



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“DESARROLLO DE DISPOSITIVOS DEL TIPO TCO/CdS/CdTe CON  
CRECIMIENTO DE PELÍCULA DELGADA CdTe POR CSS A PRESIÓN  
CERCANA A LA ATMOSFÉRICA”**

**TESIS**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

PRESENTA:  
**ING. GUILLERMO IVÁN GARCÍA ALVARADO**

TUTOR:  
**DR. JOSÉ SANTOS CRUZ**  
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

COMITÉ TUTOR:  
**DRA. GENOVEVA HERNÁNDEZ PADRÓN**  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM  
**DR. PEDRO SALAS CASTILLO**  
CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y TECNOLOGÍA AVANZADA, UNAM

MÉXICO, D.F. JULIO, 2015



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **Agradecimientos**

Agradezco primeramente a Dios, por haberme permitido disfrutar experiencias buenas y malas durante estos años que duro la instrucción teórica, práctica del Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) y concluir con la investigación.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico proporcionado, para poder llevar a buen puerto la investigación.

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), al Centro de Física Aplicada Y Tecnología Avanzada (CFATA) por darme la oportunidad de estudiar el PCeIM.

Agradezco profundamente al Dr. José Santos Cruz por poner la confianza en mí, instruirme en la metodología para desarrollar la estructura del dispositivo fotovoltaico, por enfocarme en los momentos más delicados que debí afrontar para seguir aprendiendo.

Agradezco con todo mi corazón a mi amiga Denise Giovana Carrasco González por haber hecho posible dejar mi adicción que tenía a los PC Games, para poder concluir la investigación y así cumplir con mi palabra.

Agradezco a mi Familia por los cuidados, el apoyo, la preocupación, la molestia que se tomaron para no dejar que se repitieran las experiencias pasadas y poder terminar el PCeIM.

Agradezco el tiempo y dedicación que tuvieron mis profesores, mis compañeros de clase, mis amigos, mis tíos, mis primos y conocidos para compartir estas nuevas experiencias que me han forjado durante el estudio del PCeIM.

Agradezco al Dr. Miguel Ángel Ocampo Mortera, al Dr. Eric Mauricio Rivera Muñoz por el apoyo proporcionado para realizar mis estudios en el CFATA.

Agradezco a los técnicos de los equipos de caracterización, la Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández, la Dra. Beatriz Millán Malo, la C. Dr. Carmen Peza Ledesma, a la M.I.Q. Alicia del Real López, el M.C. Gildardo Casarrubias Segura y al Dr. Joaquín Márquez Marín por dedicar el tiempo necesario para obtener los resultados de las caracterizaciones.

Agradezco a todas las personas con quienes pude compartir una experiencia, una conversación, un nuevo conocimiento, una alegría, una tristeza, una sonrisa, una mirada, un abrazo, todo.

Gracias atentamente Guillermo Iván García Alvarado.

## Resumen

En el presente trabajo de investigación se muestran los resultados de la obtención de dispositivos solares variando la presión de crecimiento de la capa absorbente (CdTe). Se muestra la metodología para generar las diferentes capas que forman la celda solar y que está comprendida por un contacto frontal, este contacto está formado por vidrio (Soda - Lime) y una película de óxido de estaño impurificado con flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ). Posteriormente, se deposita la capa buffer sobre el sustrato vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ , por el método de baño químico (CBD por sus siglas en inglés) donde se adquiere una película de sulfuro de cadmio (CdS) con buenas propiedades para ser aplicada en una celda solar inorgánica. Después de crecer la capa buffer sobre el contacto frontal, se deposita la capa absorbente que esta formada por telururo de cadmio (CdTe) y se deposita sobre el sustrato vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdS utilizando el método de sublimación por espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés), posteriormente a la hetero-estructura, vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdS/CdTe se le da un tratamiento para su activación como celda solar mediante un tratamiento térmico en vapores de di-cloruro de cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ). Finalmente se genera el contacto posterior, que está constituido por Cu/Au, 3 /40 nm. Se muestran los resultados de caracterización óptica, morfológica, estructural y eléctrica de las películas individuales como en dispositivo solar. Los resultados se dividen en dos etapas, la primera se enfocó en encontrar las condiciones para obtener la mayor eficiencia de la celda solar, variando la temperatura del proceso de activación, estas pruebas experimentales se desarrollaron con 5 diferentes temperaturas de tratamiento térmico (370 °C, 380 °C, 390 °C, 400 °C, 410 °C). Una vez que obtuvimos los resultados variando la temperatura de activación, se varió el nivel de vacío del depósito de la película de CdTe obteniendo una eficiencia del  $\eta = 10.55 \%$  para una presión de crecimiento de 3 Torr.

## Summary

In this present research work, the results are shown about solar devices with absorber layer (CdTe) grown at different pressure, the methodology is shown for get different layers that build solar cell device, this structure is fabricated for front contact, the front contact is formed by glass (Soda - Lime) and a layer of tin oxide doped with fluorine ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ). The buffer layer are deposited on substrate glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}$  by chemical bath deposition method (CBD) here we get cadmium sulfide (CdS) tin film with good properties to be applied as inorganic solar device. After of the buffer layer is grown the absorber layer of cadmium telluride (CdTe) is deposited on substrate glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}$  by closed space sublimation method (CSS), later heterostructure glass/ $\text{SnO}_2\text{:F}/\text{CdS}/\text{CdTe}$  is activated with an annealing treatment in cadmium dichloride vapor ( $\text{CdCl}_2$ ). Finally the back contact; is deposited by evaporation technique in a high vacuum atmosphere and consist of copper and gold (Cu/Au, 3/40 nm) thin films. The results of optical, morphological, structural and electrical characterization are displayed of individual layers and as solar device. These results are divided in two stages, in first stage focuses on the solar cell device more efficiently, varying the activation process, these experimental tests are developed with 5 different annealing treatment temperature (370 °C, 380 °C, 390 °C, 400 °C, 410 °C). After then, the activation process results with different temperature, the final results were got at different vacuum level for the layer of CdTe deposition. The higher efficiency of  $\eta = 10.55 \%$  at 3 Torr pressure of absorber layer deposition was obtained.

## **Justificación**

Con base en eficiencias obtenidas en laboratorio para celdas solares de segunda generación, el presente trabajo se enfocó en la estructura TCO/CdS/CdTe/Cu/Au, así como a la metodología de crecimiento para obtener eficiencias competitivas y disminuyendo los costos de producción de la celda solar basada en CdTe, el trabajo de investigación se basó en la metodología de baño químico (CBD) para la capa buffer (CdS) y la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS) para capa absorbente (CdTe). El trabajo es crecer la capa absorbente (película delgada de CdTe) a presión cercana a la atmosférica, evitando el empleo de alto y ultra alto vacío, así como de gases helio y oxígeno de ultra alta pureza en la etapa de crecimiento y en la de activación, lo que incrementa el costo en la fabricación de la celda solar inorgánica basada en CdTe.

## **Hipótesis**

Mediante la técnica de CSS a presión cercana a la atmosférica, se obtendrán películas delgadas de CdTe, con buenas propiedades ópticas, eléctricas y estructurales para que éstas películas se empleen en dispositivos solares como capa tipo-p obteniendo eficiencias competitivas.

## **Objetivo General**

Desarrollar dispositivos del tipo TCO/CdS/CdTe/Cu/Au con la capa de CdTe crecida a presión cercana a la atmosférica.

## **Objetivos Particulares**

- ✓ Obtener películas delgadas de CdS por la técnica CBD para ser aplicada como semiconductor tipo n en dispositivos fotovoltaicos.
- ✓ Caracterizar las propiedades ópticas y estructurales de la película delgada CdS.
- ✓ Crear películas delgadas de CdTe por la técnica CSS variando la presión de crecimiento para ser aplicadas como semiconductor tipo p en dispositivos fotovoltaicos.
- ✓ Caracterizar las propiedades ópticas y estructurales de la película delgada CdTe.
- ✓ Activar la heteroestructura TCO/CdS/CdTe mediante tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> en fase gaseosa.
- ✓ Caracterizar la heteroestructura TCO/CdS/CdTe/Cu/Au como dispositivo fotovoltaico.

## Índice General

Agradecimientos.....	I
Resumen.....	II
Summary.....	III
Justificación.....	IV
Hipótesis.....	V
Objetivo General.....	V
Objetivos Particulares.....	V
Índice General.....	VI
Índice de Figuras.....	IX
Índice de Tablas.....	XIII
1. Antecedentes.....	1
1.1 Introducción.....	1
1.2 Energía renovable.....	2
1.3 Energía renovable en México.....	5
1.4 Dispositivos fotovoltaicos.....	7
2. Conceptos.....	10
2.1 Celda solar.....	10
2.2 Efecto fotovoltaico.....	10
2.3 Espectro solar.....	11
2.4 Semiconductores.....	13
2.4.1 Absorción en semiconductores.....	14
2.4.2 Propiedades de los semiconductores.....	15
2.4.3 Generación y recombinación.....	17
2.5 Uniones se semiconductores.....	18

2.5.1	Unión metal – semiconductor.....	18
2.5.2	Unión semiconductor – semiconductor.....	20
2.6	Curva característica corriente – voltaje.....	22
2.6.1	Ecuación del diodo Shockley.....	22
2.7	Eficiencia cuántica.....	25
3.	Estructura de la celda.....	27
3.1	Contacto frontal (TCO).....	28
3.2	Capa buffer (CdS).....	29
3.3	Capa absorbente (CdTe).....	31
3.4	Contacto posterior (Cu/Au).....	33
4.	Metodología.....	34
4.1	Vidrio conductor.....	34
4.2	Baño químico (CdS).....	35
4.3	Sublimación por espacio cercano (CdTe).....	36
4.4	Tratamiento térmico con CdCl <sub>2</sub> .....	38
4.5	Evaporación de los contactos metálicos (Cu-Au).....	39
4.6	Tratamiento térmico.....	42
5.	Resultados y discusión.....	43
5.1	Difracción de rayos X (XRD) primera etapa.....	43
5.1.1	Vidrio conductor (SnO <sub>2</sub> :F).....	43
5.1.2	Capa buffer (CdS).....	44
5.1.3	Capa absorbente (CdTe).....	45
5.1.4	Tratamiento térmico.....	46

5.1.5 Tamaño de cristal y estrés en las películas de CdTe con tratamiento térmico.....	48
5.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) primera etapa....	50
5.2.1 Capa buffer (CdS).....	50
5.2.2 Capa absorbente (CdTe) y tratamiento térmico.....	51
5.3 Transmitancia, absorbanza y $E_g$ de la capa buffer (CdS) primera etapa.....	52
5.4 Característica curva J – V primera etapa.....	56
5.5 Difracción de rayos X (XRD) etapa final.....	59
5.5.1 Crecimiento del CdTe variando el vacío.....	60
5.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) etapa final.....	61
5.7. Característica curva J – V etapa final.....	63
5.8 Eficiencia cuántica (QE) etapa final.....	65
6. Conclusiones.....	69
7. Referencias.....	71
Apéndice A (Trabajo Presentado).....	75

## Índice de Figuras

Figura 1.1.A. Estimado del consumo mundial de la energía 2012 [2].....	2
Figura 1.1.B. Relación reservas y producción iniciando del año 2013 [3].....	2
Figura 1.2. Clasificación de la generación de electricidad [4].....	3
Figura 1.2.A. Capacidad instalada e inversión en ER mundial [4].....	4
Figura 1.2.B. Capacidad instalada para generar energía eléctrica mediante dispositivos fotovoltaicos en el 2013 [4].....	5
Figura 1.3.A. Proyectos en operación y en construcción para la generación de energía eléctrica con fuentes renovables en el 2013 [4].....	6
Figura 1.3.B. Región mundial de la radiación solar [5,6].....	7
Figura 1.4 Esquema de la tendencia de eficiencias hasta el 2014 NREL [41].....	9
Figura 2.3.A. Distribución espectral de la radiación solar incidente sobre la atmósfera terrestre (AM0) y sobre la superficie terrestre (AM1.5) [14]. Se compara con la radiación de cuerpo negro a 6000 K.....	11
Figura 2.3.B. Longitud de la trayectoria en unidades de aire masa.....	12
Figura 2.4. Esquema de las bandas de energía correspondientes a un aislante, semiconductor y conductor.....	14
Figura 2.4.1. Transición en semiconductores de $E_g$ (a) directo (AsGa) y (b) indirecto (Si).....	15
Figura 2.4.2. Semiconductor intrínseco (a), semiconductor extrínseco tipo n (b), semiconductor extrínseco tipo p (c) [18].....	16
Figura 2.4.3. (a) Proceso de recombinación banda a banda radiativo y Auger, (b) proceso de recombinación banda a banda por trampas no-radiativo [18].....	18
Figura 2.5.1.A. Barrera Shottky a) diagrama de bandas del metal y del semiconductor tipo p antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].....	19
Figura 2.5.1.B. Contacto óhmico a) diagrama de bandas del metal y del semiconductor tipo p antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].....	20

Figura 2.5.2.A. Homounión a) diagrama de bandas del semiconductor tipo p y del semiconductor tipo n antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].....	21
Figura 2.5.2.B. Heterounión a) diagrama de bandas del semiconductor tipo p y del semiconductor tipo n antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].....	22
Figura 2.6.1.1. Voltaje de circuito abierto, curva característica densidad de corriente – voltaje.....	24
Figura 2.6.1.2. Densidad de corriente de corto circuito, curva característica densidad de corriente – voltaje.....	24
Figura 2.6.1.2. Factor de Forma, curva característica densidad de corriente – voltaje.....	25
Figura 2.7. Curva de la EQE para una celda solar CdS/CdTe [20].....	26
Figura 3.A. a) configuración superestrato, b) configuración sustrato [23].....	28
Figura 3.3 Gráfica de espesor necesario para absorber la mayor cantidad de fotones y convertirlos en corriente eléctrica [23].....	32
Figura 4.1. Vidrio conductor lavado.....	34
Figura 4.2. a) reactor utilizado para la técnica de baño químico, b) base de cuarzo, c) baño ultrasónico, d) sustratos con película CdS crecida por CBD.....	36
Figura 4.3.A. Esquema de transporte del CdTe por la técnica de sublimación por espacio cercano [15].....	37
Figura 4.3.B a) recipiente de grafito, b) equipo de CSS.....	38
Figura 4.5.A. Curva de calibración para el crecimiento del cobre en el equipo de evaporación.....	40
Figura 4.5.B. Mascarilla empleada para el depósito de Cu-Au.....	41
Figura 5.1.1. Difractograma del vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ).....	44
Figura 5.1.2. Difractograma del sustrato, vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio (CdS).....	45
Figura 5.1.3. Difractograma del sustrato, vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe).....	46

Figura 5.1.4. Difractograma de CdTe con tratamiento térmico en vapores de CdCl <sub>2</sub> a diferentes temperaturas y sin tratamiento térmico.....	47
Figura 5.1.5.A. $\beta\cos(\theta)/\lambda$ contra $\text{Sen}(\theta)/\lambda$ para cada uno de los sustratos con tratamiento térmico a diferentes temperaturas.....	49
Figura 5.1.5.B. Tamaño de cristal y estrés de la red de la capa CdTe.....	50
Figura 5.2.1. Imagen SEM de CdS en el sustrato vidrio conductor (SnO <sub>2</sub> :F) .....	51
Figura 5.2.2. Imágenes SEM del sustrato, vidrio conductor (SnO <sub>2</sub> :F) / sulfuro de cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe), con diferentes temperaturas de tratamiento térmico en vapores de CdCl <sub>2</sub> .....	52
Figura 5.3.1.a. Transmitancia de la capa de sulfuro de cadmio (CdS), con y sin tratamiento térmico a 410 °C.....	53
Figura 5.3.1.b Absorbancia de la capa CdS, sin tratamiento y con tratamiento térmico a 410°C.....	54
Figura 5.3.2. a) Cálculo del E <sub>g</sub> usando la absorbancia de la película con tratamiento térmico.....	55
Figura 5.3.2. b) Cálculo del E <sub>g</sub> usando la absorbancia de la película sin tratamiento térmico.....	56
Figura 5.4.A Curva característica J – V, de la celda solar en configuración “superestrato” vidrio conductor (SnO <sub>2</sub> :F) / sulfuro de Cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe) / cobre (Cu) / oro (Au), con diferentes temperaturas de tratamiento térmico.....	57
Figura 5.4.B Graficas de $\eta$ , FF, Voc, Jsc, Rs, Rsh, en función de la temperatura de tratamiento térmico.....	58
Figura 5.5.1. Difractogramas de diferentes sustratos crecidos (capa CdTe) a diferente presión.....	61
Figura 5.6.1. Imágenes SEM del sustrato vidrio conductor (SnO <sub>2</sub> :F) / sulfuro de cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe), crecidos a diferentes presiones y con la misma temperatura de tratamiento térmico 410 °C.....	62

Figura 5.7.A. Curva característica J – V, de la celda solar en configuración “superestrato” SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe/Cu/Au, crecidas con diferente presión.....63

Figura 5.7.B. Graficas de  $\eta$ , FF, Voc, Jsc, Rs, Rsh en función de la presión de crecimiento.....64

Figura 5.8.1 Eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.....66

Figura 5.8.2 Derivada de la EQE de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.....67

Figura 5.8.3 Grafica del cuadrado de la EQE por la energía de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.....68

## Índice de Tablas

Tabla 1.2. Capacidad instalada para generar energía eléctrica a partir de ER en el 2013 [4].....	4
Tabla 1.4.A. Valores de área mínima para evaluar la eficiencia de los diferentes dispositivos fotovoltaicos.....	8
Tabla 3. Resultados de propiedades básicas para el ITO y FTO alcanzadas por las diferentes técnicas de depósito [27], * no se encuentra disponible.....	29
Tabla 3.2. Propiedades opto – electrónicas del CdS [23].....	30
Tabla 3.3. Propiedades opto – electrónicas del CdTe [23].....	32
Tabla 5.4 Parámetros de las celdas obtenidas con diferentes temperaturas de tratamiento térmico.....	59
Tabla 5.7 Parámetros de las celdas obtenidas con diferente presión.....	65

## **Capítulo 1 (Antecedentes)**

### *1.1 Introducción*

De acuerdo al estudio realizado por U.S. Energy Information Administration hasta el 2012, el consumo de energía mundial (finales 2011) es de 520.279 Quadrillion Btu (548.923403 Exajoules) [1], con un estimado de la generación de energía para el 2012 basada principalmente en los combustibles fósiles con el 78.4 % [2], seguida de todas las energías renovables con el 19 % [2] y finalmente la energía nuclear con el resto del porcentaje de 2.6 % [2], ver Figura 1.1.A. El consumo y producción de la energía se ha incrementado, alcanzando niveles record para cada tipo de producción de energía, debido a esto el consumo de la energía hasta el 2013 ha sobre pasado el nivel de producción del mismo año y los datos sugieren el acelerado incremento en las emisiones de CO<sub>2</sub>, derivada de la producción de energía a partir de fuentes convencionales [3].

Los miembros de la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEC por sus siglas en inglés), mantienen la mayor parte de las reservas mundiales de petróleo acumulando con el 71.9 % [3], y la región del centro y sur américa se encuentran a la cabeza en la relación de reservas y producción de petróleo (Figura 1.1.B), respaldada por el incremento de 800 millones de barriles por parte de Venezuela [3]. Debido a la demanda de petróleo para la producción de energía, la relación de reservas y producción de petróleo a partir del año 2013 se estima que solo tendremos 53.3 años más de petróleo [3].

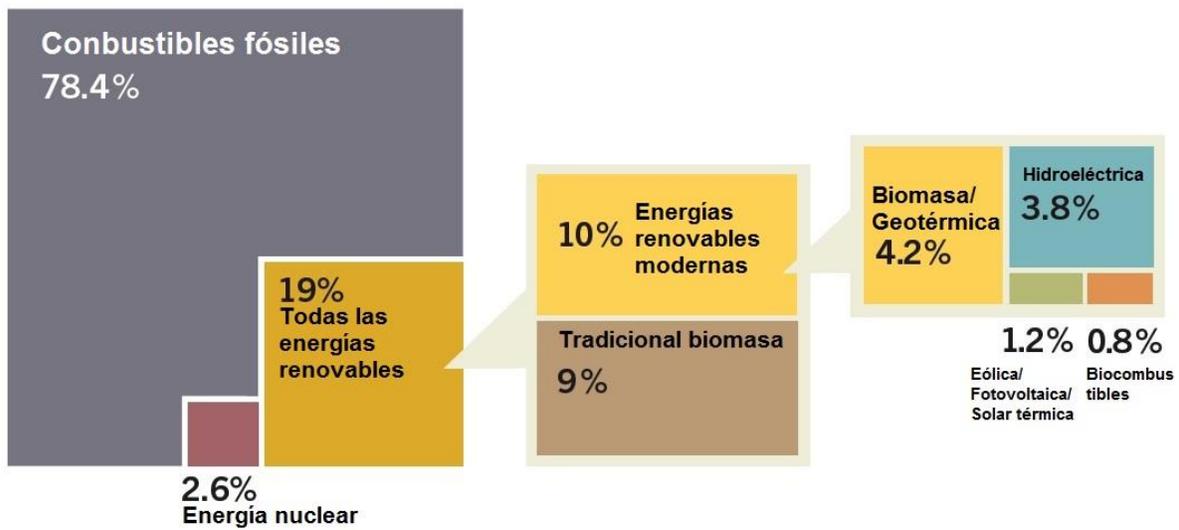


Figura 1.1.A. Estimado del consumo mundial de la energía 2012 [2].

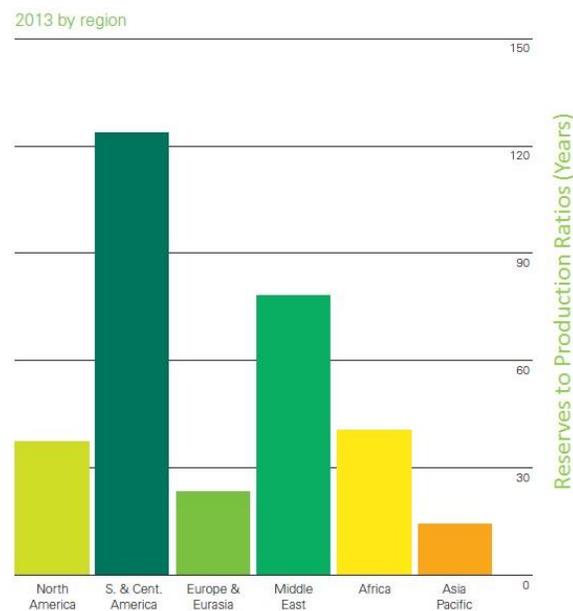


Figura 1.1.B. Relación reservas y producción iniciando del año 2013 [3].

## 1.2 Energía renovable

El sector de la energía renovable (ER) está constituido por todas las formas de energía que se renuevan constantemente, como son la eólica, la solar, la

geotérmica, la hidráulica, la biomasa y la térmica (estas dos últimas provenientes del núcleo terrestre) [4], ver Figura 1.2.

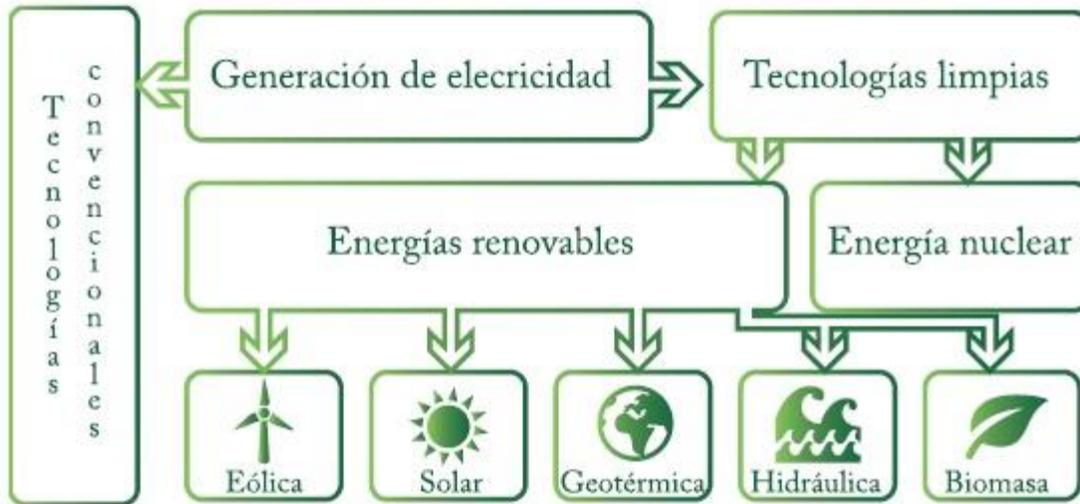


Figura 1.2. Clasificación de la generación de electricidad [4].

En el 2013 la capacidad total instalada para la generación de energía eléctrica a partir de ER alcanzó 1560 GW [4], esta energía eléctrica generada representó aproximadamente el 26 % [4] de la energía mundial total del mismo año. Algunos de los factores que impulsaron la generación de energía mediante ER fueron el avance tecnológico, la disminución de costos en tecnologías, la promoción de los gobiernos para el desarrollo sustentable, entre algunos otros factores.

En la Figura 1.2.A se muestra un mapa de la capacidad instalada y la inversión en ER, donde podemos observar que China se mantiene a la cabeza con el 24.22 % [4] de la capacidad instalada, seguida de los Estados Unidos de América con el 10.8 % [4], Brasil con el 6.31 % [4] y así sucesivamente.

De esta capacidad instalada para generar energía eléctrica en el 2013 se alcanzó el 8.9 % [4] de la energía generada mediante dispositivos fotovoltaicos como se muestra en la Tabla 1.2, donde destacan países como Alemania con el 26 % [4] de la capacidad instalada para la producción de energía eléctrica, China

con el 14 % [4], Italia con el 13 %, Japón con el 10 %, EUA con el 9%, etc; como se muestra en la Figura 1.2.B.

Tabla 1.2. Capacidad instalada para generar energía eléctrica a partir de ER en el 2013 [4].

Tipo de energía	Capacidad instalada (GW)	Porcentaje (%)
Hidráulica	1000	64.1
Eólica	318	20.4
Fotovoltaica	139	8.9
Biomasa	88	5.6
Geotérmica	12	0.8
Solar alta concentración	3.4	0.17
Mareomotriz	0.5	0.03
<b>Total</b>	<b>1560</b>	<b>100</b>



Figura 1.2.A. Capacidad instalada e inversión en ER mundial [4].

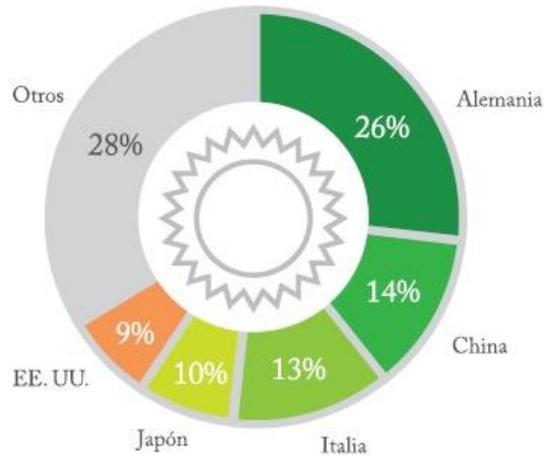


Figura 1.2.B. Capacidad instalada para generar energía eléctrica mediante dispositivos fotovoltaicos en el 2013 [4].

### 1.3 Energía renovable en México

En el año 2013 la capacidad instalada para la generación de energía eléctrica con fuentes renovables fue de 14891 MW [4]. El país cuenta con 246 [4] centrales en operación y en construcción para la generación de energía eléctrica partiendo de fuentes renovable, estos proyectos se encuentran en el 90 % de las entidades federativas, donde destacan los estados de Oaxaca y Veracruz con mayor número de proyectos, eólicos y de bioenergía [4] respectivamente, en la Figura 1.3.A se muestra un mapa de la distribución de las centrales en operación y construcción en el territorio nacional.

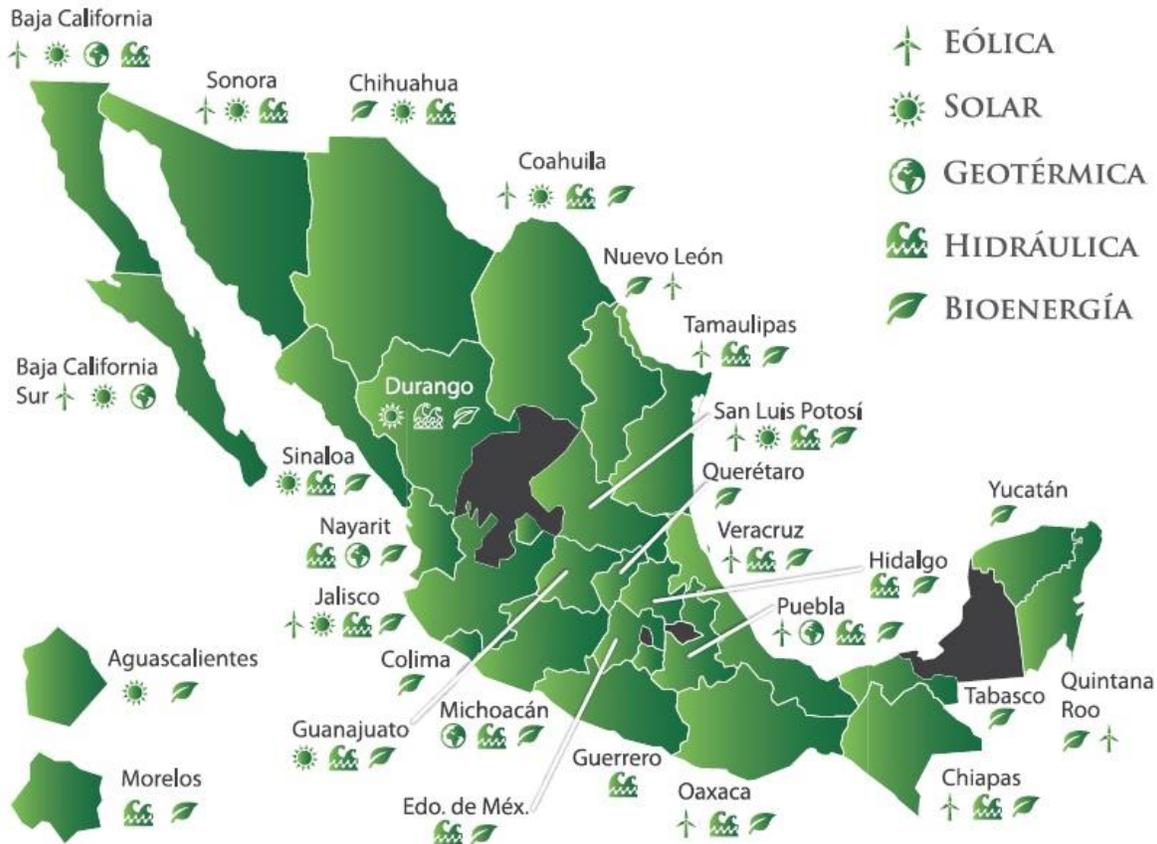


Figura 1.3.A. Proyectos en operación y en construcción para la generación de energía eléctrica con fuentes renovables en el 2013 [4].

México se encuentra entre los países más atractivos para invertir en proyectos de energía fotovoltaica, esto debido a su ubicación geográfica donde el país se encuentra en la región denominada “Cinturón Solar” (Figura 1.3.B), con un potencial de generación de 6’500,000 GWh al año [4]. Por esta razón México cuenta con la base manufacturera de módulos fotovoltaicos más grande de América Latina, la cual tiene una capacidad de producción anual de módulos superior a 737 MW [4] y entre las principales empresas desarrolladoras de proyectos fotovoltaicos en el país se encuentran:

- 1) Abengoa
- 2) Gauss Energía

- 3) Grupo Dragon
- 4) Sonora Energy Group
- 5) Enercity Alfa
- 6) Eosol Energy

En el 2013 la capacidad instalada en México de energía solar fotovoltaica alcanzó los 49 MW [4].

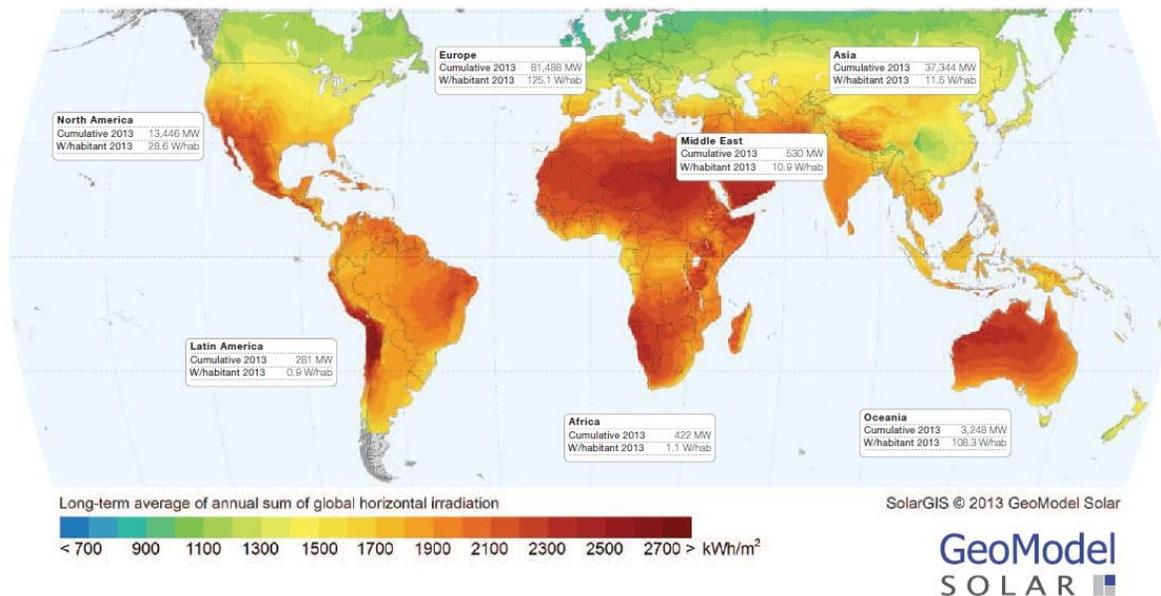


Figura 1.3.B. Región mundial de la radiación solar [5,6].

#### 1.4 Dispositivos fotovoltaicos

Desde el año de 1993 el progreso de los dispositivos fotovoltaicos se ha estado publicando cada seis meses para mostrar las más altas eficiencia de cada una de las tecnologías empleadas hasta dicho momento en el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos. El criterio más importante que se toma en cuenta para incluir los resultados en las tablas, es que la eficiencia debe ser medida por centros de prueba independientes [7], donde se realiza una distinción entre tres definiciones de área de la celda:

1. Área total
2. Área de apertura
3. Área de iluminación asignada

También existen valores de área mínimos para cada tipo de dispositivo los cuales son:

Tabla 1.4.A. Valores de área mínima para evaluar la eficiencia de los diferentes dispositivos fotovoltaicos.

Tipo de dispositivo	Valor de área mínimo
<b>Concentrador de celdas</b>	0.05 cm <sup>2</sup>
<b>Una celda solar</b>	1 cm <sup>2</sup>
<b>Modulo solar</b>	800 cm <sup>2</sup>

Finalmente los últimos criterios para evaluar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (solamente para los módulos y las celdas solares) son los diferentes semiconductores empleados para construir dichos dispositivos y son:

- I. Mono cristalino
- II. Poli cristalino
- III. Película delgada

En base a estos criterios, el NREL (National Renewable Energy Laboratory) mostró los siguientes resultados hasta el 2014 (Figura 1.4).

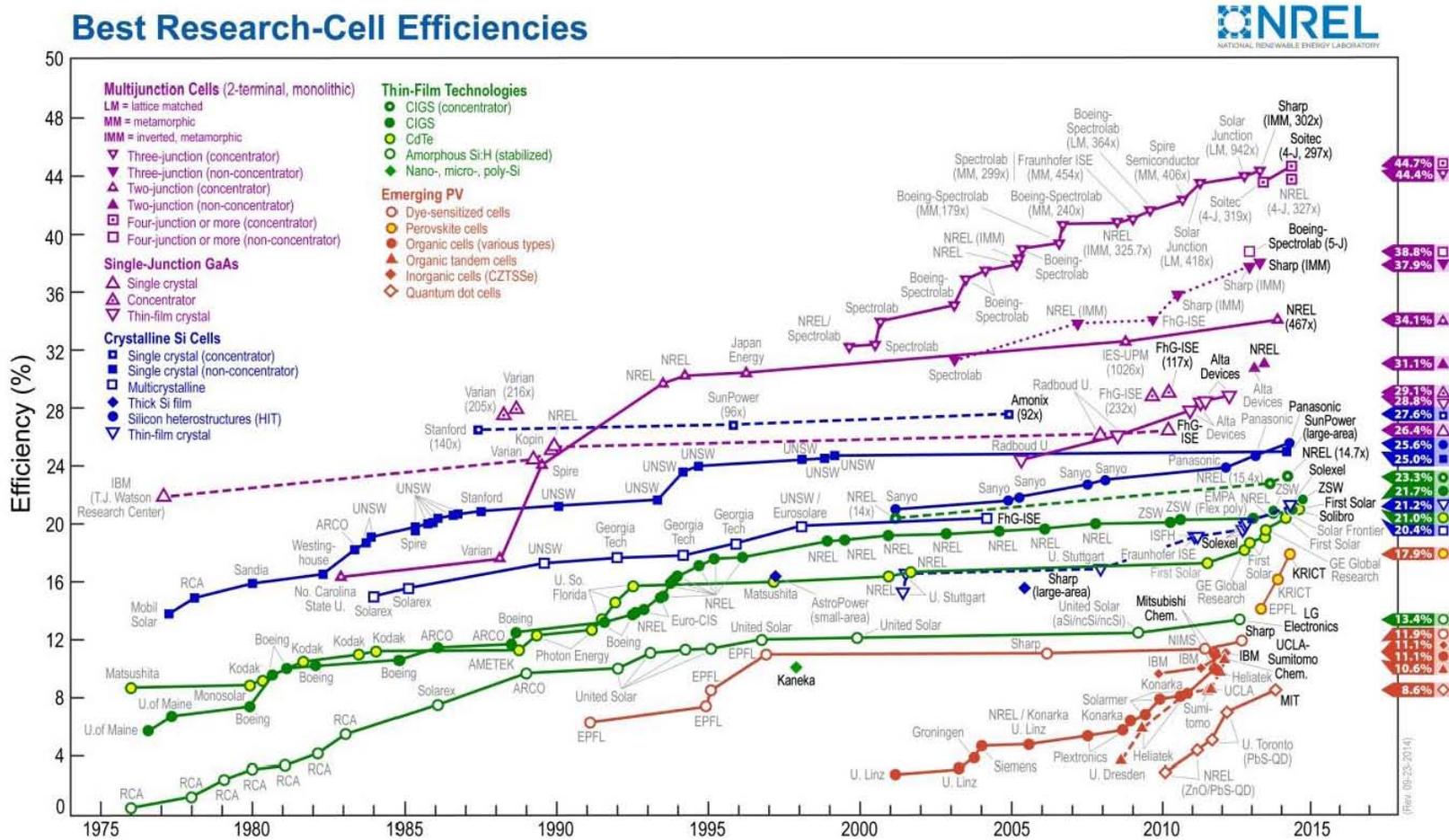


Figura 1.4. Esquema de la tendencia de eficiencias hasta el 2014 NREL [41].

## Capítulo 2 (Conceptos)

### 2.1 Celda solar

La celda solar es un dispositivo formado principalmente por materiales semiconductores, que convierte la luz solar en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico, la cantidad de energía que obtiene el dispositivo está determinada por:

1. La forma y el área del material utilizado
2. La intensidad de la luz solar
3. La longitud de onda de la luz solar

Los principales retos a afrontar son: la manera en que varía la luz solar en llegar a la superficie del planeta y un área mayor que ayude a recolectar la máxima cantidad de luz posible [8].

### 2.2 Efecto fotovoltaico

El efecto fotovoltaico fue descubierto por el físico francés Becquerel [9] en 1839, generó electricidad al iluminar un electrodo en una solución electrolítica con diferentes tipos de luz incluyendo luz solar, en este experimento usó principalmente electrodos de platino. Posteriormente Adams y Day [10] encontraron en 1877 el efecto fotoconductor en el selenio, donde observaron la generación de voltajes internos partiendo del calentamiento de los contactos de platino dentro de un cilindro vítreo de selenio. Este experimento consistía en conocer si sería posible generar una corriente en el selenio por el simple hecho de iluminarlo y éste, fue el primer experimento del efecto fotovoltaico en un completo sistema de estado sólido.

Continuaron las investigaciones y 6 años después Fritts en 1883 [11], realizó un experimento donde comprimía el selenio fundido entre dos platos metálicos diferentes, de los resultados que obtuvo, observó que la corriente que se generaba si no la usaba inmediatamente, la podía almacenar o enviarla a una

distancia en lugar de usarla. 48 años trascurrieron y en 1930 – 1933 Grondahl [12] tenía publicado 38 artículos sobre el óxido cuproso donde estudiaba el efecto fotoconductor de una capa de óxido cuproso depositada encima de cobre, y Bergmann [13] en 1931 publicó un dispositivo de selenio también para estudiar el efecto.

### 2.3 Espectro solar

El espectro de radiación emitida por el sol, es similar al espectro de radiación de un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K [14]. El espectro de radiación emitida por el sol, está compuesta por rayos X, ultravioleta (UV), luz visible e infrarroja (IR) [15], aunque la radiación que incide sobre la superficies terrestre ronda entre 300 y 2500 nm, ver Figura 2.3.A.

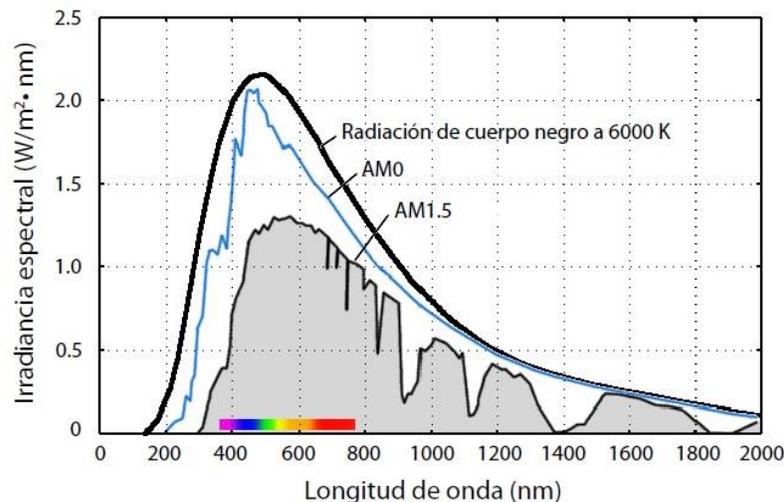


Figura 2.3.A. Distribución espectral de la radiación solar incidente sobre la atmósfera terrestre (AM0) y sobre la superficie terrestre (AM1.5) [14]. Se compara con la radiación de cuerpo negro a 6000 K.

Cada longitud de onda corresponde a una frecuencia y una energía, las longitudes de onda cortas tienen una frecuencia más alta y una energía mayor (ejemplo UV),

las longitudes de onda larga tiene una frecuencia más baja y una energía menor (ejemplo IR).

El flujo de radiación solar que llega a la capa más exterior de la atmósfera es llamada irradiancia solar total, la cual varía del orden del 3 % [16] porque la tierra gira alrededor del sol en una órbita elíptica. El promedio de la irradiancia solar total es llamada constante solar con un valor referencia de  $1366.1 \text{ W/m}^2$  [17].

La absorción y dispersión dependen fuertemente del tamaño de la trayectoria de la luz solar a través de la atmósfera, por ejemplo si el sol brilla a un ángulo de 90 grados sobre la horizontal, por definición la luz viaja a través del aire masa 1 (AM1), ver Figura 2.3.B, esta posición es llamada zenith. Si el sol se encuentra a un ángulo  $Z$  desde el zenith el AM es mayor, asumiendo que la tierra sea plana obtenemos:

$$AM \approx \frac{1}{\cos Z} \quad (1)$$

La distribución del espectro de energía observada cuando el sol se encuentra a un ángulo de 48.2 grados con respecto al zenith corresponde al espectro AM1.5 ver Figura 2.3.B, con una irradiancia de  $844 \text{ W/m}^2$  [17] aunque para caracterizar las celdas solares se utiliza una irradiancia normalizada con un valor de AM1.5 de  $1000 \text{ W/m}^2$  [17].

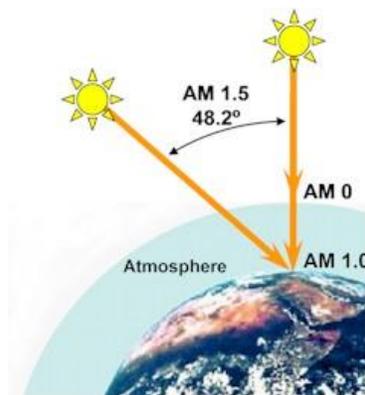


Figura 2.3.B. Longitud de la trayectoria en unidades de aire masa.

## 2.4 Semiconductores

Los átomos aislados tienen un conjunto de niveles discretos de energía, cuando se agrupa una gran cantidad de átomos como en los sólidos, esto genera una enorme cantidad de niveles de energía discreta que puede considerarse como si generaran una banda de energía [18].

Los electrones que ocupan la última capa atómica en los átomos son llamados electrones de valencia y generan la banda de valencia (BV), los electrones que se han desligado de los átomos son llamados electrones libres y forman parte de la banda de conducción (BC), estos electrones pueden contribuir a la corriente eléctrica [18].

Los niveles intermedios entre el nivel de energía menor de la banda de conducción llamado  $E_c$  y el nivel de energía mayor de la banda de valencia llamado  $E_v$ , a esta banda de niveles intermedio se le conoce como banda de niveles de energía prohibido o band gap ( $E_g$ ).

Los semiconductores son conductores eléctricos con valores de resistividad eléctrica a temperatura de 25° C en un intervalo de  $10^{-2}$  a  $10^9$   $\Omega$ -cm [19], que son valores intermedios entre un conductor (metal) con resistividad eléctrica de  $10^{-5}$   $\Omega$ -cm [19] y un aislante con una resistividad eléctrica entre  $10^{14}$  y  $10^{22}$   $\Omega$ -cm [19]. En la Figura 2.4 se muestra un esquema de las bandas de energía correspondientes a un aislante, semiconductor y conductor (metal). A temperatura de cero absoluto (0 K) un cristal puro y perfecto formado por semiconductores puede llegar a comportarse como un aislante [19].

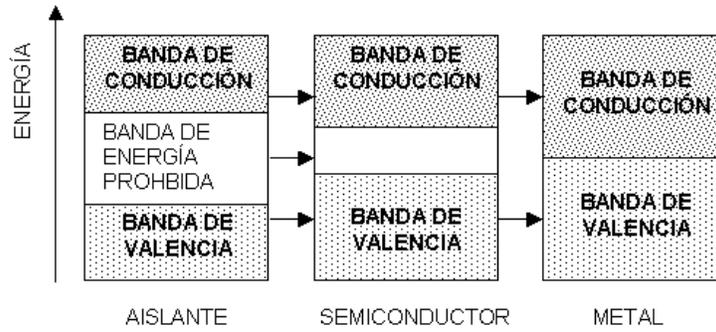


Figura 2.4. Esquema de las bandas de energía correspondientes a un aislante, semiconductor y conductor.

#### 2.4.1 Absorción en semiconductores

La absorción de la energía (fotones) por parte de los semiconductores depende de la naturaleza del  $E_g$  y existen dos tipos: directo e indirecto (ver Figura 2.4.1). En los materiales de  $E_g$  directo los electrones atraviesan directamente la banda de energía prohibida si la energía del fotón es mayor al  $E_g$  (de otra forma, el máximo de la banda de valencia coincide con el mínimo de la banda de conducción en el mismo valor de  $k$ )[18]. Para el caso de los materiales de  $E_g$  indirecto se involucra la vibración de la red (fonones) en el proceso de transición de modo que el momento  $k$  se conserva [18].

La probabilidad de absorción es mayor en los materiales de  $E_g$  directo que en el indirecto; para que los materiales de  $E_g$  indirecto absorban el espectro solar completo necesitan de un espesor entre 20 y 50  $\mu\text{m}$  [20], en cambio para los materiales de  $E_g$  directo solo es necesario entre 1 y 3  $\mu\text{m}$  [20].

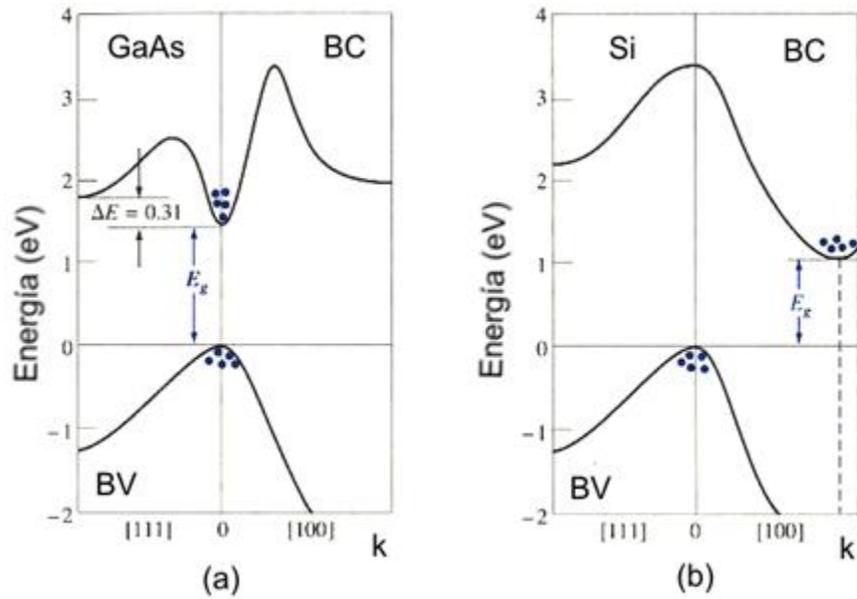


Figura 2.4.1. Transición en semiconductores de  $E_g$  (a) directo (GaAs) y (b) indirecto (Si).

#### 2.4.2 Propiedades de los semiconductores

Una de las propiedades de los semiconductores es que pueden ser impurificados (dopados) con diferente concentración de impurezas para variar su resistividad, cuando estas impurezas se ionizan y disminuyen los portadores, dejan atrás una densidad de carga que forma un campo eléctrico y a veces una barrera de potencial dentro del semiconductor [18].

Los semiconductores se pueden dividir en intrínsecos y extrínsecos, los semiconductores intrínsecos son aquellos que contienen una cantidad de impurezas despreciable si la comparamos con la concentración de portadores generados térmicamente ( $n_i$ ) [18], ver Figura 2.4.2 (a).

Los semiconductores extrínsecos se definen como semiconductores impurificados (dopados), las impurezas que crean estados muy cerca y donan una carga negativa de la banda de conducción son nombrados donadores, los

semiconductores impurificados con donadores son llamados semiconductores tipo n [18], ver Figura 2.4.2 (b).

Del mismo modo los dopantes que generan estados muy cerca y crean una carga positiva en la banda de valencia se les conocen como aceptores y los semiconductores dopados con aceptores llevan el nombre de semiconductores tipo p [18], ver Figura 2.4.2 (c).

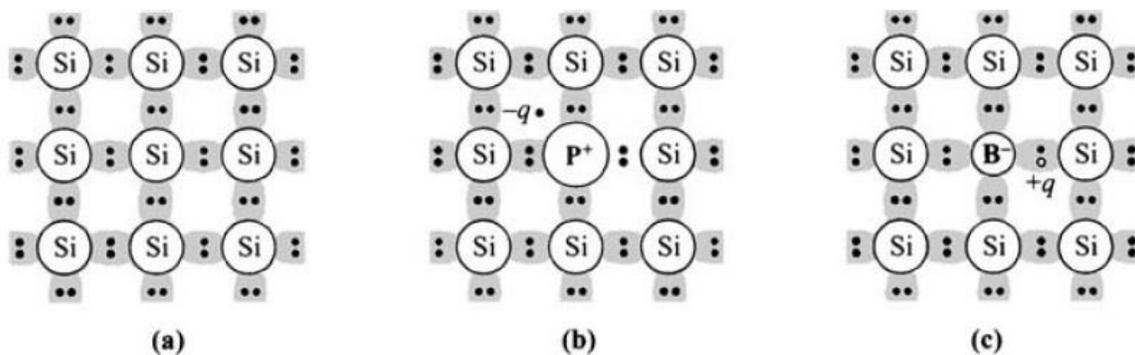


Figura 2.4.2. Semiconductor intrínseco (a), semiconductor extrínseco tipo n (b), semiconductor extrínseco tipo p (c) [18].

Para semiconductores intrínsecos y en equilibrio térmico, donde no hay excitaciones externas y sin variaciones de temperatura, la densidad de electrones se define:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_f}{kT}\right) \quad (2)$$

Donde  $N_c$  es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción,  $E_c$  es el nivel de energía menor de la banda de conducción,  $E_f$  es el nivel de Fermi del semiconductor,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura, de manera similar la densidad de huecos (forma de movimiento de los electrones) se define:

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_f - E_v}{kT}\right) \quad (3)$$

Donde  $N_v$  es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia y  $E_v$  es el nivel de energía máximo de la banda de valencia. Para un semiconductor intrínseco a temperatura finita, ocurre la agitación térmica como resultado de la excitación de electrones de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Este proceso es balanceado por la recombinación de electrones en la banda de conducción y los huecos en la banda de valencia. En estado estable  $n = p = n_i$ , donde  $n_i$  es la densidad de carga intrínseca.

El nivel de Fermi para un semiconductor intrínseco ( $E_i$ ), y partiendo de las ecuaciones (2) y (3), despejando el nivel de Fermi ( $E_f$ ) obtenemos:

$$E_f = E_i = \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left( \frac{N_v}{N_c} \right) \quad (4)$$

#### 2.4.3 Generación y recombinación

Siempre y cuando el equilibrio térmico de un semiconductor sea perturbado, por ejemplo cuando  $pn \neq n_i$ , existe el proceso para restaurar el equilibrio térmico del semiconductor  $pn = n_i$ , cuando  $pn > n_i^2$  este proceso es la recombinación, y cuando  $pn < n_i^2$  es el proceso de generación. La energía de un electrón en transición desde la BC a BV se conserva por la emisión de un fotón, a este proceso se le conoce como recombinación radiativa [18], o la transición puede darse por la transferencia de la energía hacia un electrón libre o un hueco a este proceso se le llama recombinación Auger [18], ver Figura 2.4.3 (a). Finalmente existe la recombinación por trampas, donde los defectos pueden generar niveles de energía en la banda de energía prohibida y los electrones pueden ser capturados por estos niveles [18], ver Figura 2.4.3 (b).

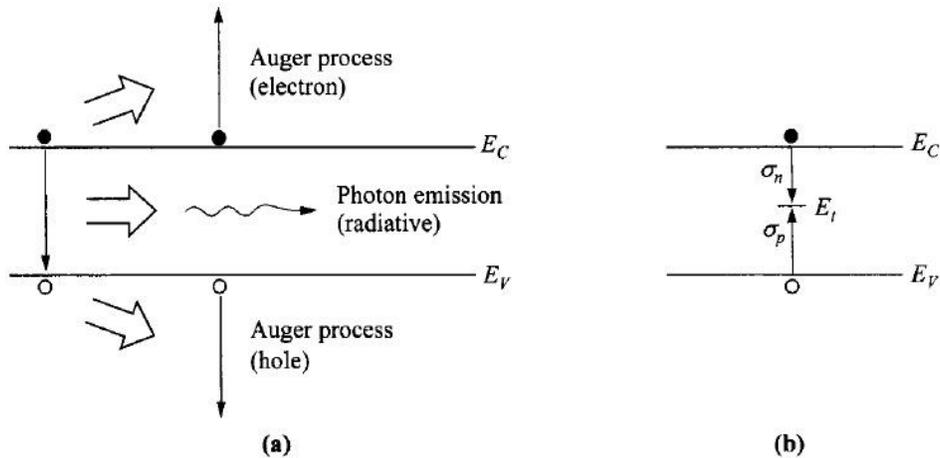


Figura 2.4.3. (a) Proceso de recombinación banda a banda radiativo y Auger, (b) proceso de recombinación banda a banda por trampas no-radiativo [18].

## 2.5 Uniones de semiconductores

La unión en los semiconductores se divide principalmente metal – semiconductor, semiconductor – semiconductor, metal – aislante – semiconductor, donde las 2 primeras se describirán a continuación debido a que se emplean para el desarrollo de la celda solar en la investigación.

### 2.5.1 Unión metal – semiconductor

La unión metal – semiconductor puede generar la barrera Schottky o un contacto óhmico. La barrera Schottky se genera en la interface entre el metal y el semiconductor, las características y el comportamiento de la unión varía dependiendo de las propiedades de los materiales, asumiendo que la función trabajo (energía necesaria para generar un electrón libre desde el nivel de fermi) del metal ( $\phi_m$ ) es más pequeña que la del semiconductor ( $\phi_s$ ), después del contacto los niveles de Fermi tanto del metal como del semiconductor se alinean y para satisfacer esta condición, los portadores mayoritarios deben fluir del

semiconductor hacia el metal dejando a los átomos aceptores una carga negativa hasta que los niveles de Fermi se empaten.

Los átomos cargados del lado del semiconductor generan una región de agotamiento la cual impide que el resto de los portadores mayoritarios en el semiconductor atraviesen la unión. Para un semiconductor tipo p la altura de la barrera está definida por:

$$\Phi \approx \phi_m - (\chi_s + E_g) \quad (5)$$

Donde  $\chi_s$  es la afinidad electrónica del semiconductor (energía necesaria para generar un electrón libre desde la banda de conducción).

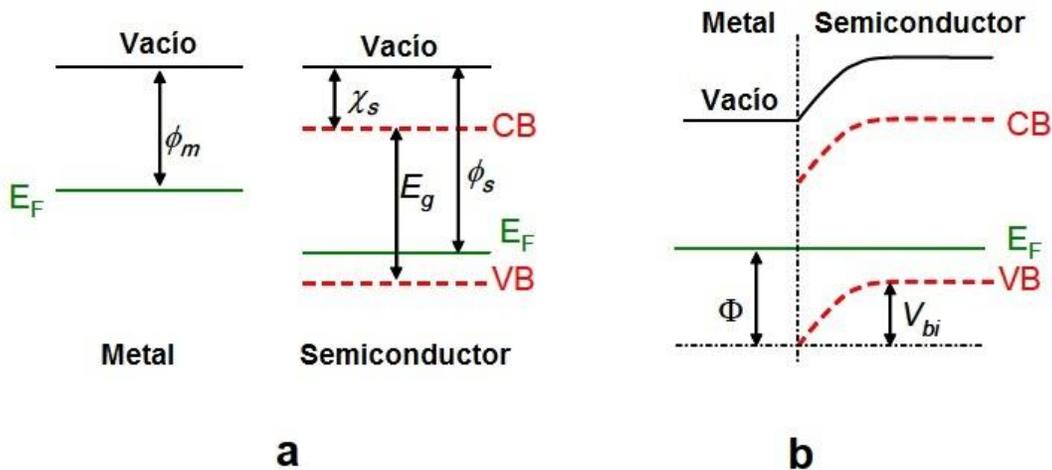


Figura 2.5.1.A. Barrera Schottky a) diagrama de bandas del metal y del semiconductor tipo p antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].

La otra unión que se puede generar es el contacto óhmico, para un semiconductor tipo p el contacto puede ser creado si la función trabajo del metal ( $\phi_m$ ) es mayor o igual a la sumatoria de la afinidad electrónica del semiconductor ( $\chi_s$ ) y el  $E_g$ . Cuando se realiza el contacto los niveles de fermi se igualan y los portadores

mayoritarios del semiconductor no se topan con ninguna barrera y pueden moverse libremente [20], ver Figura 2.5.1.B.

Aunque en otras ocasiones los portadores mayoritarios, si se encuentran una barrera y se genera el llamado efecto túnel, esto debido a que existe un dopado fuerte en la superficie de contacto del semiconductor.

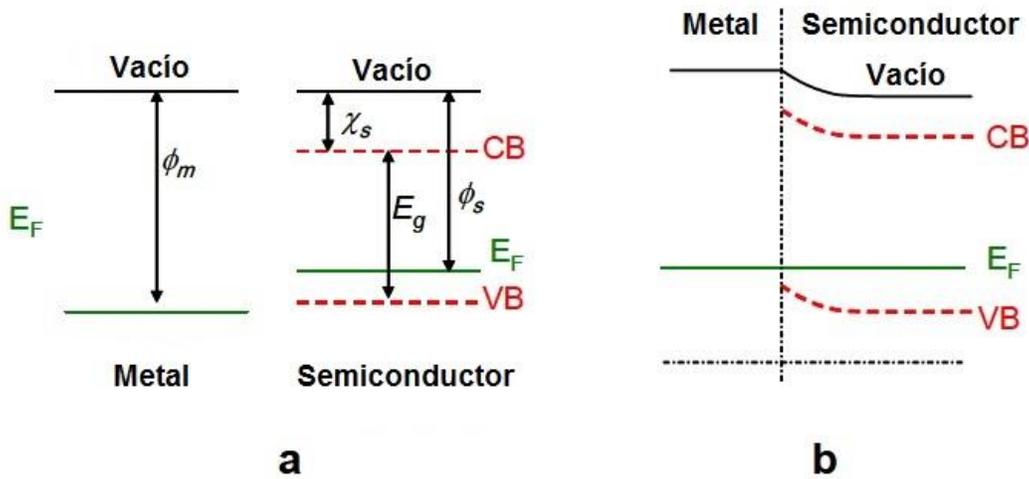


Figura 2.5.1.B. Contacto óhmico a) diagrama de bandas del metal y del semiconductor tipo p antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].

## 2.5.2 Unión semiconductor – semiconductor

La unión p – n es una de las más grandes aplicaciones en la electrónica moderna para entender el funcionamiento de otros dispositivos semiconductores. La teoría de la unión p – n sirvió para fundar la física de los dispositivos semiconductores [18].

La unión semiconductor – semiconductor puede generarse como una homounión o una heterounión, la homounión se da cuando los semiconductores son del mismo material con la diferencia de que un semiconductor está dopado

con átomos donadores (semiconductor tipo n) y el otro semiconductor esta dopado con átomos aceptores (semiconductor tipo p).

Al momento de la unión los niveles de Fermi se empatan y existe un flujo de electrones del semiconductor tipo n hacia el tipo p, esto deja una carga de iones positiva en la frontera del semiconductor tipo n y la interface con el semiconductor tipo p, de manera similar existe flujo de portadores mayoritarios (huecos) del semiconductor tipo p hacia el tipo n generando una carga de iones negativa en la frontera del semiconductor tipo p y la interface con el semiconductor tipo n.

Con esto se genera un campo eléctrico que se opone a los portadores mayoritarios de cada uno de los semiconductores y es nombrado zona de desgaste ver Figura 2.5.2.A.b.

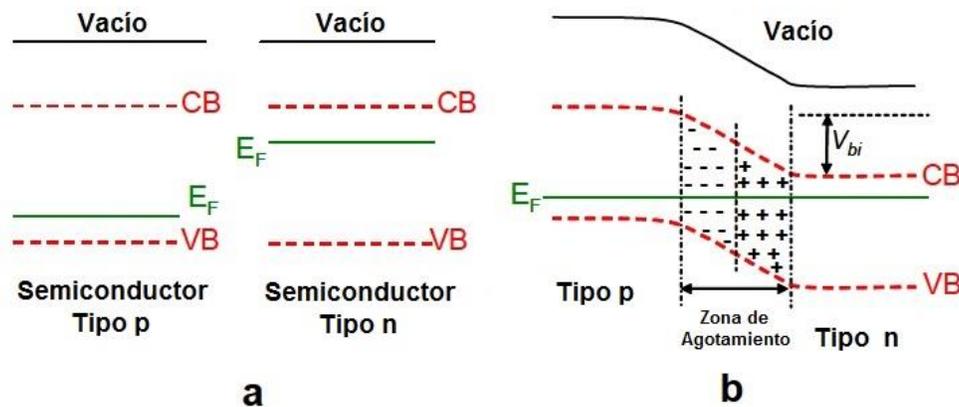


Figura 2.5.2.A. Homounión a) diagrama de bandas del semiconductor tipo p y del semiconductor tipo n antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].

Por otro lado, cuando los semiconductores son de diferentes materiales se genera la heterounión, donde sus diagramas de energía de los semiconductores son diferentes. Una vez realizado el contacto los niveles de Fermi se igualan y se generan saltos abruptos en las bandas, ver Figura 2.5.2.B.b.

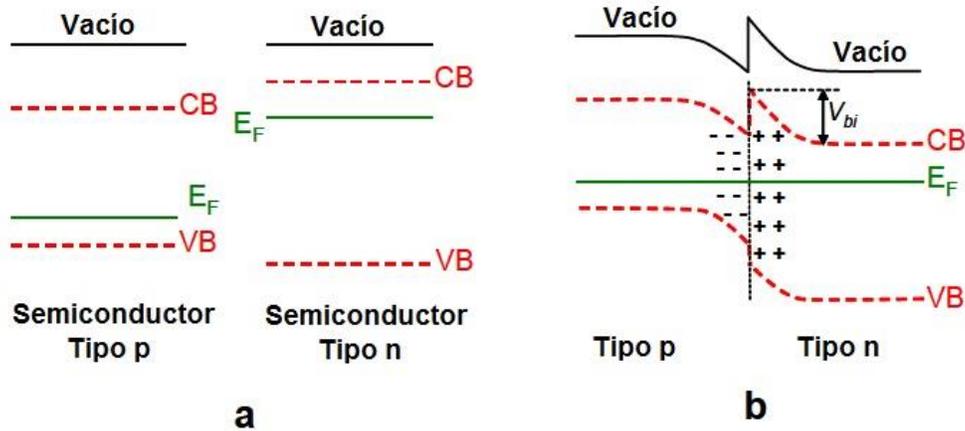


Figura 2.5.2.B. Heterounión a) diagrama de bandas del semiconductor tipo p y del semiconductor tipo n antes del contacto, b) diagrama de bandas después del contacto [20].

## 2.6 Curva característica corriente – voltaje

### 2.6.1 Ecuación del diodo Shockley

La característica corriente – voltaje en la oscuridad de una unión p – n ideal esta descrita por la ecuación del diodo Shockley:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (6)$$

Donde  $J$  es la densidad de corriente,  $J_0$  es la densidad de corriente de saturación,  $q$  es la carga eléctrica,  $V$  es el voltaje aplicado,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura absoluta y  $n$  es el factor de idealidad. Bajo iluminación se produce una densidad de corriente foto generada  $J_L$  y la característica corriente – voltaje queda descrita como:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_L \quad (7)$$

El factor de idealidad indica la unión perfecta, para el caso ideal el valor debe ser unitario donde el mecanismo de transporte es por difusión. Si el valor del factor de

idealidad es mayor entonces el mecanismo de transporte es la recombinación, el valor del factor lo afectan los materiales y el tipo de proceso empleado.

Los dispositivos actuales cuentan con un par de resistencias las cuales afectan el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. La primera es la resistencia en serie ( $R_s$ ), que depende del volumen de los materiales y los contactos (frontal y posterior). La segunda es la resistencia en paralelo o *shunt* ( $R_{sh}$ ) esta se debe a la fuga de portadores a través de la unión p – n.

Para el caso ideal la resistencia en serie cuenta con un valor ( $R_s = 0$ ) y la resistencia en paralelo ( $R_{sh} = \infty$ ). Por lo tanto la característica corriente – voltaje queda definida como:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V - JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V - JR_s}{R_{sh}} - J_L \quad (8)$$

El desempeño de la celda solar se prueba aplicando un voltaje externo a través de la celda y midiendo la corriente que atraviesa por la celda. La prueba puede realizarse en la oscuridad o bajo iluminación para obtener los datos del desempeño de la celda solar, idealmente la característica corriente – voltaje bajo iluminación debe ser igual a la de oscuridad con un desplazamiento hacia abajo igual a  $J_L$  esta condición se llama principio de superposición.

Existen parámetros básicos para realizar la prueba como lo son:

1) Voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el voltaje está definido entre los terminales (contactos) cuando no están conectados a una carga. Para el caso ideal como el circuito está abierto, no existe flujo de corriente ( $J = 0$ ) y despejando de la ecuación (7) el potencial tenemos:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{J_L}{J_0} + 1\right) \quad (9)$$

El voltaje de circuito abierto lo podemos determinar a partir de la curva característica densidad de corriente – voltaje, cuando la curva se intersecta con el eje del voltaje (donde  $J = 0$ ), ver Figura 2.6.1.1.

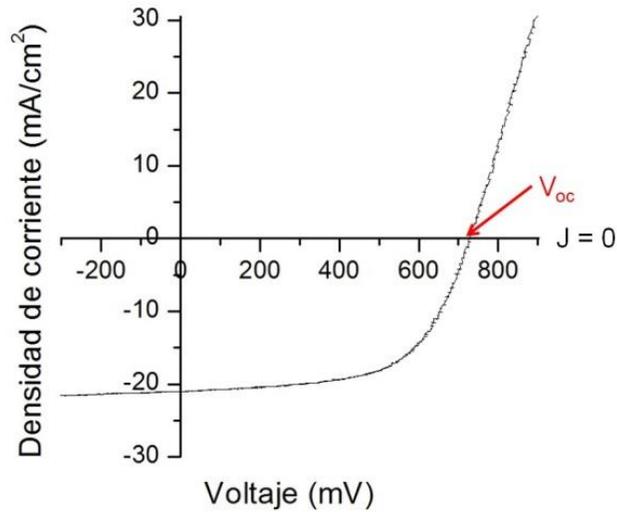


Figura 2.6.1.1. Voltaje de circuito abierto, curva característica densidad de corriente – voltaje.

2) Densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), se define cuando se ilumina una celda solar con la terminales conectadas (contacto frontal con el contacto posterior) significa que no se aplica ningún voltaje. Se puede determinar usando la curva característica densidad de corriente – voltaje, esto sucede cuando la curva característica densidad de corriente – voltaje interseca con el eje de la densidad de corriente ( $V = 0$ ), ver Figura 2.6.1.2.

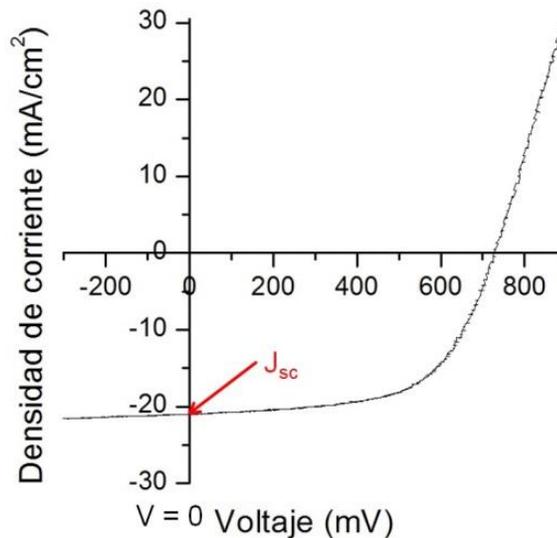


Figura 2.6.1.2. Densidad de corriente de corto circuito, curva característica densidad de corriente – voltaje.

3) Factor de Forma ( $FF$ ), se determina por la relación entre el rectángulo definido por la curva característica densidad de corriente – voltaje y los ejes (voltaje y densidad de corriente), ver Figura 2.6.1.3.

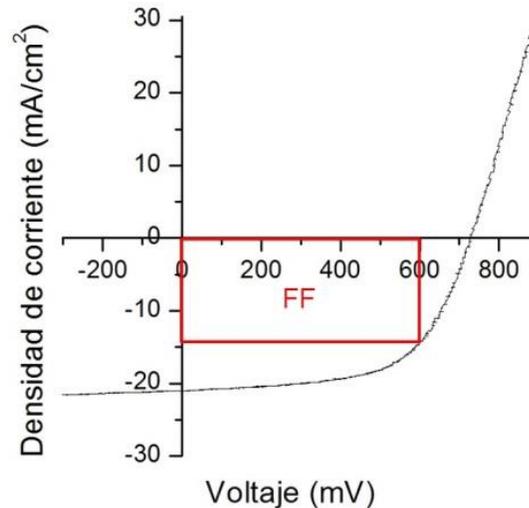


Figura 2.6.1.2. Factor de Forma, curva característica densidad de corriente – voltaje.

4) Eficiencia de conversión ( $\eta$ ), es el último parámetro y está definida como la relación de potencia máxima generada ( $P_m$ ) por el dispositivo y la potencia de luz incidente ( $P_s$ ), esto es bajo las condiciones AM1.5 a temperatura de ambiente  $25^\circ\text{C}$ , por convención  $P_s = 1000 \text{ W/m}^2$ , por lo tanto la eficiencia se define como:

$$\eta = \frac{P_m}{P_s} = \frac{V_{oc} * J_{sc} * FF}{P_s} \quad (10)$$

## 2.7 Eficiencia cuántica

La eficiencia cuántica (QE por sus siglas en inglés) está definida como la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y el número de fotones incidentes en la celda solar, para cada longitud de onda de la radiación incidente [15].

Existen dos tipos de eficiencia cuántica:

a) Eficiencia cuántica interna (IQE por sus siglas en inglés): está determinada por la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y la luz incidente absorbida por la celda solar [20].

Matemáticamente se define como:

$$IQE = \frac{hcl}{qP\lambda} \quad (11)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz en el aire,  $I$  corriente fotogenerada en la celda,  $q$  es la carga eléctrica elemental,  $P$  es la potencia de la luz incidente y  $\lambda$  es la longitud de onda.

b) Eficiencia cuántica externa (EQE por sus siglas en inglés): está determinada por la relación entre los portadores generados por la luz incidente en la celda y la luz incidente total sobre la celda solar [20].

Matemáticamente está definida como:

$$EQE = (1 - R) * IQE \quad (12)$$

En la Figura 2.7 se muestra la curva de la EQE para una celda solar CdS/CdTe.

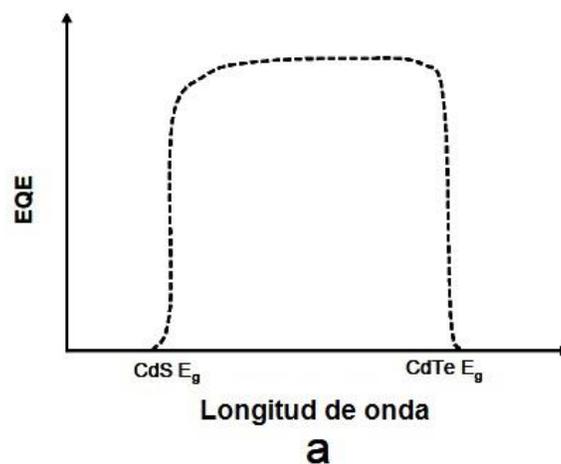


Figura 2.7. Curva de la EQE para una celda solar CdS/CdTe [20].

### Capítulo 3 (Estructura de la Celda)

El desarrollo de las celdas solares basadas en telururo de cadmio (CdTe), ha venido desarrollándose con éxito desde que Bonnet y Rabenhorst [21] obtuvieron una eficiencia del 6 % en 1972. En la actualidad (noviembre de 2014) el record para la celdas solares basadas en CdTe lo tiene la compañía First Solar con el 21 % [22], ya que en estas últimas 4 décadas la investigación sobre los principios de operación, la física de la celda solar, la técnicas de crecimiento y la tecnología para desarrollar las celdas se ha mantenido constante [23].

Los mayores productores de módulos fotovoltaicos comerciales basados en CdTe son la compañía First solar [22] en alianza con General Electric [24] y la compañía Antec Solar [25].

Las celdas solares basadas en CdTe se fabrican en configuración “sustrato” o “superestrato” ver Figura 3.A, donde la última configuración es la más común. Para aplicaciones espaciales la relación entre energía y peso es importante, por esta razón se emplea la configuración sustrato donde se reemplaza la capa de vidrio (Soda – Lime) por una lámina de metal.

La estructura de superestrato está formada básicamente por vidrio (Soda – Lime), después se deposita el contacto frontal que es óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés), continuando con la capa ventana (CdS) que es el material tipo n de la unión semiconductor – semiconductor, una vez obtenidas estas capas se deposita la capa absorbente (CdTe) que termina la unión p – n y finalmente se deposita el contacto posterior formado por una capa de cobre (Cu) seguida de una capa de oro (Au), con esto se termina la estructura básica de las celdas solares de CdTe en configuración “superestrato”.

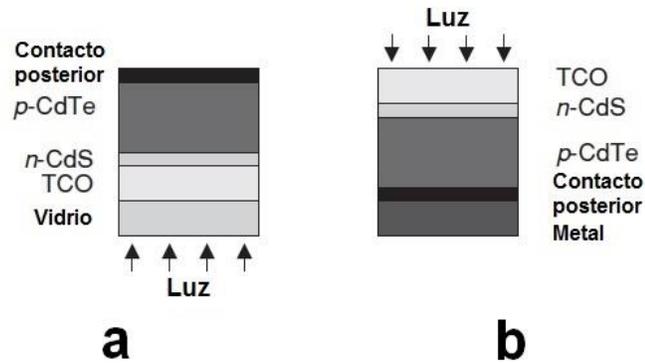


Figura 3.A. a) configuración superestrato, b) configuración sustrato [23].

### 3.1 Contacto frontal (TCO)

El contacto frontal requiere ciertas características importantes para obtener las más altas eficiencias, esto, porque si los parámetros del contacto son deficientes entonces se comienzan a generar pérdidas desde la primera capa y por lo tanto la eficiencia disminuye al concluir la celda solar, por esta razón se emplea el óxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés) [15].

Uno de los TCO más empleado para el uso como contacto frontal es el óxido de estaño ( $\text{SnO}_{2-x}$ ) que se impurifica con indio, formando el  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ , óxido de estaño e indio (ITO por sus siglas en inglés) o también lo impurifican con flúor formando el  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , óxido de estaño y flúor (FTO por sus siglas en inglés).

El FTO se emplea principalmente porque es económico en el caso de las materias primas y los procesos de depósito, y puede ser depositado en áreas grandes, por esta razón, éste material es utilizado en aplicaciones arquitectónicas como lo son las ventanas [26]. El FTO es fácilmente crecido por depósito químico en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) o rocío pirolítico (spray pyrolysis), en la Tabla 3 se muestran las propiedades básicas alcanzadas para diferentes técnicas de depósito, que se encuentran disponibles para el ITO y el FTO.

Tabla 3. Resultados de propiedades básicas para el ITO y FTO alcanzadas por las diferentes técnicas de depósito [27], \* no se encuentra disponible.

TCO	Técnica de depósito	$E_g$ (eV)	Concentración de portadores ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	Movilidad ( $\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}$ )	Resistividad ( $10^{-4} \Omega \text{cm}$ )	Transmisión (%) longitud de onda de interés
ITO	Comercial	*	*	*	1 -1.9	*
ITO	PLD	*	13.8	53.5	0.845	> 80
ITO	Roció pirolítico	*	18	40	0.95	81
ITO	<i>Sputtering</i>	3.78 - 3.80	14.6 - 18.9	25.7 – 32.7	1.28 – 1.29	> 80
FTO	Roció pirolítico	4.12 - 4.18	1.02 – 9.59	11.1 – 18.9	*	> 75
FTO	Roció pirolítico	*	24.9	6.59	3.8	*
FTO	Roció pirolítico	3.15 - 3.57	4.5 - 7	12 - 24	3.85 – 7.51	~ 80
FTO	CVD	*	3.05	19	10.9	~ 80

### 3.2 Capa buffer (CdS)

La pareja que se escogió para la capa absorbente de telururo de cadmio (CdTe) es el sulfuro de cadmio (CdS). Al principio la capa CdS solamente era una capa transparente y debido a esta característica se le nombro capa ventana, en la actualidad para las celdas solares basadas en CdS/CdTe, la capa ventana es el TCO nombrado anteriormente como contacto frontal, y la capa CdS como es mucho más delgada se le conoce como capa buffer [23].

La capa buffer requiere ciertas características:

- ✓ Morfología: la capa buffer debe ser compacta, se requiere solo de unas pequeñas decenas de nanómetros de espesor (40 – 70 nm [28]), ya que puede generar corto circuitos entre la capa absorbente y el contacto frontal.
- ✓ Eléctricas: las bandas de energía de la capa buffer y la capa absorbente deben de más o menos encontrarse, la desalineación de las bandas de conducción está determinada por la afinidad electrónica de ambos materiales  $\chi$  [23]. Donde:

$$\Delta E_c = E_c^{CdTe} - E_c^{CdS} = \chi^{CdS} - \chi^{CdTe} \quad (13)$$

✓ Si la diferencia es muy grande y positiva entonces significa que la banda de conducción del CdTe se encuentra por encima de la banda conducción del CdS, generando un decaimiento en el voltaje de circuito abierto. Por otro lado si la diferencia es muy grande y negativa entonces significa que la banda de conducción del CdS se encuentra por encima de la banda de conducción del CdTe, provocando la disminución de la corriente de corto circuito [23].

✓ Óptica: la absorción en la capa buffer debe ser evitada, para ello, la capa buffer debe de ser lo más delgada posible o se requiere de escoger otros materiales con amplio  $E_g$  [23].

La capa buffer cuenta con una estructura hexagonal tipo Wurzita [29], un  $E_g = 2.42$  eV a 300K [30], una  $X = 4.5$  eV [30] (ver Tabla 3.2), y puede ser depositada por varias técnicas de crecimiento como CBD [31], erosión catódica (*Sputtering*) [32], CSS [33], entre otras.

Tabla 3.2. Propiedades opto – electrónicas del CdS [23].

Propiedad	Símbolo	Unidad	Valor
<b>Punto de fusión</b>	$T_s$	°C	1750 (a 100 atm.)
<b>Densidad</b>	$\rho$	$g\text{cm}^{-3}$	4.82
<b>Red cristalina</b>			Hexagonal ( <i>Wurzite</i> )
<b>Ancho de banda prohibido (300 K)</b>	$E_g$	eV	2.42
<b>Afinidad electrónica</b>	$\chi$	eV	4.5
<b>Densidad de estados efectiva</b>	$N_c$	$\text{cm}^{-3}$	$2.24 \cdot 10^{18}$
	$N_v$	$\text{cm}^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{19}$
<b>Movilidad electrónica</b>	$\mu_n$	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	400
<b>Índice de refracción</b>	$n$		2.57 (550 nm)
			2.38 (850 nm)

### 3.3 Capa absorbente (CdTe)

En la mayoría de las técnicas de depósito y de tratamiento térmico de la capa absorbente CdTe, la temperatura es mayor a los 400 °C, como consecuencia los materiales utilizados para cada una de las capas anteriores al depósito y tratamiento de la capa absorbente (sustrato, TCO, capa buffer) deben contar con una buena estabilidad térmica a temperaturas elevadas (400 – 700 °C).

La capa absorbente de CdTe cuenta con una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) tipo Zinblendita [29], un  $E_g \approx 1.45$  eV [30] ver Tabla 3.3, que es muy cercano al máximo de conversión de energía solar, además este nivel de energía prohibido es consecuencia de un alto coeficiente de absorción ( $10^5 \text{ m}^{-1}$ ) para energías mayor  $E_g$ , esto significa que solo son necesarias unas pocas micras (1 – 3  $\mu\text{m}$ ) de CdTe para tener una absorción >90 % de la luz ver Figura 3.3, también cuenta con  $X \approx 4.28$  eV [30], y puede ser depositada por varias técnicas de crecimiento como lo son: evaporación [34], electro depósito [35], *Sputtering* [36], CSS [37], entre otras. Aunque las eficiencias más altas obtenidas en celdas solares se ha logrado por CSS [22,24,38]

Tabla 3.3. Propiedades opto – electrónicas del CdTe [23].

Propiedad	Símbolo	Unidad	Valor
Punto de sublimación	$T_s$	°C	
Densidad	$\rho$	$g\,cm^{-3}$	5.85
Red cristalina			fcc (zincblende)
Ancho de banda prohibido (300 K)	$E_g$	eV	1.45
Afinidad electrónica	$\chi$	eV	4.28 - 4.5
Densidad de estados efectiva	$N_c$	$cm^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{17}$
	$N_v$	$cm^{-3}$	$1.3 \cdot 10^{19}$
Movilidad electrónica	$\mu_n$	$cm^2V^{-1}s^{-1}$	1000 - 1200
Índice de refracción	$n$		3.106 (550 nm)

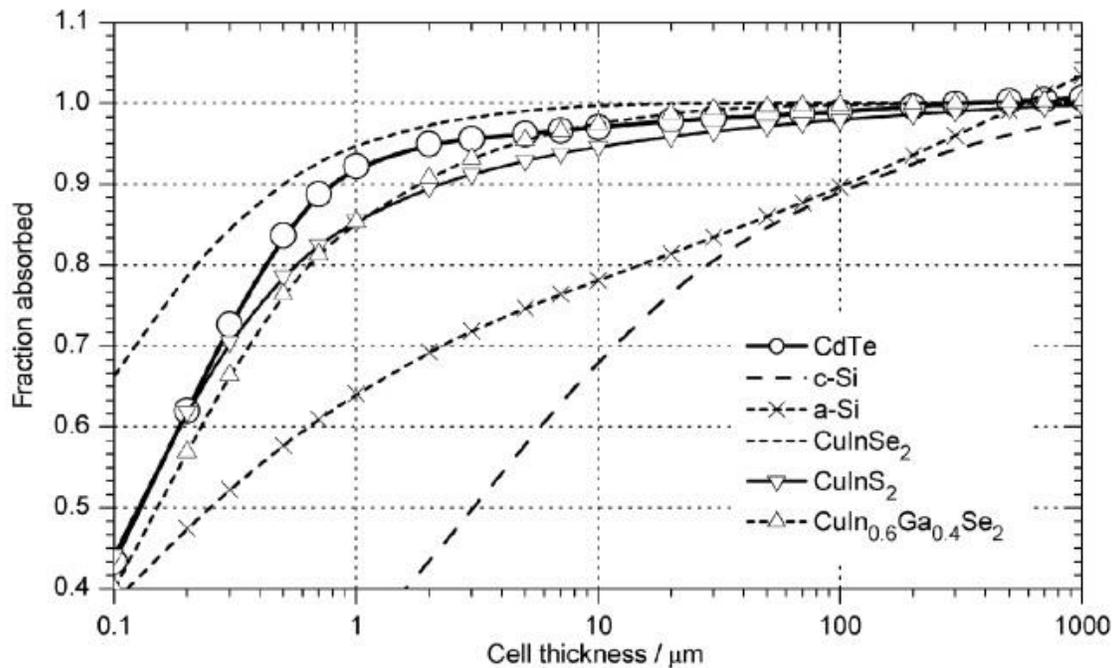


Figura 3.3 Gráfica de esesor necesario para absorber la mayor cantidad de fotones y convertirlos en corriente eléctrica [23].

### 3.4 Contacto posterior (Cu/Au)

Durante las últimas 4 décadas el desarrollo en la investigación del contacto posterior de las celdas solares ha usado varios materiales, los cuáles pueden contener cobre (Cu) o estar libres de él [20]. El cobre se introduce fuertemente en el contacto posterior como una impurificación en la superficie del CdTe.

El papel que desempeña el contacto posterior en la celda solar es básicamente generar una conexión eléctrica, sin contribuir demasiado a la resistencia en serie [15]. Empleando la ecuación (5), la afinidad electrónica y el  $E_g$  del CdTe ver Tabla 3.3, la barrera de potencial para la unión metal – semiconductor nos dice que se requiere de un metal con una función trabajo muy alta ( $\phi_m \geq 5.95$  eV) para producir un contacto óhmico.

Debido a la ausencia de metales con funciones de trabajo muy altas, se forma una barrera Shottky, esto limita el transporte de los portadores mayoritarios del CdTe hacia el contacto posterior. Para evitar la presencia de esta barrera, se requiere de impurificar la superficie de la capa absorbente para así obtener un contacto cuasi-óhmico [15].

Los contactos que contienen cobre son un problema potencial en el desempeño de la celda solar, ya que el cobre se difunde muy rápidamente en el CdTe y así disminuye la eficiencia de la celda solar. En una reciente investigación de Romeo [39] menciona que si la capa de cobre es muy delgada de aproximadamente 2 nm, la celda solar no sufre degradación. Finalmente después de realizar el depósito de cobre, se deposita oro (Au), el cuál actúa como electrodo.

## Capítulo 4 (Metodología)

En este capítulo se mostrará la metodología para desarrollar la celda solar (vidrio/TCO/CdS/CdTe/Cu/Au) y las técnicas experimentales usadas para depositar cada una de las capas que forman la celda solar. Las celdas solares se desarrollaron bajo la configuración de “superestrato”.

### 4.1 Vidrio conductor

Para el contacto frontal se manejaron sustratos comerciales marca Pilkington (TEC-15) [40], que están formados por vidrio (Soda – Lime) y una capa depositada de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  con un espesor de 500 nm [40]. Éste vidrio conductor tiene una transmitancia mayor al 85 % [40] y una resistencia de cuadro entre 12 – 14  $\Omega/\square$  [40]. Cada uno de los sustratos se cortaron a una medida de 3 X 6 cm, también, se marcaron para poder distinguirlos, una vez cortados y marcados se colocaron en mezcla crómica ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) durante un periodo de 24 horas; básicamente esta mezcla, se encarga de eliminar toda la materia orgánica que tenga el vidrio conductor, para finalmente enjuagarlos con agua destilada y colocarlos en un vaso de precipitados que contiene agua desionizada suficiente para cubrir por completo, ver Figura 4.1.



Figura 4.1. Vidrio conductor lavado.

## 4.2 Baño químico (CdS)

La técnica de baño químico (CBD por sus siglas en inglés) está basada en una reacción química ion – ion que se efectúa en una solución con sustratos inmersos. Esta técnica tiene algunas ventajas como lo es la simplicidad del proceso y el bajo costo. Los parámetros que afectan la técnica de baño químico son:

- ✓ El recipiente (donde se desarrolla la reacción)
- ✓ La temperatura de la solución
- ✓ El pH de la solución
- ✓ Agitación de la solución
- ✓ Tipo de reactantes
- ✓ El tipo de sustrato

Para este trabajo utilizamos un reactor marca pyrex ver Figura 4.2.a); utilizando los sustratos de vidrio conductor previamente lavados y enjuagados, se sumergen en el reactor (450 mL de agua destilada) colocados sobre una base de vidrio pyrex ver Figura 4.2.b).

El proceso de baño químico se desarrolla con un tiempo aproximado de 90 minutos comenzando con el control de temperatura de la solución a 90 °C (30 min tiempo aproximado), manteniendo una agitación constante de 45 rpm. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura se vierte una solución acuosa de acetato de cadmio ( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) con una concentración 0.033 M que es la fuente de cadmio, además, de una solución acuosa de acetato de amonio ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ ) con una concentración de 0.01 M. También se vierte hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) con una concentración de 0.02 M, que se utiliza como solución tampón o buffer para controlar el pH, finalmente se introduce la tiourea ( $\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ ) con una concentración de 0.04 M que actúa como la fuente de azufre para formar el sulfuro buscado. Es importante que la temperatura se mantenga controlada durante todo el proceso, ya que de no ser así, la capa que se forme de CdS no tendrá buena adherencia y cambiarán sus propiedades eléctricas y estructurales.

Una vez completado los 90 minutos de proceso los sustratos se enjuagan con agua desionizada y se colocan en un baño ultrasónico por un periodo de 5 min, que ayuda a eliminar el material que no se adhirió o depositó correctamente en el sustrato ver Figura 4.2.c). Finalmente después de eliminar los materiales no adheridos al sustrato con el baño ultrasónico, se secan los sustratos con nitrógeno gaseoso grado cromatográfico (N<sub>2</sub>) ver Figura 4.2.d).

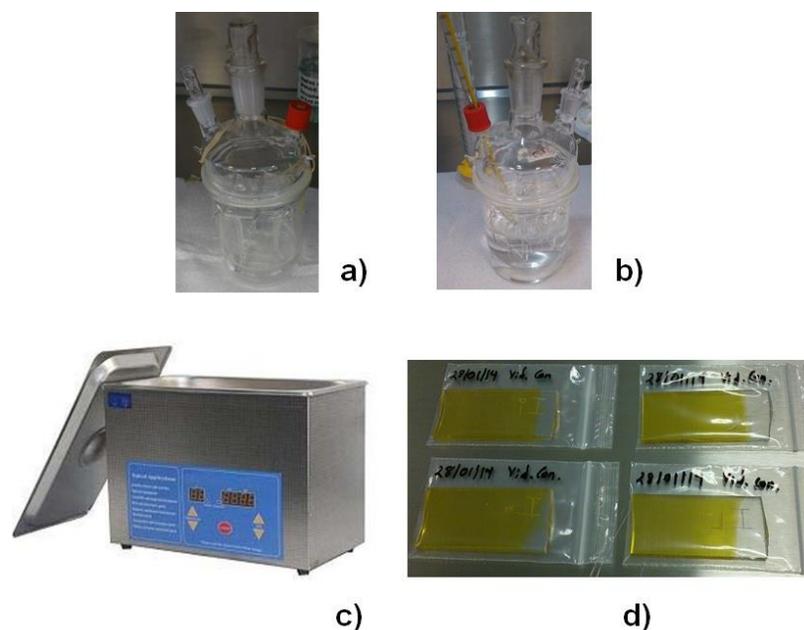


Figura 4.2. a) reactor utilizado para la técnica de baño químico, b) base de cuarzo, c) baño ultrasónico, d) sustratos con película CdS crecida por CBD.

### 4.3 Sublimación por espacio cercano (CdTe)

En la técnica de sublimación por espacio cercano (CSS), la fuente y el sustrato se colocan a una distancia muy corta uno del otro (de 1-15 mm) en vacío ( $10^{-6}$  –  $10^{-3}$  Torr). La fuente y el sustrato son calentadas a temperaturas superiores a los 500° C, donde la fuente alcanza una temperatura más elevada que el sustrato, para que exista un gradiente de temperatura y el compuesto CdTe se sublime en átomos de Cd y Te<sub>2</sub>, con esto, los átomos viajan hacia el sustrato,

adhiriéndose y formando la película delgada de CdTe por efecto de disociación inversa ver Figura 4.3.A.

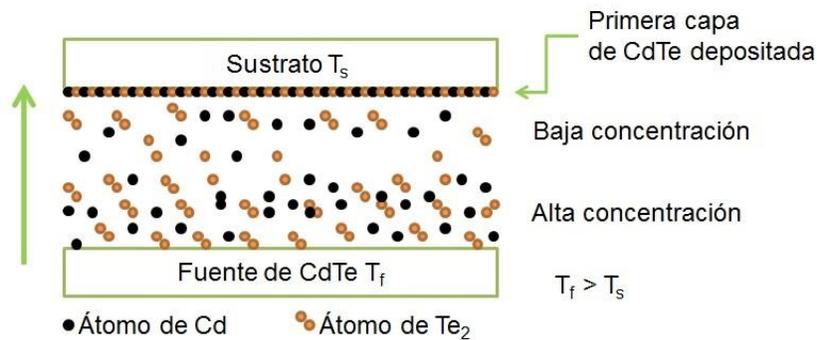


Figura 4.3.A. Esquema de transporte del CdTe por la técnica de sublimación por espacio cercano [15].

El compuesto CdTe usado como fuente puede ser en forma de película delgada o en forma de granos (polvo).

Para este trabajo utilizamos el CdTe en polvo como material fuente, colocado en un recipiente de grafito (3 X 2 X 0.5 cm), ver Figura 4.3.B.a. después de esto, colocamos el sustrato (vidrio conductor (SnO<sub>2</sub>:F)/CdS) encima del recipiente de grafito y se colocan entre los calefactores (fuente y sustrato), ver Figura 4.3.B.b.

El proceso de la técnica de CSS cuenta con una duración aproximada de 3.5 horas incluyendo la etapa de enfriamiento (siendo esta última etapa la que consume el 90 % del tiempo). Una vez que se coloca el recipiente de grafito con el sustrato entre los calefactores, se comienza con la etapa de vacío hasta alcanzar  $9 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$  Torr (30 min. tiempo aproximado para alcanzar el vacío). Cuando alcanzamos este nivel de vacío comenzamos con el calentamiento de la fuente y el sustrato. Al momento de alcanzar las temperaturas en la fuente y el sustrato realizamos una cuenta regresiva de 5 minutos que es el tiempo de crecimiento de la capa absorbente (CdTe).

Una vez concluida la cuenta regresiva, se apagan los calefactores (fuente y sustrato) y comienza el proceso de enfriamiento que es por convección (hasta alcanzar 50 °C).

Parámetros utilizados para la técnica de CSS:

- ✓ Temperatura de la fuente:  $T_f = 650 \text{ °C}$
- ✓ Temperatura del sustrato:  $T_s = 550, 560, 570, 580, 590 \text{ °C}$
- ✓ Presión (vacío):  $9 \times 10^{-2} - 8 \times 10^{-1} \text{ Torr}$
- ✓ Altura del recipiente de grafito:  $h_g = 5 \text{ mm}$
- ✓ Tiempo de crecimiento:  $t_{dep} = 5 \text{ minutos}$



a)



b)

Figura 4.3.B a) recipiente de grafito, b) equipo de CSS.

#### 4.4 Tratamiento térmico con $\text{CdCl}_2$

Para el proceso de tratamiento térmico se usó una técnica que consiste en exponer la superficie de la capa de CdTe con la fase gaseosa del  $\text{CdCl}_2$ . Este proceso es similar al de CSS, donde el material fuente es el  $\text{CdCl}_2$  y el sustrato

está formado por SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe. El equipo en el cuál se desarrolló este proceso es idéntico al utilizado en el crecimiento de la capa absorbente (CdTe).

El material fuente (CdCl<sub>2</sub>) se colocó en un recipiente de grafito y se coloca el sustrato (vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe) encima del recipiente de grafito, para finalmente colocarlos entre los calefactores (fuente y sustrato), después se comienza a generar el vacío hasta alcanzar  $9 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$  Torr (30 min tiempo aproximado para alcanzar el vacío), una vez alcanzado el vacío, encendemos los calefactores hasta la temperatura deseada.

El tiempo de tratamiento en vapores de CdCl<sub>2</sub> fue de 10 minutos, una vez alcanzado el tiempo se apagan ambos calefactores y empieza la etapa de enfriamiento que es por convección (hasta alcanzar 50 °C).

Parámetros utilizados para el tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub>:

- Temperatura de la fuente:  $T_f = 370, 380, 390, 400, 410$  °C
- Temperatura del sustrato:  $T_s = T_f - 5$  °C
- Presión (vacío):  $9 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-1}$  Torr
- Altura del recipiente de grafito:  $h_g = 1$  cm
- Tiempo de tratamiento:  $t_{trat} = 10$  minutos

Al terminar el tratamiento térmico con CdCl<sub>2</sub> se limpia la superficie del sustrato en metanol a una temperatura entre 50 y 60 °C durante 20 segundos, para eliminar el excedente de CdCl<sub>2</sub> que llegara a permanecer como depósito en la superficie del CdTe.

#### 4.5 Evaporación de los contactos metálicos (Cu-Au)

El proceso de evaporación es una técnica de depósito físico en fase vapor (PVD por sus siglas en inglés), esta técnica se ha utilizado durante muchos años para desarrollar películas delgadas tanto metálicas como semiconductoras [42]. Esta técnica es similar a CSS porque se basa en el calentamiento de un material

fuelle, y en el caso de la técnica de evaporación la vaporización toma lugar en la fase líquida del material, a diferencia del CSS cuando la vaporización ocurre en la fase sólida [20].

Para este trabajo se emplearon dos materiales, primero se depositó una película delgada de Cu sobre el sustrato (vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe) basándonos en la curva de calibración previamente calculada, ver Figura 4.5.A. Para el crecimiento del cobre en el equipo de evaporación primero se realizaron experimentos para conocer el espesor del cobre a depositar, la curva se realizó con crecimientos de cobre a diferentes tiempos y midiendo el espesor por perfilometría.

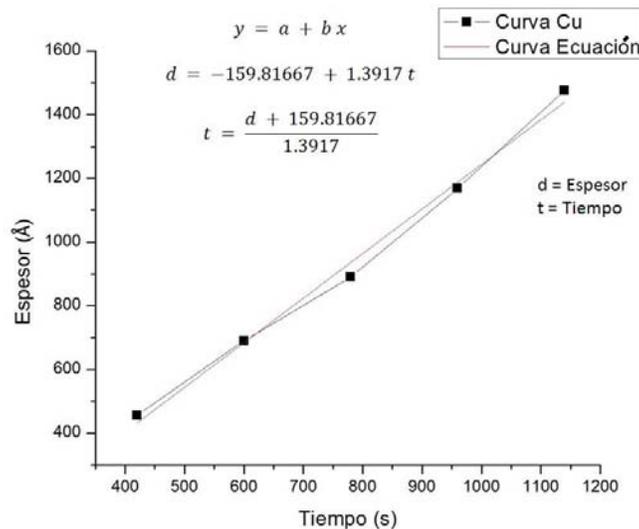


Figura 4.5.A. Curva de calibración para el crecimiento del cobre en el equipo de evaporación.

A partir de la curva de calibración se calculó un tiempo de crecimiento del cobre en 2.5 minutos para obtener un espesor de la película delgada de Cu de 6 nm. Es importante este espesor porque si se deposita una cantidad mayor se difundiría una cantidad muy grande hacia la capa de CdTe y disminuiría la eficiencia de la celda. Para efectuar el depósito de la capa de cobre se utilizó una mascarilla (ver

Figura 4.5.B) para direccionar los contactos en la superficie del CdTe, esto con la finalidad de generar varios contactos a lo largo de toda la celda y no depositar solo una capa completa sobre la película CdTe para generar solo un contacto.

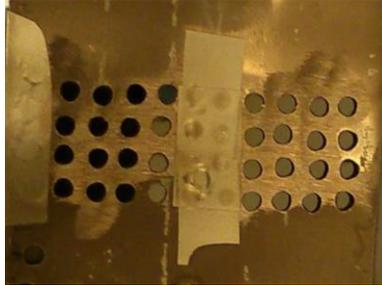


Figura 4.5.B. Mascarilla empleada para el depósito de Cu-Au.

Características de crecimiento del cobre:

1. Presión inicial en la cámara (vacío):  $P_i = 7 \times 10^{-5}$  mBar
2. Presión en la cámara durante el depósito (vacío):  
 $P_{dep} = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$  mBar
3. Tiempo de depósito:  $t_{dep} = 2.5$  minutos

Todo el proceso se completa en 50 minutos aproximadamente, en gran parte por el tiempo que demora el equipo en alcanzar el nivel de vacío (30 min). Podemos realizar el crecimiento de dos sustratos al mismo tiempo para aprovechar más la cantidad de material.

Una vez crecida la película de Cu, la siguiente y última capa para terminar la celda solar en configuración "superestrato", es el depósito de la capa de oro (Au), para que exista conducción en el contacto posterior se requiere de un espesor mínimo (30 nm) [43].

Características del crecimiento de la capa de Au:

1. Presión en la cámara (vacío):  $P_i = 7 \times 10^{-5}$  mBar
2. Presión en la cámara durante el depósito (vacío):  
 $P_{dep} = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-4}$  mBar
3. Tiempo de depósito:  $T_{dep} = 10$  minutos

De igual manera, para depositar la capa de oro se utilizó la misma mascarilla que se empleó para el depósito de la película de cobre ver Figura 4.5.B.

#### 4.6 Tratamiento térmico

Al finalizar el depósito de la capa de Au, por último se realiza un tratamiento térmico para difundir el cobre y así terminar el desarrollo de la celda solar en configuración de "superestrato", esta etapa es importante para difundir una mínima cantidad de cobre en la película de CdTe.

Características del tratamiento térmico:

1. Temperatura de tratamiento térmico:  $T = 150$  °C
2. Tiempo de tratamiento térmico:  $t = 20$  minutos
3. Tipo de atmósfera en el horno: atmósfera abierta

## Capítulo 5 (Resultados y discusión)

En este capítulo se abordarán primeramente los resultados obtenidos en las capas depositadas por las técnicas de CBD, CSS y Evaporación, en celdas solares a diferentes temperaturas de tratamiento térmico; durante esta etapa se establecieron las condiciones óptimas para elevar la eficiencia de la celda, por lo que la llamamos primera etapa.

En la segunda parte se muestran los resultados de las celdas a una misma temperatura de tratamiento térmico (410 °C), que obtuvo la eficiencia más alta en el experimento y con este resultado se incrementó la presión (lo más cercana posible de la atmosférica) al momento del depósito de la capa absorbente (CdTe) para confirmar la hipótesis, a esta parte le llamamos etapa final.

Para la primera etapa de la investigación los resultados obtenidos se realizaron en diferentes momentos del desarrollo de la celda solar que forman la estructura en configuración “superestrato”, las películas obtenidas fueron caracterizadas con el difractómetro de rayos X, el microscopio electrónico de barrido, equipo UV Visible, un simulador de irradiancia solar en condiciones de AM1.5, esto porque cada crecimiento de las capas afecta a la estructura y los resultados en cada una de las capas depositadas antes de terminar la celda solar.

### *5.1 Difracción de rayos X (XRD) primera etapa*

#### 5.1.1 Vidrio conductor (SnO<sub>2</sub>:F)

La caracterización por difracción de rayos X (XRD por sus siglas en inglés), primero se enfocó en cerciorarse si existía la película de TCO en el vidrio conductor comercial, el difractograma de estos resultados se muestra en la imagen 5.1.1, el cual concuerda con el patrón de difracción PDF #70-4175.

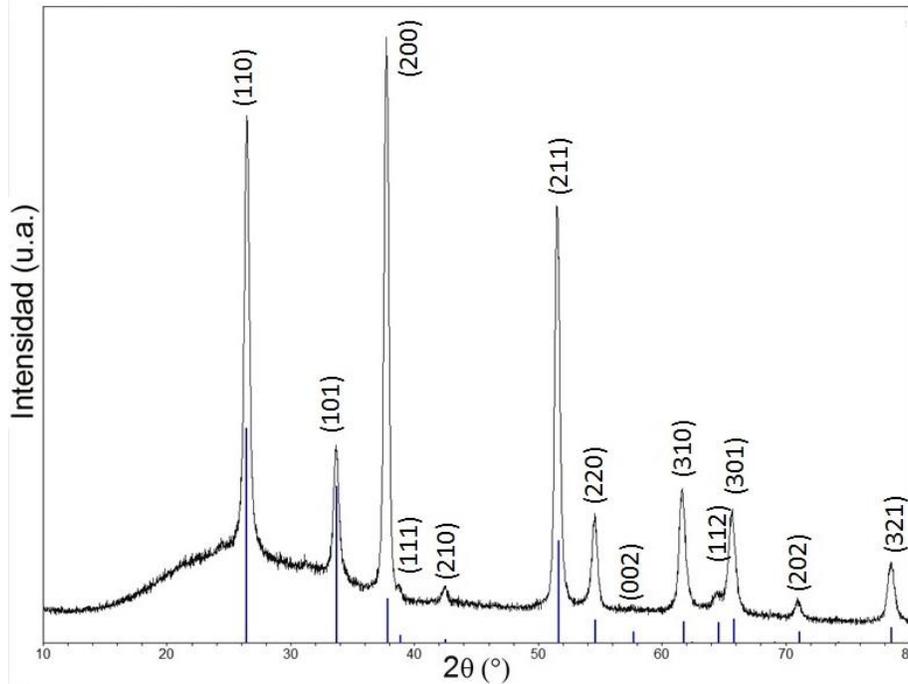


Figura 5.1.1. Difractograma del vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ).

El difractograma muestra picos de difracción en  $2\theta = 26.58, 33.87, 37.94, 38.97, 42.63, 51.76, 54.75, 61.87, 64.72, 65.95, 71.26, 78.69$  que corresponden a los planos (110), (101), (200), (111), (210), (211), (220), (310), (112), (301), (202) y (321) respectivamente del  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , que corresponde a una estructura tipo casiterita con grupo espacial  $P4_2/mnm$ .

### 5.1.2 Capa buffer (CdS)

Después de obtener los resultados del TCO, se realizó el crecimiento de la capa buffer (CdS) sobre el sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ , en la Figura 5.1.2 se muestra el difractograma del sustrato (vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS}$ ), estos resultados muestran las fases del vidrio conductor con PDF #70-4175 y la capa buffer con PDF #10-0454, debido a que la capa buffer es muy delgada (90 – 100 nm), aparecen en el difractograma las fases de ambos materiales, el difractograma del

vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F tiene un crecimiento preferencial en la dirección (111) y el difractograma del sustrato (vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F/CdS) que también cuenta con un crecimiento preferencial en la dirección (111).

El difractograma muestra picos de difracción en  $2\theta = 26.5, 30.8, 43.96, 52.13, 54.58, 64.02, 70.35, 72.8$  que corresponden a los planos (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) respectivamente del CdS, que corresponde a una estructura cubica con grupo espacial F-43m.

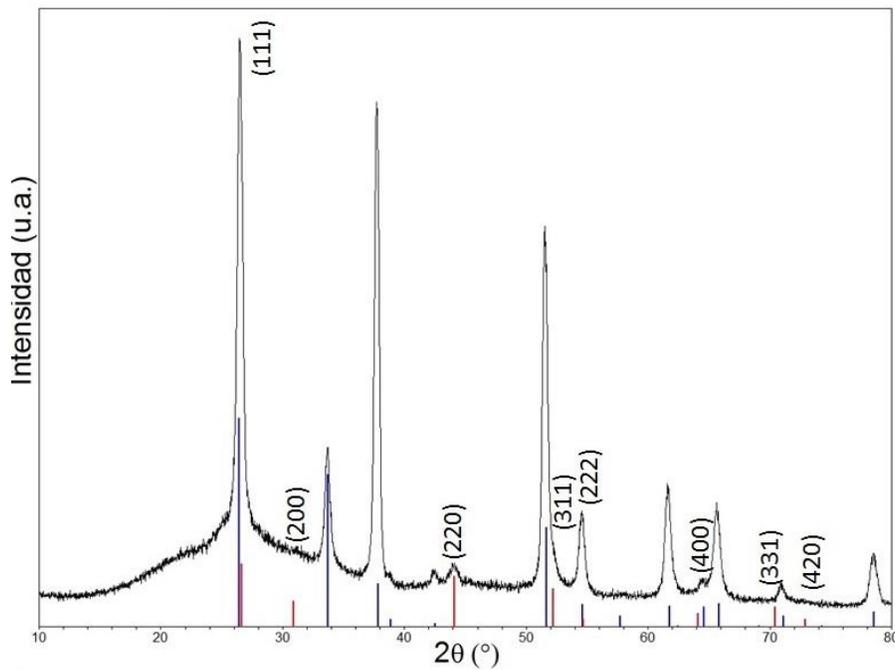


Figura 5.1.2. Difractograma del sustrato, vidrio conductor (SnO<sub>2</sub>:F) / sulfuro de cadmio (CdS).

### 5.1.3 Capa absorbente (CdTe)

Posteriormente se realizó la caracterización de XRD del material CdTe, en el sustrato (vidrio conductor SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe) sin ningún tratamiento térmico. Como la capa absorbente del sustrato es gruesa ( $\approx 6 \mu\text{m}$ ), el difractograma muestra solamente la fase del CdTe el cuál concuerda muy bien con el patrón de

difracción PDF #15-0770, que tiene un crecimiento preferencial en la dirección (111), ver Figura 5.1.3, a diferencia de los difractogramas del vidrio conductor y de la capa buffer donde se muestran mezcladas las fases.

El difractograma muestra picos de difracción en  $2\theta = 23.75, 39.31, 46.43, 56.82, 62.35, 71.21, 76.29$  que corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (331), (422) y (511) respectivamente del CdTe, que corresponde a una estructura cúbica con grupo espacial F-43m.

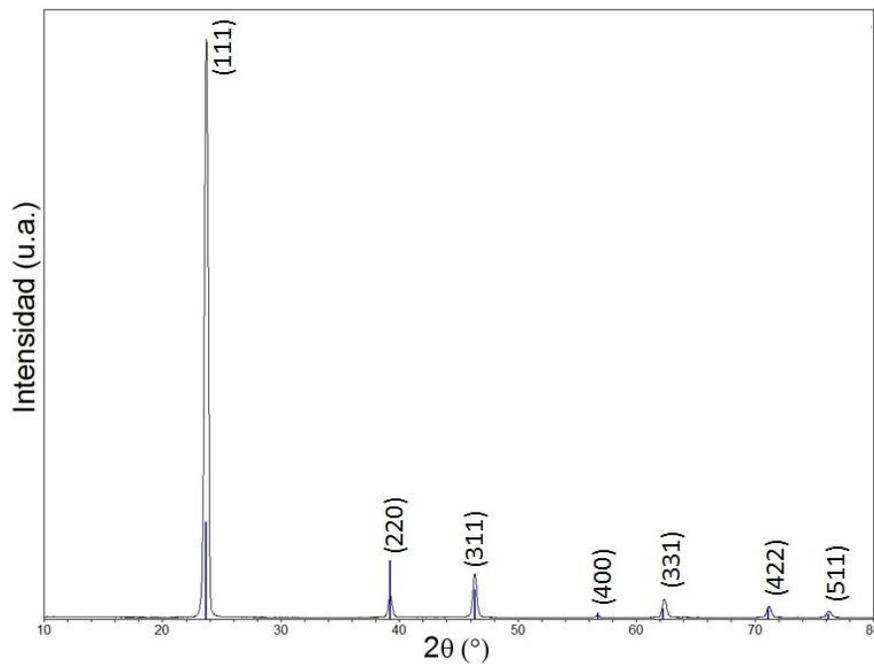


Figura 5.1.3. Difractograma del sustrato, vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe).

#### 5.1.4 Tratamiento térmico

El análisis de difracción de rayos X se realizó también después del tratamiento térmico en vapores de  $\text{CdCl}_2$  a diferentes temperaturas, a la estructura vidrio conductor  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/CdTe}$ . En la Figura 5.1.4, se muestran los diferentes difractogramas, en estos resultados observamos como afecta la temperatura de tratamiento térmico en vapores de  $\text{CdCl}_2$  en la modificación de la capa de CdTe.

El difractograma con nombre CdTe NAT corresponde al sustrato que no recibió tratamiento térmico y se muestra como una referencia para poder observar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico. El difractograma con nombre CdTe AT 370 °C corresponde al sustrato con una temperatura de 370 °C de tratamiento térmico, el difractograma con nombre CdTe AT 380 °C corresponde al sustrato con una temperatura de 380 °C de tratamiento térmico y así sucesivamente. Todos los tratamientos térmicos fueron realizados en presencia de vapores de CdCl<sub>2</sub>.

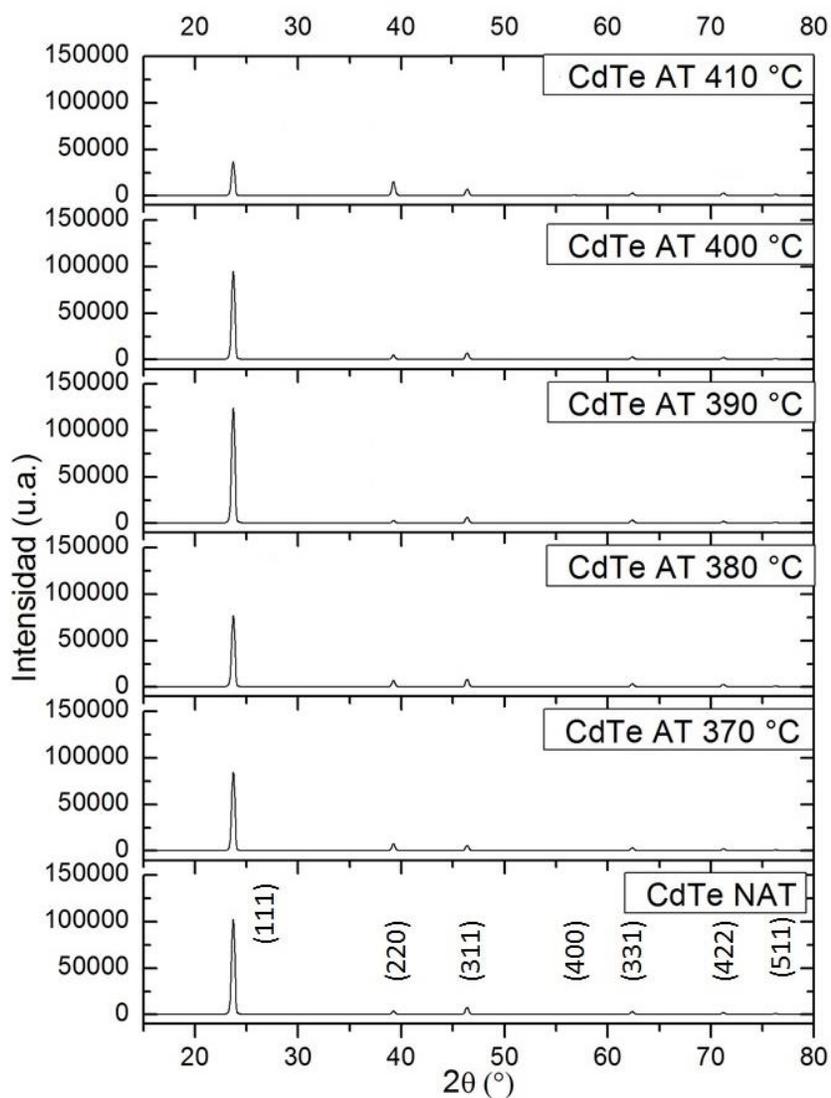


Figura 5.1.4. Difractogramas de CdTe con tratamiento térmico en vapores de CdCl<sub>2</sub> a diferentes temperaturas y sin tratamiento térmico.

Partiendo de los resultados de los difractogramas se observa que el incremento de la temperatura de tratamiento térmico afecta en la dirección de crecimiento preferencial (220) como se puede observar en los difractogramas con nombre CdTe AT 410 °C, CdTe AT 400 °C y CdTe AT 390 °C.

#### 5.1.5. Tamaño de cristal y estrés en las películas de CdTe con tratamiento térmico

El cálculo del tamaño de cristal y el estrés de las películas de CdTe con tratamiento térmico en vapores de CdCl<sub>2</sub> a diferentes temperaturas se realizó empleando el ángulo de Bragg ( $\theta$ ) y basándonos en la ecuación de Williamson-Hall (14) [44]:

$$\beta \frac{\cos(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{\varepsilon} + \eta \frac{\sin(\theta)}{\lambda} \quad (14)$$

donde  $\beta$  es FWHM (ancho a la altura media del pico máximo de difracción en el ángulo  $\theta$ ) en radianes,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (longitud de onda del Cu = 1.5418 Å),  $\varepsilon$  es tamaño de cristal (particle size) y  $\eta$  es la tensión de la red. En la Figura 5.1.5.A se muestra la gráfica  $\beta \cos(\theta)/\lambda$  vs  $\sin(\theta)/\lambda$  partiendo de la información proporcionada por el análisis de los difractogramas empleando el software PeakFit v4.11 [45].

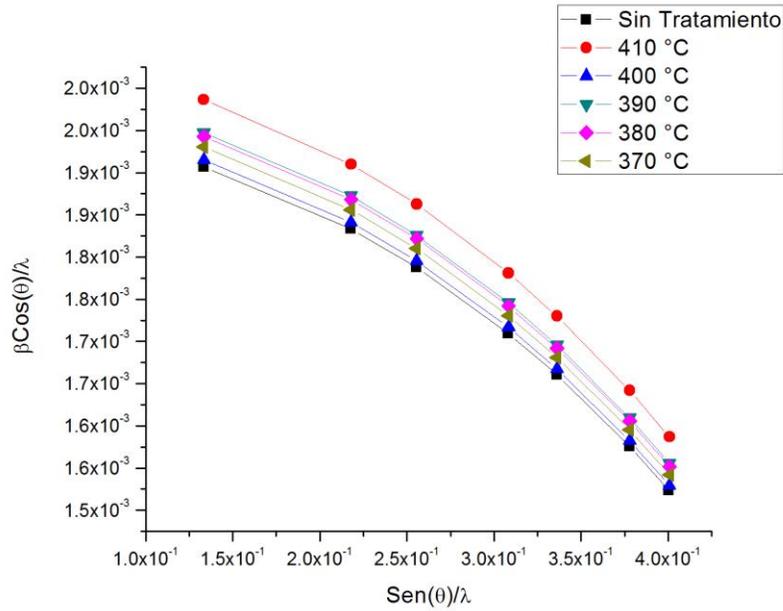


Figura 5.1.5.A.  $\beta \text{Cos}(\theta)/\lambda$  vs  $\text{Sen}(\theta)/\lambda$  para cada uno de las películas de CdTe a diferente tratamiento térmico.

Utilizando el software Origin [46], mediante la gráfica de  $\beta \text{Cos}(\theta)/\lambda$  en función de  $\text{Sen}(\theta)/\lambda$  se realizó un análisis de ajuste lineal que nos proporcionó  $\varepsilon$  como el inverso de la ordenada al origen y  $\eta$  como la pendiente, los resultados se muestran en la Figura 5.1.5.B. Se puede observar que existe una tendencia a reducir el tamaño de cristal y aumentar la tensión (compresión), al aumentar la temperatura de tratamiento térmico en vapores de  $\text{CdCl}_2$ .

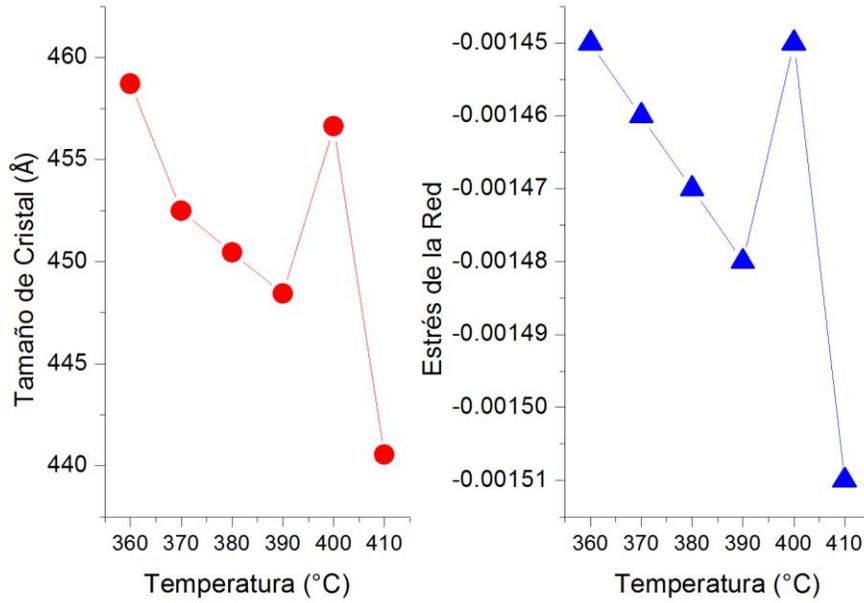


Figura 5.1.5.B. Tamaño de cristal y estrés de la red de la capa CdTe.

## 5.2 Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) primera etapa

### 5.2.1. Capa buffer (CdS)

Para el análisis morfológico se emplearon imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés), para conocer la morfología superficial de cada una de las capas, comenzando por la capa CdS, sin ningún tratamiento térmico así como se obtuvo del baño químico. Ésta imagen se muestra en la Figura 5.2.1. donde podemos observar que los granos tienen una dimensión entre 100 y 200 nm aproximadamente, la película es uniforme, adherente al sustrato y libre de huecos.

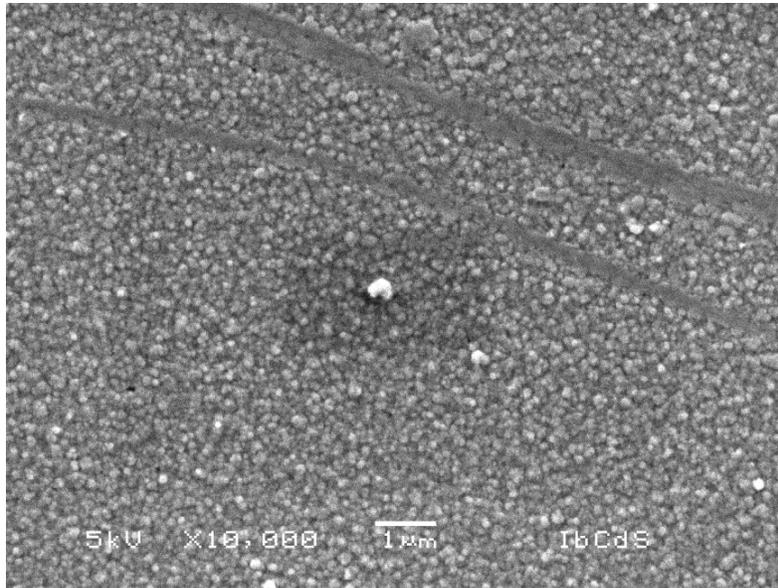


Figura 5.2.1. Imagen SEM del CdS en el sustrato vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ).

#### 5.2.2. Capa absorbente (CdTe) y tratamiento térmico

Para conocer la influencia que tiene la temperatura de tratamiento térmico en la morfología de la capa absorbente, se adquirieron imágenes de SEM (ver Figura 5.2.2). En estas imágenes se comprueban los resultados obtenidos en los difractogramas para cada una de las temperaturas.

En la Figura 5.2.2 también podemos ver que la imagen con nombre Temp. 410 °C, cuenta con los granos más grandes con un tamaño entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ . La imagen con nombre Sin Tratamiento en la Figura 5.2.2. es la imagen SEM del sustrato sin tratamiento térmico, donde observamos que los granos no están bien definidos a diferencia de las imágenes con tratamiento.

Por otro lado encontramos que la capa de CdTe con temperatura de tratamiento térmico 380 °C en la fuente, muestra una imagen SEM con nombre Temp. 380 °C donde los granos no terminan de crecer por completo dejando cavidades en la superficie del grano, ver Figura 5.2.2, al igual que la imagen con

nombre Temp. 370 °C que es correspondiente al sustrato con tratamiento térmico a una temperatura de 370 °C en la fuente.

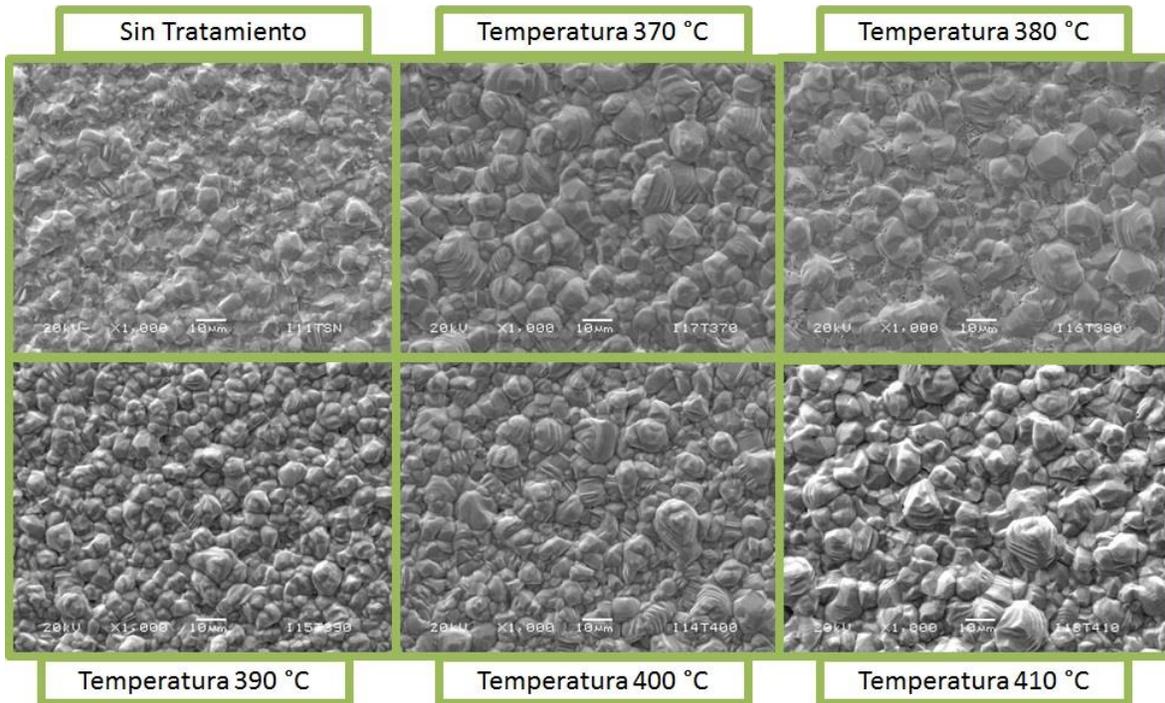


Figura 5.2.2. Imágenes SEM del sustrato vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) / telururo de cadmio ( $\text{CdTe}$ ), con diferentes temperaturas de tratamiento térmico en vapores de  $\text{CdCl}_2$ .

### 5.3 Transmitancia, absorbancia y $E_g$ de la capa buffer ( $\text{CdS}$ ) primera etapa

Para conocer la transmitancia, absorbancia y determinar el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) de la capa buffer de  $\text{CdS}$ , se usó un equipo UV visible y el software Origin [46]. La Figura 5.3.1.a. muestra la transmitancia de la capa de  $\text{CdS}$ , en esta gráfica podemos observar que se incrementa la transmisión de la película y permite también la transmisión de longitudes de onda mayores cuando la exponemos a un tratamiento térmico a 410 °C durante un periodo de 10 min, esto nos indica la variación del  $E_g$  después del tratamiento térmico. La película de  $\text{CdS}$  se depositó en un sustrato (vidrio porta objetos, marca corning) en el cual se

creció la capa de sulfuro de cadmio, esto debido a que si se realiza la caracterización por UV visible sobre el sustrato vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS, la transmitancia tendría una contribución de la película de SnO<sub>2</sub>:F, se muestra la transmisión de la capa de CdS etiquetada como ConT, el sustrato que no recibió tratamiento térmico, muestra una menor transmisión y tiene el nombre de SinT.

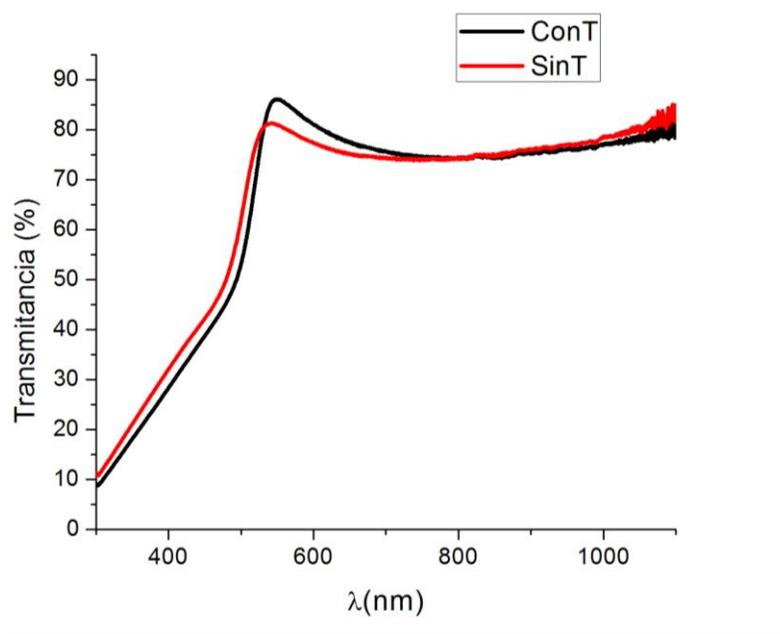


Figura 5.3.1.a. Transmitancia de la capa de sulfuro de cadmio (CdS), con y sin tratamiento térmico a 410 °C.

Para obtener la absorbancia de la capa buffer (CdS) se empleó el mismo equipo de UV visible; en la Figura 5.3.1.b. se muestra la gráficas del sustrato que recibió tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C durante 10 minutos con nombre ConT, esta gráfica muestra una mayor absorbancia en longitudes de onda en un intervalo de 300 – 530 nm con respecto a la gráfica del sustrato que no se le aplico tratamiento térmico y que se llamó SinT, también se observa que el tratamiento térmico modifica la absorción en longitudes de onda en el intervalo 530 – 800 nm.

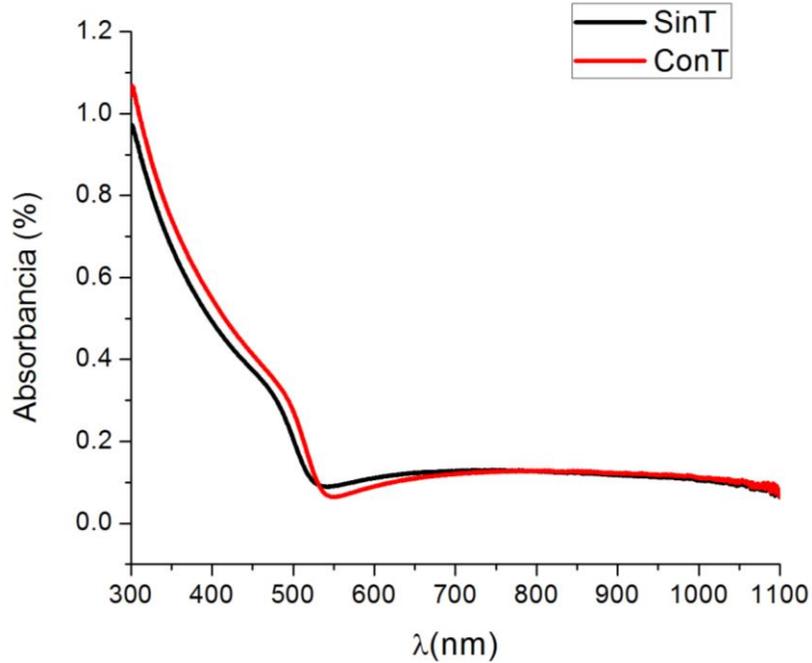


Figura 5.3.1.b Absorbancia de la capa de CdS, sin tratamiento y con tratamiento térmico a 410°C.

Finalmente para determinar el  $E_g$  de la capa buffer se utilizaron los datos de la Figura 5.3.1.b. con estos datos y la relación de Tauc (15) [48,49] para determinar el  $E_g$  de forma directa e indirecta.

$$(\alpha h\nu)^n \propto h\nu - E_0 \tag{15}$$

Estos resultados se pueden observar en la Figura 5.3.2.a) para obtener el  $E_g$  directo e indirecto de la película de CdS con tratamiento térmico; donde el directo es de 2.39 eV y el indirecto de 2.28 eV.

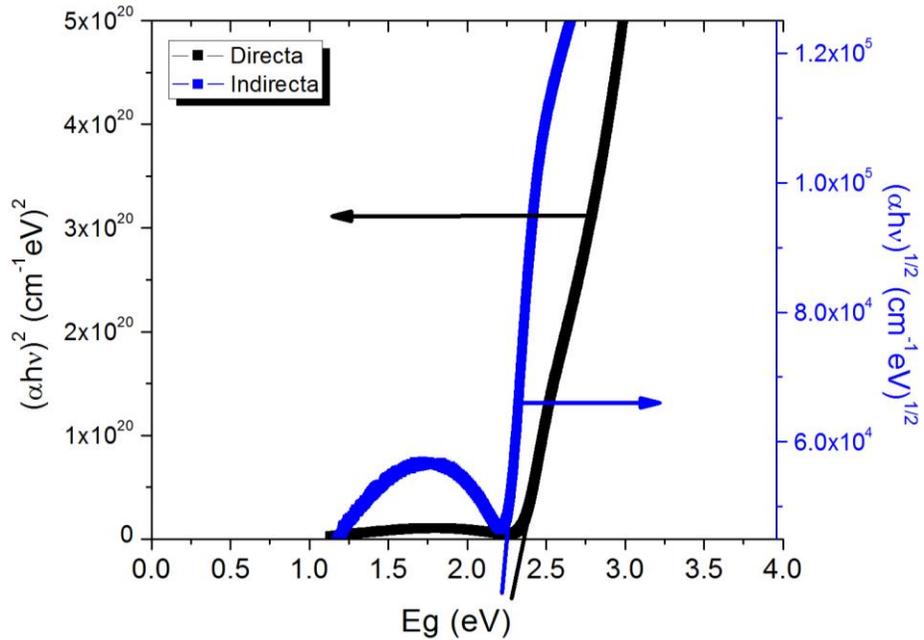


Figura 5.3.2. a) Cálculo del  $E_g$  mediante el modelo de bandas parabólicas del CdS con tratamiento térmico.

Por otro lado, los resultados correspondientes a la película de CdS sin tratamiento térmico se observan en la Figura 5.3.2.b) donde obtuvimos el  $E_g$  directo con un valor de 2.418 eV y el indirecto con un valor de 2.32 eV. Los resultados anteriores del  $E_g$  directo de la película que recibió tratamiento térmico y la película que no se expuso al tratamiento térmico concuerdan con el  $E_g$  documentado en la literatura que tiene un valor de 2.42 eV en el caso del directo (ver Tabla 3.2).

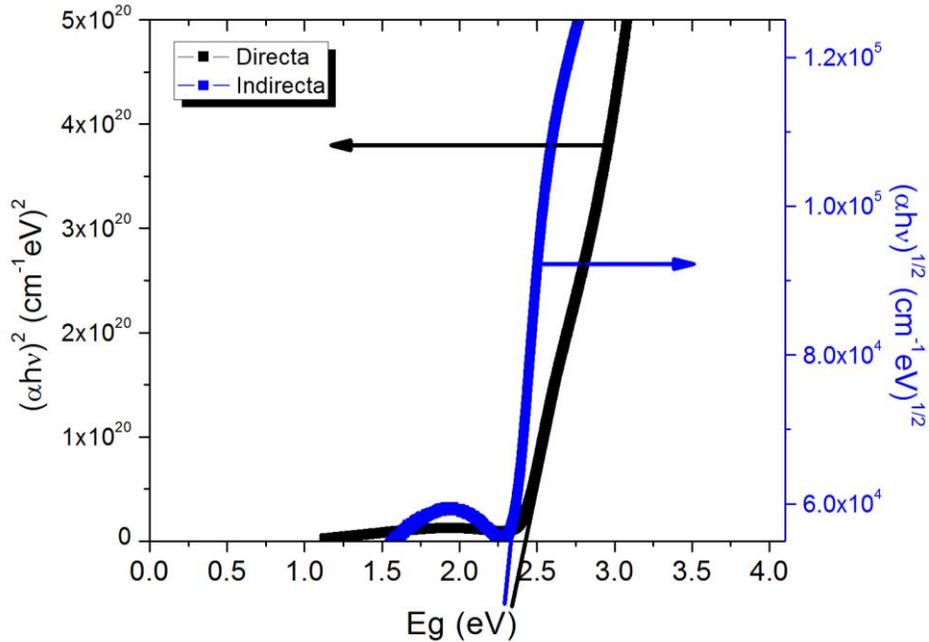


Figura 5.3.2. b) Cálculo del  $E_g$  usando la absorbancia de la película sin tratamiento térmico.

#### 5.4 Curva característica $J - V$ primera etapa

En la caracterización eléctrica de los dispositivos solares, los resultados de la curva característica  $J - V$  (densidad de corriente – voltaje), se midieron en los contactos de cada uno de los sustratos que recibieron tratamiento térmico. A continuación se muestran las eficiencias obtenidas en un simulador solar calibrado a condiciones AM1.5 con una celda estándar de la empresa Newport [47], ver Figura 5.4.A.

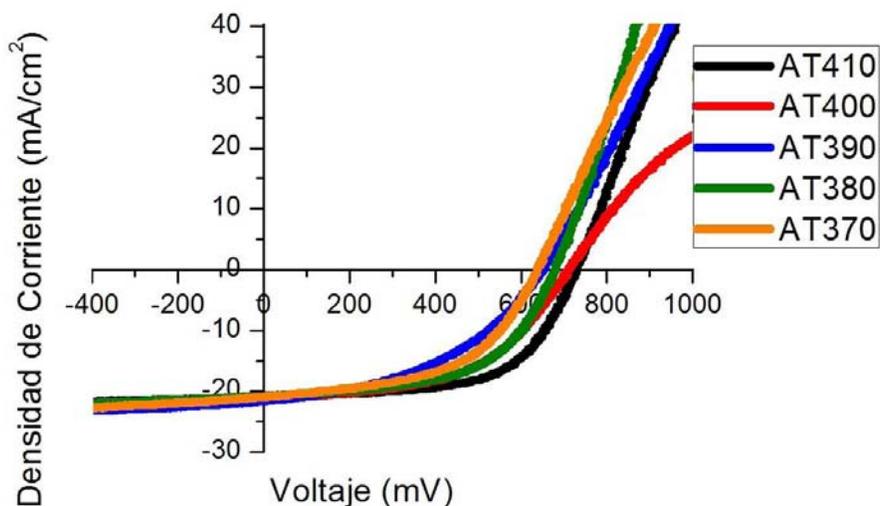


Figura 5.4.A. Curva característica  $J - V$ , de las celdas solares en configuración “superestrato” vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio ( $\text{CdS}$ ) / telururo de cadmio ( $\text{CdTe}$ ) / cobre ( $\text{Cu}$ ) / oro ( $\text{Au}$ ), con diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

En la Figura 5.4.A. podemos notar que la mayor eficiencia alcanzada por la celda solar es la que se desarrolló con un tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C y que lleva el nombre de AT410. Algo que también se puede observar en las gráficas es la curva de la celda solar con tratamiento térmico a 400 °C y que lleva por nombre AT400, esta celda presenta un “*roll over*” que se relaciona a un contacto defectuoso de la celda solar y que está generando una barrera Shottky,

Podemos observar en la Figura 5.4.B y en los valores de la Tabla 5.4, que la celda solar con mayor eficiencia es la que recibió el tratamiento térmico a una temperatura de 410 °C en vapores de  $\text{CdCl}_2$ , obteniéndose:

$$\text{Eficiencia: } \eta = 9.35 \%$$

$$\text{Factor de forma: } FF = 61 \%$$

$$\text{Voltaje de circuito abierto: } V_{oc} = 730 \text{ mV}$$

Densidad de corriente en corto circuito:  $J_{sc} = 21 \text{ mA/cm}^2$

Resistencia en serie:  $R_s = 6.11 \text{ } \Omega\text{-cm}^2$

Resistencia en paralelo:  $R_{sh} = 441.11 \text{ } \Omega\text{-cm}^2$

El resultado de esta eficiencia es el impacto que tiene el factor de forma, a diferencia de la celda solar que recibió tratamiento térmico con una temperatura de  $390 \text{ }^\circ\text{C}$ , donde la eficiencia es  $\eta = 6.23 \%$ , y un factor de forma  $FF = 44.2 \%$ .

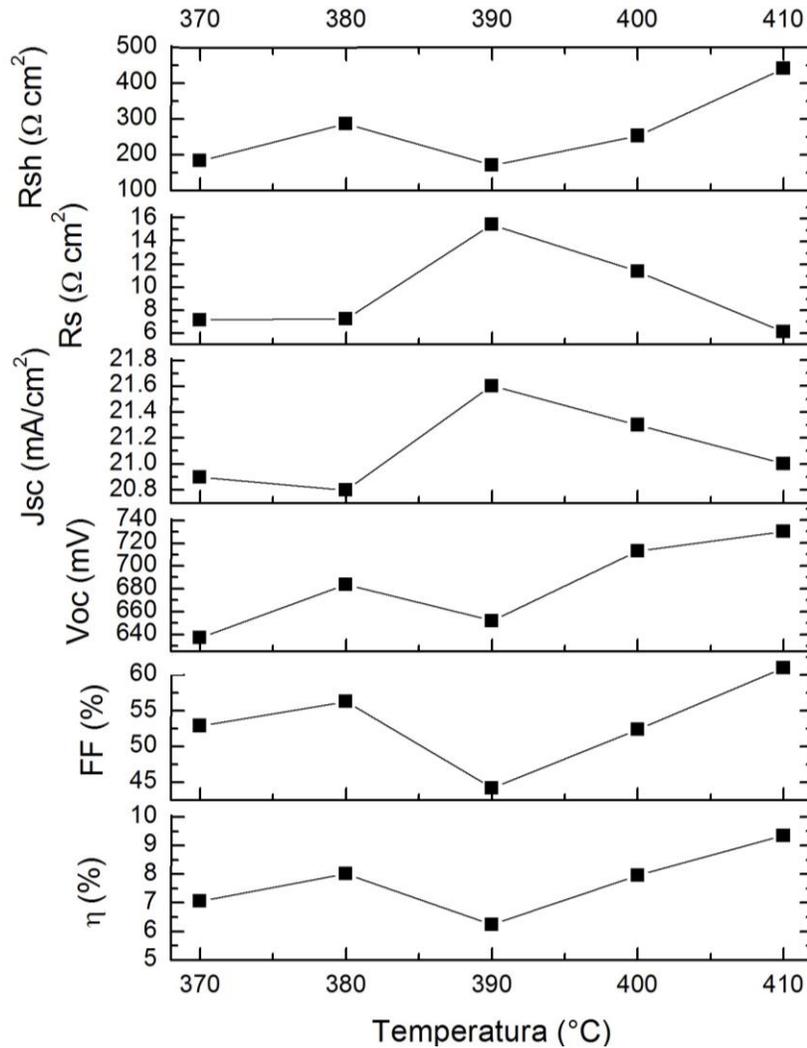


Figura 5.4.B Gráficas de  $\eta$ ,  $FF$ ,  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $R_s$ ,  $R_{sh}$  en función de la temperatura de tratamiento térmico.

Como se puede observar en la Figura 5.4.B, generalmente existe una tendencia en el mejoramiento de las propiedades eléctricas de la celda solar con el incremento de la temperatura de tratamiento térmico, también podemos notar en la Figura 5.4.B y en la Tabla 5.4, el  $V_{oc}$  y la  $R_{sh}$  tienen la misma tendencia, cumpliéndose que a mayor resistencia en paralelo mayor voltaje, esto se debe a que la  $R_{sh}$  en el caso ideal debe ser infinito para alcanzar el máximo potencial.

Al observar las gráficas de la  $J_{sc}$  y  $R_s$ , vemos que cuentan con la misma tendencia y se verifica que a mayor  $R_s$  es mayor la  $J_{sh}$  porque a mayor área en el contacto menos resistencia y se incrementa la corriente de corto circuito ( $i_{sc}$ ). También podemos observar que el  $FF$  cuenta con una tendencia similar a la eficiencia de la celda solar, ya que un elevado  $FF$  nos proporciona una eficiencia mayor.

Tabla 5.4 Parámetros de las celdas obtenidas con diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

Cell	$\eta$ (%)	FF (%)	Voc (mV)	Jsc (mA/cm <sup>2</sup> )	Rs ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )	Rsh ( $\Omega$ -cm <sup>2</sup> )
<b>AT 410</b>	9.3520	61	730.0	21.0	6.1183	441.1144
<b>AT 400</b>	7.9593	52.4	712.9	21.3	11.3925	252.8233
<b>AT 390</b>	6.2350	44.2	651.9	21.6	15.4839	169.9087
<b>AT 380</b>	8.0081	56.3	683.6	20.8	7.2455	286.1952
<b>AT 370</b>	7.0524	52.9	637.2	20.9	7.1580	182.5242

### 5.5 Difracción de rayos X (XRD) etapa final

Tomando en cuenta los resultados de la primera etapa, que nos proporcionaron información para desarrollar una metodología que nos orientó a obtener la máxima eficiencia de la celda, comenzamos con la comprobación de la hipótesis de nuestra investigación. Esta se enfoca en obtener buenas propiedades

ópticas, eléctricas y estructurales de la película delgada de CdTe, para esto, se realizaron experimentos a diferentes niveles de vacío.

#### 5.5.1 Crecimiento del CdTe variando el vacío

Para comprobar como contribuye la presión al rendimiento de la capa absorbente (CdTe) de la celda solar, en la Figura 5.5.1 se muestran los difractogramas de las películas de CdTe crecidas a diferente presión. Podemos observar que el incremento de la presión modifica la dirección de crecimiento hacia el plano (111), esto se puede analizar en los difractogramas con nombre 0.5 Torr C/T, 0.54 Torr C/T, 0.6 Torr C/T y 3 Torr C/T, los cuales corresponden a los sustratos con capa absorbente (CdTe) crecida a 0.5 Torr, 0.54 Torr y 0.6 Torr respectivamente.

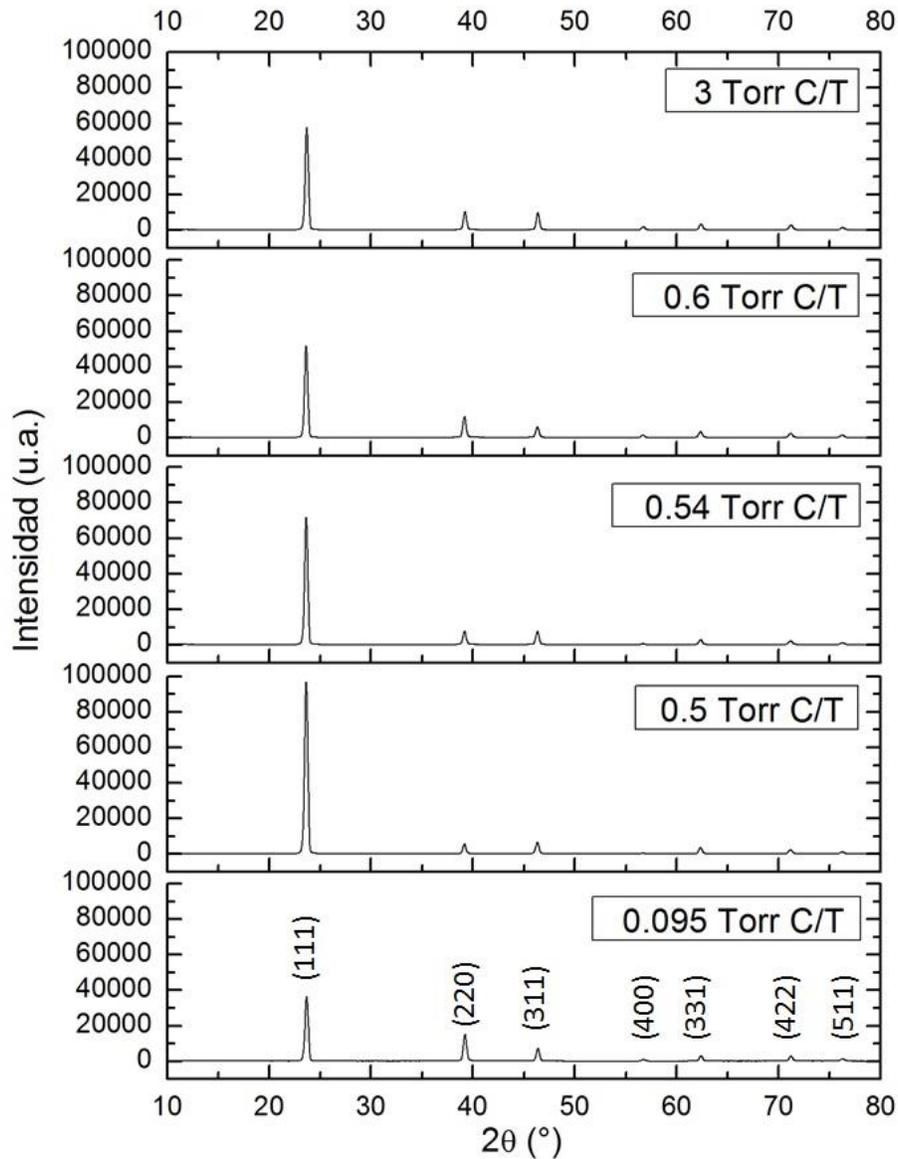


Figura 5.5.1. Difractogramas de diferentes sustratos crecidos (capa CdTe) a diferente presión.

### 5.6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) etapa final

Para saber como afecta la presión a la morfología de la capa absorbente de la celda solar, se adquirieron imágenes SEM de la superficie del CdTe tratadas a 410 °C durante 10 min y a diferente presión de crecimiento. En la Figura 5.6.1. se

pueden observar las imágenes de dichas muestras. El tamaño de los agregados se encuentra entre 10 y 15  $\mu\text{m}$  y cuentan con una distribución uniforme.

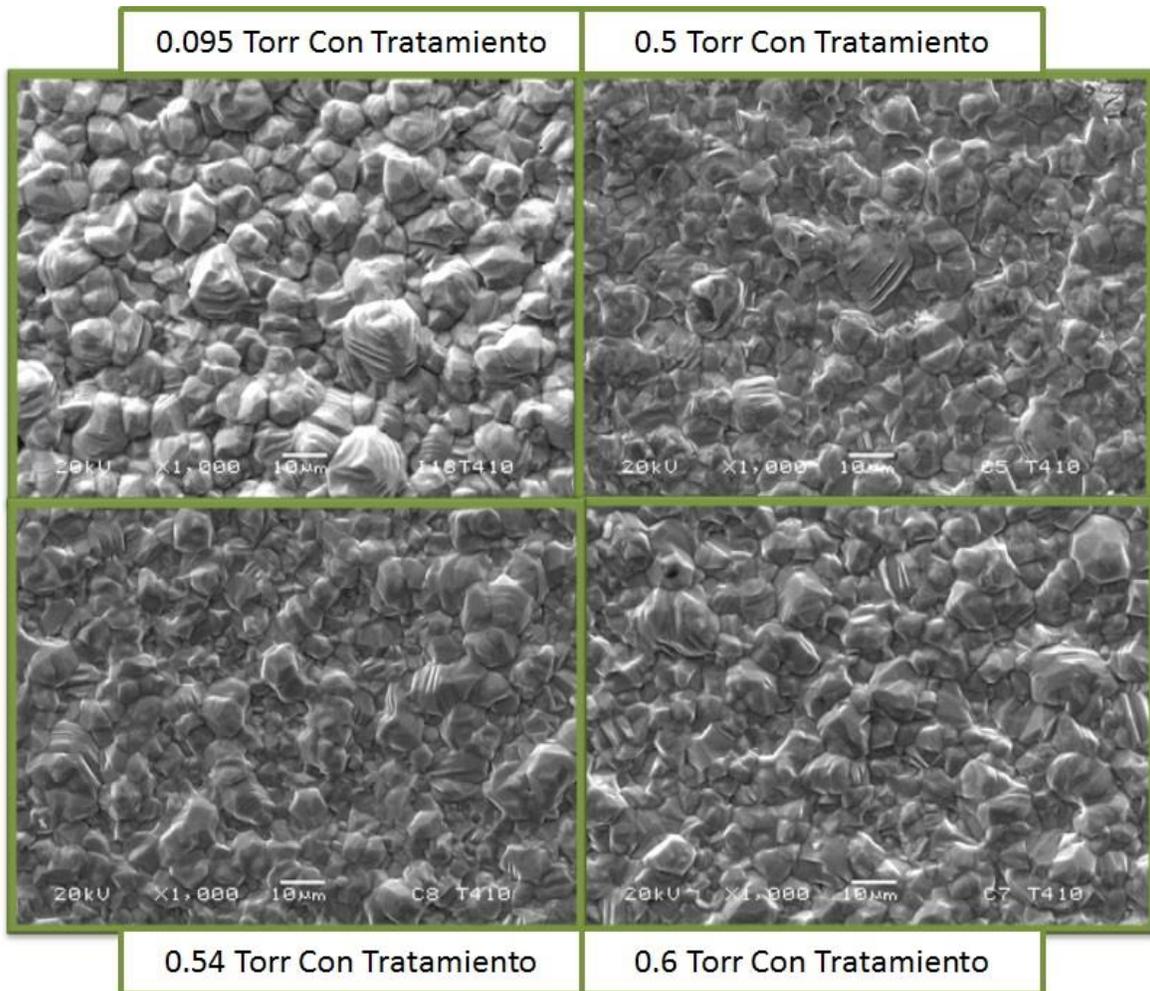


Figura 5.6.1. Imágenes SEM del sustrato vidrio conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) / sulfuro de cadmio (CdS) / telururo de cadmio (CdTe), crecidos a diferentes presiones y con la misma temperatura de tratamiento térmico 410  $^\circ\text{C}$ .

También podemos observar que la morfología de cada una de las imágenes correspondientes a las capas de CdTe crecidas a diferentes presiones, son similares esto se debe a que los sustratos se expusieron al mismo proceso de tratamiento térmico (410  $^\circ\text{C}$  durante 10 min) pero conforme se incrementa la presión se observa una superficie más densa.

### 5.7. Curva característica $J - V$ etapa final

Para la caracterización eléctrica de los dispositivos solares que fueron crecidos a diferentes presiones, se muestra la curva característica  $J - V$ , ver Figura 5.7.A. Se utilizó un simulador de la radiancia solar calibrado a condiciones AM1.5 con una celda solar estándar-calibrada de la empresa Newport [47].

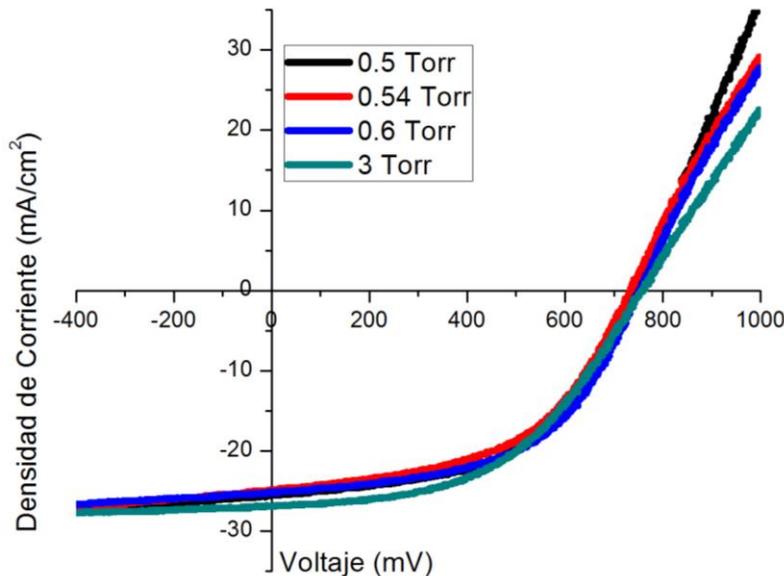


Figura 5.7.A, Curva característica  $J - V$ , de la celda solar en configuración “superestrato”  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}/\text{Cu}/\text{Au}$ , crecidas con diferente presión.

Podemos observar que la celda con mayor eficiencia, la capa de CdTe se obtuvo con una presión de 3 Torr (mayor presión de crecimiento). También se percibe que existe “roll over” en las celdas que fueron crecidas con presión de 0.6 Torr, 0.54 Torr y 3 Torr, esto nos indica que no se desarrolló un contacto adecuado y existen pérdidas en estas celdas. Las propiedades eléctricas de las celdas solares crecidas con diferente presión se muestran en la Figura 5.7.B. y en la Tabla 5.7 (**Nota:** las propiedades eléctricas del dispositivo fotovoltaico crecido con una presión de 3 Torr, en la Figura 5.7.B corresponde a la presión de 0.7 Torr, para no distorsionar demasiado la gráfica)

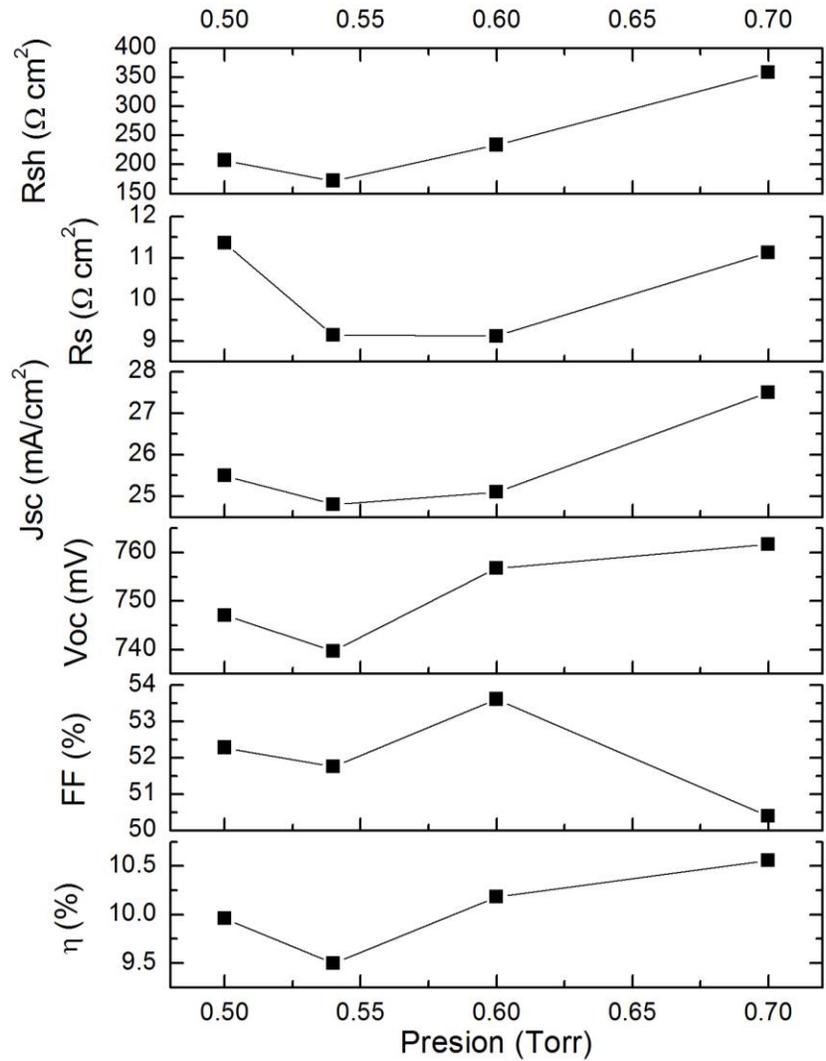


Figura 5.7.B. Gráficas de  $\eta$ , FF, Voc, Jsc, Rs, Rsh en función de la presión de crecimiento.

Como se puede observar en la Figura 5.7.B y en la Tabla 5.7, existe una tendencia a mejorar las propiedades eléctricas de la celda con el incremento de la presión para el crecimiento de la película de CdTe.

Se observa que conforme se incrementa la presión, el Factor de Forma disminuye, el potencial de circuito abierto se incrementa, la densidad de corto circuito se incrementa, la resistencia en serie disminuye, la resistencia en paralelo

se incrementa, en la Tabla 5.7 se resumen los valores numéricos correspondientes a estos parámetros. Destacando la celda cuya capa de CdTe se creció a una presión de 3 Torr, por haber alcanzado  $\eta = 10.55\%$  de eficiencia, un Factor de Forma  $FF = 50.4\%$ , un potencial de circuito abierto  $V_{oc} = 761.7\text{ mV}$ , la densidad de corto circuito  $J_{sc} = 27.5\text{ mA/cm}^2$ , una resistencia en serie  $R_s = 11.1288\ \Omega\text{ cm}^2$  y una resistencia en paralelo  $R_{sh} = 358.0113\ \Omega\text{ cm}^2$ .

Tabla 5.7 Parámetros de las celdas obtenidas con diferente presión.

Presión	$\eta$ (%)	FF (%)	$V_{oc}$ (mV)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_s$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega\text{-cm}^2$ )
<b>3 Torr</b>	10.5576	50.4	761.7	27.5	11.1288	358.0113
<b>0.6 Torr</b>	10.1831	53.61	756.8	25.1	9.1184	233.8223
<b>0.54 Torr</b>	9.4959	51.76	739.7	24.8	9.1438	172.1158
<b>0.5 Torr</b>	9.96	52.28	747.1	25.5	11.3584	207.1849

### 5.8 Eficiencia cuántica (QE) etapa final

Para la caracterización óptica y eléctrica de los dispositivos crecidos a diferentes presiones, se determinó la eficiencia cuántica. Estos resultados se muestran en la Figura 5.8.1 donde se puede observar el efecto de la presión de crecimiento de la capa de CdTe, mostrando un 65 %, 40 %, 60 % correspondientes a los sustratos crecidos con 0.5 Torr, 0.54 Torr, 0.6 Torr respectivamente de eficiencia cuántica externa (EQE).

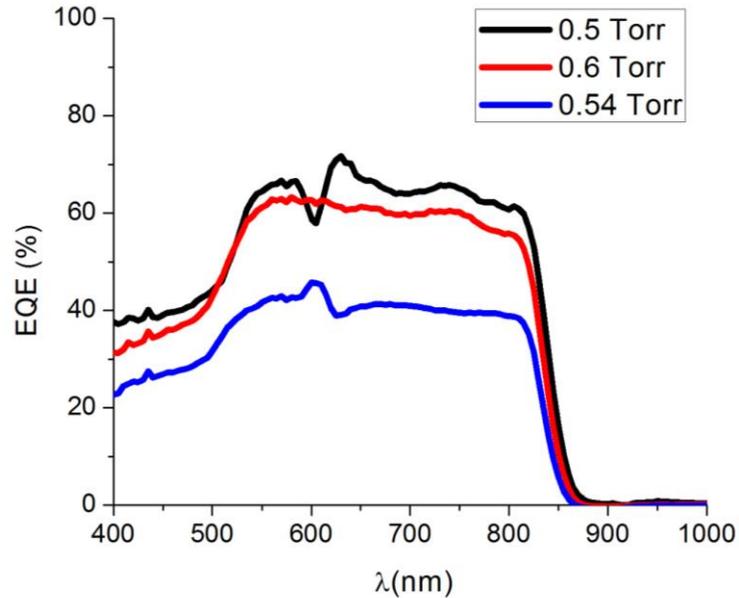


Figura 5.8.1 Eficiencia cuántica externa (EQE) de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.

En la Figura 5.8.2 se grafica la derivada de la EQE respecto a la energía, en función de la energía E, donde nos proporciona picos en 1.4837 eV, 1.4863 eV, 1.4854 eV, correspondientes a los sustratos crecidos con 0.5 Torr, 0.54 Torr, 0.6 Torr respectivamente en la región de inflexión ~ 830 – 840 nm asociada a la banda de energía prohibida del CdTe. Así mismo, la Figura 5.8.2 no muestra picos en 2.34 eV, 2.43 eV, 2.42 eV correspondientes a los sustratos crecidos con 0.5 Torr, 0.54 Torr, 0.6 Torr respectivamente en la región de inflexión ~ 520 – 550 nm asociada a la banda de energía prohibida del CdS.

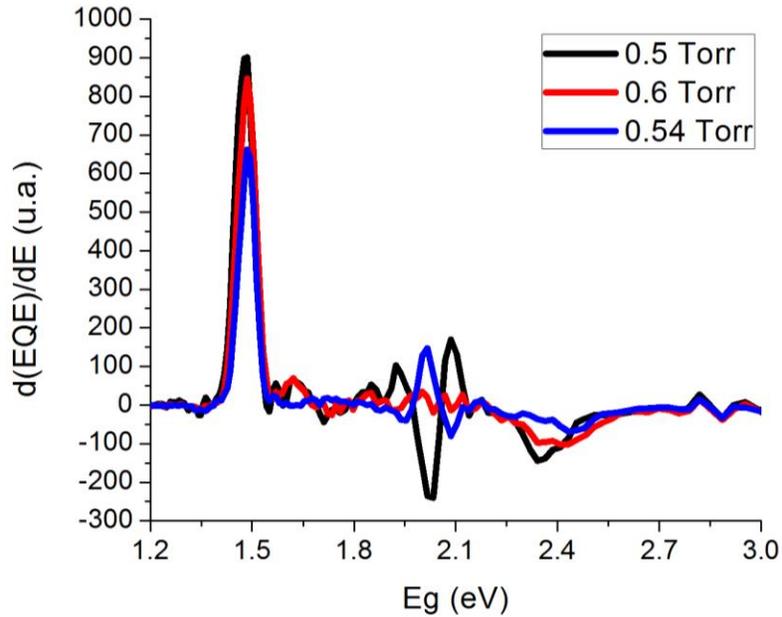


Figura 5.8.2 Derivada de la EQE de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.

Partiendo de los resultados de la EQE de la película absorbente, estos se muestran en la gráfica de  $(EQE \times E)^2$  vs Energía, en la Figura 5.8.3, donde observamos el ajuste lineal de  $(EQE \times E)^2$  y la intersección con el eje de las abscisas donde se encuentra el  $E_g$ , alcanzando un valor de  $E_g = 1.4566$  eV,  $E_g = 1.4742$  eV,  $E_g = 1.4667$  eV para los sustratos crecidos con presión de 0.5 Torr, 0.54 Torr y 0.6 Torr respectivamente, estos resultados concuerdan muy bien con el  $E_g = 1.45$  eV reportado en la Literatura ver Tabla 3.3 para CdTe crecido como película delgada por la técnica de sublimación en espacio cercano.

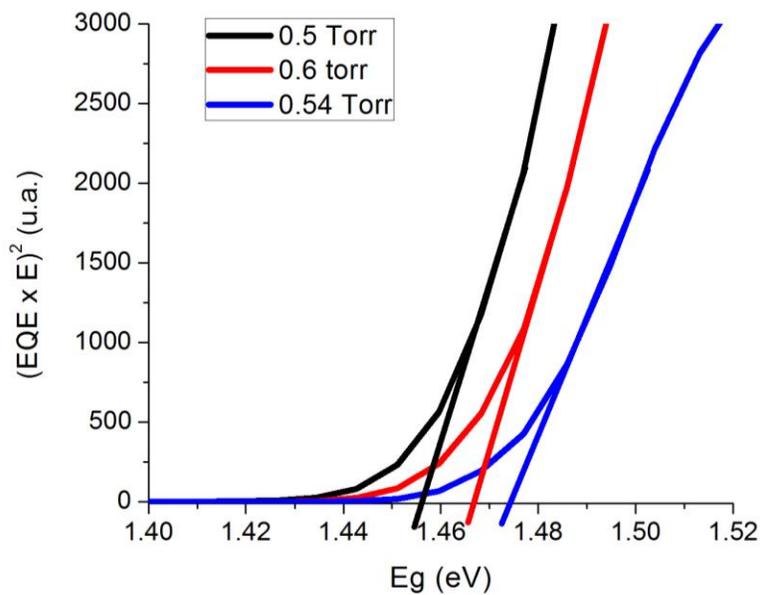


Figura 5.8.3 Grafica del cuadrado de la EQE por la energía de las celdas solares en configuración “superestrato”, con la película de CdTe crecida a diferente presión.

## Capítulo 6 (Conclusiones)

En el presente trabajo se desarrollaron dispositivos fotovoltaicos con estructura tipo superestrato vidrio/SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe/Cu/Au, variando el nivel de vacío en el crecimiento de la película de CdTe y la temperatura de activación de la celda solar mediante tratamiento térmico de la capa absorbente en vapores de CdCl<sub>2</sub>.

Mediante la técnica CBD se lograron obtener películas delgadas de CdS con un espesor promedio de 94.7 nm (con espesores entre 60 - 70 nm reportados en la literatura para las mejores eficiencias en dispositivos fotovoltaicos), las cuales se utilizaron como semiconductor tipo n en el dispositivo fotovoltaico.

El uso de la técnica CSS con presión cercana a la atmosférica (3 Torr), nos proporcionó películas de CdTe con buenas propiedades ópticas y estructurales, para la propiedad óptica de la película de CdTe se obtuvo un  $E_g = 1.456$  eV que se muy cercano al reportado en la Literatura para el CdTe ( $E_g = 1.45$  eV).

Cuando se eleva la temperatura de activación (tratamiento térmico que es aplicado a la capa absorbente en vapores de CdCl<sub>2</sub>) y se decrementa del nivel de vacío para el crecimiento de la película de CdTe, se observa una tendencia en el mejoramiento de las propiedades eléctricas del dispositivo.

Los resultados mostrados en el capítulo anterior (capítulo resultados y discusión) corroboran la Hipótesis planteada, ya que el crecimiento de la película de CdTe por la técnica de CSS con presión cercana a la atmosférica, proporciono películas de CdTe que se utilizaron como semiconductor tipo p en el dispositivo fotovoltaico.

Finalmente la Hipótesis concluye con la obtención de eficiencias competitivas de los dispositivos fotovoltaicos, esto se verifica con el mejor dispositivo que se desarrolló bajo esta metodología, alcanzando una eficiencia de  $\eta = 10.55$  % en un simulador solar bajo condiciones de AM1.5.

Mediante este trabajo de investigación se demuestra que es posible disminuir los costos de producción al disminuir la presión de crecimiento del CdTe, no usar mezcla de gases He:O<sub>2</sub> en el crecimiento de la película de CdTe y en la activación, obteniéndose eficiencias competitivas.

## Capítulo 7 (Referencias).

- [1] <http://www.eia.gov>, U.S Energy Information Administration (October 2014).
- [2] Network, Renewables 2014 Global Status Report (© 2014) 21.
- [3] Network, BP Statistical Review of World Energy (© 2014) 2 – 7.
- [4] Network. Energías Renovables 2014, Secretaría de Economía septiembre 2014 (© 2014) 3 – 21.
- [5] Network, Global Market Outlook for Photovoltaics 2014-2018, European Photovoltaic Industry Association (EPIA) (© 2014) 20.
- [6] <http://solargis.info> (© 2014 GeoModel Solar).
- [7] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables 44 (2014) 701 – 706.
- [8] Srilatha Bapanapalli, Christos S. Ferekides, Don L. Morel, Yun L. Chiou, Thin Film Solar Cell With Zinc Stannate Buffer Layer (2005) 3 – 16.
- [9] Becquerel AE. Comptes Rendus de L'Academie des Sciences 9 (1839) 145 – 149.
- [10] Adams WG, Day RE. Proceedings of the Royal Society, London A25 (1877), 113.
- [11] Fritts CE. American J. of Science 26 (1883), 465.
- [12] Grondahl LO. Review of Modern Physics 5 (1933), 141.
- [13] Bergmann L. Uber eine neue Selen- Sperrschicht Photozelle. Physikalische Zeitschrift 32 (1931), 286.
- [14] C. H. Henry. Journal of Applied Physics 51 (1980) 4494.
- [15] Eulises Regalado Pérez, Estudio del Proceso de Activación de Hetero-Unión en Celdas Solares de CdTe/CdS (2012) 5 – 26.

- [16] <http://www.pvlighthouse.com.au> (November 2014).
- [17] <http://www.astm.org> (November 2014).
- [18] S. M. Zse, Kwok K. NG, Physics of Semiconductor Devices, Third Edition (2007) 7 – 187.
- [19] Charles Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Inc (1953) 273 – 300,
- [20] Al Turkestani, Mohammed K, BSc, MSc, CdTe Solar Cells: Key Layers and Electrical Effects (2010) 13 – 41.
- [21] D. Bonnet and H. Rabenhorst, New results on the development of a thin film  $p$ -CdTe/ $n$ -CdS heterojunction solar cell, Silver Springs (1972), 13.
- [22] <http://www.firstsolar.com> (August, 2014).
- [23] Thin Film Solar Cells Fabrication, Characterization and Applications, Edited by J. Poortmans and V. Arkhipov, IMEC, Leuven, Belgium. John Wiley & Sons, Ltd (2006) 277 – 314.
- [24] <http://www.geenergyconsulting.com/> (November 2014)
- [25] <http://www.antec-solar.de> (November 2014).
- [26] Elvira Fortunato, David Ginley, Hideo Honoso, David C. Paine, Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics, volume 32 (2007) 242 – 247.
- [27] Huiyong Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, Superlattices and Microstructures 48 (2010) 458 – 484.
- [28] S. Kumazawa, S. Shibutani, T. Nishio, T. Aramoto, H. Higuchi, T. Arita, A. Hanafusa, K. Omura, M. Murozono, H. Takakura, Solar Energy Materials and Solar Cell 49 (1997) 205 – 212.
- [29] K. L. Chopra and S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, Plenum Press, New York (1983).

- [30] S. J. Fonash, *Solar Cell Device Physics*, Academic Press, New York (1977).
- [31] I. Mohanty, C. K. Routray, U. P. Singh, *Thin Solid Film* 527 (2013) 147 – 150.
- [32] N. R. Paudel, Y. Yan, *Thin Solid Films* (2013) Article in Press.
- [33] J. Han, C. Liao, T. Jiang, C. Spanheimer, G. Haindl, G. Fu, V. Krishnakumar, K. Zhao, A. Klein, W. Jaegermann. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5285 – 5289.
- [34] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi, V. Canevari, 2000b, *Master. Chem. Phys.* 66, 201 – 206.
- [35] Johnson, D.R. *Thin Solid Films* (2000) 321 – 326.
- [36] A. D. Compaan, A. Gupta, S. Lee, S. Wang, J. Drayton, *Solar Energy* 77 (2004) 815 – 822.
- [37] A. Rios-Flores, O. Arés, J. M. Camacho, V. Rejon, J. L. Peña, *Solar Energy* 86 (2012) 780 – 785.
- [38] X. Wu, J. Keane, R. Dhere, C. DeHart, D. Albin, A. Duda, T. Gessert, S. Asher, D. Levi and P. Sheldon, in 17<sup>th</sup> EPSEC (IEEE Press, Munich, Germany, 2001), 22 – 26.
- [39] N. Romeo, A. Bosio and A. Romeo, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 2 – 7.
- [40] <http://www.pilkington.com> (November 2014).
- [41] <http://www.nrel.gov> (November 2014).
- [42] N. Selvakumar, Harish C. Barshilia, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 98 (2012) 1 – 23.
- [43] Naba R. Paudel, Alvin D. Compaan, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 43 No. 8 (2014) 2783 – 2787.

[44] S. B. Qadri, E. F. Skelton, D. Hsu, A. D. Dinsmore, J. Yang, H. F. Gray, and B. R. Ratna, Condensed Matter and Materials Physics, Third series, vol. 60, num. 13 (1999) 9191 – 9193.

[45] <http://www.sigmaplot.com> (April 2014).

[46] <http://www.originlab.com> (April 2014).

[47] <http://www.newport.com> (November 2014).

[48] C. de las Heras, I. J. Ferrer, C. Sánchez, J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 10177 – 10183.

[49] S. K. Maji, A. K. Dutta, P. Biswas, B. Karmakar, A. Mondal, B. Adhikary, Sensors and Actuators B 166 – 167 (2012) 726 – 732.

Apéndice A (Trabajo Presentado)

No.	Actividad realizada	Fecha	Lugar
1	Presentación de Poster "Development of Au-Cu/CdTe/CdS/TCO devices with CdTe absorber layer growth by CSS at high pressure" en <i>VII International conference on Surfaces, Materials and Vacuum</i> .	7 de octubre de 2014	Baja California
2	Presentación de Ponencia "Panorama general de las celdas solares en el Mundo, México e investigación académica en la UNAM" en el Centro Educativo y Cultural del Estado de Querétaro Manuel Gómez Morín.	31 de enero de 2015	Querétaro
3	Presentación de Ponencia "Desarrollo de Dispositivos del Tipo Au / Cu / CdTe / CdS / TCO con la Capa Absorbente CdTe Crecida por CSS con Alta Presión" en el Primer Simposio del Capitulo Estudiantil CFATA –SMM.	31 de marzo de 2015	Querétaro
4	Presentación de Ponencia "Desarrollo de Dispositivos del Tipo TCO / CdS / CdTe con Crecimiento de la Película Delgada CdTe por CSS a Presión Cercana a la Atmosférica" en los Seminarios Institucionales del CFATA – UNAM.	10 de abril de 2015	Querétaro