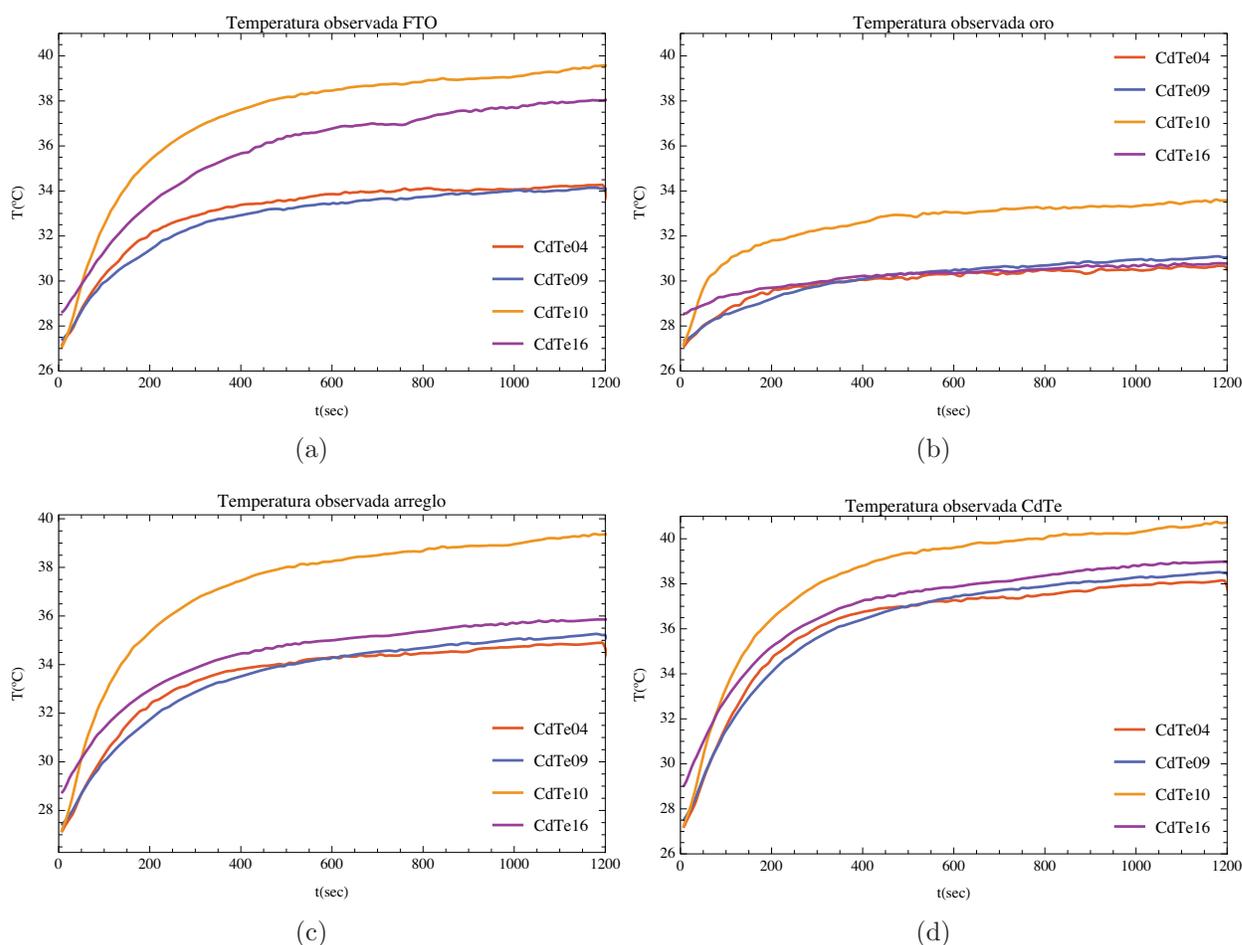


Figura 4.15: Temperatura observada en FTO (a), Au (b), promedio del arreglo (c) y CdTe (d) de las muestras analizadas

presentó una mayor elevación de temperatura.

Tabla 4.4: Difusividad térmica efectiva, α_e , para las muestras analizadas de CdTe.

Muestra	α_e [$\times 10^{-7}$ m^2/s]	TT [$^{\circ}\text{C}$]
CdTe04	3.98	410
CdTe09	2.86	415
CdTe10	4.13	410
CdTe16	3.05	415

De igual manera resulta interesante comparar los resultados de la Tabla 4.4 mostrando que CdTe04 y CdTe10 tienen comportamiento similares entre sí al igual que CdTe09 con respecto de CdTe16. Esto se relaciona con el tratamiento térmico a 410°C ya que las muestras CdTe04

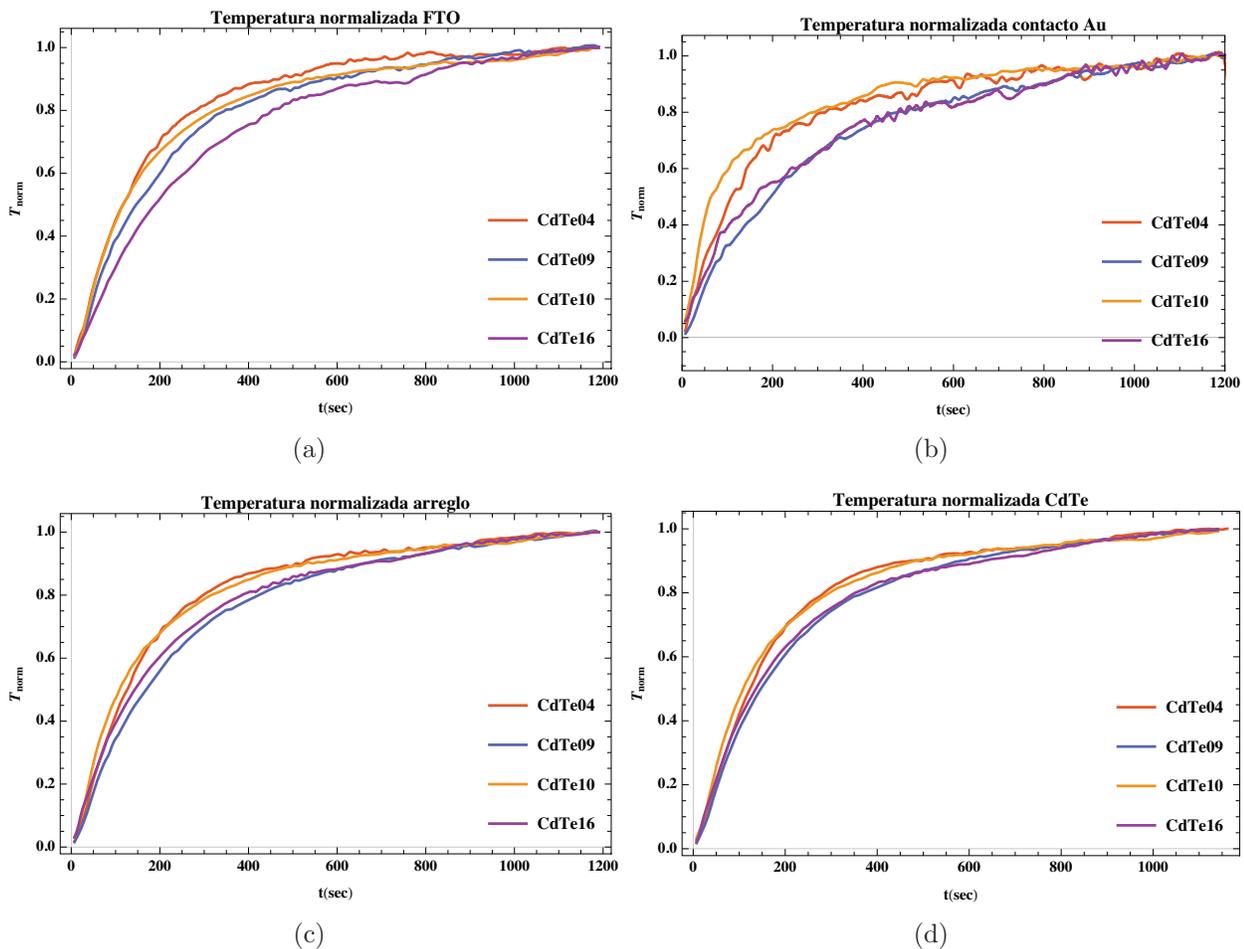


Figura 4.16: Temperatura normalizada en FTO, Au, arreglo y CdTe de las muestras analizadas.

y CdTe10 presentan una más rápida elevación de temperatura en comparación a las muestras con tratamiento térmico de 415°C, CdTe09 y CdTe16. Lo cual también se observa en la Figura 4.16. Faltaría un análisis de la morfología para poder inferir más sobre este comportamiento.

Los resultados presentados confirman la utilidad del procedimiento de normalización y determinan que los cambios de temperatura medidos en diferentes caras de la celda aportan información relevante. El procedimiento frontal se sugiere aporta mayor información durante las mediciones bajo oscuridad, no presentados en este trabajo, en cambio las mediciones en la cara posterior debe ser empleada bajo funcionamiento normal.

Si bien en este trabajo no se presentan los análisis que podrían explicar las diferencias en los comportamientos que se muestran, estas mediciones dan pie a explorar el porqué de dichos comportamientos y proponer diferentes formas de estudiar esta tecnología con esta técnica.

Capítulo 5

Análisis de celdas solares de perovskita

En este capítulo se muestran los resultados de analizar los datos obtenidos de las mediciones relacionadas con los componentes de las celdas de perovskita. Mientras que con la tecnología de CdTe se definía el arreglo experimental, con la perovskita se definió la metodología para hacer un mejor análisis de los datos obtenidos. Comenzaremos explicando el proceso de fabricación para identificar las diferencias de los tres métodos a estudiar para dar paso al análisis comparativo de los mismos. Posteriormente se comparan los métodos de fabricación de acuerdo a sus características eléctricas y a su comportamiento térmico. Para finalizar un estudio a detalle del método *dos pasos dos calentamientos* al ser este el que presenta las mejores características eléctricas en este trabajo y en lo reportado en la literatura (36).

5.1. Fabricación de las celdas de perovskita

Las celdas de perovskitas a evaluar tienen una estructura de supersustrato, como se muestra en la Figura 5.1. El proceso de fabricación de las celdas a evaluar se detalla en la tesis (23). A continuación se presenta un resumen de los pasos relevantes para este trabajo, con la finalidad de entender las diferencias entre las celdas que se van a estudiar y de guía para futuros estudios.

5.1.1. Sustratos

Para el depósito de la capa compacta (TiO_2) y capas subsecuentes, se emplearon sustratos de vidrio con una capa conductora de estaño dopado con flúor (Dyesol, $R_s = 8 \Omega$, espesor de 2.2mm) con dimensiones de 2 cm x 2.5 cm.

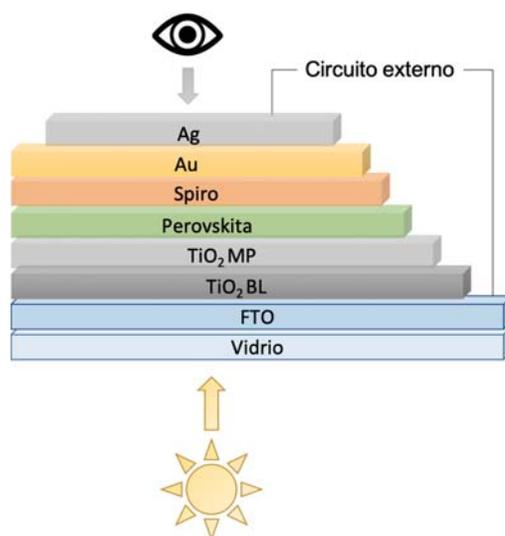


Figura 5.1: Diagrama de la estructura empleada en una celda de perovskita.

5.1.2. Síntesis de la capa compacta de TiO₂

Se utilizaron capas compactas (~ 60 nm) de TiO₂ como películas bloqueadoras para evitar el contacto entre absorbedor y el contacto transparente (FTO). Para la elaboración de la solución precursora, se diluyeron 1.65 ml de ácido clorhídrico (HCl, Fermont) con 8.35 ml de agua desionizada durante 5 minutos para obtener 10 ml de HCl (2M); después, se mezclaron 3 ml de etanol (99.9 %, Sigma Aldrich) con 21 μ L de HCl (2M) con agitación por 2 minutos; luego, se añadió 210 μ L de isopropóxido de titanio (por sus siglas en inglés, TTIP, 97 %, Sigma Aldrich) y se dejó en agitación durante 10 minutos hasta obtener una solución traslúcida. La solución precursora se depositó sobre los sustratos FTO mediante el método de spin coating, para obtener las películas bloqueadoras de TiO₂ que se ingresaron al horno durante 60 minutos a 450°C en aire.

5.1.3. Síntesis de la capa mesoporosa de TiO₂

Para el depósito de la capa mesoporosa de TiO₂ (~ 200 nm), se elaboró una solución precursora mezclando 517.6 mg de pasta de dióxido de titanio (18-NR-T, 100 % anatasa, Dyesol) diluida en etanol en una relación 1:7, dejando la solución durante 15 minutos en agitación para obtener una solución precursora homogeneizada. Los sustratos FTO, con un previo depósito de capa compacta bloqueadora, fueron cubiertos con la solución diluida en etanol por el método *spin coating*, después, se sometieron a tratamiento térmico a 450°C durante 60 minutos en aire.

5.1.4. Síntesis de la capa absorbidora CH₃NH₃PbI₃

La película de FTO/TiO₂/CH₃NH₃PbI₃ se depositó por tres métodos.

Un paso

En el primer método, conocido como *un paso*, la solución precursora se elaboró mediante la adición de yoduro de plomo (99 %, Sigma Aldrich), yoduro de metilamonio (MAI, Solaronix) a una mezcla de solventes, dimetilformamida (DMF; ≥ 99.8 %, Sigma Aldrich) y dimetilsulfóxido (DMSO; ≥ 99.9 %, Sigma Aldrich) en proporción 7:3, dejando la solución en agitación por la noche. Posteriormente, dentro de una cámara de guantes, se depositaron por *spin coating* 80 μL de la solución precursora sobre los sustratos con películas de TiO_2 a 2000 r.p.m. por 60 s. Para finalizar las películas se colocaron en una parrilla a 100°C durante 30 min, como se representa en la Figura 5.2.

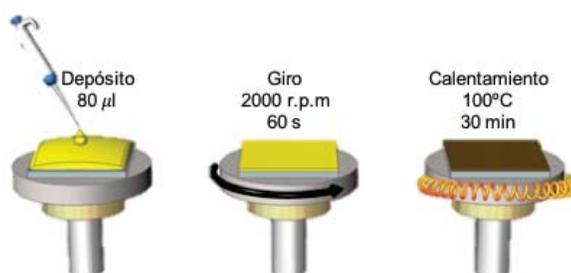


Figura 5.2: Diagrama de método de depósito de perovskita de *un paso*.

El procedimiento conocido en la literatura como depósito secuencial o bien de dos pasos, se subdivide en dos metodologías de post calentamiento: un calentamiento y dos calentamientos. Para ambos depósitos se elaboraron dos soluciones precursoras.

Dos pasos un calentamiento

Para el método de *dos pasos un calentamiento* se requiere una primer solución que consiste en la disolución de yoduro de plomo (99 %, Sigma Aldrich) en dimetilformamida (DMF; ≥ 99.8 %, Sigma Aldrich), dejando la solución en agitación por la noche a 70°C, mientras que la segunda solución es una mezcla de yoduro de metilamonio e isopropanol (99.9 %, Fermont) con una concentración de MAI de 7 mg/ml. El depósito de la primera solución precursora se realizó sobre las películas de TiO_2 por el método de *spin coating* a 6500 r.p.m. durante 30 segundos. En el primer tratamiento térmico (un calentamiento) las películas con depósito de la primera solución se sumergieron por 30 segundos en la segunda solución precursora; se dejó secar el solvente (isopropanol) y se hizo un recocido en la parrilla a 100°C durante 15 minutos, representado en la Figura 5.3.

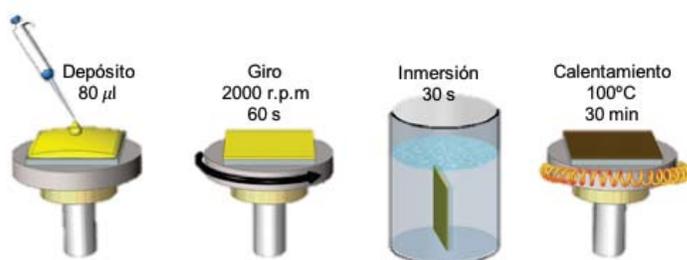


Figura 5.3: Diagrama de método de depósito de perovskita de *dos pasos un calentamiento*.

Dos pasos dos calentamientos

En el segundo método, llamado dos calentamientos, las películas con depósito de la primera solución se colocaron sobre la parrilla por 15 minutos a 70°C, se dejaron enfriar, y después se realizó la inmersión por 30 segundos en la segunda solución. Se dejó secar el solvente y se hizo el segundo calentamiento en la parrilla a 100°C durante 15 minutos, diagrama en la Figura 5.4.

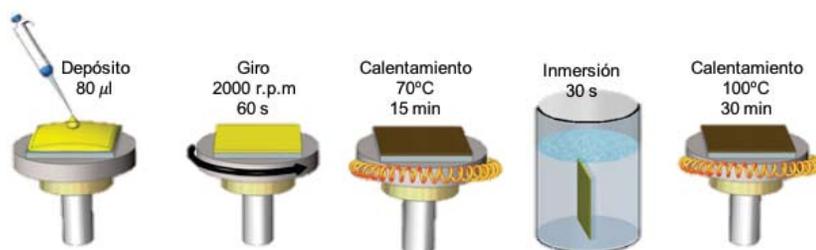


Figura 5.4: Diagrama de método de depósito de perovskita de *dos pasos dos calentamientos*.

5.1.5. Síntesis de la capa conductora de huecos (Spiro-MeOTAD)

El depósito de la capa conductora de huecos (HTM,) se realizó con una solución precursora elaborada dentro de una cámara de guantes, conteniendo 72.3 mg de spiro-MeOTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenilamino)9,9'-espirobifluoreno,) diluido en 1 ml de clorobenceno (99.8 %, Sigma Aldrich). Después, la solución se mezcló con 28,8 µl de 4-terc-butilpiridina (96 %, Sigma Aldrich) y 17,5 µl de una solución de 520 mg / ml de sal de litio (trifluorometilsulfonil, LiTFSI) y luego se depositó la solución precursora sobre la capa de perovskita a 4000 r.p.m. durante 30 segundos en aire. Para finalizar, por evaporación térmica en alto vacío a (2.2×10^{-5} torr), se depositaron 70 nm de contraelectrodo de oro (Au; Sigma-Aldrich, 99.999 %, 2.0 mm) en cuatro contactos de área total de 0.24 cm².

Los métodos de deposición de las muestras y celdas a analizar se resumen en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1: Celdas utilizadas en las mediciones de perovskitas para cada método.

Método	Celda	Descripción
M1	DM01	<i>un paso</i>
	DM03	
	GM20	
M2	DM04	<i>dos pasos un calentamiento</i>
	DM06	
	GM23	
M3	DM02	<i>dos pasos dos calentamientos</i>
	DM05	
	GM24	
M3R	PC03	<i>dos pasos dos calentamientos repetición</i>
	PC04	
	PC05	

5.2. Caracterización eléctrica

Para poder relacionar las características térmicas del depósito se hicieron, a la par de las mediciones térmicas, las mediciones eléctricas *in situ*. En la Figura 5.5 se muestran las curvas J-V de las celdas representativas de cada uno de los métodos de depósito. La elección de estas celdas se describe en la siguiente sección, donde se habla sobre la caracterización térmica.

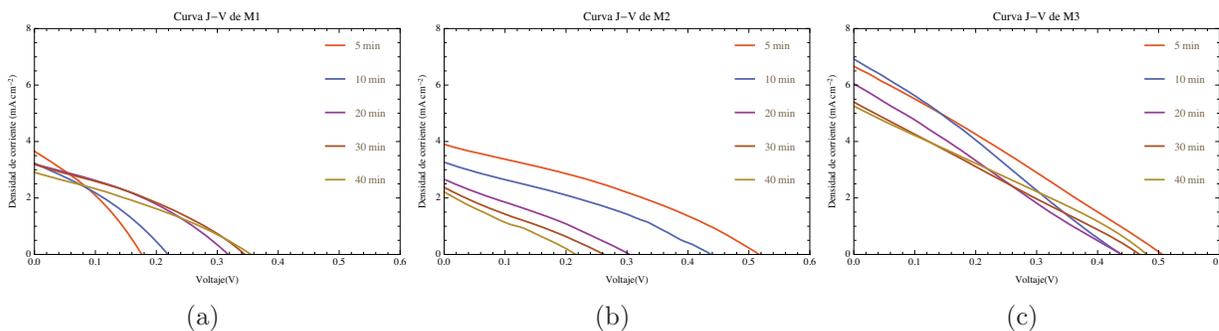


Figura 5.5: Curvas J-V de las celdas representativas de cada método de depósito: M1 (a), M2 (b) y M3 (c)

De las curvas obtenidas (Figura 5.5) podemos identificar que las celdas de perovskita depositadas con el método *un paso* presentan características eléctricas pobres al inicio, sin embargo, resulta interesante que el V_{ca} aumente conforme al tiempo de iluminación, a diferencia de M2 y M3. El método de *dos pasos un calentamiento* genera un aumento considerable en el V_{ca} inicial, con respecto a *un paso*, aunque este disminuye drásticamente con el tiempo de iluminación. Una mayor densidad de corriente se logra con el método *dos pasos dos calen-*

tamientos y un comportamiento menos variable en cuanto al voltaje y densidad de corriente.

Un resumen de las características eléctricas de las celdas representativas de cada método, al minuto 20, se muestra en la Tabla 5.2. Se observa que en cuanto a los parámetros evaluados, a excepción del factor de llenado, el método de *dos pasos dos calentamientos* muestra mejores características. Entre M1 y M2, en el minuto 20, el método de *un paso* da mejores resultados, en especial en su factor de llenado.

Tabla 5.2: Características eléctricas de las celdas solares representativas de perovskita de cada método de depósito.

Muestra	V_{ca} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	$V_{máx}$ [mV]	$J_{máx}$ [mA/cm ²]	$P_{máx}$ [mW/cm ²]	FF
M1	341	3.18	186	1.98	0.37	0.34
M2	282	2.50	177	1.03	0.18	0.26
M3	456	5.64	227	2.78	0.63	0.25

Las características eléctricas y la elevación en temperatura con el tiempo de iluminación de las celdas representativas se pueden comparar en la Tabla 5.3. En esta tabla es claro un aumento de 179 mV del V_{ca} en M1 a diferencia de M2 y M3 que disminuye. En cuanto a J_{cc} se observa que para M3 es casi el doble de los otros métodos aunque la disminución de este valor con el tiempo de iluminación es similar para M2 y M3, alrededor de 1.5 mA/cm². Resulta interesante la diferencia marcada de la elevación de temperatura entre los tres métodos de depósito.

Podemos apreciar que los dispositivos con las mejores características son aquellos en los que la capa absorbadora se deposita con el método de *dos pasos dos calentamientos*. A continuación se describirá la caracterización térmica a detalle de cada método de depósito.

5.3. Caracterización térmica

Para la caracterización térmica de los métodos de depósito se emplearon tres celdas depositadas con el mismo método, dos del mismo lote y una de otro lote como se describirá a

Tabla 5.3: Cambio en las características eléctricas de las celdas solares representativas de perovskita.

Método	Muestra	Inicial		Final		ΔT
		V_{ca} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	V_{ca} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	T[°C]
M1	DM03	176	3.66	355	2.91	5.60
M2	DM06	518	3.98	216	2.22	4.30
M3	GM24	506	6.65	481	5.26	2.90

detalle para cada método. El objetivo de esto es poder comparar los resultados y la reproducibilidad de los mismos. Una vez fabricadas las celdas, las mediciones se llevaron a cabo el mismo día o al día siguiente dejando las muestras en un ambiente de humedad y temperatura controlados para evitar la degradación. Fue por medio de la caracterización térmica que se eligieron las celdas representativas presentadas en la caracterización eléctrica.

5.3.1. Método *un paso*

El método más sencillo para la elaboración de celdas solares de perovskita es el que se denomina *un paso*. Para el estudio se tomaron dos celdas producidas en el mismo lote (DM01 y DM03). Esto quiere decir que se utilizó la misma solución y se depositó el mismo día. Por otro lado, para GM20, se siguieron la misma ruta de síntesis con una nueva solución con las mismas características. Esto con la finalidad de evaluar si el comportamiento mostrado por las muestras se debían a errores en las mediciones o bien, si las muestras podían tener pequeñas variaciones dependiendo del método de deposición. Los resultados se muestran en la Figura 5.6.

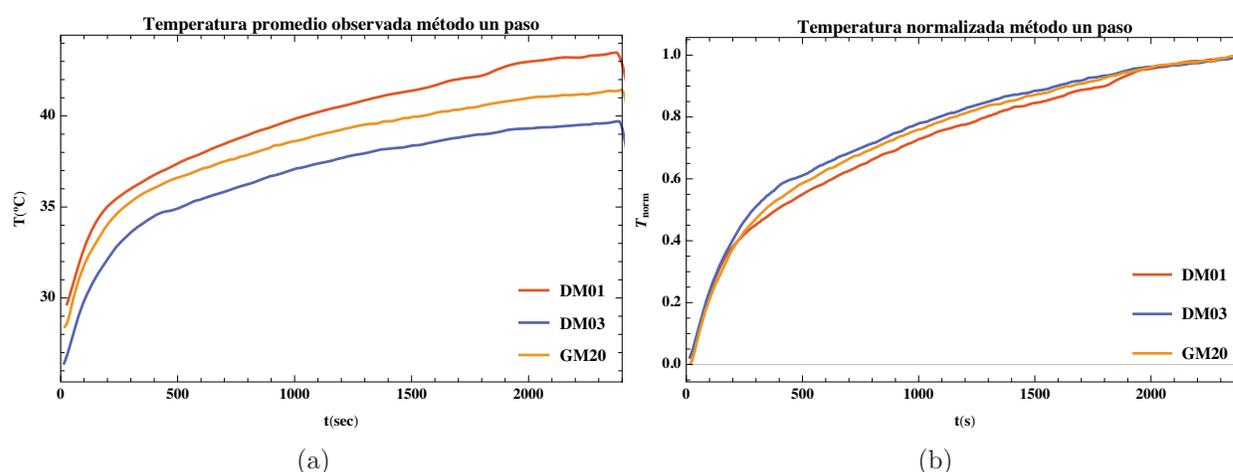


Figura 5.6: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para de tres muestras depositadas por el método *un paso*.

Las curvas de temperatura promedio observada que hacen referencia al recuadro denominado como *a* en la Figura 2.3, alcanza diferentes valores para diferentes muestras. Una vez normalizadas, el comportamiento es muy similar, sobre todo el de DM03 y GM20 que se superponen. Esto nos da una idea de la reproducibilidad de los resultados obtenidos y de los procesos de fabricación.

5.3.2. Método *dos pasos un calentamiento*

Para el método de *dos pasos un calentamiento*, en el cual se deposita el yoduro de plomo y el yoduro de metilamonio en soluciones por separado, como se describe en 5.1.4, se

analizaron tres celdas DM04, DM06 y GM23. DM04 y DM06 producidas del mismo lote y GM23 fabricada tiempo después en otro lote. Los resultados de las curvas de calentamiento se observan en la Figura 5.7.

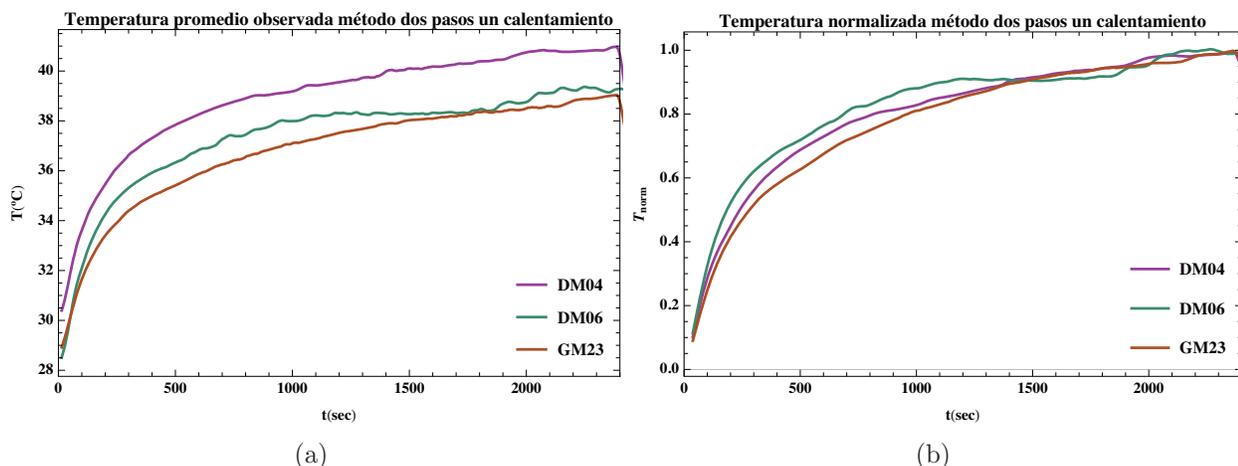


Figura 5.7: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para tres muestras depositadas por el método de *dos pasos un calentamiento*

Las curvas de la temperatura observada muestran diferencias notorias para las celdas del mismo lote (DM04 y DM06). Por otro lado las curvas normalizadas tienen comportamientos similares. A diferencia de lo observado con las muestras de *un paso*, en estas muestras las diferencias de las curvas normalizadas son más notorias.

5.3.3. Método *dos pasos dos calentamientos*

El método secuencial *dos pasos dos calentamientos*, además de ser el más completo, es el que mostró el mejor desempeño fotovoltaico, por lo que resulta interesante analizarlo a detalle. Se eligieron tres muestras: DM05 y DM02 del mismo lote, y GM24 de otro lote. Los resultados se observan en la Figura 5.8.

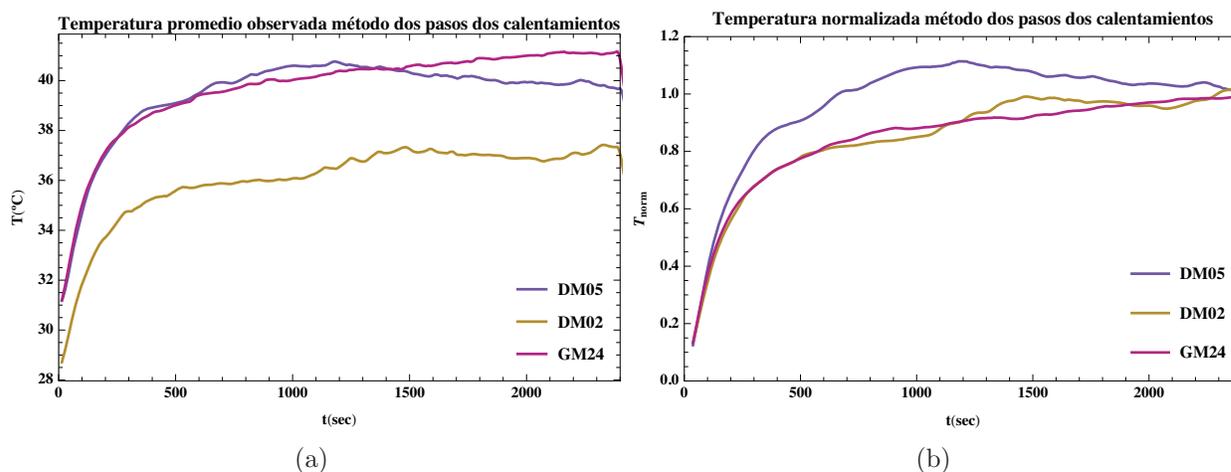


Figura 5.8: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para de tres muestras depositadas por el método de *dos pasos dos calentamientos*

Aunque se observan diferentes elevaciones en la temperatura resulta interesante que DM05 y GM24, que fueron celdas fabricadas en tiempos diferentes, alcancen la misma temperatura. En la normalización se observan curvas comparables entre ellas y comportamiento similar ahora para DM02 y GM24. La muestra DM05 presenta una disminución en la temperatura durante el tiempo de iluminación relacionado con cambios en el ambiente. Si bien no son iguales, existe una relación entre las muestras fabricadas en diferentes días; las diferencias podrían indicar la reproducibilidad del método de depósito y de las mediciones.

5.3.4. Análisis comparativo de los métodos

De los resultados mostrados hasta ahora, se decidió hacer una comparación con las celdas representativas. Se eligió para el método de *un paso* a DM03, a la cual denominaremos ahora como M1, aunque dada la reproducibilidad cualquier celda podría representar al método. Para el método de *dos pasos un calentamiento* DM04, ahora M2, por sus buenas características eléctricas. Por último, para el método de *dos pasos dos calentamientos*, se eligió a GM24 (M3) que parece haber sido comparable en la temperatura observada y en la normalizada con las otras dos muestras.

Ahora bien, para poder definir si existen diferencias térmicas sensibles a los métodos de fabricación, además de las diferencias en desempeño ya estudiadas en la literatura (22). Se obtuvieron y compararon las curvas de calentamiento como se muestran en la Figura 5.9.

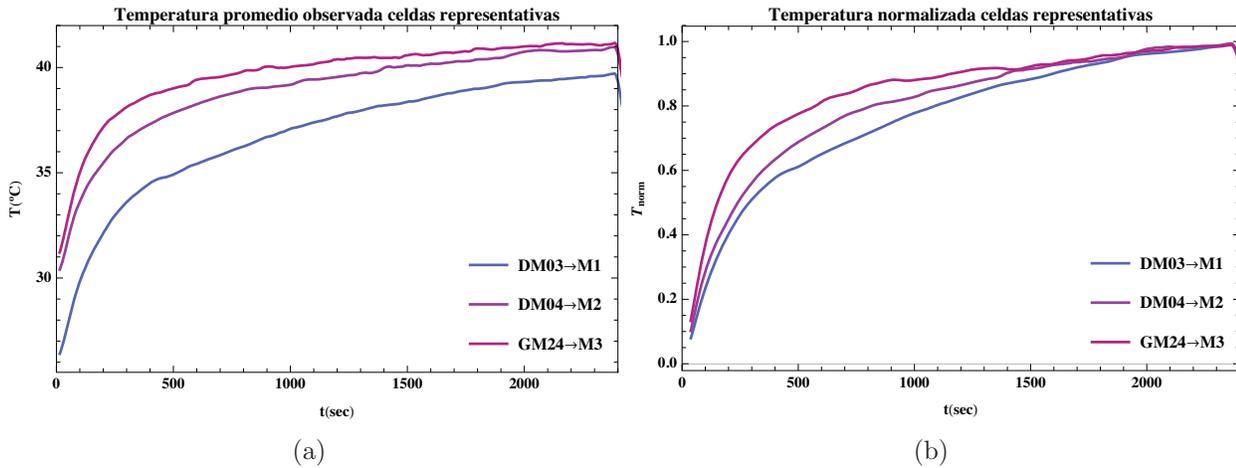


Figura 5.9: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para muestra representativa de cada método de depósito.

Al observar las curvas podemos ver que el comportamiento para cada método de depósito es diferente, M1 es la muestra que requiere más tiempo para alcanzar la temperatura final, mientras que M3 se calienta más rápidamente.

De acuerdo a lo reportado (22), el método de *un paso* produce perovskita sin una forma geométrica clara y por lo general son películas delgadas que no cubren todo el TiO_2 . Por otro lado, el método de dos pasos forma cristales cúbicos y con espesores que cubren todo el TiO_2 . Las curvas de las muestras M2 y M3, ambas fabricadas por el método de dos pasos con la diferencia de los tratamientos térmicos, ofrecen un depósito más homogéneo lo que conllevaría a una mejora en la conductividad térmica y por lo tanto a un calentamiento más rápido. Las imágenes obtenidas con microscopía SEM, en un trabajo anterior (23). La Figura 5.10 muestra que las películas depositadas por los tres métodos diferentes presentan microestructuras diferentes. Esto refuerza la existencia de una correlación entre la microestructura del material y sus curvas de calentamiento.

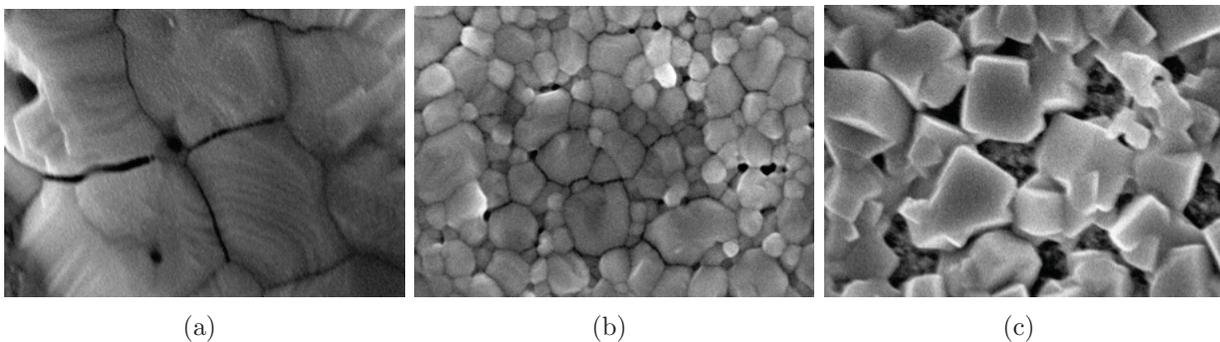


Figura 5.10: Imágenes SEM de las tres rutas de síntesis de películas de perovskita. (a) *un paso*, (b) *dos pasos un calentamiento* y (c) *dos pasos dos calentamientos*.

Perovskita

Las curvas para la perovskita se obtienen del perfil c de la Figura 2.3. En las imágenes termográficas siempre se observa una temperatura mayor en este material. Sin embargo es hasta que hacemos el análisis que podemos asegurarnos que lo observado mantiene el mismo comportamiento al hacer la normalización. Recordemos que la imagen mostrada no hace diferencias entre las emisividades de los materiales. Ahora, la perovskita, al ser el material absorbedor y el que cambia en cada depósito debería ser el que tenga un aumento mayor en la temperatura y variar con el método.

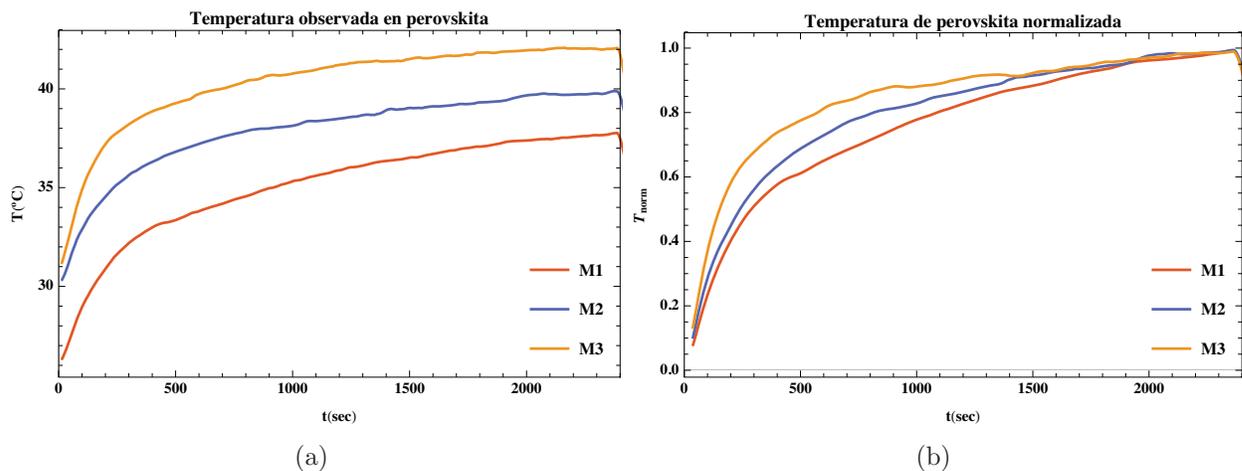


Figura 5.11: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), de la perovskita para las muestras representativas de cada método de depósito.

En la Figura 5.11 se puede observar una tendencia similar pero más notoria que la Figura 5.9. Lo cual tiene sentido pues es esta la capa que varía en cada uno de los métodos.

Contactos plata-celda y plata-vidrio conductor

Los contactos de las celdas de perovskita, a diferencia de las celdas de CdTe, tienen una pintura de plata para evitar se raye y se desprenda el oro depositado. Además, la pintura de plata nos ayuda a medir la temperatura de una mejor manera. Esto se debe a que la pintura de plata, al ser una capa con rugosidades, tiene una emisividad mayor a la del oro; mientras que el contacto térmico entre oro y plata es bueno al ser materiales con alta conductividad térmica.

En el electrodo del vidrio conductor, para el caso de las perovskitas, se deposita la misma capa de oro que sobre el spiro y de igual manera se pinta un contacto de plata sobre el oro. Las temperaturas alcanzadas en la plata, en las muestras representativas, para los electrodos en operación se visualizan en la Figura 5.12.

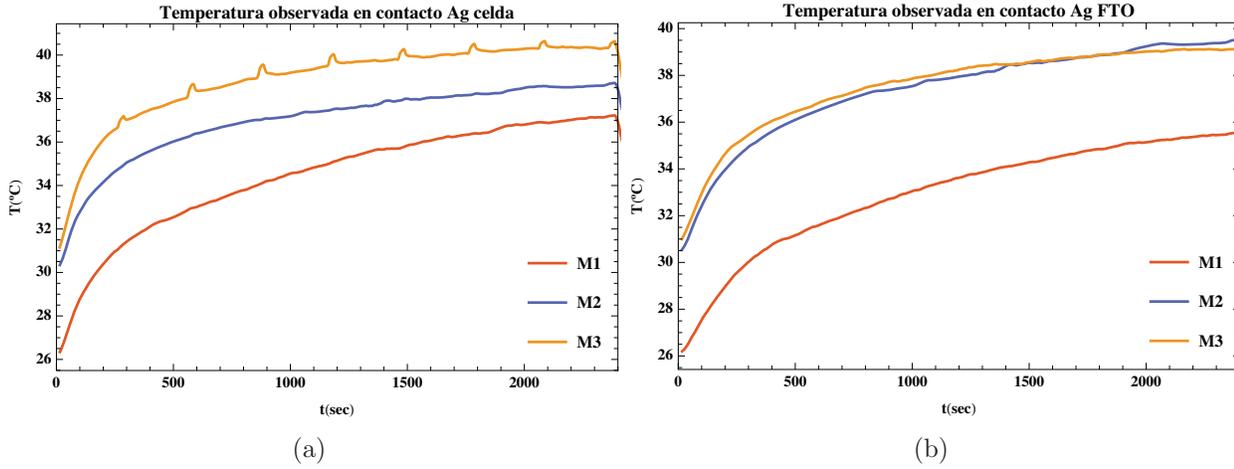


Figura 5.12: Temperatura promedio observada en el electrodo de la celda (a) y del FTO (b), para las muestras representativas de cada método de depósito.

Una tendencia similar se ve en los contactos tanto en la celda como en el vidrio conductor. En la muestra M3, del contacto en la celda, se observan unos picos con una cierta periodicidad. Estos picos se deben al sobrevoltaje aplicado para trazar las curvas J-V. Si observamos estos picos solo tienen una influencia térmica limitada en el tiempo.

Características térmicas de las celdas

Para tener una idea de los valores a obtener en la difusividad térmica efectiva experimental, se calculó la difusividad térmica efectiva teórica en base a algunos parámetros encontrados en la literatura. De acuerdo a Ec. 5.1, donde α_i y a_i son la difusividad térmica y el espesor de la capa, respectivamente:

$$\alpha_{eff.} = \frac{\alpha_1 a_1 + \alpha_2 a_2 + \dots + \alpha_n a_n}{a_1 + a_2 + \dots + a_n}. \quad (5.1)$$

De dicho cálculo se puede observar que el vidrio, al tener el mayor espesor (2.2 mm), tiene una gran influencia. Mientras que los otros materiales con espesores de unos cientos de nanómetros, hasta cuatro órdenes de magnitud más pequeños que el vidrio, por lo que no toman parte al momento de obtener este valor (Tabla 5.4).

Al hacer los ajustes de acuerdo a la Ec. 2.8, se obtuvieron los resultados que se resumen en 5.5. Se calcularon las diferencias de la difusividad térmica del ajuste con la α_{exp} experimental y con la del vidrio. Para esto se introdujo una función de mérito con la forma

$$M\acute{e}rito_a = \frac{1}{t_f - t_i} \sum_{t=t_i}^{t_f} \frac{(T(t, \alpha_e) - T_{exp}(t))^2}{T_{exp}(t)^2}, \quad (5.2)$$

donde el denominador, $t_f - t_i$, representa el número de datos. Dado que los videos a analizar toman un cuadro por segundo, t_i es el tiempo inicial que se elija, $T(t, \alpha)$ hace referencia a la

Tabla 5.4: Propiedades térmicas de los materiales componentes de celdas solares de perovskita obtenidas de la literatura.

Material	Espesor[m]	κ [W m ⁻¹ K ⁻¹]	ρ [g cm ⁻³]	C_p [J g ⁻¹ K ⁻¹]	α [m ² s ⁻¹]
Vidrio	2.2×10^{-3}	1.05	2.4	0.84	5.2083×10^{-7}
TiO ₂	200×10^{-9}	4.8 - 11.8	3.78 (Anatase)	0.683	1.8592×10^{-6}
MAPbI ₃	300×10^{-9}	0.3 - 0.5	3.98 - 4.26	0.1611	7.7962×10^{-7}
SnO ₂	100×10^{-9}	40	6.994	0.349	1.6385×10^{-5}

Tabla 5.5: Valores calculados de difusividad térmica efectiva y mérito para diferentes celdas solares de perovskita.

Método	Muestra	α_e [$\times 10^{-7}$ m ² /s]	Mérito _{ajuste}	Mérito _{vidrio}	Mérito _{MAPbI₃}
M1	DM01	0.76	0.0019	0.0916	0.1228
	DM03	1.20	0.0009	0.0448	0.0656
	GM20	1.03	0.0012	0.0579	0.0820
M2	DM04	1.73	0.0006	0.0207	0.0342
	DM06	2.16	0.0009	0.0115	0.0209
	GM23	1.24	0.0010	0.0420	0.0619
M3	DM05	7.09	0.0069	0.0089	0.0066
	DM02	3.50	0.0009	0.0028	0.0067
	GM24	2.89	0.0005	0.0038	0.0092

ecuación de ajuste (Ec. 2.8) y T_{exp} es la temperatura normalizada experimental.

En la Tabla 5.5 se muestra la difusividad térmica efectiva calculada para cada una de las muestras separadas por el método utilizado para su fabricación. Se presenta también el término de mérito para comparar, de manera cuantitativa, la difusividad térmica efectiva ajustada, con la difusividad térmica dada para el vidrio y la perovskita.

La función de mérito ajuste nos da un punto de comparación con respecto al mérito en vidrio y perovskita. Para las muestras del método M1, se puede ver que lo que en la Figura 5.6 se veía como un comportamiento similar muestran α_e muy similares. La función de mérito por otro lado es mejor para el ajuste que para cualquiera de los otros dos. Para el método M2 se observaba en las curvas (Figura 5.7) que el comportamiento era similares. En números de α_e podríamos decir que se comportan igual, pero que la muestra GM23 se comporta más como una muestra depositada con el método M1. El método M3 muestra las α_e más altas. Se destaca una función de mérito que nos indica la similitud de las muestras con el vidrio o con perovskita.

De la caracterización tanto eléctrica como térmica se decidió que el método *dos pasos dos calentamientos*, que hasta esta parte del estudio parece ser reproducible, muestra los mejores parámetros fotovoltaicos. Nuevas celdas se fabricaron y los resultados se muestra en la siguiente sección.

5.4. Caracterización de celdas solares de perovskita de *dos pasos dos calentamientos*

Para llevar a cabo una análisis más exhaustivo del método *dos pasos dos calentamientos*, tres celdas se fabricaron, PC03, PC04 y PC05 optimizando las condiciones de fabricación, particularmente las selección de reactivos. A estas celdas se les aplicó la misma metodología y los resultados aquí se describen.

5.4.1. Caracterización eléctrica

En la Figura 5.13 podemos ver que las curvas J-V obtenidas son mejores, en cuanto a forma, que las presentadas anteriormente en la Figura 5.5. El V_{ca} disminuye con el tiempo de iluminación pero se estabiliza alrededor de los 25-30 minutos. En contraste J_{cc} se mantiene alrededor de 6 mA/cm^2 para PC03 y PC05 mientras que la muestra PC04 presenta densidades de corriente de 8 mA/cm^2 .

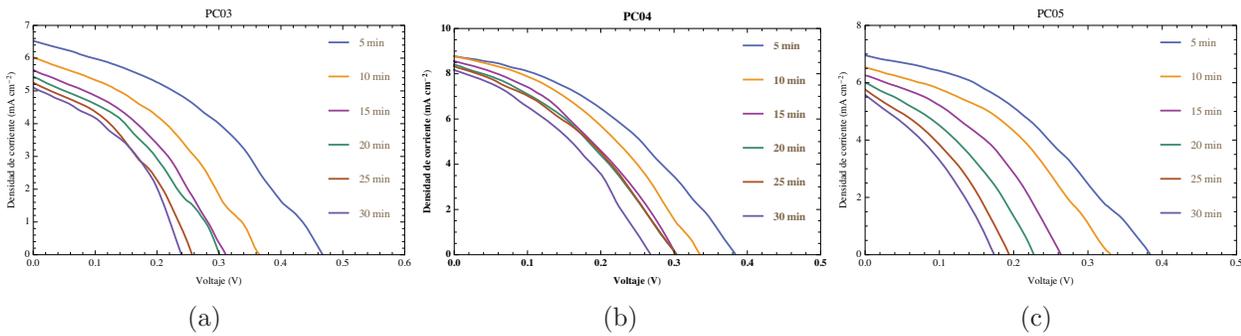


Figura 5.13: Curvas densidad de corriente contra voltaje, en diferentes tiempos, de las celdas de *dos pasos dos calentamientos*: (a) PC03, (b) PC04 y (c) PC05.

Un resumen de las características eléctricas de las celdas evaluadas al minuto 30 se muestran en la Tabla 5.6. El factor de llenado (FF) se mantiene constante para todas la muestras en este tiempo en particular y vemos que la potencia entregada de PC04 es cercana al doble de PC05 y PC03.

Se muestra en la Tabla 5.7 las diferencias de las características eléctricas al inicio, cuando la lámpara tiene 5 min encendida y en el minuto 30.

Se observa que el cambio es muy similar para PC03 y PC05, hay una disminución de 200 mV y de 1.4 mA con un aumento de temperatura de 10°C . PC04 en cambio disminuye 117 mV y 0.62 mA para un incremento de 12°C . Esto de manera general indica un mejor desempeño para PC04.

Tabla 5.6: Características eléctricas de las celdas solares representativas de depositadas por el método de *dos pasos dos calentamientos* en el minuto 30.

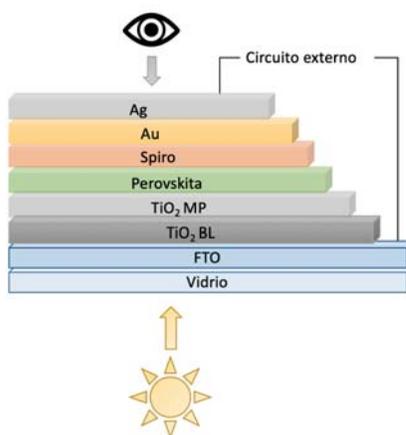
Muestra	V_{ca} [mV]	J_{cc} [mA/cm ²]	$V_{máx}$ [mV]	$J_{máx}$ [mA/cm ²]	$P_{máx}$ [mW/cm ²]	FF
PC03	240	5.10	156	3.27	0.51	0.41
PC04	268	8.16	160	5.01	0.80	0.37
PC05	174	5.57	100	3.28	0.33	0.34

Tabla 5.7: Diferencia de las características eléctricas iniciales y finales de las celdas solares de perovskita depositadas por el método de *dos pasos dos calentamientos*.

Muestra	ΔV_{ca} [mV]	ΔJ_{cc} [mA/cm ²]	ΔT [°C]
PC03	227	1.42	10
PC04	117	0.62	12
PC05	210	1.39	10

5.4.2. Caracterización térmica

Para una mejor caracterización térmica, de las celdas fabricadas, se procuró dejar un espacio suficiente entre cada una de las capas que se depositaran y hacer la medición como se muestra en la Figura 5.14. Esto para poder obtener información precisa capa por capa como se observa en la Figura 2.3. Se analizará sobre cada muestra por separado, para finalizar con un análisis comparativo.

Figura 5.14: Diagrama de celda de perovskita para la caracterización térmica del método *dos pasos dos calentamientos*.

PC03

En la Figura 5.15 se muestran las temperatura observada de las capas de la muestra PC03 con su respectiva normalización.

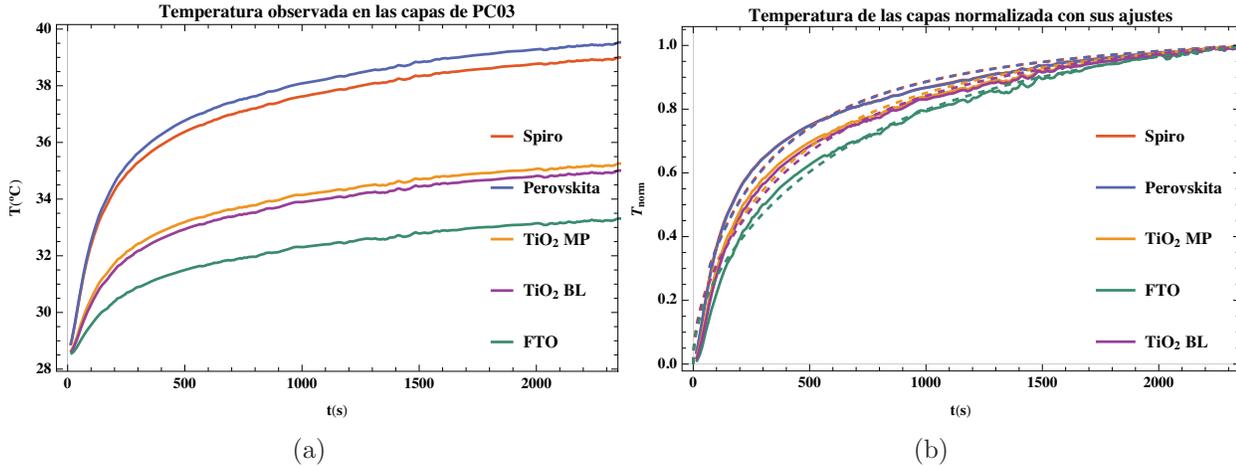


Figura 5.15: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para cada componente de la muestras PC03 con su ajuste en línea discontinua.

De las curvas de la Figura 5.15 podemos identificar que, como se había dicho anteriormente, la capa de la perovskita presenta un mayor aumento de temperatura. Si bien la capa de perovskita es la absorbidora, y el Spiro la subsecuente superior, esta última tiene un área mayor expuesta por lo que su temperatura se podría estar reduciendo por enfriamiento convectivo. Por otro lado el FTO, al ser el material medido en uno de los extremos, puede ser que el calentamiento conductivo de la capa absorbidora no tiene mayor efecto en esa región. Las capas de TiO_2 presentan ligeras diferencias de temperaturas, aunque un comportamiento muy similar.

Si normalizamos las curvas de calentamiento se observa que la capa Perovskita elevan su temperatura rápidamente al igual que el Spiro que se sobrepone. Parecido para el caso del TiO_2 . La que tarda más es el FTO lo cual se puede relacionar con su baja absorción y que su calentamiento debe ser por conducción del calentamiento de las otras capas y una pequeña influencia por la corriente generada. En líneas discontinuas se muestran las curvas con los valores de α de acuerdo al ajuste.

PC04

En la Figura 5.16 se muestran la temperatura observada de las capas de la muestra PC04 con su respectiva normalización.

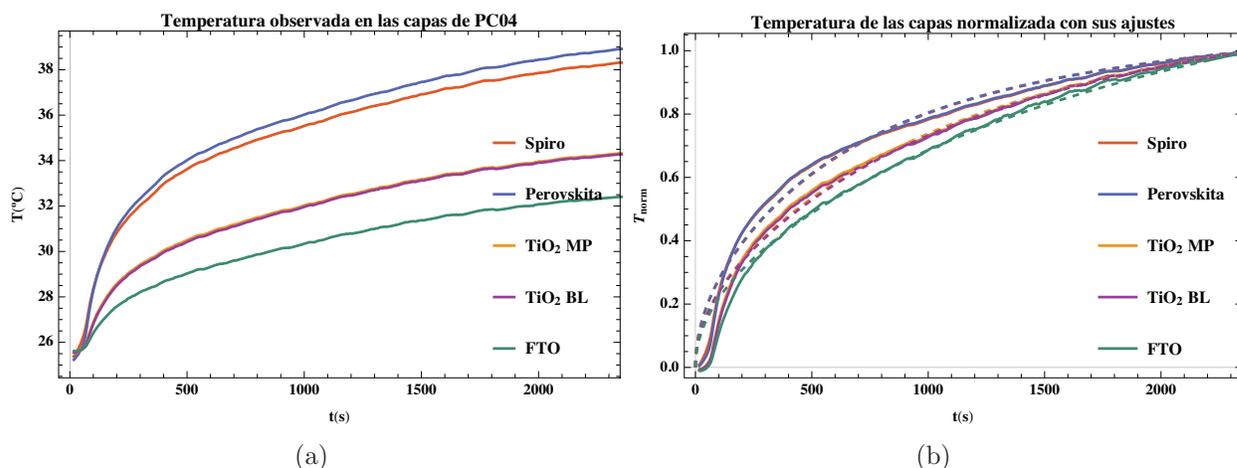


Figura 5.16: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para cada componente de la muestras PC04 con su ajuste en línea discontinua.

De las curvas observadas podemos identificar nuevamente que la capa de la perovskita presenta un mayor aumento de temperatura. Las capas de TiO_2 se superponen nuevamente.

Si normalizamos las curvas de calentamiento vemos que la curva de Spiro y perovskita se superponen, de igual manera las curvas de TiO_2 . En líneas punteada se muestran las curvas con los valores de α de acuerdo al ajuste.

PC05

En la Figura 5.17 se muestran las temperatura observada de las capas de la muestra PC05 con su respectiva normalización.

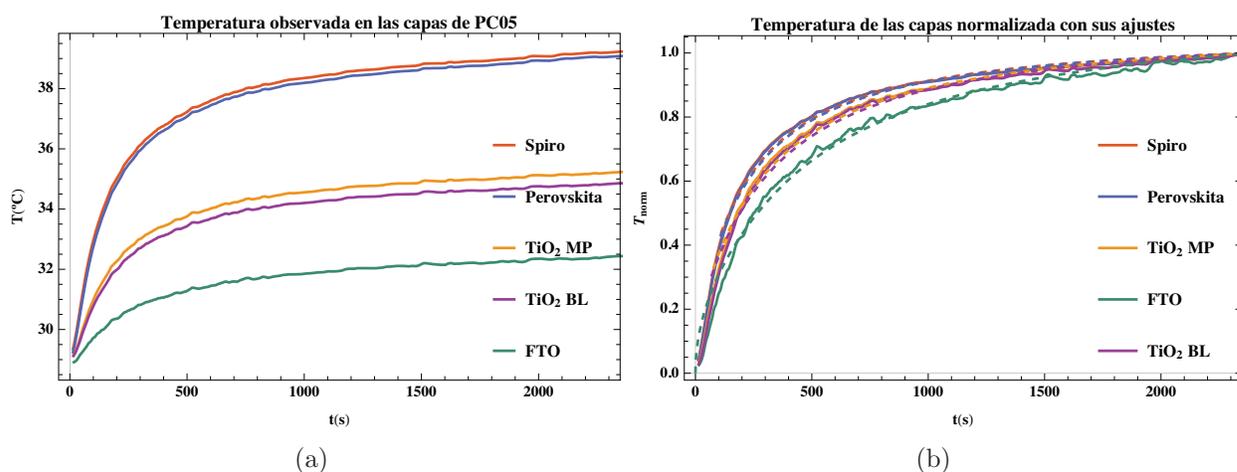


Figura 5.17: Temperatura promedio observada (a) y normalizada (b), para cada componente de la muestras PC05 con su ajuste en línea discontinua..

Un comportamiento muy similar a PC03, aunque un ligero aumento en la temperatura del Spiro con respecto a la perovskita. Una vez normalizadas los resultados se vuelven a sobreponer el Spiro y la Perovskita, al igual que el TiO_2 . De comparar con las otras celdas esta presenta incremento más rápido, lo cual se observa con la forma más cuadrada que tienen las curvas.

A manera de comparación final, se observa en la Figura 5.18(a) en línea continua la temperatura normalizada de las muestras que se presentaron anteriormente y en línea discontinua las muestras medidas cuatro días después. Resulta interesante al comparar las curvas como la muestra PC03 presenta el mismo comportamiento térmico mientras que PC04 y PC05 varía en el tiempo. Lo cual en principio nos indicaría que PC03 pudo no haberse degradado a comparación de las otras muestras. Sin embargo, resulta complejo determinar cuál es el comportamiento esperado, pues es particular para cada muestra, no hay una tendencia a aumentar o disminuir su difusividad térmica efectiva con la degradación.

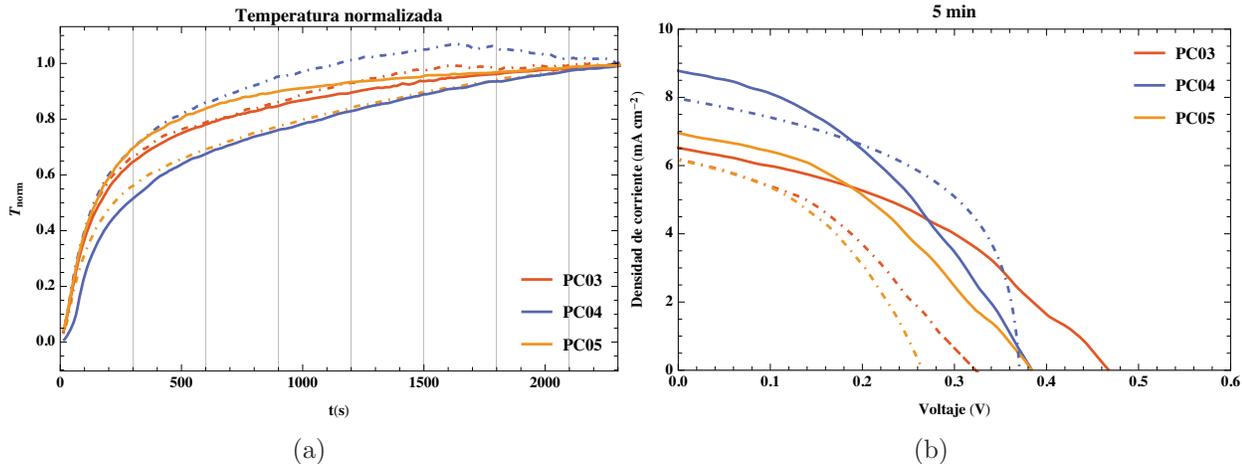


Figura 5.18: Temperatura normalizada de las muestras (a) y la curva corriente contra voltaje el día de la fabricación en línea continua y cuatro días después en líneas discontinuas.

En la Figura 5.18(b) se presentan la curva J-V característica para cada muestra tomada a los cinco minutos de iluminación. La celda de perovskita que presenta mejores propiedades eléctricas, PC04, es la que alcanza su temperatura final de manera paulatina. PC03, aunque tiene una corriente en corto circuito menor, tiene un aumento considerable del voltaje en circuito abierto con respecto de PC05 y a su vez su curva de calentamiento se encuentra entre PC04 y PC05. Resulta complejo de los resultados obtenidos predecir cuál será el comportamiento de la celda cuatro días después pues no hay una tendencia clara en el calentamiento, por otra parte sus características eléctricas parecen coincidir para PC03 y PC05.

En la Tabla 5.8 se presentan los valores de difusividad térmica efectiva y sus respectivas funciones de mérito. Se pueden observar variaciones de una unidad para cada una de las muestras. Estos valores deberían tener menos variaciones entre sí para garantizar una reproducibilidad en el método de fabricación. Estas variaciones también se pueden relacionar con

Tabla 5.8: Valores calculados de difusividad térmica efectiva y mérito para celdas solares de perovskita: A el día de fabricación y B cuatro días después.

Método	Muestra	α_e [m ² /s]	Mérito _{ajuste}	Mérito _{vidrio}	Mérito _{MAPbI₃}
M3 A	PC03	2.20×10^{-7}	0.0005	0.0105	0.0197
	PC04	1.03×10^{-7}	0.0009	0.0586	0.0833
	PC05	3.02×10^{-7}	0.0001	0.0030	0.0083
M3 B	PC03	2.56×10^{-7}	0.0004	0.0069	0.0144
	PC04	3.72×10^{-7}	0.0024	0.0036	0.0075
	PC05	1.25×10^{-7}	0.0015	0.0402	0.0590

las variaciones en sus características eléctricas.

Los resultados que se presentan buscan relacionar algunos comportamientos observados con los fenómenos propios del deterioro en el desempeño por disipaciones diferentes, en el calor debido a la iluminación, además de posibles degradaciones de los componentes de la celda. En el primer trabajo sobre el tema de perovskitas y termografía (23), se discuten los procesos de degradación. En dicho trabajo se menciona que la dihidratación da como resultado la formación de yoduro de plomo lo cuál llega a duplicar el volumen de la película depositada. Lo antes mencionado podría dar como resultado un aumento en la difusividad térmica al incrementarse la masa y el volumen de la película de perovskita. Se requiere de un estudio más detallado del método de fabricación para entender las variaciones y relaciones con su microestructura. En general, se podría decir que la muestra PC03 que aunque no muestra las mejores características eléctricas presenta una estabilidad aparente.

De manera similar a la tecnología de CdTe, los estudios que aquí se presentan se pueden complementar para dar respuesta a algunas incógnitas que surgen. Aunque algunos resultados no son concluyentes, el estudio de los métodos de fabricación con respecto a su elevación en temperatura, arroja información que se puede explicar mediante su morfología descrita en la literatura. En el caso del método de *dos pasos dos calentamientos* se muestra las mejoras alcanzadas en los procesos de fabricación mediante la termografía. Aunque los análisis termográficos indican una escasa reproducibilidad de los métodos empleados para la fabricación este tipo de perovskita la selección de las curvas representativas permitió encontrar tendencias y correlaciones que permiten generar diferentes hipótesis que requieren verificación posterior.

Conclusiones

El desempeño de los módulos fotovoltaicos se puede inferir al medir su temperatura con cámaras infrarrojas, así la termografía parece ser una técnica adecuada, al ser no invasiva, para medir la temperatura de sistemas energéticos como lo son las celdas solares y así entender el funcionamiento de los materiales que las componen.

En este trabajo se desarrolló una metodología para el análisis térmico de los materiales empleados en la fabricación de celdas solares de película delgada.

Se presentan las relaciones entre las propiedades ópticas y las mediciones termográficas así como las dificultades y limitaciones para determinar la emisividad requerida para las mediciones termográficas por lo que se define una metodología de normalización. Presentamos una justificación heurística a dicha normalización, eliminando así la necesidad de conocer el término de la emisividad de los materiales que componen los sistemas energéticos. Eliminando este parámetro es posible hacer comparaciones entre el comportamiento térmico de diferentes materiales. Se introdujo una difusividad térmica efectiva y una figura de mérito para el estudio de los materiales analizados.

También presentamos un análisis óptico de los materiales que resulta relevante para aclarar algunas de las preguntas al momento de medir la temperaturas por medio de la termografía infrarroja. Con la definición de la metodología de normalización se procedió a analizar dos tecnologías fotovoltaicas: CdTe y perovskita.

El estudio realizado en las celdas de CdTe confirman la utilidad del procedimiento de normalización y determinan que los cambios de temperatura medidos en diferentes caras de la celda aportan información relevante.

En el caso de la caracterización de celdas solares de CdTe, el método de *inmersión* contrastado con el método *superficial* presenta valores más elevados de temperatura durante las pruebas en funcionamiento, por la cara posterior, que se atribuyen a calentamiento por efecto Joule de acuerdo a la alta densidad de corriente de las celdas fabricadas con dicho método. Sin embargo, se observa que el tipo de calentamiento bajo iluminación está determinado por el tratamiento térmico al agruparse aquellas que fueron tratadas a las mismas temperaturas sin importar el método.

El procedimiento frontal aporta información útil durante los estudios bajo oscuridad en cambio las mediciones en la cara posterior debe ser empleada bajo funcionamiento normal.

La caracterización termográfica de las celdas solares de perovskitas, abre un panorama prometedor para el estudio de esta tecnología en particular. Primeramente los análisis termográficos indican una escasa reproducibilidad de los métodos empleados para la fabricación

este tipo de perovskita. A pesar de la poca reproducibilidad de los métodos de fabricación, la selección de las curvas representativas permitió encontrar tendencias y correlaciones que permiten generar diferentes hipótesis que requieren verificación posterior. Las curvas J-V medidas a diferentes tiempos de iluminación muestran correlaciones complejas con las características eléctricas, siendo una tendencia a estudiar en más detalle. Sin embargo notamos un mejor desempeño cuando la difusividad efectiva es más alta y por lo tanto la rapidez con la que alcanza la temperatura estable la celda es mayor.

El estudio de la degradación resulta interesante y a su vez complejo, pues se debe apoyar de otras técnicas de caracterización para poder relacionar lo obtenido con las curvas de calentamiento.

No observamos puntos calientes en los análisis realizados lo cual se puede interpretar de dos formas: los depósitos son lo suficientemente homogéneos para que no existan estos puntos calientes o que las difusividades térmicas son lo suficientemente alto para su disipación. Una de las limitaciones de nuestra metodología e infraestructura implica que no fue posible medir la transferencia de calor de manera transversal.

En cuanto a la técnica de termografía infrarroja existe aún alternativas por explorar como es la incorporación de *lock-in*. La termografía infrarroja es una herramienta que aporta información útil para el estudio de celdas solares como se presentó en este trabajo y de otros sistemas tan diferentes como las visualización de vórtices en flujos MHD que se estudiaron con esta técnica.

Apéndice A

Manual de uso de la cámara termográfica

Este manual tiene la finalidad de servir de guía en la configuración de una medición y ayudar a entender las mediciones que se presentan en este trabajo, usando la cámara X6540sc de FLIR en conjunto con el software *ResearchIR 4*. A continuación se detallan a manera de instrucciones los pasos a seguir junto con algunas recomendaciones.

A.1. Primeros pasos

Para evitar tener la cámara encendida largos periodos sin ser requerida, con el fin de alargar la vida útil de la misma, se hacen las siguientes sugerencias.

A.1.1. Procedimiento inicial

1. Encender computadora.
2. Revisar conexión cámara, disco duro, lámpara, etc.
3. Alinear experimento de acuerdo a la medición a hacer, probar instrumentos sin encender la cámara. Es importante asegurarse que todo este funcionando correctamente antes de encender la cámara. Recordar que debe estar a por lo menos 40 cm de distancia.

A.1.2. Configuración de la cámara

Se requiere configurar la cámara cada vez que esta se encienda, las configuraciones de la sesión anterior se guardan pero es recomendable revisar antes de hacer uso de la misma.

1. Estando seguro que todo está operable encender la cámara con la tapa de la lente puesta. En la pantalla de la cámara aparecerá el porcentaje de enfriamiento para poder entrar en operación, esperar a que se alcance el 100 %.

2. Abrir programa *ResearchIR*, al abrir el programa aparecera un menú indicando los dispositivos conectados; en este caso el dispositivo GigEX6540sc (Figura A.1(a)).

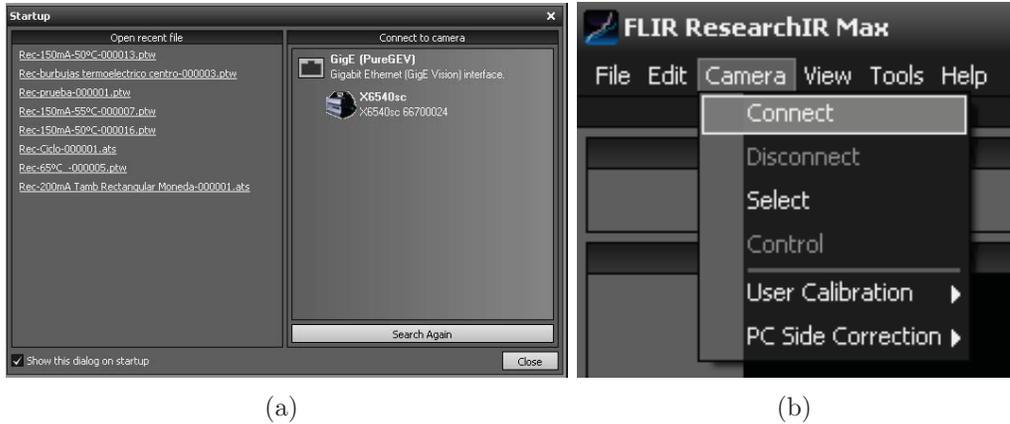


Figura A.1: (a) Menú que indica la cámara detectada y (b) menú para realizar la conexión de manera manual.

De no aparecer el menú o haber cerrado la ventana, dar click en Camera → Connect, esperar a que lo que se vea sea la imagen de la cámara, algo parecido a la imagen A.2.

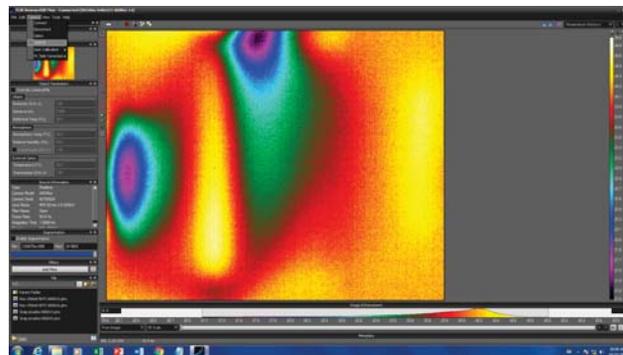
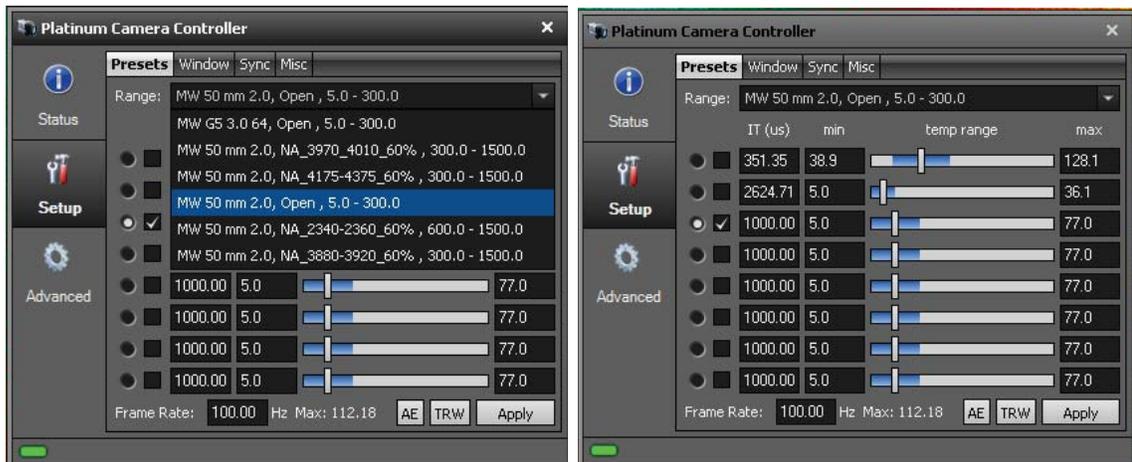


Figura A.2: Uniformidad inicial al encender la cámara.

3. Para iniciar la configuración ir al menú Camera→control para revisar la configuración. Aparecerá una ventana con tres menús a la derecha, en esta primera parte nos enfocaremos en el *Setup*. La primer pestaña dentro del menú de *Setup* son los *Presets*. En los *Presets* se debe indicar la lente y el rango (Figura A.3).

La lente utilizada en este trabajo fue *MW 50 mm 2.0, Open, 5.0-300.0* como se muestra en la Figura A.3(a). De tener otra lente como puede ser la de aumento, *MW G5 3.0 64, Open, 5.0-300.0* o tener algun filtro es necesario indicarlo en este punto. De no tener la lente que está puesta seleccionada se verá una imagen con rayas verticales.



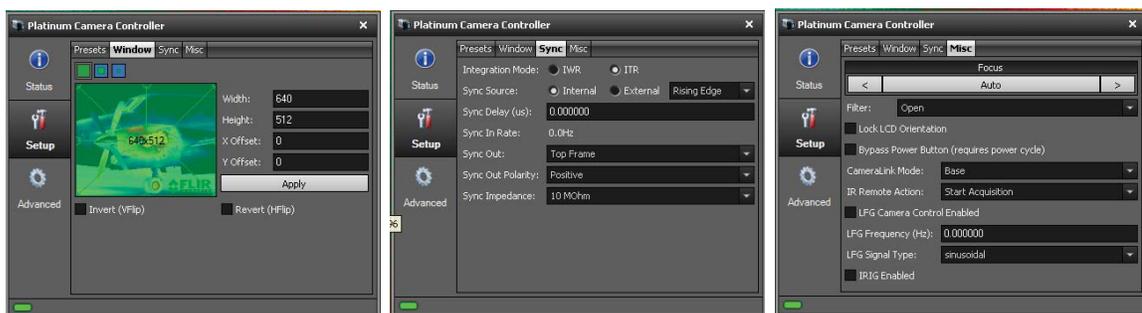
(a)

Figura A.3: (a) Lista de las lentes y filtros disponibles y (b) rangos de temperatura a medir configurables.

El rango de medición utilizado en este trabajo fue de 5.0 a 77.0 °C dando un tiempo de integración de 1000 μ s, Figura A.3(b). El rango junto con el tiempo de integración determinan los cuadros por segundo que se pueden capturar. En el caso de este trabajo con la máxima resolución es posible capturar a una frecuencia de hasta 112 Hz.

Es importante de medir temperaturas mayores a los 77°C modificar este rango o de medir temperaturas mayores a 300°C cambiar los filtros de la lente

4. En la pestaña de *Window* que se muestra en la Figura A.4(a) se puede modificar la ventana a medir, al reducir la cantidad de pixeles se aumenta la velocidad de adquisición. En este trabajo se tomaron con la máxima resolución de 640x512.



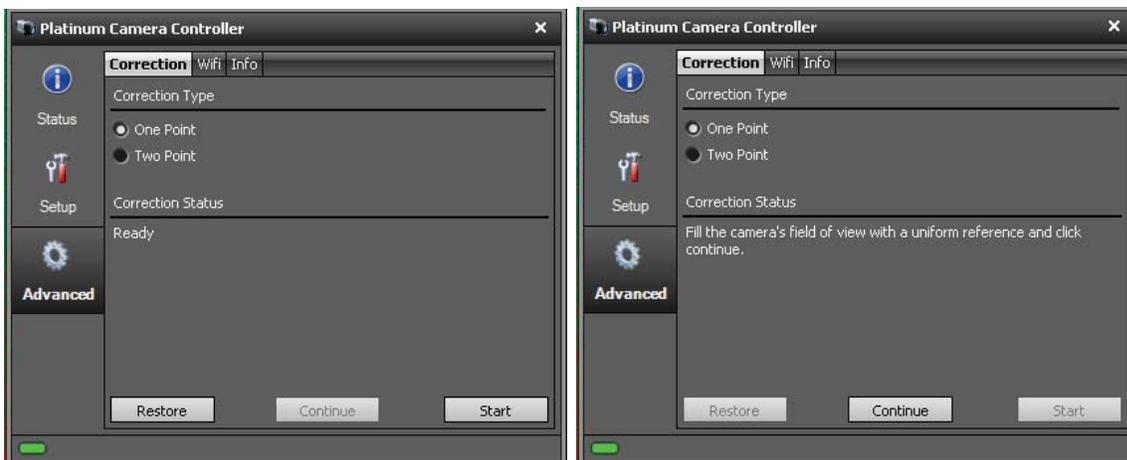
(a)

Figura A.4: (a) Menú para determinar el tamaño de la ventana a capturar, (b) menú para elementos externos de sincronización y (c) menú para enfocar y cambiar configuraciones de la cámara.

La pestaña de *Sync* no fue utilizada en este trabajo pero da la opción de sincronización con otros instrumentos.

La pestaña de *Misc*, Figura A.4(b), resulta útil para enfocar la cámara de manera remota, además se pueden configurar otras opciones. Otra opción es enfocar dando doble click en la pantalla de la de la cámara al objeto que se desea medir.

5. En el menú de *Advanced*, se tiene la opción de *Non Uniformity Correction*, con dos opciones *One Point* o *Two Point*, Figura A.5(a). Seleccionar *One Point*, dar click en iniciar y aparecerá un mensaje que pide se cubra la lente de la cámara con un objeto con temperatura uniforme (Figura A.5(b)); para esto se tenía la tapa de la cámara puesta, finalmente dar click en “continuar”. Después de unos segundos se tiene que ver una imagen uniforme aunque ruidosa.



(a)

Figura A.5: (a) Corrección de no uniformidad de un punto y (b) mensaje para iniciar la corrección.

Por último quitar la tapa y no se debería ver ninguna mancha.

Ya que tengas todo listo se tiene que ir a la configuración de la grabación. Para esto está el ícono que tiene un botón rojo o una cámara o unas herramientas. Al dar clic en ese aparecen los tres íconos que te decía, en el de herramientas

A.1.3. Configurar medición

El menú para configurar una medición está dividido en cuatro secciones como se muestra en la Figura A.6. En el ícono de las herramientas se configura el tiempo de grabación en la primer sección, el cuál varió entre 20 min y una hora para este trabajo, dependiendo de las muestras a medir. Los cuadros por segundo en la segunda sección, estos se limitaron a 10 e incluso uno para reducir el tamaño de los archivos. En la parte inferior izquierda la ruta de

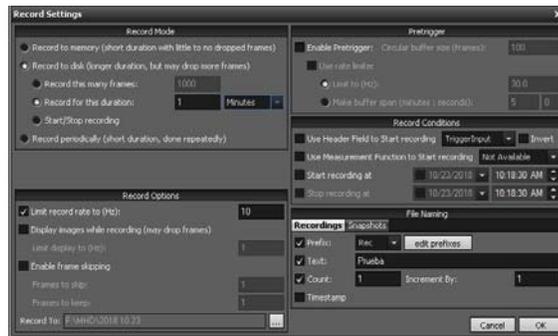


Figura A.6: Configuración de video.

donde se va a guardar la medición es para ello que el disco duro debe estar desbloqueado o conectar la unidad donde se desea guardar. En la tercer sección (arriba a la derecha) se configuraría para mediciones con tiempo y el disparo, que de estar conectado se da la opción de TriggerIn. En la cuarto sección se determina el nombre del archivo.

Una vez todo este configurado se puede dar click en el botón rojo que sería para iniciar la grabación, la cual se puede parar en cualquier momento en la ventana que aparece.

Bibliografía

- [1] Diario Oficial de la Federación, “Ley de la industria eléctrica,” updated: 11 Agosto 2014.
- [2] G. A. Guillermo, “La CRE como regulador y facilitador,” in *Mexico Energy Forum*, Febrero 2018.
- [3] G. Media, “Mexico’s record solar prices fall below the average cost of energy from gas and coal,” 2018.
- [4] REN21, *Renewables 2018 Global Status Report*. Paris: REN21, 2018.
- [5] C. C. Guzmán, “Consolidando el impacto de la reforma energética,” in *Mexico Energy Forum*, Febrero 2018.
- [6] National Renewable Energy Labs, “Photovoltaic research - best research-cell efficiencies,” 2019.
- [7] ©Fraunhofer ISE, “Photovoltaics report,” updated: 10 August 2018.
- [8] M. A. Green, Y. Hishikawa, A. W. Y. H. Baillie, E. D. Dunlop, and D. H. Levi, “Solar cell efficiency tables (version 51),” no. November 2017, pp. 3–12, 2018.
- [9] Mission Innovation, “Innovation challenges,” 2015.
- [10] V. G. Karpov, A. Vasko, and A. Vijn, “Hot spot runaway in thin film photovoltaics and related structures,” *Applied Physics Letters*, vol. 103, no. 7, 2013.
- [11] M. Simon and E. L. Meyer, “Detection and analysis of hot-spot formation in solar cells,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 106–113, 2010.
- [12] N. E. Gorji, “Degradation of ultrathin CdTe films with SWCNT or Graphene back contact,” *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 70, pp. 84–89, 2015.
- [13] O. Breitenstein, “Local efficiency analysis of solar cells based on lock-in thermography,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 107, pp. 381–389, 2012.
- [14] J. Solórzano and M. A. Egido, “Hot-spot mitigation in PV arrays with distributed MPPT (DMPPT),” *Solar Energy*, vol. 101, pp. 131–137, 2014.

- [15] J. M. Laskar, S. Bagavathiappan, M. Sardar, T. Jayakumar, J. Philip, and B. Raj, "Measurement of thermal diffusivity of solids using infrared thermography," *Materials Letters*, vol. 62, no. 17-18, pp. 2740–2742, 2008.
- [16] J. Luschitz, B. Siepchen, J. Schaffner, K. Lakus-Wollny, G. Haindl, A. Klein, and W. Jaegermann, "CdTe thin film solar cells: Interrelation of nucleation, structure, and performance," *Thin Solid Films*, 2009.
- [17] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, "Pathways for solar photovoltaics," 2015.
- [18] E. Regalado-Pérez, M. G. Reyes-Banda, and X. Mathew, "Influence of oxygen concentration in the CdCl₂ treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells," in *Thin Solid Films*, 2015.
- [19] O. S. Martínez, E. Regalado-Pérez, N. R. Mathews, E. R. Morales, D. Reyes-Coronado, G. H. Galvez, and X. Mathew, "Photovoltaic performance of a Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS top-cell structure," in *Thin Solid Films*, 2015.
- [20] L. A. Kosyachenko, T. I. Mykytyuk, I. M. Fodchuk, O. L. Maslyanchuk, O. S. Martinez, E. R. Pérez, and X. Mathew, "Electrical characteristics of thin-film CdS/CdMgTe heterostructure for tandem solar cells," *Solar Energy*, 2014.
- [21] M. D. Pérez and N. E. Gorji, "Modeling of temperature profile, thermal runaway and hot spot in thin film solar cells," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 41, pp. 529–534, 2016.
- [22] J. H. Im, H. S. Kim, and N. G. Park, "Morphology-photovoltaic property correlation in perovskite solar cells: One-step versus two-step deposition of CH₃NH₃PbI₃," *APL Materials*.
- [23] Y. A. Alarcón-Altamirano, "Estudios de estabilidad de nanoestructuras utilizadas en dispositivos de conversión y almacenamiento de energía," tesis de maestría, IER-UNAM, 2017.
- [24] M. W. Zemansky and R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*. McGraw-Hill, 1981.
- [25] T. Quinn, *Temperature*. London, England: ACADEMIC PRESS LIMITED, 1990.
- [26] T. West, *The Ultimate Infrared Handbook for R & D Professionals The Ultimate Infrared Handbook for R & D Professionals*. 2012.
- [27] I. Asimov, *Grandes ideas de la ciencia*. Madrid, España: Alianza Editorial, 1996.
- [28] Grespan E.C., del Río J.A., Alarcón Y.A., Rincón M.E., Jaramillo-Quintero O.A., "Transferencia de calor en dispositivos fotovoltaicos," in *Libro de Actas del XVI Congreso Ibérico y XII Congreso Iberoamericano de Energía Solar*.

- [29] FLIR, *X6540sc – X6550sc User Manual*.
- [30] M. Autolab, “Autolab PGSTAT204 Compact and modular potentiostat/galvanostat.”
- [31] L. Aosong(Guangzhou) Electronics Co., *Digital-output relative humidity & temperature sensor/module AM2303*.
- [32] FLIR, *ResearchIR 4 User’s Guide*.
- [33] Wolfram Research Inc., “Mathematica.”
- [34] National Renewable Energy Labs, “Reference solar spectral irradiance: Air mass 1.5,” 2003.
- [35] E. Ienei, L. Isac, and A. Duta, “Synthesis of alumina thin films by spray pyrolysis,” *Revue Roumaine de Chimie*, 2010.
- [36] J. Burschka, N. Pellet, S. J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel, “Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells,” *Nature*, 2013.