

Universidad Autónoma de Zacatecas

“Francisco García Salinas”



**Simulación, caracterización y fabricación de celdas solares de CdTe/CdS
usando CSS y CBD**

ERNESTO VALADEZ RENTERÍA

Tesis de Maestría

Presentada a la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica

De acuerdo a los requerimientos de la Unidad para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias de la Ingeniería

Orientación Energías Renovables y Ciencias Ambientales

Directores de Tesis:

Dr. Jesús Manuel Rivas Martínez y Dr. Diego Esparza Salazar

Zacatecas, Zacatecas, Febrero de 2018

Resumen

Las celdas solares basadas en CdTe/CdS están entre los dispositivos fotovoltaicos más prometedores por su alto valor teórico de conversión de energía de 29%. En este trabajo se hicieron depósitos de películas delgadas de CdTe y CdS sobre un sustrato de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) con una activación en CdCl₂. La película delgada de CdS fue depositada mediante el método de baño químico (CBD) y la película de CdTe se depositó mediante el método de sublimación en espacio cercano (CSS). Las muestras fueron sometidas a una activación de CdCl₂ con el objetivo de mejorar la microestructura de las películas delgadas y se analizaron mediante difracción de rayos X (XRD), asimismo se probó si estos dispositivos son capaces de generar corriente al ser expuestos a la luz. Se hicieron diferentes configuraciones de deposición de las películas delgadas y se estableció un diseño para la creación de celdas de Cds/CdTe.

En este trabajo también se crearon modelos virtuales de las celdas unitarias de CdTe y CdS y se simuló la estructura de bandas y la densidad de estados de ambos compuestos semiconductores utilizando el software Materials Studio 4.4 obteniendo resultados muy parecidos a los reportados en la literatura. Finalmente, durante el trabajo, se analizó el funcionamiento del reactor de sublimación en espacio cercano y se le hicieron algunas adecuaciones que permitieron utilizarlo dentro del Laboratorio de Energías Alternas de la Universidad Autónoma de Zacatecas.

Abstract

Solar cells based on CdTe/CdS thin films are some of the most promising photovoltaic devices due to their high theoretical conversion value of 29%. In this work, deposits of thin films of CdTe and CdS were made over a substrate of fluorine doped tin oxide (FTO) with an activation in CdCl₂. Thin films of CdS was deposited by the chemical bath method (CBD) and thin films of CdTe was deposited by the close space sublimation method (CSS). The samples were exposed to an activation of CdCl₂ in order to improve the microstructure of the thin films and were analyzed by X-ray diffraction (XRD). In addition, it was evaluated if these devices were able to generate a current when exposed to light. Different deposition configurations of the thin films were made and a design for the creation of Cds/CdTe cells was established.

Virtual models of the CdTe and CdS unit cells were created using the Materials Studio 4.4 software package. The band structures and the density of states of both semiconductor compounds were simulated obtaining results very similar to those reported in the literature. Finally, during this work, the operation of the close space sublimation reactor was analyzed and some adjustments were made that allowed it to be used within the Alternative Energy Laboratory of the Universidad Autónoma de Zacatecas.

Este trabajo se lo quiero dedicar a mi familia que siempre ha estado en cada etapa de mi vida brindándome su apoyo, en especial a mi madre Ma. Teresita Rentería Lalalde por enseñarme el valor de la perseverancia y a nunca rendirme, a mi padre Raul Valadez Castrejón, gracias por confiar en mí. A mis hermanos Sergio Raul, Elvia y Laura por permitirme ser parte de sus vidas.

Agradezco a mis compañeros de la orientación en energías renovables y ciencias ambientales, por todos los buenos momentos que pasamos durante esta etapa y el apoyo que me brindaron, en especial a Edna Rosales Bañuelos por permitirme experimentar en su laboratorio, por el apoyo y los consejos dados.

Agradecimientos

Al Programa Nacional de Posgrados de Calidad, CONACyT (E. V. R.) por la beca otorgada para realizar la Maestría en Ciencias de la Ingeniería, y al programa para el desarrollo profesional docente del nivel superior (Prodep) número de proyecto F-PROME-38/Rev-04 SEP-23-005 (D. E. S.)

Al Dr. Jesús Rivas Martínez por permitirme ser parte de su grupo de trabajo, por todo el apoyo que me brindo en cada etapa de la investigación y por compartirme sus conocimientos, le agradezco por haber puesto en mí la semilla de la curiosidad y las ganas de hacer ciencia.

Al Dr. Diego Esparza Salazar por sus consejos, por compartí sus conocimientos, orientarme en la etapa final de la investigación, por estar al pendiente y darle seguimiento a mi trabajo, además por su amistad.

Al cuerpo académico de la Maestría en ciencias de la ingeniería, Dr. Jorge de la Torre, Dr. Guillermo Romo, Dr. Manuel Reta Hernández y Dr. Francisco Bañuelos por todos los conocimientos que me fueron brindados.

Contenido General

Resumen	i
Abstract	ii
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	ix
Nomenclatura	x
Prefacio	xiii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Panorama energético.....	1
1.2 Energía solar.....	4
1.3 Potencial solar de México y Zacatecas.....	6
1.4 Tecnología de fabricación de celdas solares.....	7
1.5 Justificación.....	9
1.6 Objetivos.....	10
1.6.1 Objetivo general.....	10
1.6.2 Objetivos específicos.....	10
1.7 Hipótesis.....	10
Capítulo 2. Celda Solar	11
2.1 Tipos de celdas solares.....	14
2.1.1 Celdas de silicio.....	15
2.1.2 Celdas de películas delgadas.....	16
2.1.3. Celdas multiunión y celdas emergentes.....	18
2.2 Películas delgadas de CdTe y CdS.....	19
2.3 Efecto fotovoltaico.....	22
2.4 Portadores de carga.....	23
2.5. Generación y recombinación de portadores de carga.....	24

Capítulo 3. Simulación de la estructura cristalina de CdTe y CdS	27
3.1 Creación de una celda unitaria y estructura de bandas.....	28
Capítulo 4. Elaboración y creación de la celda solar de CdTe/CdS	41
4.1 Técnicas de deposición.....	42
4.1.1 Deposición por baño químico (CBD).....	43
4.1.2 Sublimación en espacio cercano (CSS) [32]	44
4.2 Creación de la celda solar de CdTe/CdS	46
4.2.1 Limpieza de los sustratos	46
4.2.2 Edging	47
4.2.3 Deposición de película delgada de CdS utilizando baño químico	49
4.2.4 Deposición de la película delgada de CdTe por la técnica de CSS	55
4.2.4.1 Acondicionamiento del reactor CSS	61
4.2.5 Activación con CdCl ₂	66
4.2.6 Deposición de contacto metálico.....	67
4.2.7 Celda solar de CdTe/CdS	68
Capítulo 5. Pruebas y resultados	71
5.1 Difracción de rayos X	71
5.1.1 Tamaño de grano del CdS	74
5.2 Caracterización electroquímica	75
Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones	77
Recomendaciones.....	78
Referencias.....	79

Lista de figuras

Figura 1.1. Mapa de irradiación solar anual de México.....	7
Figura 2.1 Modelo de Bohr.....	12
Figura 2.2. Esquema de diagrama de bandas de los metales, semiconductores y aislantes.....	13
Figura 2.3. Red cristalina de silicio.....	16
Figura 2.4. Esquema general de una celda solar de película delgada CdTe/CdS.....	18
Figura 2.5. Estructura cristalina de CdTe.....	21
Figura 2.6. Estructura cristalina del CdS.....	21
Figura 2.7. Esquema del efecto fotoeléctrico.....	23
Figura 2.8. Esquema de generación de portadores.....	25
Figura 2.9. Esquema general de la recombinación.....	26
Figura 2.10. Esquema de los tipos de recombinación.....	26
Figura 3.1 Estructura cristalina de CdTe con Te en el interior de la red.....	27
Figura 3.2 Estructura cristalina de CdS con el Cd en interior de la red.....	28
Figura 3.3. Interfaz principal del software Materials Studio.....	29
Figura 3.4 New Project.....	30
Figura 3.5 New project: nombre.....	30
Figura 3.6 Atomistic document.....	31
Figura 3.7 Ventana 3D.....	31
Figura 3.8. Build cristal.....	32
Figura 3.9 Crystal group.....	32
Figura 3.10 Menú para elegir el grupo espacial a la izquierda.....	33
Figura 3.11 Ventana para colocar la constante de red.....	33
Figura 3.12. Esquema de la celda unitaria F-43m correspondiente al CdTe.....	33
Figura 3.13 Add atoms.....	34
Figura 3.14 Elegir elemento.....	34
Figura 3.15 Esquema de la estructura cristalina Te.....	35
Figura 3.16 Modelo de la estructura cristalina del CdTe.....	35
Figura 3.17 Estructura cúbica con átomos de Cd.....	36
Figura 3.18 Ventana para optimizar la estructura del CdTe y estructura aún si ser optimizada.....	37
Figura 3.19 Estructura cristalina optimizada.....	37
Figura 3.20 CASTEP Calculation Setup.....	38
Figura 3.21 CASTEP Calculation Electronic.....	38

Figura 3.22 CASTEP Calculation Properties	38
Figura 3.23 Archivo 3D Atomistic.castep.....	39
Figura 3.24 Encerrado en un círculo la casilla donde se modifica el parámetro Scissors.....	39
Figura 3.25 Estructura de bandas con un valor de la brecha energética erróneo	39
Figura 3.26 Diagrama de la estructura de bandas y de densidad de estados del CdTe.	40
Figura 4.1 Diseño de la celda de CdTe/CdS.	42
Figura 4.2 Diagrama del baño químico.....	43
Figura 4.3 Diagrama de un reactor CSS.....	45
Figura 4.4 Etapas de la técnica de “edging” a un vidrio con FTO.	48
Figura 4.5 Pesaje de la solución de CdSO ₄	51
Figura 4.6 Cambio de coloración y formación del baño químico de CdS a través del tiempo	53
Figura 4.7 Formación de la película delgada de CdS.....	55
Figura 4.8 Baño ultrasónico Bronson.....	56
Figura 4.9 Placa de grafito, con la pastilla sólida de CdTe.....	57
Figura 4.10 Placas de grafito dentro del reactor de cuarzo.	57
Figura 4.11 Reactor de CSS.....	59
Figura 4.12 Diferencia de temperatura en el interior de la placa de grafito y su superficie.....	61
Figura 4.13 Esquema general del reactor CSS.....	62
Figura 4.14 Esquema del circuito eléctrico de las lámparas del reactor.	63
Figura 4.15 Esquema del nuevo acomodo del circuito de las lámparas.....	65
Figura 4.16 Evaporador térmico.	67
Figura 4.17 Diagrama de la celda solar de CdTe/CdS.	69
Figura 4.18 Elaboración de una celda solar de CdTe/CdS.....	70
Figura 5.1 XRD de las celdas de CdTe/CdS.....	72
Figura 5.2 Curva de densidad de corriente en el tiempo.....	76
Figura 5.3 Curva de voltaje con respecto al tiempo.....	76

Lista de tablas

Tabla 1.1 Generación de electricidad a nivel mundial	2
Tabla 1.2 Generación de energías limpias a nivel mundial	3
Tabla 5.1 Fases de CdTe y ángulo 2θ	73
Tabla 5.2 Fases de CdS y ángulo 2θ	73
Tabla 5.3 Tamaño de grano del CdS.	75

Nomenclatura

Elementos y compuestos

a-Si	Silicio amorfo
Ar	Argón
B	Boro
Br	Bromo
CdS	Sulfuro de cadmio
CdSO ₄	Sulfato de cadmio
CdTe	Teluro de cadmio
CdCl ₂	Cloruro de cadmio
CIGS	Cobre indio galio selenio
CS(NH ₂) ₂	Tiourea
CH ₄ N ₂ S	Tiourea
Cl	Cloro
Cu	Cobre
CuInSe ₂	Indio cobre diselenio
CZTS	Sulfato de cobre-estaño-zinc
CZTSSe	Sulfato de cobre-estaño-zinc-selenio
FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
Ga	Galio
GeAs	Arseniuro de galio
H	Hidrógeno
In	Indio
NH ₃ OH	Hidróxido de amonio
P	Fosforo
Pb	Plomo

Se	Selenio
Si	Silicio

Abreviaturas

AM	Masa de aire
BRICS	Brasil, Rusia, India, China y Sudáfrica
CASTEP	Cambridge Serial Total Energy Package
CBD	Deposición por baño químico
CSS	Sublimación en espacio cercano
CVD	Deposición química en fase de vapor
E_g	Brecha energética
LDA	Local density funtional approximation
MBE	Columna molecular para crecimiento epitaxial
NREL	Laboratorio nacional de energías renovables
PVD	Deposición física de vapor
TCO	Óxido transparente conductor
Tipo N	Material con exceso de electrones
Tipo P	Material con carencia de electrones (huecos)
UE-28	Unión europea
XRD	Difracción de rayos X

Simbología

A	Ampere
Å	Amstrong
E	Energía de un electrón
°C	Grados Celsius

g	Gramos
GW	Giga watts
GWh/año	Giga watts hora al año
kWh/m ²	Kilowatt hora sobre metro cuadrado
kW/m ²	Kilowatt sobre metro cuadrado
λ	Lambda
L	Litro
μm	Micrometro
mA	Miliampere
mL	Mililitro
mV	Milivolt
MW	Megawatt
mW	Miliwatt
mW.cm ²	Miliwatt centimetro cuadrado
nm	Nanometro
V	Volt
W	Watt
W/m ²	Watt sobre metro cuadrado

Prefacio

Este trabajo inicia con el panorama energético mundial y el rol que tienen las energías renovables o alternas dentro de la generación de la energía eléctrica que el mundo demanda, con un énfasis en la energía solar y las diferentes formas de aprovecharla. Dentro del capítulo se analiza el potencial solar de México y el estado de Zacatecas donde se muestra cual es la cantidad de energía que se recibe en todo el territorio y que porcentaje está siendo aprovechado con fines fotovoltaicos.

En el capítulo dos se explica a detalle la tecnología fotovoltaica, el efecto fotovoltaico por el cual reciben su nombre, cuales son los tipos de celdas solares que existen y como es que funcionan y cuál es la física dentro de ellas. Dentro de este capítulo se aborda la simulación de la estructura de bandas del telurio de cadmio (CdTe) y sulfuro de cadmio (CdS) y la creación de la estructura atómica de estos compuestos usando la interface del software Materials Studio 4.4. El tercer capítulo está reservado para explicar las técnicas de sublimación en espacio cercano y deposición por baño químico, técnicas de crecimiento de las películas delgadas de CdTe y CdS respectivamente.

En el capítulo cuarto se describirá a detalle la elaboración de la celda solar de las películas delgadas de CdTe y CdS, es decir la parte experimental del proyecto. El capítulo cinco muestra los resultados de la caracterización de las películas delgadas como es el tamaño de grano, uniformidad de la película y la eficiencia obtenida. Por ultimo está el sexto capítulo reservado para las conclusiones finales del proyecto y el trabajo a futuro.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Panorama energético

La época moderna da inició con la revolución industrial, la humanidad progreso como nunca antes lo había hecho, aprovechando y utilizando el carbón como el combustible de las máquinas que impulsarían al mundo. Con el descubrimiento de la energía eléctrica y el desarrollo de los motores eléctricos, la industria y el mundo volvieron a revolucionarse, comenzó la producción en masa de artículos como nunca antes se había visto y nacieron servicios que elevaron el estándar de vida. Pero en la actualidad una nueva era ha llegado, la era tecnológica donde la electricidad juega un rol importantísimo, hasta llegar a ser algo indispensable; parece imposible imaginar un día sin internet, gadgets, teléfonos celulares, electricidad en los hogares, oficinas, comercios y en las grandes industrias.

La obtención o generación de energía eléctrica puede llevarse a cabo mediante la transformación de otras fuentes energéticas (combustibles fósiles, corrientes de agua o viento, calor, etc.) en movimiento o energía mecánica que a su vez será transformada en electricidad. Hasta el año 2013 la generación de electricidad a nivel mundial estaba repartida como se muestra en la tabla 1.1. [1].

Al analizar el cuadro anterior es fácil observar que más del 80% de la energía eléctrica producida es por la utilización de hidrocarburos, la quema de estos está asociada como la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero y algunos son los mismos gases que contribuyen al calentamiento global.

Las naciones han comenzado a preocuparse por el cambio climático y se han puesto metas para lograr que la temperatura mundial no aumente más de 2 °C en promedio a partir de 2018 y con revisiones cada cinco años [2]. Según algunos expertos, este aumento en la temperatura global daría inicio a desastres naturales que generarían un impacto económico inimaginable, es por eso que se comienzan a hacer esfuerzos para reducir la utilización de energías contaminantes y migrar a la utilización de energías limpias e ir paulatinamente eliminando el uso de tecnologías convencionales en la producción de energía eléctrica. El porcentaje de energía eléctrica generada a partir de fuentes renovables para el año 2013 es encabezada por los biocombustibles con un 73.4 %, hidroeléctrica con un 17.8 %, seguidos por la geotérmica, eólica y solar con un 3.6 %, 3.0% y 2.2% respectivamente. Estas últimas con una participación baja en la generación de energía a nivel mundial pero con un incremento acelerado, ya que de la década de los 90 hasta el 2013 la utilización de energía solar y eólica creció 46.6% y 24.8% respectivamente, y con una tendencia clara a seguir creciendo en el futuro cercano [3].

Tabla 1.1 Generación de electricidad a nivel mundial [3].

Generación de electricidad a nivel mundial	
Fuente	Porcentaje
Carbón mineral	30.5%
Petróleo	27.3%
Gas natural	22.6%
Energías renovables	13.5%
Energía nuclear	5.0%
Otras	0.4%

Otra perspectiva que da la REN 21, asociación internacional de políticas sobre energías renovables para el siglo 21 es su reporte global edición 2016, incluye la capacidad en GW instalados de fuentes de energías renovables y alternas, a nivel mundial, por regiones del mundo y de los países líderes en generación limpia de energía eléctrica [2]. En la tabla 1.2 hay datos que deben ser resaltados, por ejemplo, que los países que son potencia mundial son los que más invierten en la generación de electricidad utilizando fuentes alternas, otro dato importante es que China es ahora el país que tiene la mayor capacidad instalada de paneles fotovoltaicos con 44 GW desbancando a Alemania con sus 40 GW. Otro dato

destacable es que la energía hidráulica representa más de la mitad de la generación de electricidad mediante fuentes limpias, pero sobre todo que las fuentes de energía líderes después de esta son la eólica y la Solar Fotovoltaica con 433 GW y 227 GW respectivamente. Lo que corrobora el incremento del uso de estas tecnologías mencionado en párrafos anteriores. La creciente utilización de estas tecnologías va al aumento por el hecho que todos los países cuentan con cierto potencial eólico y solar, aunado al mejoramiento de los dispositivos (turbinas eólicas y celdas solares) que permiten la generación de electricidad. A diferencia del resto de fuentes de generación que están limitados a su existencia dentro del territorio de las naciones. Sin duda el desarrollo de cualquier nación o incluso una población demanda energía, es por eso que es vital contar con plantas de generación que suministren la energía necesaria para alcanzar dicho progreso.

Tabla 1.2 Generación de energías limpias a nivel mundial, por regiones del mundo y países líderes en generación [2].

	Mundial	UE - 28	BRICS'	China	USA	Alemania	Japón	India	Italia	España
TECNOLOGÍA	GW			GW						
 Biocombustibles	106	36	31	10.3	16.7	7.1	4.8	5.6	4.1	1
 Geotérmica	13.2	1	0.1	~0	3.6	~0	0.5	0	0.9	0
 Hidráulica	1,064	126	484	296	80	5.6	22	47	18	17
 Mareomotriz	0.5	0.3	~0	~0	0	0	0	0	0	~0
 Solar Fotovoltaica	227	95	50	44	26	40	34	5.2	18.9	5.4
 Concentradores solares	4.8	2.3	0.4	~0	1.7	~0	0	0.2	~0	2.3
 Eólica	433	142	180	145	74	45	3	25	9	23
Capacida total de energía renovable Incluyendo hidráulica	1,849	402	746	496	202	97	65	83	51	49
Capacida total de energía renovable Sin incluir hidráulica	785	276	262	199	122	92	43	36	33	32
Capacidad per capita (kilowatts por abitante, sin incluir energía hidráulica)	0.1	0.5	0.1	0.1	0.4	1.1	0.3	0.03	0.5	0.7

1.2 Energía solar

La energía solar es la energía proveniente del sol. Esta energía diariamente llega a nuestro planeta en forma de luz y calor. De hecho casi todos los tipos de energía que conocemos actualmente son producto de la energía solar. Por ejemplo, las masas de aire al ser calentadas por la radiación solar dan origen a corrientes de viento o energía eólica. Los caudales de los ríos son aprovechados como fuentes de energía hidráulica, este flujo de agua es posible gracias al ciclo del agua, dicho ciclo no podría existir sin la presencia de la luz solar que calienta las masas de agua evaporándolas y dando origen al ciclo del agua. Incluso el petróleo es un derivado de la energía solar ya que al ser un compuesto orgánico en algún momento una planta captura haces de luz, que mediante la fotosíntesis fueron convertidos en energía química y esta a su vez fue aprovechada por la planta para crecer y desarrollarse, eventualmente las plantas fueron fuente de alimento de los animales que después de millones de años se convirtieron en ese hidrocarburo. Sólo la energía geotérmica y la energía nuclear no son derivados de la energía proveniente del sol.

Pero, ¿qué es la energía solar o cómo es que se produce? Se puede decir que el sol es un horno gigantesco de fusión termonuclear de 1.4 millones de kilómetros de diámetro y en su núcleo a cada instante se están fusionando átomos de hidrogeno que son convertidos en helio, un fenómeno que es posible sólo en el interior del sol por su temperatura estimada en 15 millones de grados kelvin y la presión existente en ese lugar. Durante este proceso, el sol tiene una pérdida de masa que es convertida en energía electromagnética y se estima es de 3.8×10^{20} MW, toda esta energía es emitida fuera de la superficie solar en todas las direcciones hacia el espacio a cada instante en forma de luz. Parte de esta radiación llega a la tierra en diferentes rangos de energía (ultravioleta 7%, luz visible 47% e infrarrojo 46%), y alrededor del 70% es absorbida por la atmósfera, la tierra y por los océanos. El otro 30% es reflejado por la atmósfera de regreso al espacio, se estima que a la atmosfera llegan 1.37 kW/m^2 [4].

La ecuación (1.1) que describe la relación entre la energía de un haz de luz y su longitud de onda es la siguiente:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

Donde E es la energía en electrónvolts, h es la constante de Planck, c es la velocidad de la luz en el vacío y λ es la longitud de onda en μm . Gracias a esta ecuación ha sido posible estimar cuales son los rangos de luz que emite nuestro sol y la cantidad de energía que proviene de él, se ha determinado que el sol emite luz con una frecuencia de onda que va desde los 0.1 μm hasta más allá de los 2.4 μm . Esta misma ecuación es útil para conocer cuales materiales pueden absorber cierto rango de luz y ser utilizados con fines fotovoltaicos.

La energía solar de manera directa puede ser aprovechada de tres formas diferentes que son de manera térmica, fotovoltaica y pasiva. La energía solar térmica es el aprovechamiento del calor proveniente de la luz mediante concentradores solares que calienten agua o sales para producir electricidad, también es posible utilizar este calor para deshidratar alimentos o cocinarlos, boilers solares son utilizados para suministrar agua caliente a los hogares, entre otros usos [5]. La forma pasiva de aprovechar la energía del sol es en la construcción de edificios, hogares o recintos que por medio de diseños arquitectónicos aprovechen la luz y maximicen la iluminación del lugar reduciendo costos de iluminación, también estos recintos pueden ser diseñados para que absorban el calor de sol y regulen la temperatura en su interior reduciendo así el uso de aires acondicionados.

La energía solar fotovoltaica es el aprovechamiento de luz con el fin de producir electricidad. Esto es posible por el efecto fotovoltaico que será explicado a fondo en el próximo capítulo. Este fenómeno está presente en algunos materiales que al ser expuestos a los haces de luz, absorben la energía de la luz permitiendo a los electrones pasar a un estado energético diferente y llegar a un nivel donde están libres y pueden ser aprovechados para producir una corriente de electricidad. Esta tecnología se basa en la captación de luz solar por medio de celdas unidas que forman paneles que a su vez son conectados para alimentar una carga o bien baterías que almacenen la energía. Las celdas solares comerciales en su gran mayoría utilizan la tecnología a base de silicio, pero existen celdas solares de diferentes tecnologías como son películas delgadas y multiuniones [4].

El aprovechamiento de la energía solar en la tierra con fines fotovoltaicos está limitada por la duración del día y también por la ubicación geográfica, la radiación que incide en la tierra no es la misma para todos los lugares y horas del día. Por ejemplo, los paneles fotovoltaicos se diseñan tomando como valor de referencia 1000 W/m^2 . Para optimizar la captación de energía por medio de los paneles estos deben ser instalados viendo hacia el sur en el caso de estar en el hemisferio norte, también dependiendo de la latitud a la que se encuentren los paneles, los cuales deben ser colocados con cierto grado de inclinación. Por ejemplo, en el caso de Zacatecas, en base a cálculos hechos se recomienda un ángulo de inclinación de 23° , además de que en el lugar donde sean instalados debe estar libre de sombras. Existen sistemas de seguimiento del sol, pero incrementan el costo de la instalación por lo que las recomendaciones anteriores son muy útiles en sistemas fijos.

1.3 Potencial solar de México y Zacatecas

Dada la ubicación geográfica de México, este se encuentra como el tercer país más atractivo del mundo para invertir en proyectos de energía solar fotovoltaica, sólo por detrás de China y Singapur. La irradiación media diaria durante el año es 5.5 kWh/m^2 [6] y puede presentar valores superiores a los 8.2 kWh/m^2 . La figura 1.1 muestra un mapa de la irradiación solar anual de México donde se observa que para el estado de Zacatecas la irradiación promedio es de 5.5 kWh/m^2 y para los meses de abril y mayo en algunas regiones del estado pueden alcanzarse valores medios de 7 kWh/m^2 [6].

El potencial posible con el que cuenta el país de casi 4000 millones de GWh/año tomando en cuenta la irradiación media y la superficie del país. En el caso de Zacatecas el potencial posible es de 151 millones GWh/año aproximadamente, una cantidad enorme de energía y si la comparamos con los 241,571 GWh/año [7] que el país consumió durante el 2013 se puede ver que el estado de Zacatecas teóricamente podría cubrir la demanda energética del país.

Los datos anteriores son contrastados con la cifra que hasta el 2015 ha sido probada y es de 16,351 GWh/año una cantidad menor, pero esto es debido a que son pocas las granjas fotoeléctricas en el país ya que solo contaba con 54 MW instalados en ese mismo año [8].

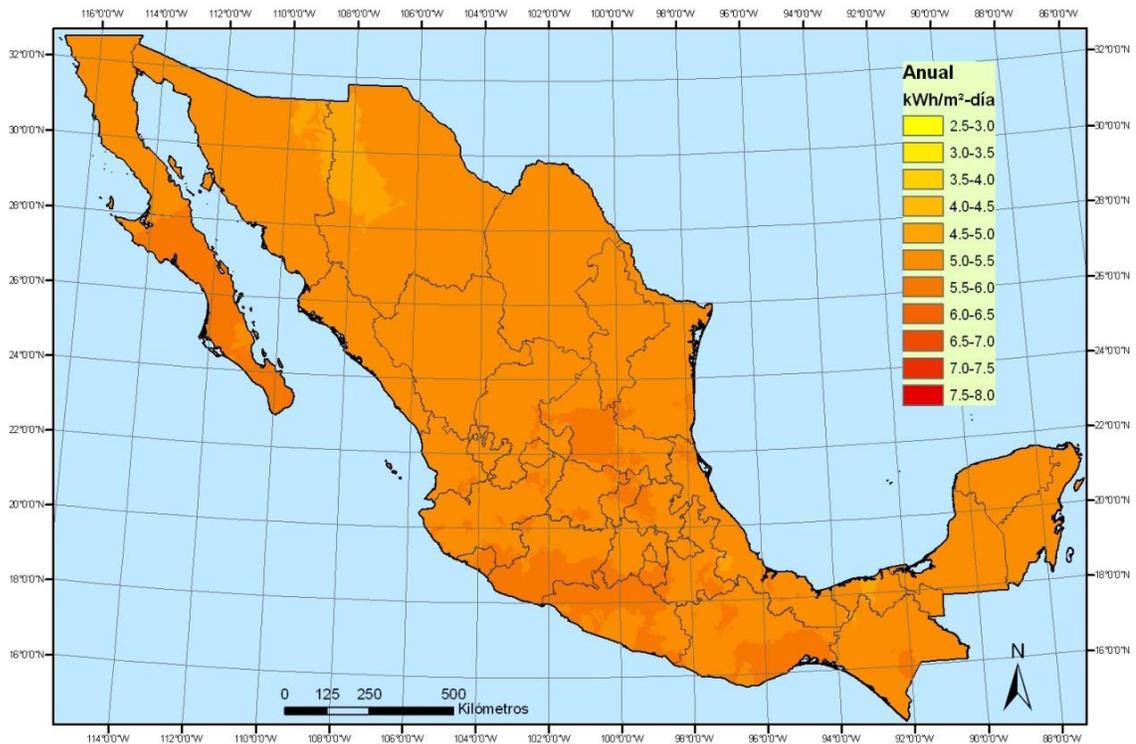


Figura 1.1. Mapa de irradiación solar anual de México [5].

Sin embargo, el panorama para la generación de electricidad mediante paneles fotovoltaicos es buena tanto en el país, sobre todo en los estados del norte, como en la parte norte del desierto zacatecano y en general en el estado por presentar muchos días despejados que benefician a la generación con sus 6 horas de radiación media diaria. Este valor indica que durante 6 horas al día en un plano horizontal los rayos del sol inciden con una energía para el caso de Zacatecas de 916.67 Wh/m^2 y durante este tiempo la energía total recibida es 5.5 kWh/m^2 .

1.4 Tecnología de fabricación de celdas solares

La tecnología en celdas solares tradicionalmente se divide en tres generaciones de acuerdo al orden de aparición o desarrollo tecnológico de cada una. La primera generación principalmente se basa en la tecnología del silicio pues los paneles están hechos de este

material y fueron los primeros en desarrollarse. En la actualidad esta tecnología liderea el mercado de los paneles solares comerciales y presentan una eficiencia de entre 15% y 20 %. Son muy estables aunque su fabricación requiere del consumo de mucha energía pues es necesario fundir arena y mediante varias técnicas de refinación se obtiene silicio de altísima pureza con el que se crean lingotes mono y policristalinos. En ambos casos al silicio se le añaden elementos que mejoran sus propiedades conductoras creando dispositivos con uniones P-N y son cortados en obleas rígidas de 0.15 a 0.3 mm de espesor. A las obleas se agrega una capa antireflejante para mejorar las propiedades de absorción del dispositivo además de añadirle contactos metálicos por donde viajara la corriente generada [9]. La energía producida en este tipo de dispositivos tiene un costo de \$3.5 a \$1.00 dólares por watt [10].

La segunda generación de celdas solares se basa principalmente en celdas elaboradas con películas delgadas, principalmente de materiales como silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y CuInGaSe (CIGS). Dispositivos comerciales de esta generación tienen eficiencias de entre 10% y 15%. Este tipo de tecnología tiene la ventaja de utilizar menor cantidad de material para la elaboración de las celdas solares además de permitir crear dispositivos flexibles no rígidos en comparación a la primera generación y de tener menores costos de producción. Estos dispositivos son creados mediante procesos en condiciones de vacío y requieren tratamientos térmicos a altas temperaturas, este tipo de tecnología es asociada a un alto consumo de energía. La energía producida por celdas de segunda generación tiene un costo de \$1.00 a \$0.50 dólares por watt [10].

La tercera generación son celdas de reciente creación y que actualmente están en estudio y desarrollo, tiene como objetivo sobrepasar el límite de Shockley–Queisser para una sola banda prohibida que va de 31% a 41% de eficiencia y alcanzar el límite de eficiencia térmica que es de un 93%. Por esta razón a estos dispositivos se les conoce como celdas de alta eficiencia. La tercera generación incluye tecnología de la primera y segunda generación de celdas solares, pero esta ha sido mejorada desarrollando nueva tecnología. Dentro de esta generación se encuentran las celdas multiunión compuestas por diferentes capas de películas delgadas de materiales con diferentes brechas energéticas para aprovechar de mejor manera el espectro solar. Además de las celdas emergentes que incluyen celdas de sulfato de cobre-

estaño-zinc (CZTS), Gratzel, orgánicas, perovskita, puntos cuánticos y celdas de polímeros [10-11].

En este trabajo se presenta como se elaboró una celda solar de películas delgadas de telururo de cadmio (CdTe) y sulfuro de cadmio (CdS) materiales semiconductores que tienen un alto valor teórico del 27 % de conversión de energía solar en energía eléctrica. Se describen las técnicas utilizadas para la creación de las películas delgadas, la técnica de activación con cloruro de cadmio (CdCl₂) que permite incrementar la eficiencia de la celda solar y la caracterización del dispositivo.

El trabajo se hizo con la finalidad de incrementar el conocimiento en las técnicas de deposición de películas delgadas de CdTe/CdS dentro del equipo de trabajo de películas delgadas de la Unidad Académica de Ingeniería Eléctrica con los recursos con los que se cuenta actualmente en el Laboratorio de Energías Alternas de la Universidad Autónoma de Zacatecas. Adicionalmente se buscó mejorar el funcionamiento del reactor de sublimación en espacio cercano, mejorar el diseño de las celdas hechas anteriormente y elaborar un dispositivo que sea capaz de generar corriente. Además de lo antes mencionado, el tema fue escogido por el deseo de conocer el funcionamiento de las celdas solares y la elaboración de dispositivos que permitan aprovechar el potencial solar con el que contamos.

1.5 Justificación

Existen numerosas técnicas de deposición para el CdTe que aseguran una eficiencia igual o mayor al 10% de conversión de luz solar a energía eléctrica. Entre las más conocidas se encuentran el Sputtering, Physical Vapor Deposition (PVD), Vapor Transport, Close Space Sublimation (CSS) y otras más, esta última considerada una de las técnicas más sencillas de realizar [12]. La película delgada de CdS puede ser depositada utilizando la técnica de baño químico (CBD), que es sencilla de realizar y puede replicarse a nivel industrial. Un punto a favor de las películas delgadas a base de CdTe es que sólo requieren una fina capa de 2 micrómetros de espesor de este compuesto para producir energía, el compuesto resulta ser flexible y resistente. Dentro del Laboratorio de Energías Alternas de la Universidad Autónoma de Zacatecas ya se han hecho trabajos en creación de películas

delgadas de CdTe [13] y se cuenta con equipo para seguir avanzando en investigación en esta área. Se han generado conocimientos que sirven como guía a trabajos posteriores y poder obtener expertiz en esta área, además de contar con software que permite simular y de manera simultánea estudiar las propiedades ópticas de los materiales.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Crear una celda solar prototipo de películas delgadas a base de CdTe/CdS en un reactor de CSS que supere la eficiencia de trabajos anteriores, conocer y comprender el comportamiento del reactor y desarrollar modelos del comportamiento del CdTe/CdS utilizando un software (Materials Studio 4.4).

1.6.2 Objetivos específicos

- Reproducir y comprender las propiedades ópticas del CdTe/CdS utilizando Materials Studio 4.4
- Reportar los parámetros de deposición de CdTe/CdS en el reactor de CSS.
- Realizar la activación de las películas de CdTe y CdS en un ambiente de CdCl₂.
- Crear una celda solar prototipo de películas delgadas de CdTe/CdS.
- Obtener grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería.

1.7 Hipótesis

La activación con CdCl₂ ayudará a mejorar la microestructura y el tamaño de grano en las películas delgadas CdTe/CdS realizadas en el Laboratorio de Energías Alternas de la Universidad Autónoma de Zacatecas y este proceso podrá contribuir a la obtención de mejores eficiencias en los dispositivos creados.

Capítulo 2. Celda Solar

En este capítulo explicará a detalle cómo funciona una celda solar, los tipos de celdas solares que existen, la física de estos dispositivos y un énfasis especial en las celdas solares de película delgadas.

Es preciso aclarar que actualmente todas las celdas solares están formadas por materiales semiconductores, al conocer este dato puede surgir la interrogante de saber que tienen de especial estos materiales que al recibir la luz del sol (fotones). Absorben su energía lo que les permite dejar portadores de carga (electrones o huecos) libres y estos ser aprovechados para producir electricidad. Esta propiedad semiconductor se debe a su estructura atómica y a la forma en la que sus electrones interactúan entre sí. Antes de continuar es conveniente mencionar que en la naturaleza existen tres tipos de materiales diferentes que son los metales (excelentes conductores), semiconductores y los aislantes.

Como se menciona anteriormente la estructura atómica de cada material le proporciona características únicas. Según el modelo atómico de Bohr cada elemento está compuesto por un núcleo que contiene neutrones y protones (+) y una serie de electrones (-) que orbitan alrededor del núcleo tal como lo hacen los planetas alrededor del sol. Cada elemento al ser más pesado contiene un número mayor de electrones y en dicho modelo los electrones se acomodan en diferentes niveles energéticos. Los niveles de energía tiene una cantidad definida de electrones permitidos y puede haber huecos en el último nivel energético es decir, que esté incompleto. Por ejemplo, el hidrógeno (H), el elemento más ligero, su

átomo se compone de un protón con carga positiva (+) en el núcleo y un electrón con carga negativa (-) que orbita libremente, la configuración electrónica de este elemento es $1s^1$. El nivel energético sólo permite que existan dos electrones y cuando es así el nivel está completo. En este caso el único nivel del hidrógeno está incompleto y esta peculiaridad es lo que le permite formar enlaces con otros elementos químicos y en la naturaleza el hidrógeno se encuentra en su forma di atómica, es decir, dos átomos de hidrógeno juntos formando una molécula de H_2 como se muestra en la figura 2.1. Los electrones que se encuentran en el último nivel energético son llamados electrones de valencia y son los que interactúan con otros electrones para formar enlaces, nuevos compuestos y dan propiedades conductivas a los materiales.

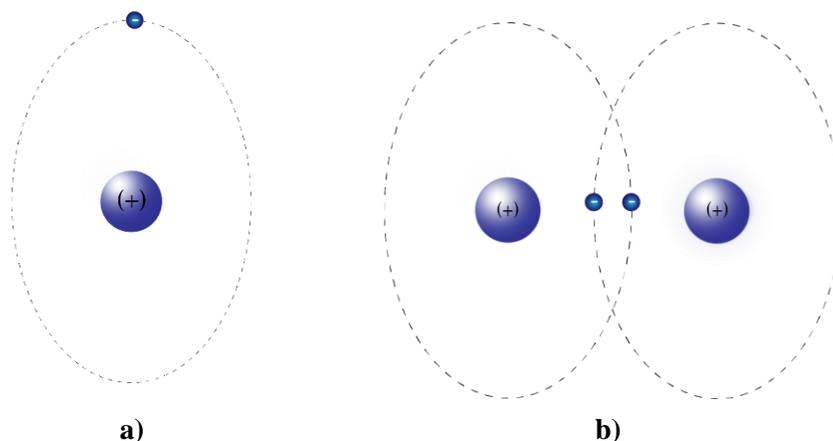


Figura 2.1 Modelo de Bohr. a) Esquema del modelo de Bohr de un átomo de hidrógeno. **b)** Esquema de una molécula de hidrógeno H_2 .

Los electrones de valencia forman de manera natural una banda energética a la cual se le llama banda de valencia. Existe una banda más que está por encima de la banda de valencia, llamada banda de conducción. En la banda de conducción los electrones están libres para moverse y generar una corriente eléctrica. En los metales por ejemplo la banda de valencia y la de conducción se encuentran traslapadas, es decir, no existe distinción entre ellas es como si los electrones quisieran cruzar de un lado a otro y existiera un puente que les permite cruzar libremente. Es por eso que los metales son tan buenos conductores de

electricidad. En el caso de los semiconductores y materiales aislantes, de manera natural son tan pocos los electrones que se encuentran en la banda de conducción que a temperatura ambiente el movimiento cinético de los electrones no basta y es imposible generar una corriente eléctrica. Tomando el ejemplo anterior, en este caso no existe el puente, el acantilado que existe entre ambos lugares banda de valencia y conducción es llamada banda prohibida y para que los electrones crucen de un lugar a otro necesitan de algo que los impulse a llegar al otro lado. Los materiales semiconductores pueden mover a sus electrones a la banda de conducción absorbiendo luz con un rango de energía que les permita cruzar la banda de prohibida. En cambio en los materiales aislantes la brecha entre una banda y otra es tan grande que la energía que proporciona la luz visible no es suficiente para cruzar de un lado a otro. Ejemplos de las bandas de energía para los tres tipos de materiales se ilustran en la figura 2.2.

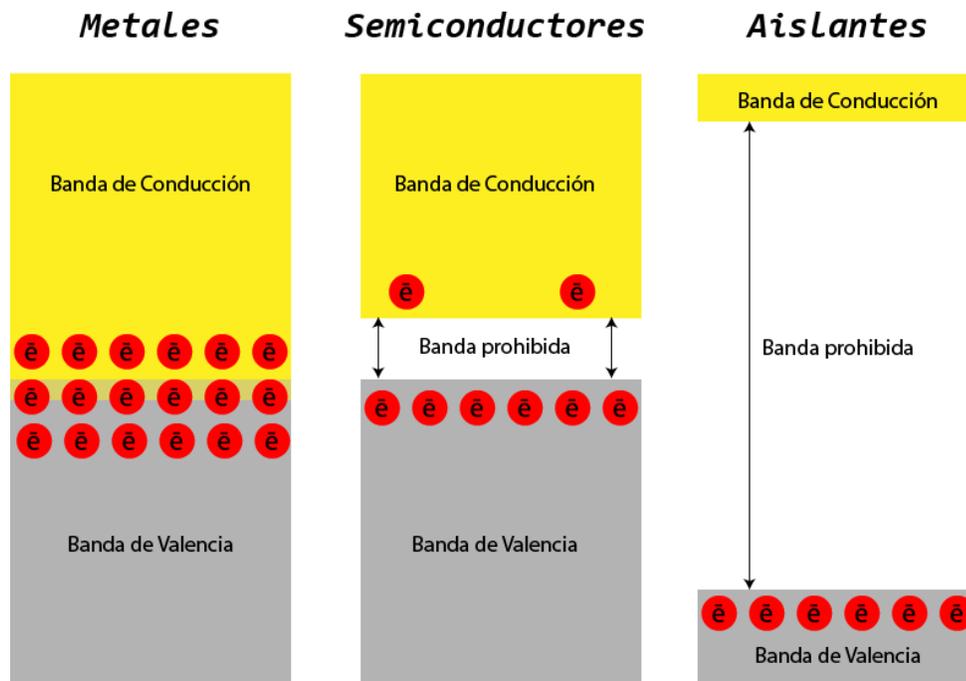


Figura 2.2. Esquema de diagrama de bandas de los metales, semiconductores y aislantes.

2.1 Tipos de celdas solares

Las celdas solares están hechas de materiales semiconductores. Debido a que no todos los materiales semiconductores son iguales y tienen diferentes propiedades, es posible clasificar a las celdas por su estructura atómica y por el tipo de tecnología desarrollada para crear a la celda solar. Los materiales semiconductores deben de tener una banda prohibida que este en el rango de 0.7 a 2 eV para alcanzar una eficiencia del 20% y entre 1 y 1.6 eV para obtener eficiencias $\geq 30\%$ en condiciones de 1.5 AM (AM son las siglas en inglés de air mass) o masa de aire, es un valor de pérdida de la radiación solar que llega a la superficie terrestre en relación a la energía que llega a la superficie de la atmosfera, dicha pérdida es atribuida a la capa de aire por donde pasan los rayos de sol) [14].

Los materiales al formarse naturalmente tienden a formar microestructuras. Al estudiarlos por medio de la cristalografía, se ha descubierto que hay elementos y compuestos que atómicamente están organizados en estructuras semejantes y que se repiten de forma periódica y simétrica en una dirección, estos materiales son llamados cristalinos. Es posible ejemplificarlo como un pelotón de soldados que forman una cuadrícula perfecta y todos están viendo hacia una misma dirección. Si un material al formarse presenta una estructura semejante que se repite periódicamente de manera simétrica pero contiene conjuntos que están orientados en diferentes direcciones se dice que es un material policristalino. Tomando el ejemplo anterior, ahora veríamos un regimiento militar que está formado por pelotones que están acomodados en direcciones diferentes. También existen materiales que no siguen ningún patrón de formación y tampoco tienen una estructura definida, a estos materiales se les llama amorfos.

Dadas estas características existen celdas solares monocristalinas que están hechas de silicio puro, celdas policristalinas que pueden ser de silicio y otros elementos como el telurio de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GeAs) y estructuras CIGS (cobre, indio, galio y selenio), perovskitas, entre otras más. También exististen celdas de silicio amorfo (a-Si) [14]. Por su desarrollo tecnológico, las celdas solares se dividen en cinco grandes grupos de semiconductores que son celdas de silicio (Si), celdas de películas delgadas, celdas

multiunión y celdas de unión simple de arseniuro de galio, y las celdas fotovoltaicas emergentes. A continuación se describen cada uno de estos grupos [15].

2.1.1 Celdas de silicio

Las celdas de silicio son las celdas más estudiadas ya que el silicio fue el primer semiconductor utilizado con fines fotovoltaicos al contar con una banda prohibida de 1.12 eV y es la base de la electrónica moderna. Estas celdas son las más producidas de manera comercial, liderando el mercado fotovoltaico mundial.

El silicio es un elemento abundante en la tierra, aunque por sí solo no tiene buenas propiedades fotovoltaicas debido a que sus bandas de valencia y conducción no se encuentran perfectamente alineadas y para que un electrón cruce de una banda a otra, además de necesitar energía para cruzar la banda prohibida de 1.12 eV necesita de un fonón (entiéndase por fonón a una cuasipartícula que vibra dentro de la red cristalina) que coloque al electrón en la banda de conducción. Dadas estas condiciones una solución es alterar la estructura atómica con elementos que faciliten la generación de una corriente eléctrica, a este proceso se le denomina dopado y en el caso del silicio este puede ser dopado con boro (B) y crear un material tipo P o con exceso de huecos en su banda de valencia, es decir, con una carga positiva. También es dopado con fosforo (P) para producir silicio tipo N. Este por el contrario del tipo P tiene un exceso de electrones en su banda de valencia. El electrón extra queda libre para ser parte de la conducción dejando al silicio con una carga negativa. El dopado de silicio para hacerlo de tipo N o tipo P, se ilustra en los diagramas de figura 2.3.

Las celdas de silicio más eficientes están hechas de silicio monocristalino. El silicio monocristalino se logra con la técnica Czochralski donde se crea un cristal gigante o lingote con una sola orientación a partir de silicio policristalino fundido. Este proceso es lento y altamente costoso pero crea un material de altísima pureza. Estas celdas funcionan gracias a una unión llamada P-N que polariza los electrones dentro de la estructura de la celda creando un tipo de diodo permitiendo el flujo de cargas en una sola dirección. Las celdas de silicio monocristalino se componen de una capa gruesa de silicio tipo P y sobre esta una fina capa de silicio tipo N de aquí el nombre de unión P-N. En los extremos se colocan contactos

metálicos por donde se guiará la corriente. Las celdas de silicio policristalino tiene la misma estructura que las de silicio monocristalino, estas son más baratas debido a que su proceso de fabricación es más barato aunque con una menor eficiencia. La mayoría de los paneles comerciales son de silicio monocristalino o policristalino.

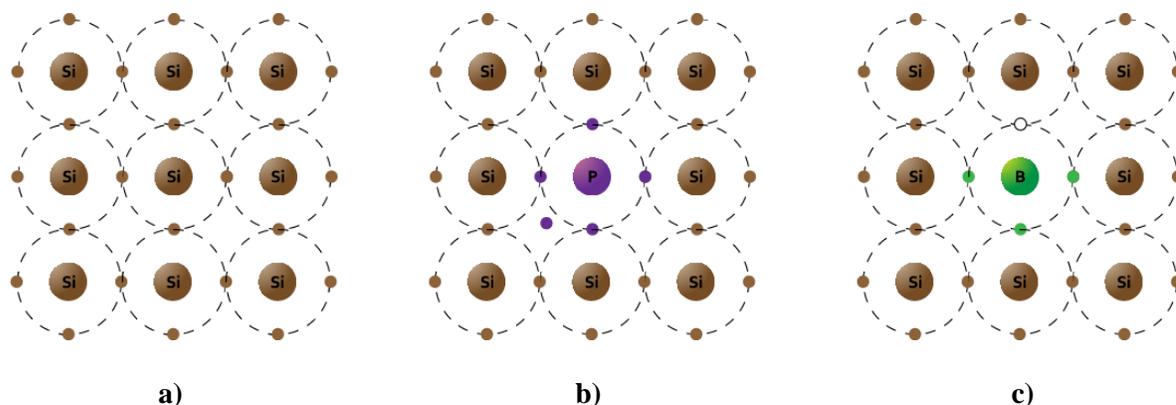


Figura 2.3. Red cristalina de silicio. *a) Esquema de la estructura atómica del silicio. b) Silicio tipo N dopado con fósforo. c) Silicio tipo P dopado con boro.*

2.1.2 Celdas de películas delgadas

Las celdas de películas delgadas deben su nombre a que estos dispositivos están formados por capas muy delgadas de apenas micrometros e incluso nanómetros de grosor. Estas capas o películas son de materiales semiconductores que al unirse forman una unión P-N y al ser expuestas a los rayos de luz generan una corriente. Para fabricar estos dispositivos se requiere una cantidad mínima de material semiconductor por lo que aunque algunos materiales semiconductores sean escasos esto no representa un problema. Desde sus inicios hasta la actualidad se han alcanzado altas eficiencias y cabe mencionar que esta tecnología surgió como una alternativa a las celdas a base de silicio que eran muy costosas además de ser rígidas y de un grosor considerable en comparación a las películas delgadas.

Dentro de los materiales semiconductores estudiados para crear películas delgadas se encuentran los compuestos entre elementos del grupo II-VI de la tabla periódica y también

compuestos de los grupos I-III-VI. Los compuestos más utilizados en esta tecnología son silicio amorfo (a-Si), telurio de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GeAs), indio cobre diselenio (CuInSe₂), estructuras cobre indio galio y selenio (CIGS) entre otros. Todos estos materiales con la característica de absorber luz que está en el rango de 1 eV a 1.6 eV lo que teóricamente asegura eficiencias altísimas de más del 30% y que son superiores a la eficiencia del silicio policristalino y monocristalino. Además de que estos compuestos tienen bandas de energía directas que facilitan el paso de portadores de carga de una banda a la otra.

Las películas delgadas normalmente se depositan sobre una superficie o sustrato que sirva de ventana y soporte para las películas, normalmente son de vidrio transparente o algún polímero transparente, este sustrato debe contener una capa fina de un óxido transparente conductor que servirá como contacto. Sobre este óxido se depositan las películas delgadas de material tipo P y de tipo N y finalmente un contacto metálico que cierra el circuito y es de ahí donde se obtiene la corriente.

Existen numerosas técnicas para la creación de películas delgadas que son utilizadas dependiendo del material semiconductor con el que se va a formar la película. La mayoría de estas técnicas forman la película a partir de gases que al reaccionar se precipitan sobre el sustrato y forman la película. Algunas otras implantan al material semiconductor en el sustrato mediante un bombardeo de partículas. Otras películas son creadas sublimando al semiconductor y condensándolo sobre el sustrato y algunas otras se logran a partir de soluciones que contienen al material semiconductor disuelto y al ser expuestas a calor se adhieren al sustrato formando así la película. Cabe mencionar que la mayoría de estas técnicas se hacen en ambientes controlados de presión, temperatura y hasta de la atmósfera donde se hacen los depósitos o crecimientos de las películas [15]. Todas las películas delgadas poseen una estructura policristalina debido a las técnicas de deposición o crecimiento de las películas, al ser de naturaleza policristalina estas capas contienen granos con diferentes orientaciones, uno de los retos dentro de estas celdas es lograr que los granos que forman a la película delgada sean de gran tamaño y no exista separación entre ellos, a esto se le conoce como porosidad, los defectos antes mencionados son asociados con la reducción de la eficiencia del dispositivo. La figura 2.4 es un diagrama esquemático de las capas que componen una celda solar prototipo de CdTe/CdS, generalmente la película de

CdTe tiene un espesor de 3-5 μm compuesta de granos con diferentes orientaciones cristalográficas, esto también está presente en la película de CdS que es de un espesor de 50-100 nm y también un material policristalino.

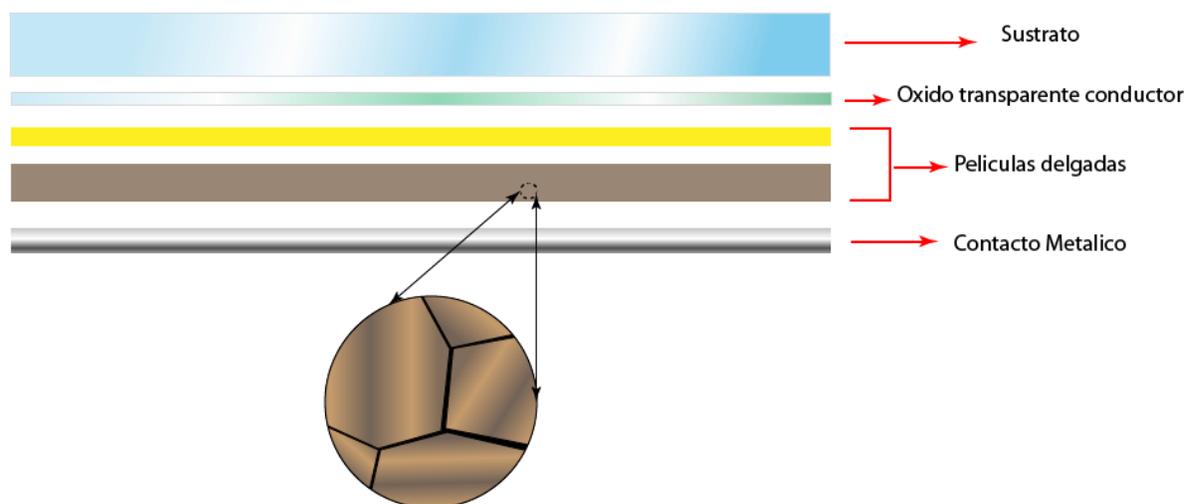


Figura 2.4. Esquema general de una celda solar de película delgada CdTe/CdS.

2.1.3. Celdas multiunión y celdas emergentes.

Las celdas multiunión como su nombre lo dice se componen de uniones de dos, tres, o más materiales fotovoltaicos. Cada material está presente en la celda con el propósito de absorber un rango de luz específico y en conjunto estos compuestos aporten una mayor eficiencia a la celda solar. Actualmente estas celdas son las más eficientes y superan por mucho a las celdas a base de silicio y películas delgadas. Se han reportado eficiencias de hasta un 46% [16]. Este tipo de celdas solares tienen la desventaja de ser difíciles de fabricar ya que cada capa que compone a la celda es depositada por técnicas diferentes. Además, es imprescindible cuidar que la nueva capa depositada no se pierdan las propiedades del material fotovoltaico donde se crea la nueva unión, incluso colocar capas intermedias de materiales aislantes o materiales que favorezcan el transporte de los portadores de carga. Todo esto eleva su costo de producción. Anteriormente esta tecnología estaba limitada para usos muy específicos por ejemplo en satélites y usos espaciales. En la actualidad, existen paneles comerciales con costos elevados en comparación con celdas comunes de silicio [17].

Las celdas emergentes son aquellos materiales de reciente investigación que en general comenzaron a aparecer a partir de la década de los 90's. Dentro de estas celdas se encuentran celdas de puntos cuánticos [16], celdas inorgánicas de tipo CZTSSe [16], celdas hechas a partir de materiales orgánicos [16], perovskitas entre otros más [16]. De todas estas celdas las que han alcanzado una eficiencia mayor son las perovskitas nombre que reciben compuestos que obedecen a una estructura formada por compuestos orgánicos y elementos inorgánicos típicamente metilamonio (CH_3NH_3), plomo (Pb) y elementos químicos del grupo IV, halogenuros como cloro (Cl), bromo (Br) e iodo (I). La estructura más común dentro de las perovskitas es $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ o MAPbI_3 [18] que tiene una banda prohibida de 1.55 eV o superior. Cuenta con un valor alto de absorción de luz además de tener sus bandas alineadas o directas, lo que le convierte en un material muy atractivo para la creación de dispositivos fotovoltaicos por lo que actualmente está siendo ampliamente estudiado [19].

2.2 Películas delgadas de CdTe y CdS

El telurio de cadmio (CdTe) es un semiconductor del grupo II-VI de la tabla periódica, este material tiene una de las mejores características para usos fotovoltaicos. Tiene una banda prohibida de 1.44 eV, un valor cercano al óptimo para foto conversión. Además de que esta banda es directa lo que indica que los portadores no necesitan de un impulso extra para poder llegar a la banda de conducción, y de contar con una altísima absorción óptica. Este material, además, puede ser dopado para convertirse en un material tipo P o tipo N, usualmente preparado como tipo P.

Este material cristaliza con forma de cúbica de diamante ilustrado en la figura 2.5. Esta estructura es semejante a la del GaAs. El telurio de cadmio presenta problemas para tener portadores libres ya que defectos en su estructura como el exceso de cadmio en los bordes de los granos crea muchas trampas o defectos superficiales. Estas dichas trampas capturan a los portadores impidiéndoles formar parte de la conducción. Una de las técnicas que se han desarrollado para resolver este problema es la activación con cloruro de cadmio (CdCl_2) que satura las trampas y aumenta la eficiencia del dispositivo.

Las películas delgadas de CdTe pueden crearse por diferentes técnicas como la deposición por sputtering o chisporroteo, evaporación al vacío [20], deposición química en fase de vapor, sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés) entre otras. Esta última será explicada a detalle en el capítulo 3.

El CdS es un material semiconductor del grupo II-VI de la tabla periódica. Cristaliza de dos maneras distintas, en estructura tipo diamante o hexagonal. Esto se ilustra en la figura 2.6. Es utilizado como un material tipo N por contar con un exceso de electrones libres. Su brecha energética es 2.5 eV y es utilizado como ventana y fuente de cargas negativas en muchas celdas de películas delgadas por sus propiedades ópticas. Además tiene aplicaciones en diodos multicapas emisores de luz [21], como material foto detector.

Las películas de CdS pueden formarse por diversas técnicas, Pushpalatha, en su artículo sobre CdS [21], hace mención de las siguientes técnicas, columna molecular para crecimiento epitaxial (MBE), sputtering, deposición química en fase de vapor (CVD), deposición electroquímica, deposición por láser pulsado, adsorción y reacción sucesiva de capa depositada (SILAR) [22] y deposición por baño químico (CBD). La técnica de CBD es muy sencilla de realizar por lo que es de las técnicas a nivel industrial de mayor uso, en el capítulo 4 se hablará ampliamente de esta técnica.

El estudio de las películas delgadas de CdTe y CdS se remonta a la década de los 50's del siglo pasado. En ese entonces los líderes en eficiencia fueron empresas como General Electric, Kodak, Monosolar, Matsushita y Ametek. No fue sino hasta la década de los 90's, en concreto, en 1992 cuando el profesor Ting L. Chu de la Universidad del Sur de la Florida publicó un artículo donde exponía un método para crear celdas solares a base de películas delgadas de CdTe con un 15% de eficiencia [23]. A partir de ese momento se han hecho numerosas investigaciones para lograr alcanzar el 30% de eficiencia termodinámica que este semiconductor ofrece, la más alta teóricamente hablando en celdas con unión P N. Una eficiencia de 15.8% fue lograda por Ferekides en paneles solares de sustrato de vidrio con CdTe/CdS. En 2001, un grupo del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) alcanzó el record con una eficiencia de 16.5% en películas delgadas a base de CdTe. Posteriormente en 2010. Martin anuncio una eficiencia de 16.9% de una película delgada con una estructura de ITO/i-ZnO/CdS/CdS_xTe_{1-x}/CdTe/Ag (celda tipo Tandem o multiunión).

A finales del 2012. First Solar fabrica una celda solar con una eficiencia de 18.7% y en 2013 obtuvo una eficiencia de 19%. Recientemente Belghachi creo una celda solar con una estructura de SnO₂/Cd_{0.95}Zn_{0.05}S/CdTe que alcanzó una eficiencia de 21.5 % [24].

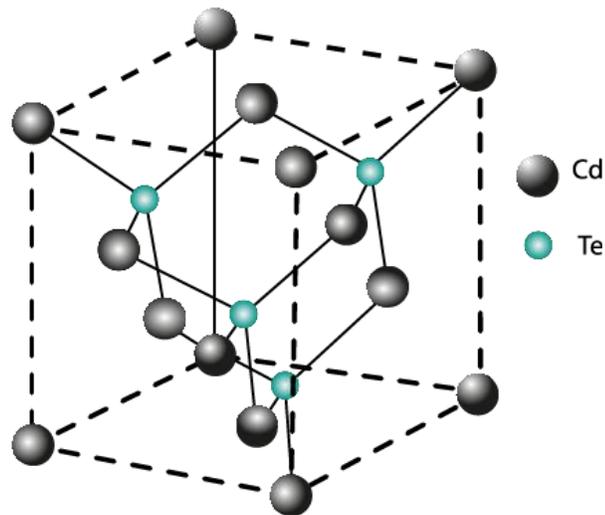


Figura 2.5. Estructura cristalina de CdTe. Estructura de Wurtzita o cubica de diamante, la celda unitaria tiene una distancia de 6.4 Å.

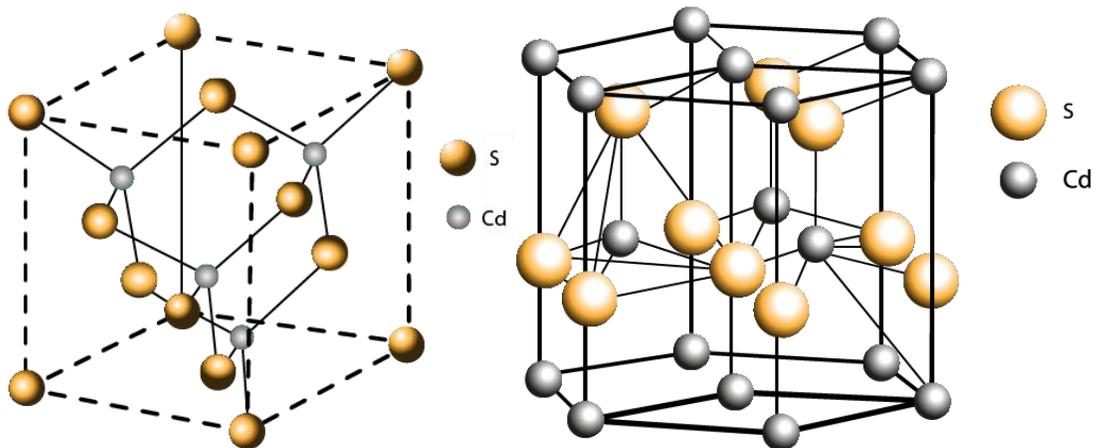


Figura 2.6. Estructura cristalina del CdS. A la derecha estructura cúbica hexagonal y a la izquierda estructura cúbica con forma de diamante.

2.3 Efecto fotovoltaico

En el primer capítulo se mencionó que las celdas solares fotovoltaicas deben su nombre al efecto fotovoltaico, a continuación se describirá a detalle dicho efecto. Como se ha dicho anteriormente la luz del sol tiene diferentes niveles de energía o espectro solar que se clasifica en luz ultravioleta que es de alta energía y con una longitud de onda pequeña, la luz visible que compone el 47% de la luz que irradia el sol y la luz infrarroja, luz de baja energía con longitudes de onda grandes. Cada haz de luz es una partícula llamada fotón que se mueve a través del espacio de manera ondulatoria, cada fotón puede contener energía igual al espectro solar. Dicho esto, el efecto fotovoltaico es el fenómeno que ocurre cuando un material semiconductor a temperatura ambiente es expuesto a la luz, en ese instante el electrón absorbe la energía proveniente del fotón pasando a un estado de excitación o nuevo nivel energético, si la energía es la adecuada los electrones que fueron golpeados por el fotón pasan a la banda de conducción formando un par electrón-hueco. Es importante mencionar que cuando se expone a un semiconductor a la luz no todos los fotones que golpean a los electrones de valencia logran darle la energía necesaria para pasar a la banda de conducción. Cada semiconductor tiene una banda prohibida diferente, es decir, requieren diferentes cantidades de energía para lograr que un electrón forme parte de la conducción, por lo que la energía del fotón E tiene que ser igual o mayor a la banda prohibida E_g , de lo contrario decimos que el material es transparente y no aprovechara la energía del fotón que será liberado seguramente en forma de calor o liberando un nuevo fotón. La figura 2.7 muestra un esquema de la interacción entre fotones y los electrones en un material semiconductor.

Cuando un electrón pasa a ser parte de la conducción en la banda de valencia queda un espacio de electrón que es llamado hueco. Los huecos en los materiales semiconductores también pueden aportar a la conducción ya que por naturaleza los elementos tienden a estar en equilibrio y cuando aparece un hueco naturalmente un electrón de un átomo vecino dentro de la red cristalina del semiconductor pasara a ocupar el hueco, dejando en su átomo un nuevo hueco y generando un ciclo que es repetitivo dentro de la red. Así siempre que un electrón pase a formar parte de la conducción aparecerá un hueco o un par electrón-hueco, es importante saber que un electrón no está de manera infinita en la banda de conducción y por

naturaleza vuelve a su estado inicial de energía a ocupar el lugar que originalmente tenía, ese tiempo de duración es llamado tiempo de vida.

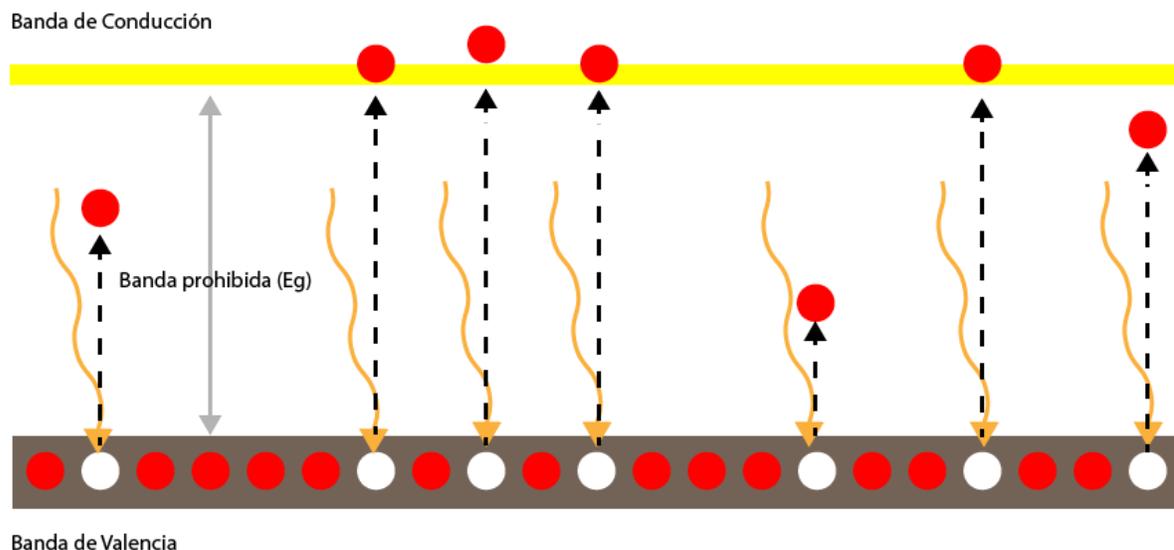


Figura 2.7. Esquema del efecto fotoeléctrico. Los fotones impactan a los electrones que están en la banda de valencia y algunos electrones reciben energía suficiente para pasar la banda prohibida y llegar a la banda de conducción. Se observa cómo se genera el par electrón hueco.

2.4 Portadores de carga

Un portador de carga es cualquier partícula libre, o no enlazada, que es capaz de portar una carga eléctrica. En los semiconductores los electrones y los huecos son portadores de carga. A los huecos se les atribuye una carga positiva por ser una vacancia, o carencia de un electrón, dentro de la banda de valencia; y por consiguiente el electrón tiene una carga negativa. Dentro de un semiconductor la cantidad de portadores de carga es muy poca, la temperatura ambiente aporta suficiente energía cinética capaz de producir vibraciones dentro de la red cristalina y estas vibraciones a su vez crean pares electrón hueco, aunque las cargas liberadas disponibles para la conducción son muy pocas. Un material con estas características recibe el nombre de intrínseco y se puede decir que tiene su cantidad de cargas negativas igual a su cantidad de cargas positivas. Al inicio del capítulo se habló de que para mejorar las propiedades de generación de cargas en el silicio se dopa o altera con otro elemento

químico que hace que tenga un exceso de huecos o electrones también llamados material tipo P y N respectivamente. A estos materiales se les denomina extrínsecos. Cabe resaltar que existen otros compuestos que de manera natural son de tipo P por ejemplo CdTe que tienen un exceso de huecos y de tipo N como el CdS que tiene un exceso de electrones.

2.5. Generación y recombinación de portadores de carga

La generación es un evento de excitación electrónica donde se incrementa el número de portadores de carga disponibles para la conducción. Por otra parte la recombinación es una relajación electrónica donde se reduce el número de portadores de carga. Para que la generación ocurra se requiere de que llegue energía extra mientras que la recombinación libera energía. La energía extra puede provenir de la energía producida por las vibraciones de la red cristalina o fonones, por rayos de luz (fotones) o por la energía cinética de otra carga. Mediante los mecanismos mencionados anteriormente, la energía puede ser liberada durante la recombinación. Asimismo como se mencionaba anteriormente siempre que se crea un par electrón-hueco o un electrón es llevado a un estado de mayor energía (generación) ocurre un proceso inverso que es la recombinación.

La generación puede ser el paso de un electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción creando un par electrón-hueco, o de la banda de valencia hacia un estado energético localizado dentro de la banda prohibida. Este fenómeno crea solamente huecos. Esto puede ocurrir por la presencia de una impureza en el cristal. También ocurre la generación si un electrón atrapado en una impureza en la banda prohibida alcanza la banda de conducción por la absorción de un fotón. La figura 2.8 muestra tres casos de generación de portadores de carga; el par electrón-hueco en la banda de valencia y un electrón en la banda de conducción. La forma más importante de generación de pares electrón-hueco, es producida de manera óptica, es decir, mediante la absorción de fotones.

La recombinación es la pérdida de los portadores de carga (electrones o huecos) debido al paso de un electrón hacia un nivel energético de menor energía. Este fenómeno ocurre cuando un electrón de la banda de conducción regresa a la banda de valencia o a su estado energético inicial. También se da el caso de electrones en la banda de conducción

hacia un estado intermedio dentro de la banda prohibida a ese espacio se le conoce como trampa o defecto superficial y puede ocurrir por la presencia de impurezas. O de una trampa hacia la banda de valencia removiendo solamente un hueco. También, estos procesos se ilustran en la figura 2.9. La energía liberada por este proceso puede generar un fotón a esto se le llama recombinación radiativa, también se genera calor a través de la emisión de fonones esto es llamado recombinación no radiativa. Igualmente la transferencia de energía cinética hacia otra carga libre recibe el nombre de recombinación Auger. Estos procesos se ilustran en la figura 2.10.

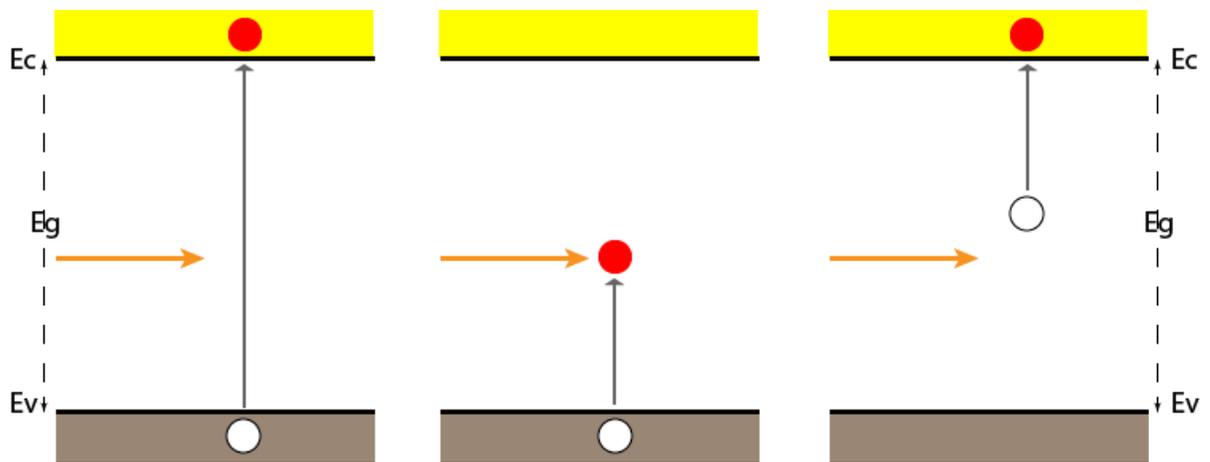


Figura 2.8. Esquema de generación de portadores. En la imagen de la derecha se observa la fotogeneración (absorción de un fotón) del par electrón-hueco. La imagen central ilustra la absorción de un fotón y la aparición de un hueco. La imagen de la izquierda muestra la absorción de un fotón por un electrón atrapado en un estado estacionario y como logra llegar a la banda de conducción.

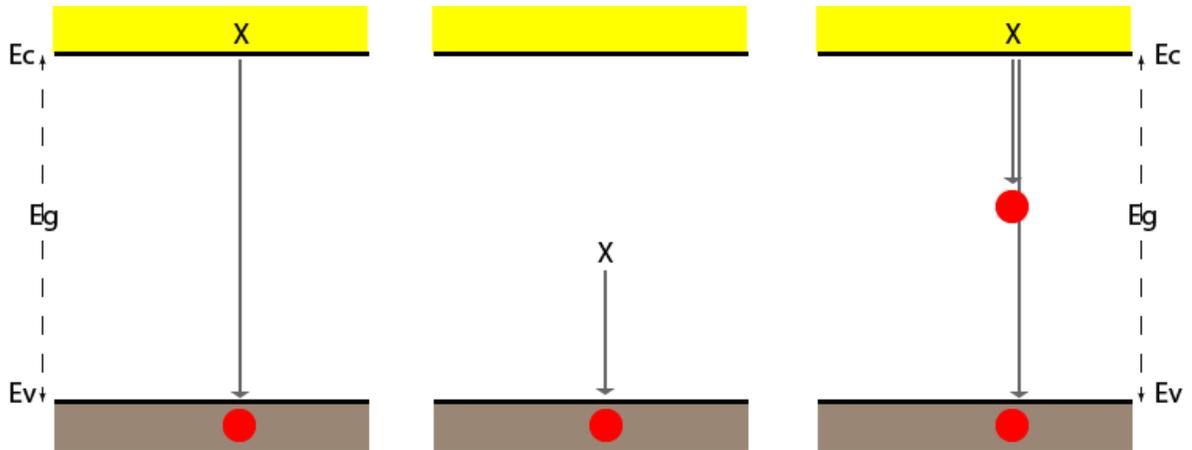


Figura 2.9. Esquema general de la recombinación. La imagen de la izquierda muestra la recombinación de un par electrón-hueco. La imagen central indica la pérdida del hueco que se había generado cuando un electrón queda atrapado en la banda prohibida. La imagen de la derecha ilustra el proceso de recombinación de un electro que estaba en la banda de conducción.

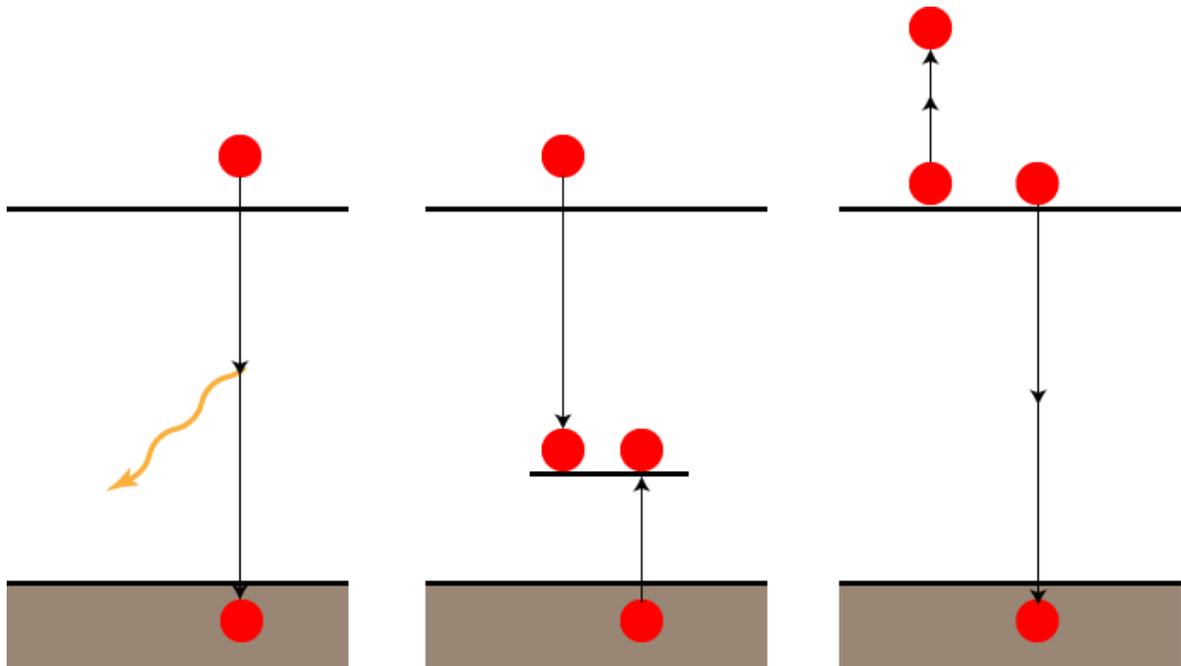


Figura 2.10. Esquema de los tipos de recombinación. A la izquierda se ilustra el proceso de recombinación radiativa de banda de energía a banda de energía. La imagen central ilustra el proceso de recombinación no radiativa. La imagen de la derecha muestra la recombinación Auger.

Capítulo 3. Simulación de la estructura cristalina de CdTe y CdS

El diseño y fabricación de una celda solar se debe basar directamente en las propiedades optoelectrónicas de cada material utilizado, más importante aún, los materiales activos tipo P y tipo N. Es necesario hacer un estudio directo de la estructura cristalina de cada material. Para este estudio se utilizó el software Materials Studio 4.4. Se crearon las estructuras cristalinas de CdTe y de CdS, en ambos casos se utilizó la estructura cúbica del tipo blenda de zinc o cúbica de diamante correspondiente al grupo espacial F-43m. Las figuras 3.1 y 3.2 muestran las estructuras cristalinas del CdTe y CdS respectivamente. Se tomaron en cuenta las constantes de red de 6.483 Å y 5.832 Å, para el CdTe y el CdS respectivamente.

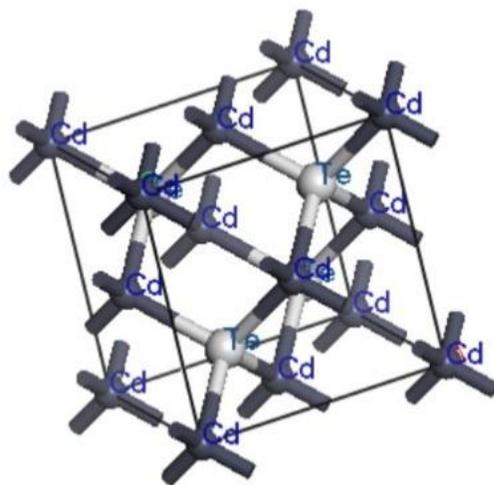


Figura 3.1 Estructura cristalina de CdTe con Te en el interior de la red.

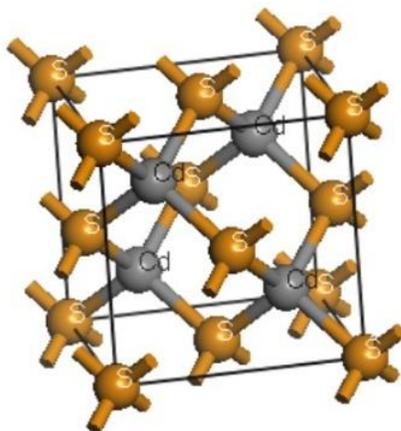


Figura 3.2 Estructura cristalina de CdS con el Cd en interior de la red.

Se simuló la estructura de bandas de ambos compuestos utilizando el método local density functional approximation (LDA) [25] incluido en el módulo Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP). Se obtuvieron gráficas donde se aprecia que ambos compuestos tienen bandas directas y se obtuvieron brechas energéticas de 1.457 eV en el caso de CdTe y de 2.417 eV para CdS valores muy cercanos a los 1.44 eV y 2.5 eV reportados en la literatura, [14] [26].

3.1 Creación de una celda unitaria y estructura de bandas

En esta sección se describirá el proceso para crear una celda unitaria de CdTe y el cálculo de la estructura de bandas utilizando el software Materials Studio 4.4 y la utilización del módulo CASTEP. El proceso para crear la celda unitaria del CdS, Si y otros materiales semiconductores es similar al proceso que se describirá a continuación.

Primero abrimos el programa Materials Studio 4.4 y automáticamente nos mostrara la interfaz del software que contiene una barra de menú principal con las opciones de *File*, *Edit*, *View*, *Modify*, *Build*, *Tools*, *Statistics*, *Modules*, *Window* y *Help*. También dentro de la interfaz se encuentra una barra de tareas con los iconos de los diferentes módulos del

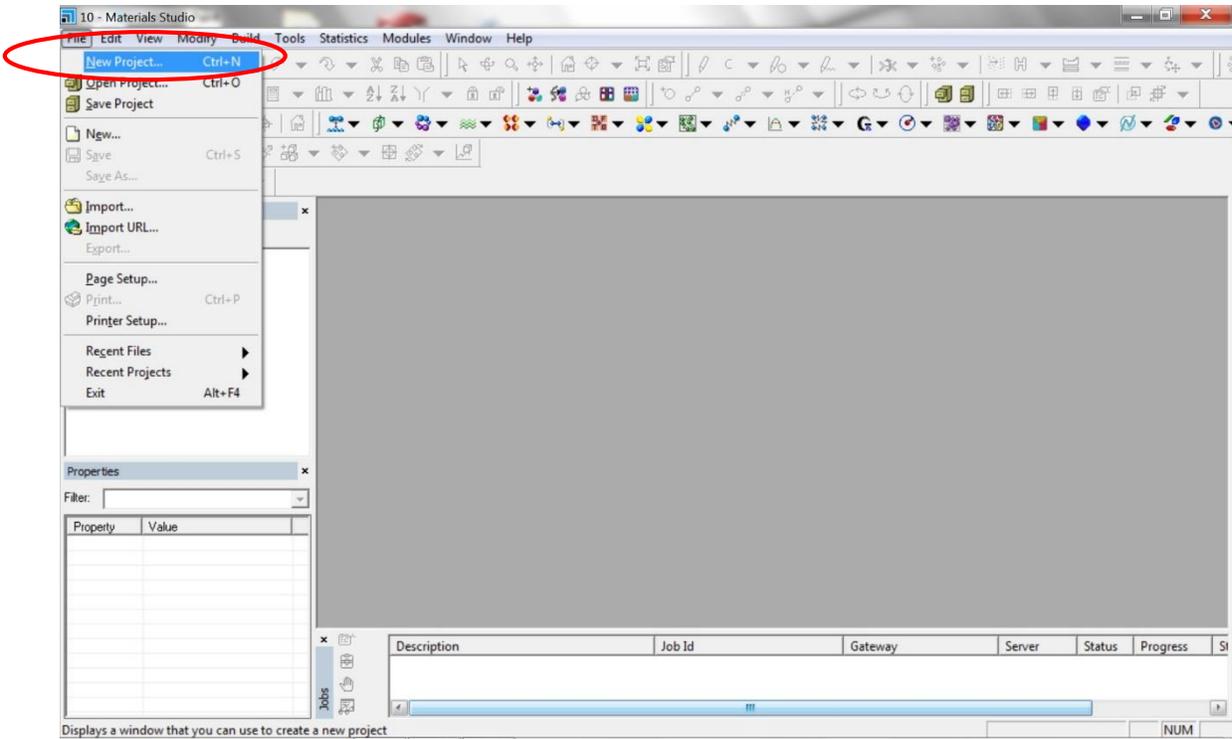


Figura 3.4 New Project

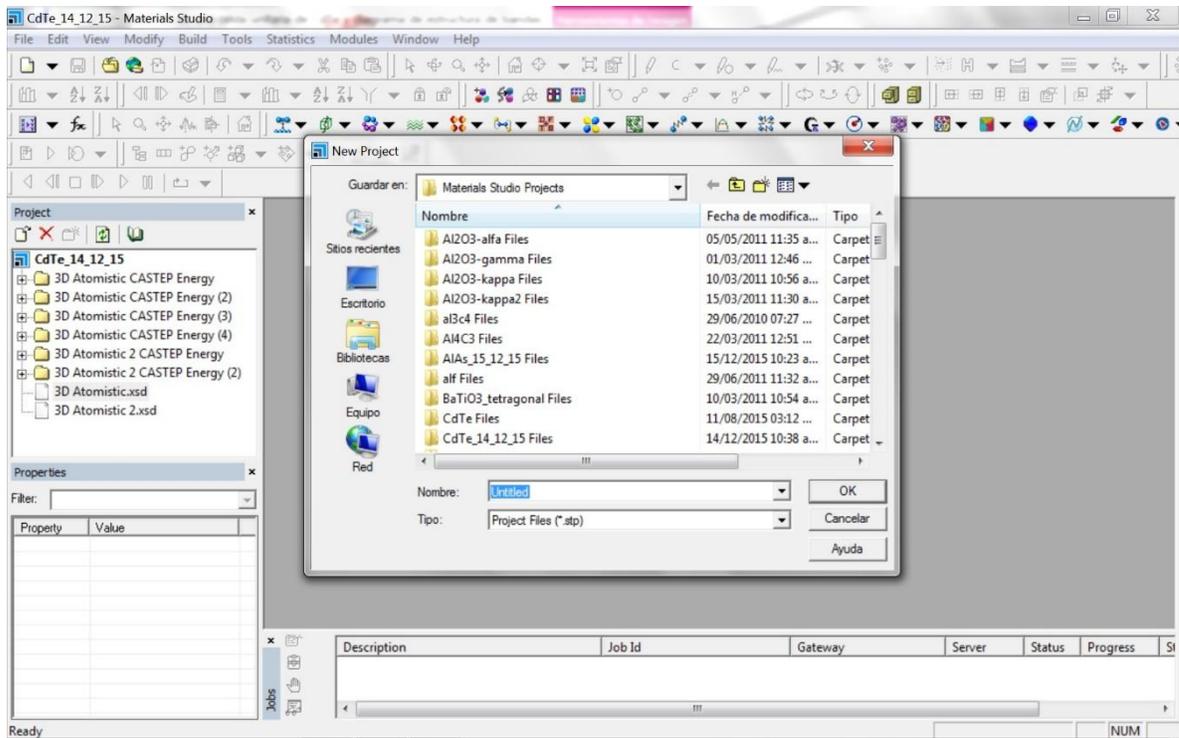


Figura 3.5 New project: nombre

Hecho esto es necesario dirigirse al menú “New” que tiene un icono de una hoja en blanco, dar clic en la pestaña de al lado y seleccionar dentro del submenú la primer opción “3D Atomistic Document” (figura 3.6), seguido de esto aparecerá una pantalla negra que es la interfaz donde es posible crear estructuras cristalinas y moléculas orgánicas o inorgánicas (figura 3.7).

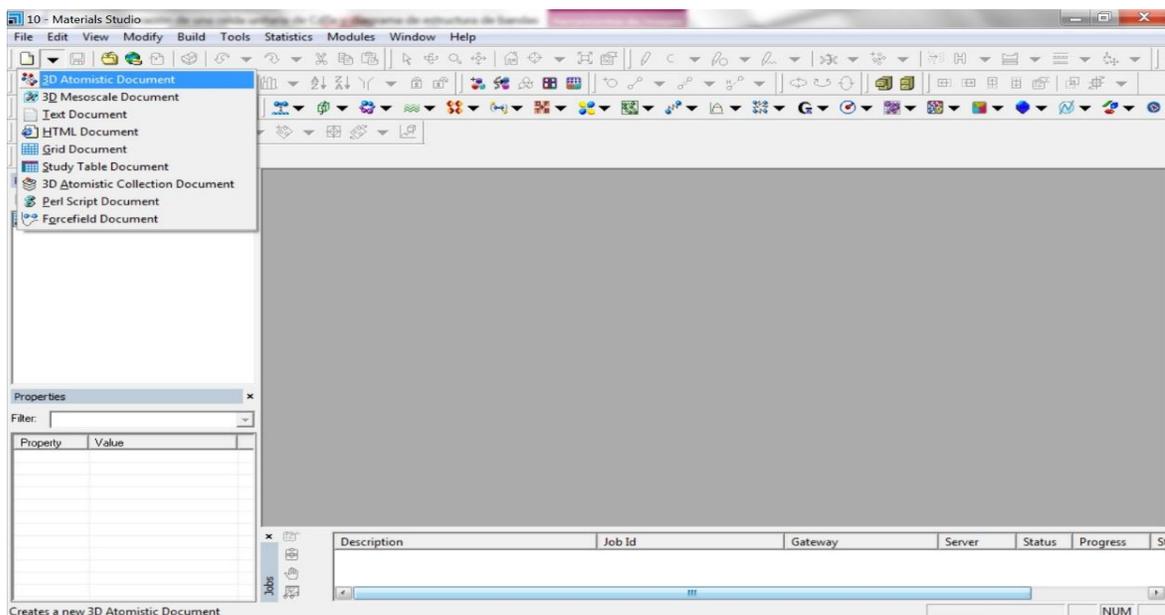


Figura 3.6 Atomistic Document

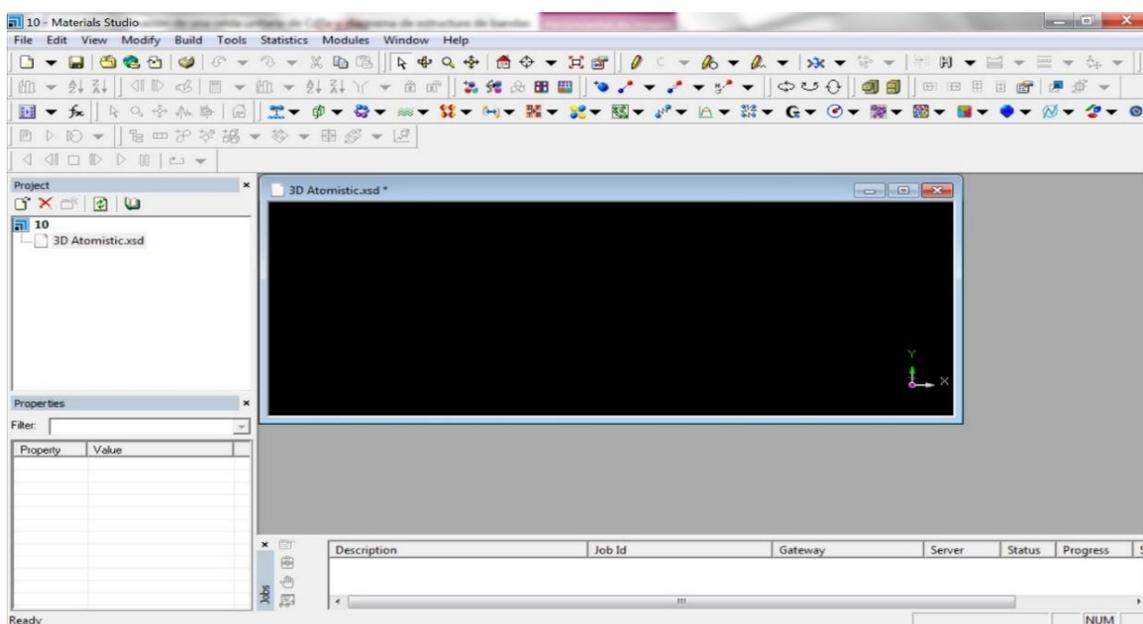


Figura 3.7 Ventana 3D

Después se desplaza el cursor hacia el menú “Build” y se desplegara un submenú de tareas donde primero se selecciona la opción “Crystals” y se da clic en la opción “Build Crystal” (figura 3.8). Hecho esto emergerá una pantalla donde se selecciona el grupo espacial de la estructura que se desee construir (figura 3.9). Los parámetros de las estructuras están definidas y cargadas dentro del software y cuenta con una lista de los grupos espaciales de estructuras cristalinas.

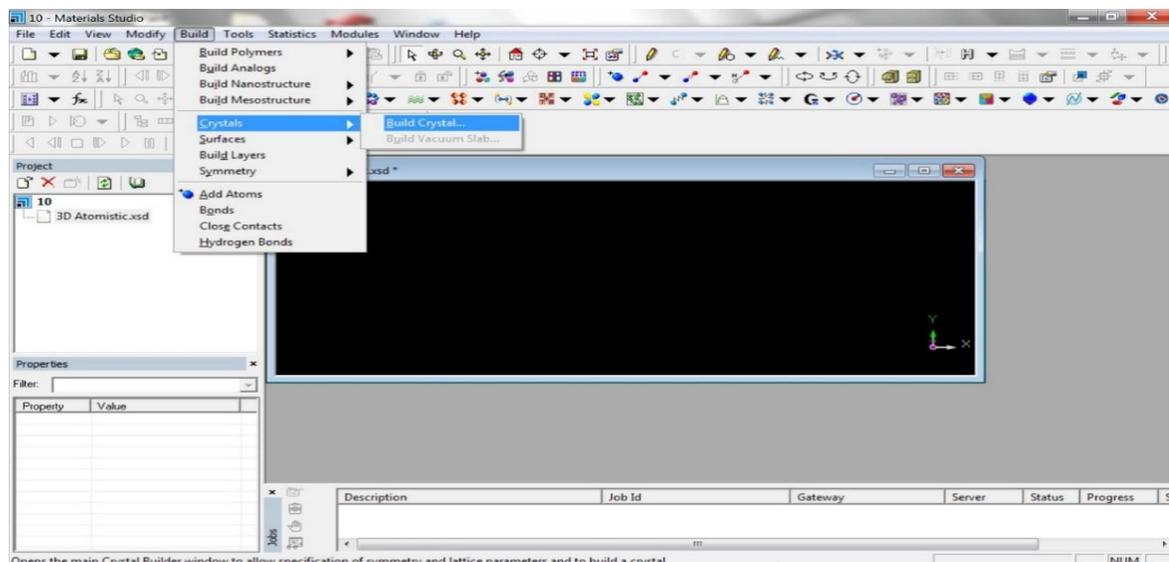


Figura 3.8. Build cristal

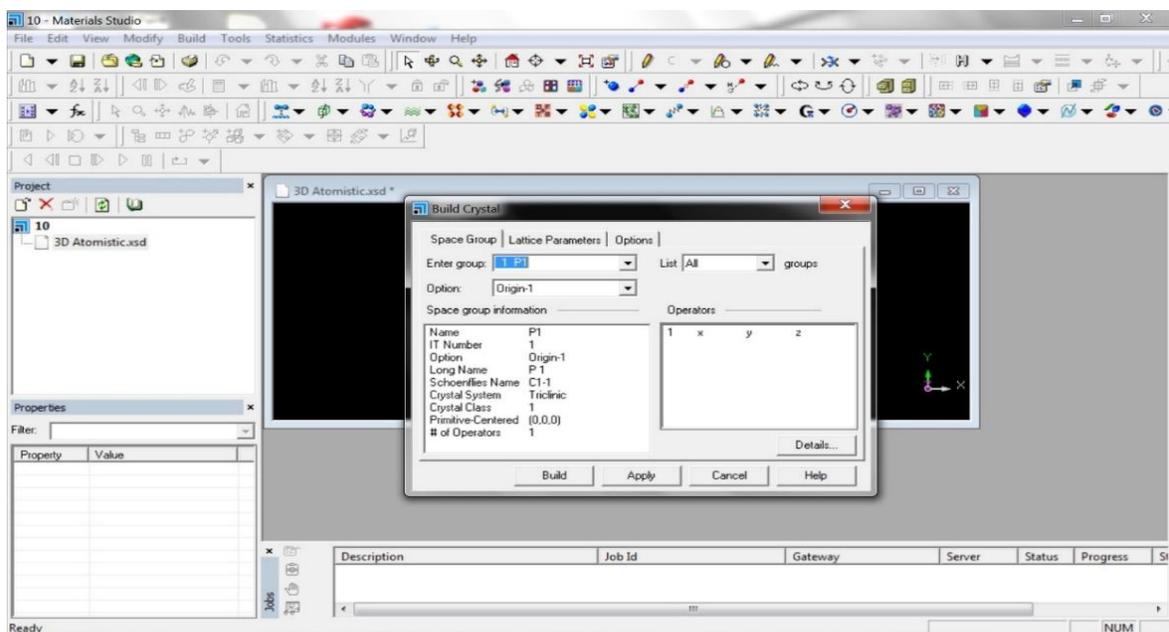


Figura 3.9 Crystal group

En este caso se da clic en la opción “Enter grup” donde se despliega una lista y se elige el grupo espacial F-43m [27] correspondiente al CdTe (figura 3.10). Dentro de la ventana emergente ahora se da clic en la opción de “Lattice Parameters” (figura 3.11), aquí es donde se ingresa la constante de red correspondiente al compuesto y para el CdTe la constante es de 6.483 Å [28], hecho esto se da clic en la opción “Build” (figura 3.12) y se creará la celda unitaria correspondiente al CdTe donde ahora es necesario agregar los átomos que componen a dicha estructura.

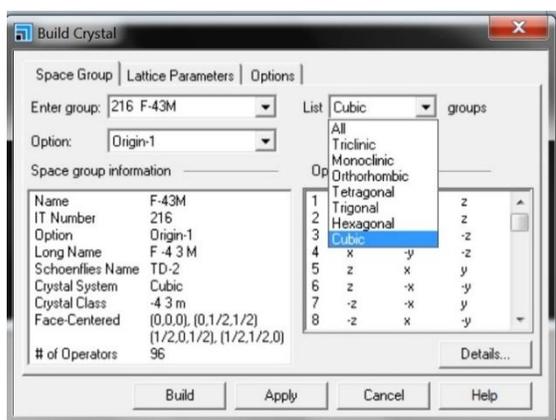


Figura 3.10 Menú para elegir el grupo espacial.

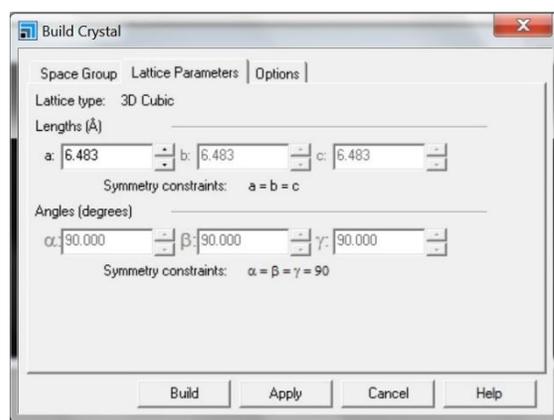


Figura 3.11 Ventana para colocar la constante de red.

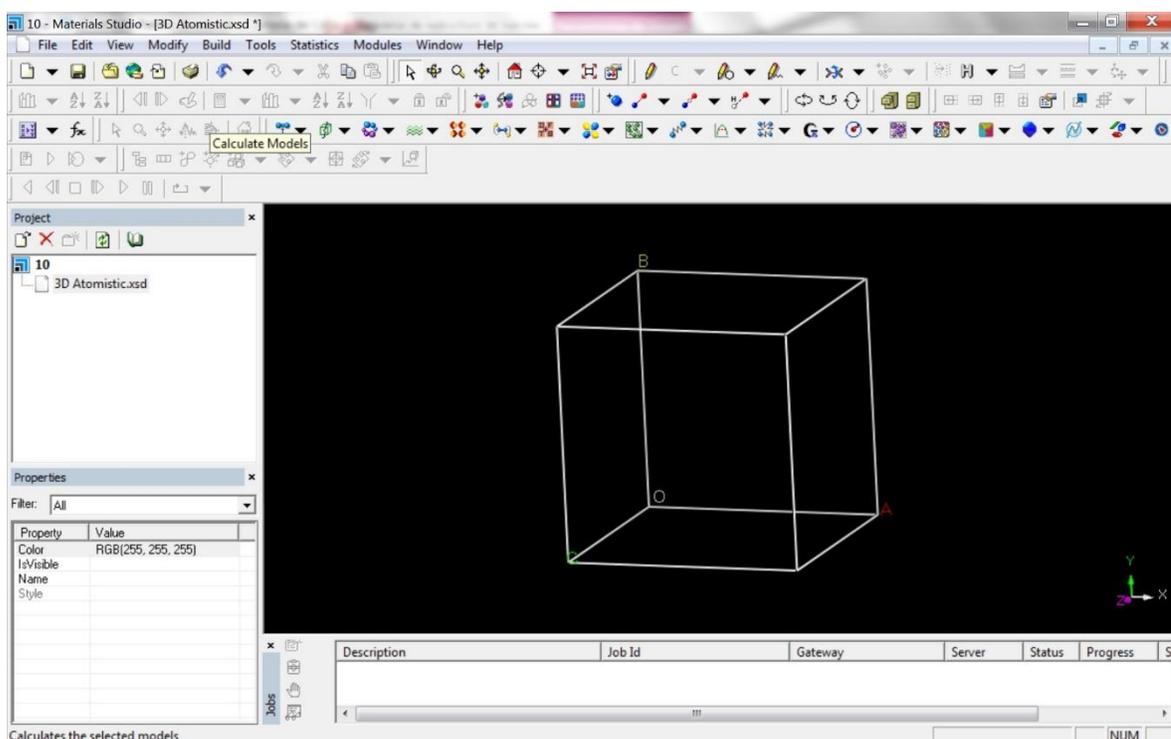


Figura 3.12. Esquema de la celda unitaria F-43m correspondiente al CdTe.

Para hacer esta tarea se da clic en la opción “Build” del menú principal, dentro de la lista de opciones que se despliegan ahora se selecciona “Add Atoms” y se le da clic (figura 3.13), inmediatamente se desplegará una ventana, donde se elige el elemento o elementos que componen la celda unitaria, esto se hace escribiendo el símbolo del elemento dentro del cuadro de dialogo de la opción “Element” o dando clic en el icono contiguo a esta opción donde se desplegará una tabla periódica y ahí es posible elegir el elemento (figura 3.14).

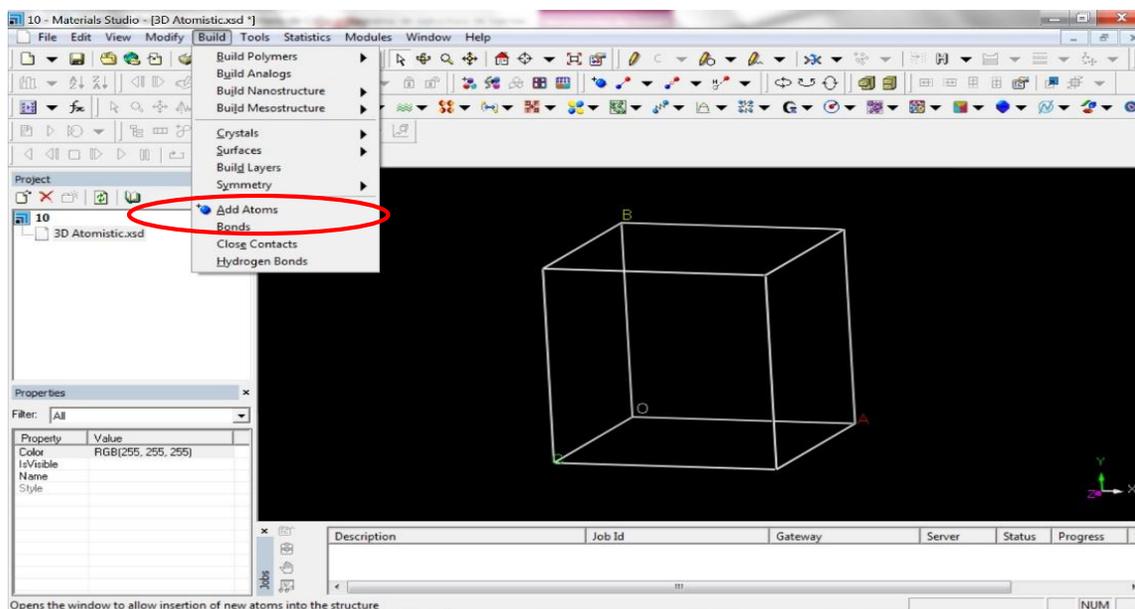


Figura 3.13 Add Atoms

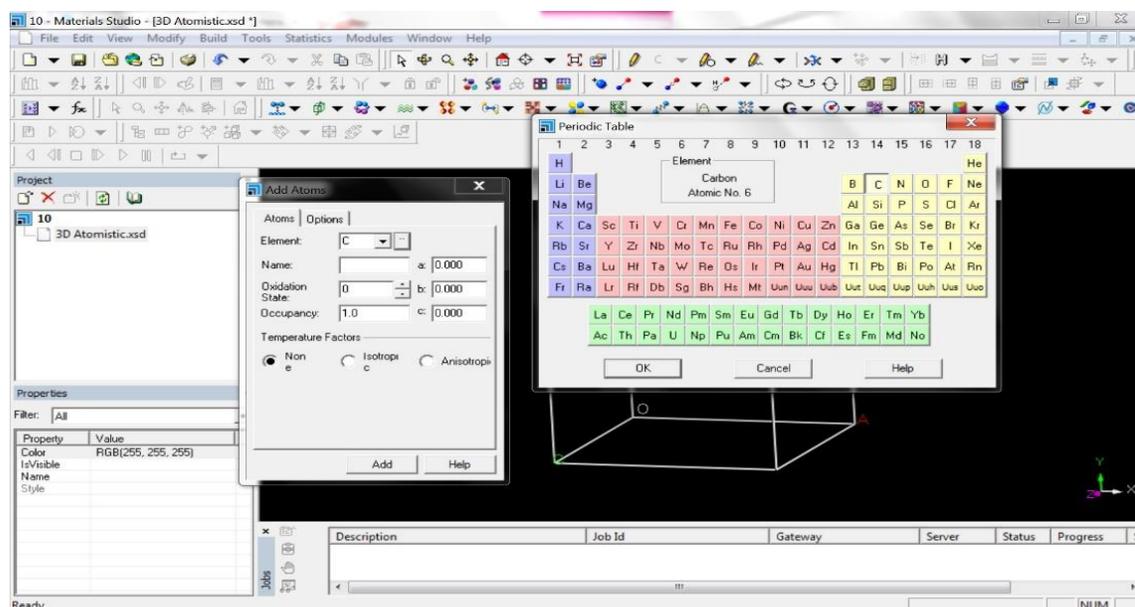


Figura 3.14 Elegir Elemento

En este caso se elige el telurio o el cadmio dejando las coordenadas en cero (los átomos de este elemento son los que ocuparan los lugares de las esquinas y las caras) y se da clic en la opción “Add” (figura 3.15 a). Se repite el mismo procedimiento eligiendo el elemento faltante pero en esta ocasión se modifican las coordenadas colocando 0.25 en cada una de ellas para indicar que estos átomos son los que completan la estructura de diamante y son los átomos interiores (figura 3.15 b). Como el CdTe es una molécula balanceada que contiene 4 átomos de Cd y 4 de Te no importa cual elemento este dentro de la celda unitaria o en los vértices y caras de la celda. Por último se cierra esta ventana y queda creada la estructura cristalina del CdTe (figura 3.16).

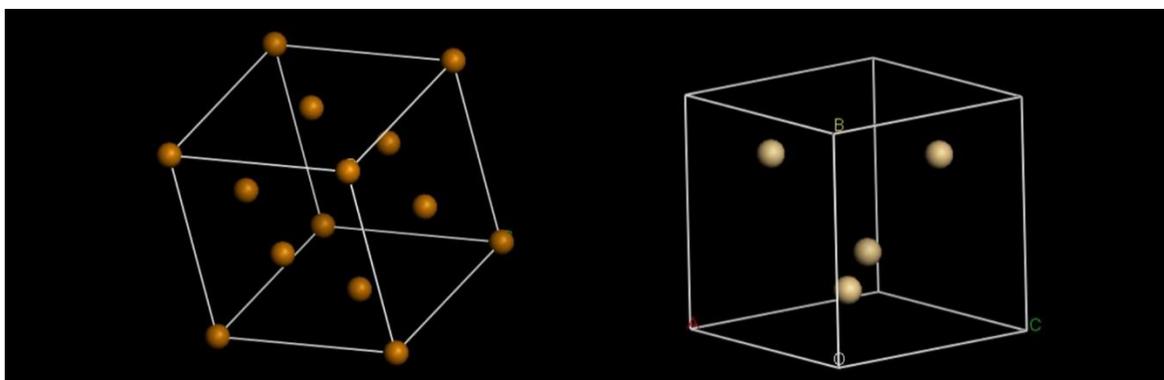


Figura 3.15 a) En la izquierda, esquema de la estructura cristalina solo con los átomos del Te en las esquinas y caras del cubo. **b)** En la derecha, esquema de la estructura cristalina solo con los átomos del Cd en el interior del cubo.

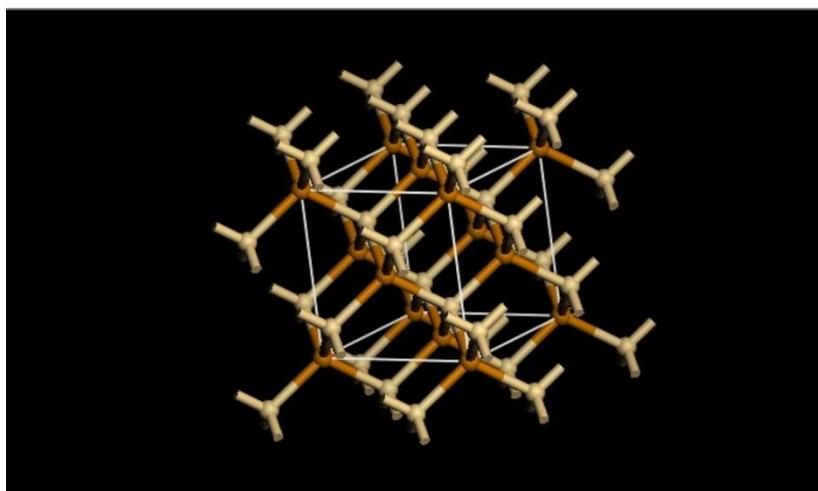


Figura 3.16 Modelo de la estructura cristalina del CdTe con los átomos del Cd en el interior del cubo y los átomos del Te en las caras y vértices.

Cuando se agregan átomos a la estructura cristalina estos se visualizan originalmente como unas cruces colocadas en el lugar que ocupan dentro de la estructura. Para visualizarlos como esferas se da clic izquierdo en la pantalla negra y se mostrará un menú con diferentes opciones hay que seleccionar la opción “*Display Style*” y aparecerá una ventana con las opciones de visualización donde hay que marcar la casilla “*Ball and stick*” y automáticamente se verán los átomos como esferas. Hecho esto se cierra la ventana emergente (figura 3.17). Dentro de este menú también es posible cambiar el color de los átomos.

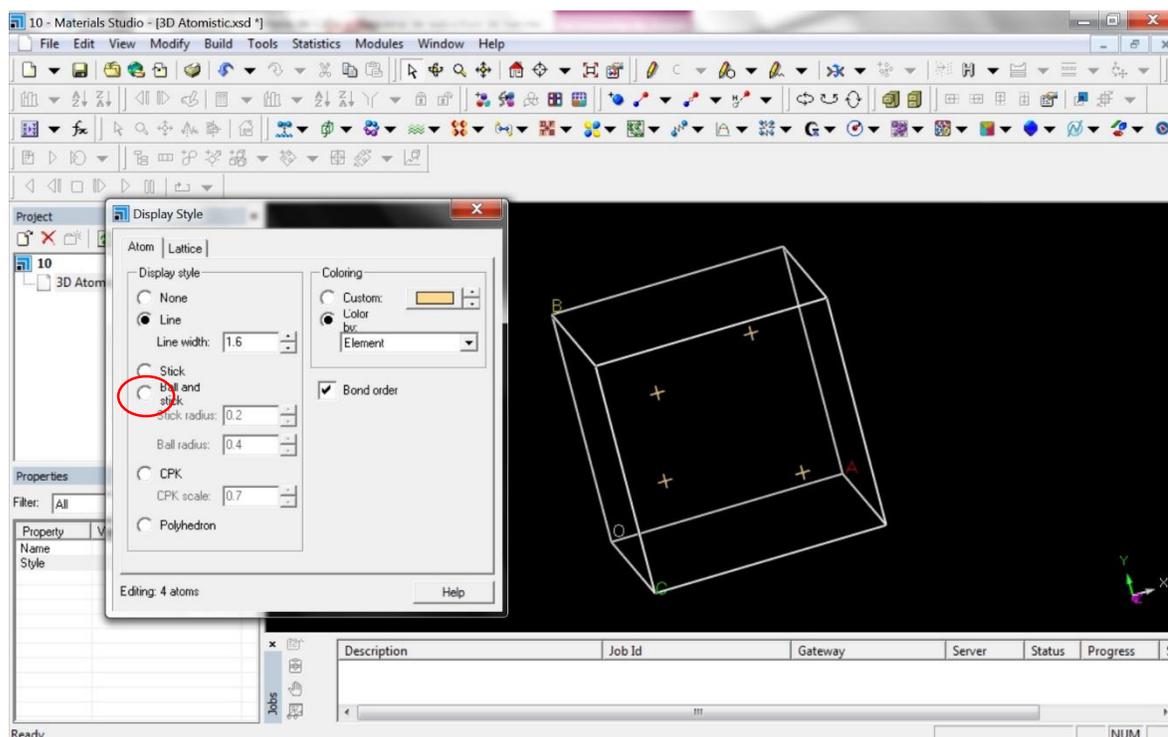


Figura 3.17 Estructura cúbica con átomos de Cd vistos en forma de cruz y el menú *Display Style* que permite cambiar la visualización de los átomos.

Una vez creado el modelo de la estructura cristalina ya es posible calcular la estructura de bandas utilizando el módulo CASTEP, antes de hacer los cálculos es necesario optimizar el modelo de la estructura del CdTe. Para realizar esta tarea se selecciona la opción “*Build*” del menú principal y se elige la opción “*Crystals*”, se da clic en “*Rebuild Crystals*” e inmediatamente se despliega una ventana, ahí se da clic en “*Rebuild*” y la celda queda optimizada.

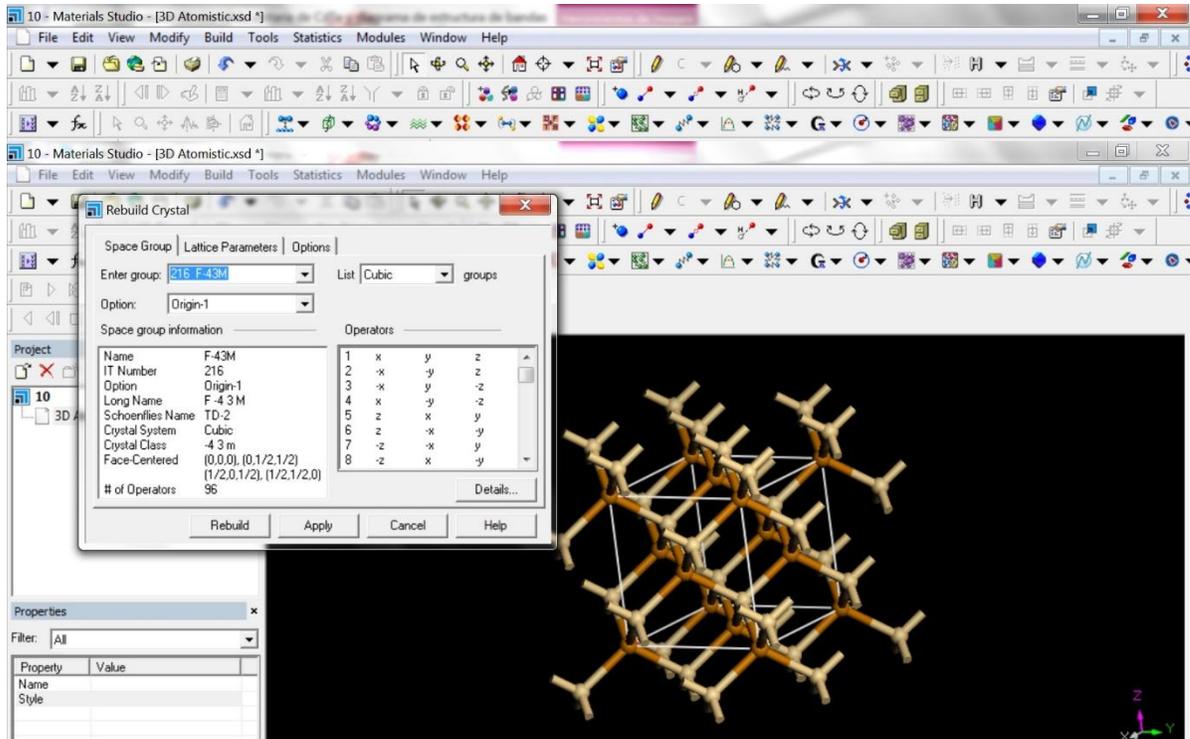


Figura 3.18 Ventana para optimizar la estructura del CdTe y estructura aún si ser optimizada.

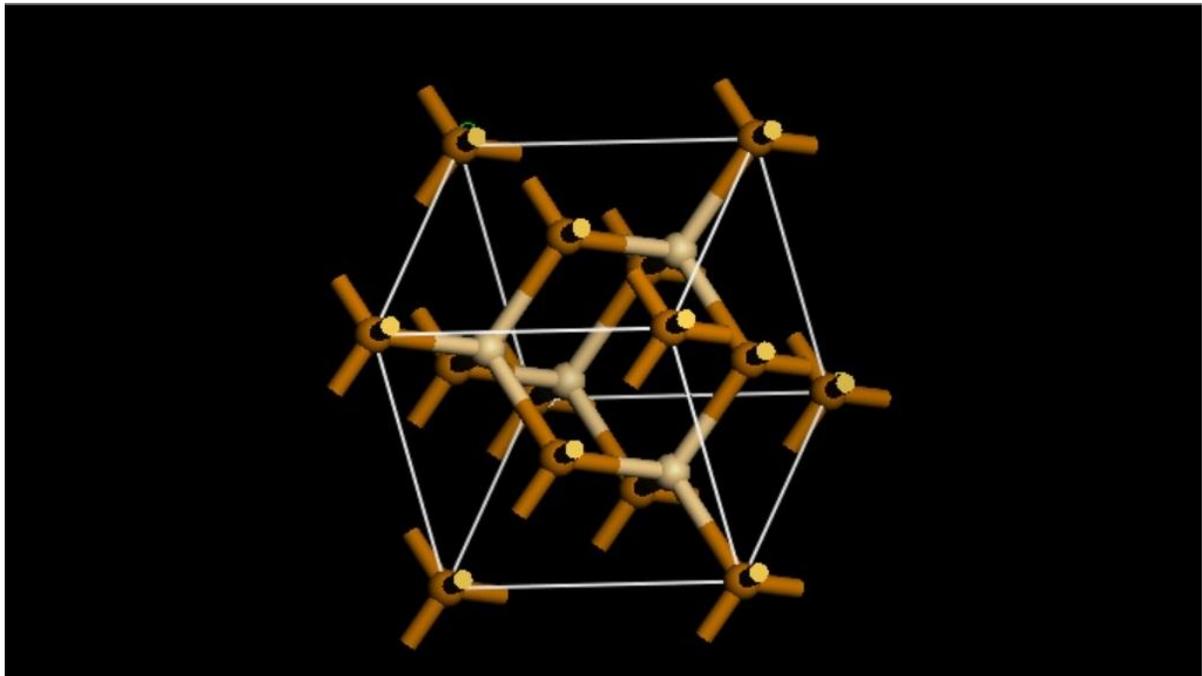


Figura 3.19 Estructura cristalina optimizada.

El cálculo de estructuras de bandas es posible realizarlo utilizando el módulo de CASTEP, al cual es posible acceder desde el menú principal en la opción Modules/CASTEP y dando clic en la opción “Calculation” o bien dando clic en el icono y seleccionar la opción “Calculation”. Al hacer esto aparecerá una ventana emergente con un total de 4 menús.

En el primer menú “Settings” (figura 3.20) se elige que tipo de cálculo se desea realizar y en el submenú “Task” se despliegan varias opciones en este caso se elige “Energy” el cual hace el cálculo de energías de la estructura cristalina del CdTe, también es posible elegir cual método de cálculo utilizar, esto está contenido en el submenú “Funtional” por default está cargado el método generalized gradient approximation (GGA) pero se elegirá la opción LDA [25]. Los demás parámetros se dejan tal cual estén.

Del segundo menú “Electronic” (figura 3.21) solo modificamos la opción “K-point”, donde se elige la opción Gama. En el tercer menú “Properties” es donde se le indica al software que es lo que se desea calcular, en este caso solo marcamos las opciones “*Band Structure*” y “*Density of states*”, para que realice los cálculos para las bandas de energía y de densidad de estados. Este menú se muestra en la figura 3.22.

Del cuarto menú “Job Control” no se modifica ningún parámetro. Una vez que se han seleccionado estos parámetros se da clic en la opción “Run” para que el software comience a calcular y se debe espera a que obtenga resultados.



Figura 3.20 CASTEP Calculation Setup



Figura 3.21 CASTEP Calculation Electronic

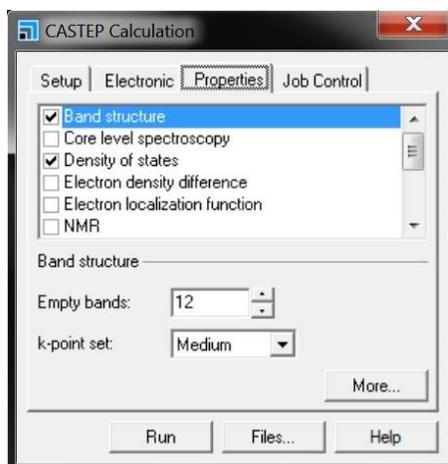


Figura 3.22 CASTEP Calculation Properties

Una vez que el software ha terminado de realizar los calculos se generan unos archivos que son visibles dentro de la ventana Project. De estos archivos hay que seleccionar el archivo con el nombre 3D Atomistic.castep que se muestra en la figura 3.23 y abrirlo dando doble click. Ahora hay que ir al modulo CASTEP y dar clic en la opción “Analysis” donde se abrirá una ventana con difernetes parametros. Ahí se selecciona la opcion de Band Structure el resto de los parametros se dejan como están en la figura 3.24. Unicamente se modificara el parametro llamado “Scissors” donde se debe cambiar el valor de este parametro, con el fin de que la estructura de bandas que se calcule concuerde con la brecha energetica de 1.45 eV existente entre la banda de conducción y la banda de valencia para el caso del CdTe [26].

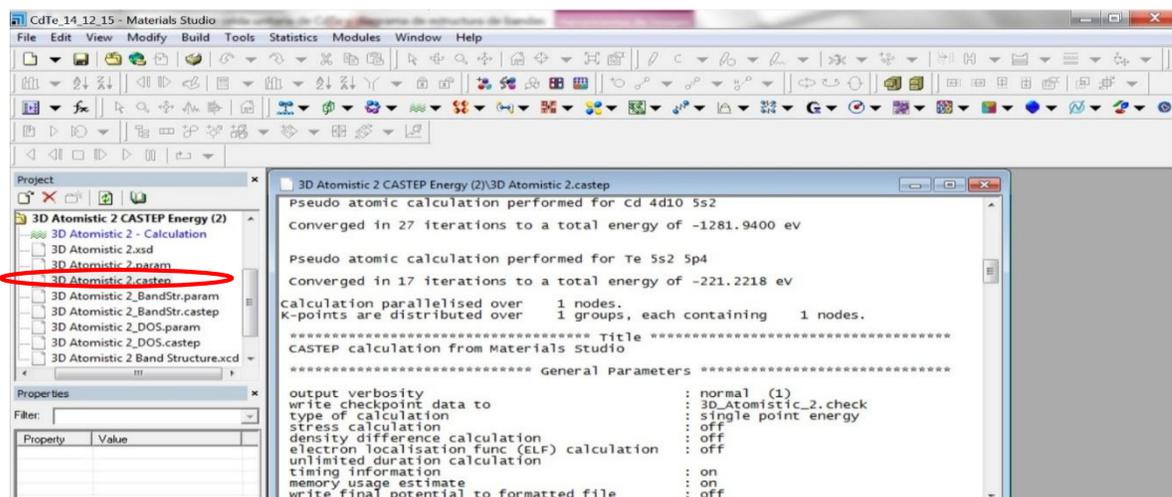


Figura 3.23 Archivo 3D Atomistic.castep

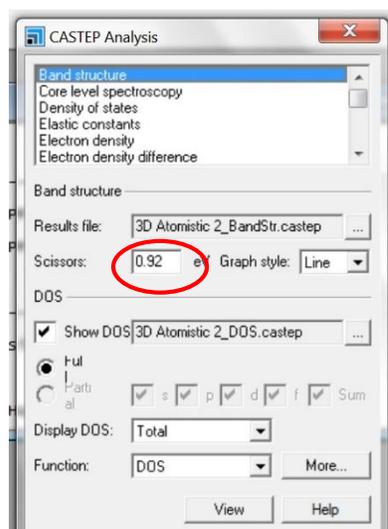


Figura 3.24 Encerrado en un círculo la casilla donde se modifica el parámetro Scissors.

Lograr que el software genere una estructuras de bandas con una brecha electronica que concuerde al valor descrito en la literatura del compuesto o elemento modelado, es un proceso en el que se debe de modificar los parametros de la simulación.

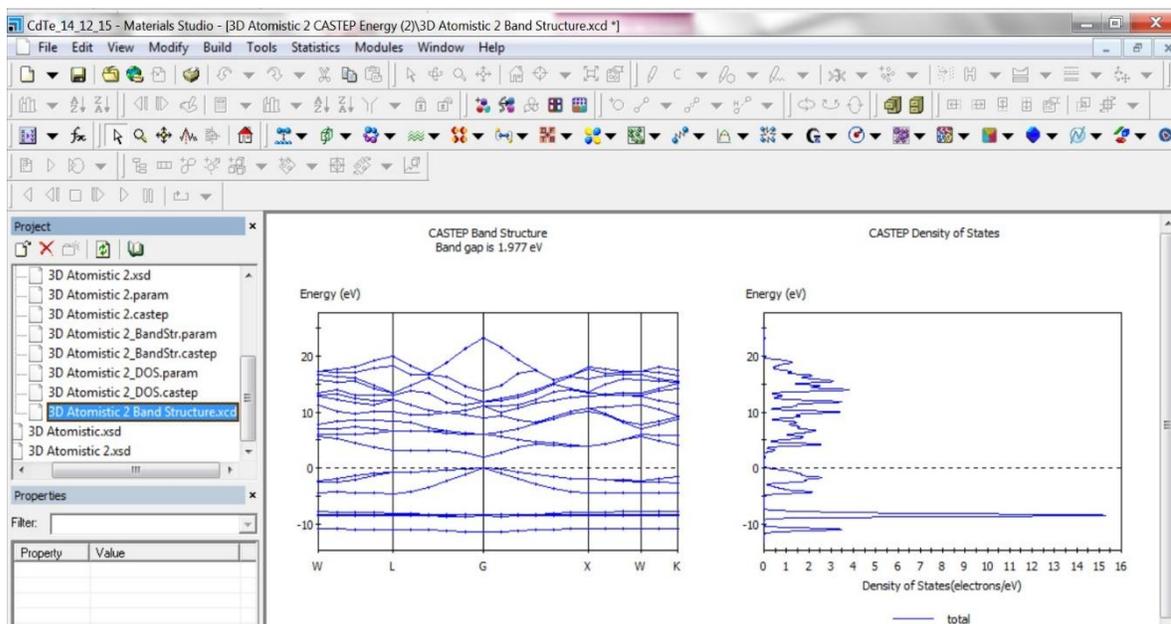


Figura 3.25 Estructura de bandas con un valor de la brecha energética erróneo, seleccionado en azul el archivo que debe ser borrado para generar un diagrama nuevo.

En caso de que el valor simulado de la brecha energética y el diagrama de bandas no concuerden con el valor teórico, es necesario borrar el archivo 3D Atomistic Band Structure.xcd y repetir el proceso de simulación cambiando algunos parámetros de simulación hasta obtener valores favorables. La figura 3.25 muestra los resultados y la ubicación del archivo.

En este caso se encontró que con un valor de 0.92 eV en el parámetro Scissorrs, es posible que el software genere un diagrama de estructuras de bandas con una separación muy cercana a los 1.45 eV correspondiente al valor reportado en la literatura para el CdTe. Los diagramas de la estructura de bandas de energía y densidad de estados para el CdTe se muestran en la figura 3.25.

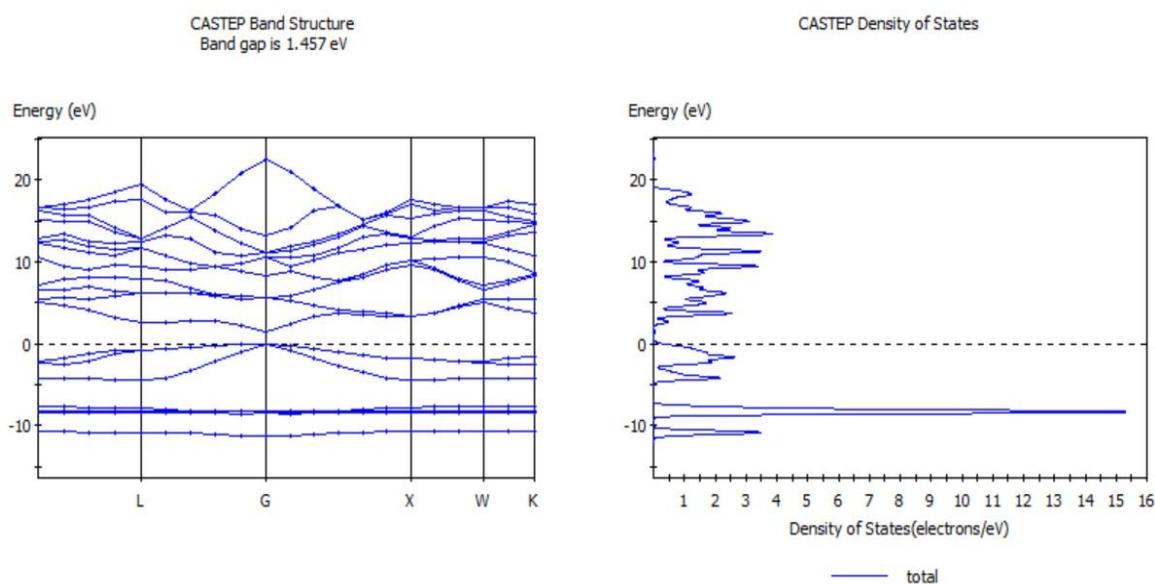


Figura 3.26 Diagrama de la estructura de bandas y de densidad de estados del CdTe.

Capítulo 4. Elaboración y creación de la celda solar de CdTe/CdS

La celda solar de CdTe/CdS es un dispositivo compuesto por diferentes capas o películas delgadas. El dispositivo está formado por un sustrato de vidrio con una película delgada de un óxido transparente conductor, una película delgada de CdS material tipo N, una película delgada de CdTe material tipo P y un contacto metálico.

La estructura mencionada describe el diseño general de las celdas de CdTe/CdS. Para este trabajo la celda fue sometida a un proceso de activación y se siguió el diseño descrito en la figura 4.1.

En este trabajo se crearon dispositivos con las siguientes configuraciones:

M1.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/Cu.

M2.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/CdCl₂/Cu.

M3.Sustrato/TCO/CdS/CdCl₂/CdTe/CdCl₂/Cu

El diseño del dispositivo debe ser cuidado y es sumamente importante dejar una zona que contenga únicamente la película de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) un tipo de óxido transparente conductor (TCO) y en el extremo contrario el FTO debe ser removido. Luego de esto se depositarán las películas que componen el dispositivo (CdS, CdTe y contacto metálico), siempre dejando una zona donde el FTO quede libre. Las conexiones en el dispositivo se hacen en la película de FTO y en el contacto metálico. A través de estos puntos estará el flujo de portadores de carga y sólo en estos puntos se podrá tomar la corriente generada.

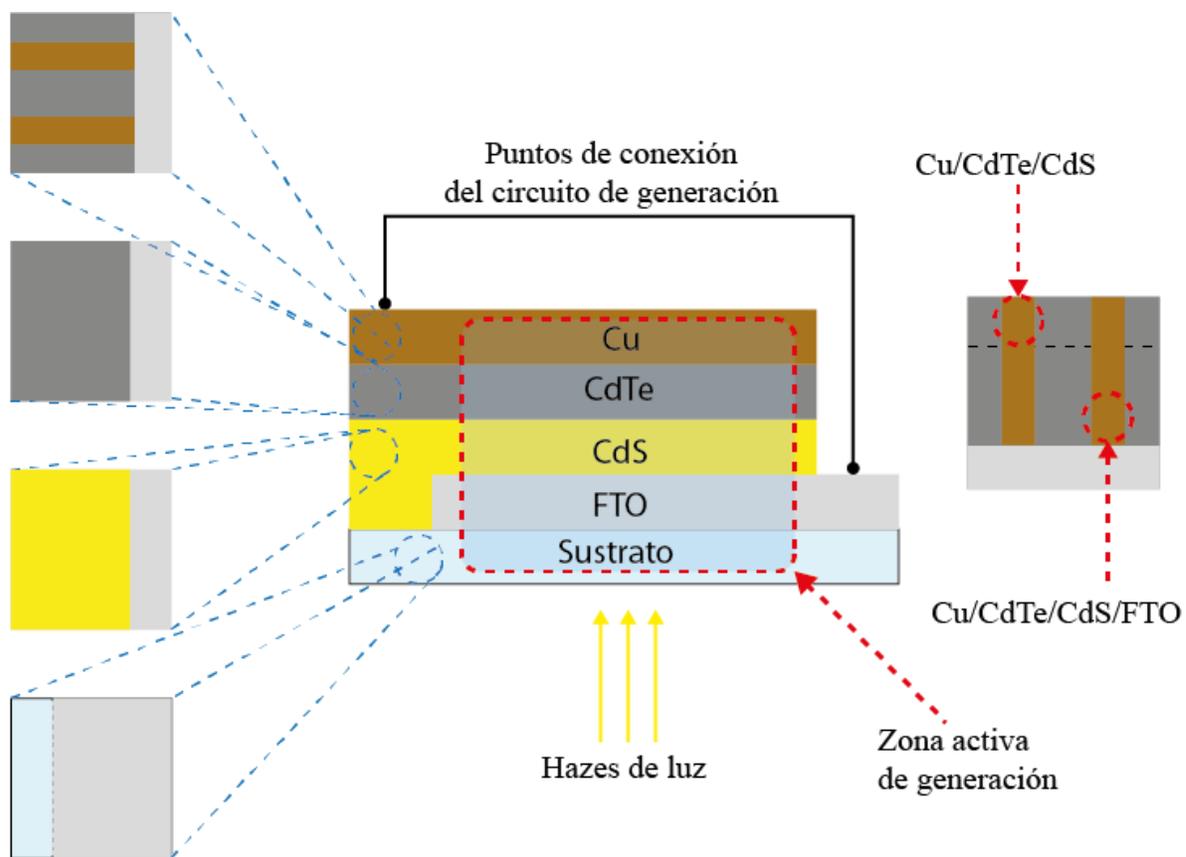


Figura 4.1 Diseño de la celda de CdTe/CdS. A la derecha vista frontal de las distintas capas que componen a la celda iniciando del sustrato con la capa de FTO hasta la capa final con el contacto metálico. En la parte central se muestra los puntos de conexión del circuito y las películas delgadas que componen al dispositivo. La imagen de la derecha muestra la superficie del dispositivo con todas las capas y la ubicación de los elementos en las distintas áreas del dispositivo.

4.1 Técnicas de deposición

En este trabajo se elaboró una celda solar compuesta de películas delgadas de CdTe y CdS sobre un sustrato de vidrio con un óxido transparente conductor. Las técnicas empleadas para crear las películas delgadas son baño (CBD) para la película de CdS y la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS). La técnica de CBD es seleccionada por ser sencilla de realizar, bajo costo y por que la película depositada que se obtiene presenta buenas características. La técnica de CSS para la película de CdTe fue seleccionada porque se puede obtener una película de buena calidad utilizando esta técnica relativamente económica y además la Universidad ya cuenta con el reactor de sublimación en el Laboratorio de Fuentes Alternas.

4.1.1 Deposición por baño químico (CBD)

La deposición por baño químico para la formación de películas delgadas de CdS consiste en sumergir un sustrato dentro de una solución que contiene el CdS. La solución debe de estar a una temperatura definida y el sustrato debe estar dentro de la solución por un tiempo determinado hasta lograr la formación de la película delgada. La solución puede contener directamente el CdS o una serie de sustancias que mediante la reacción de los compuestos disueltos formen el CdS y posteriormente precipitados de este compuesto se adhieren a la superficie del sustrato hasta formar la película.

La película delgada se crea a través de dos mecanismos [29]. Ion por ion, es decir, iones de Cd con carga positiva y de S con carga negativa se adhieren a la superficie del sustrato y se comienza a formar la película en este caso es una reacción heterogénea. El otro mecanismo involucra la formación de compuestos que se aglomeran en la superficie del sustrato precipitándose en la superficie donde reaccionen con iones libres y al final se crea el CdS y así promoviendo la formación de la película delgada, en este caso la reacción es homogénea. En la figura 4.2 se ilustra el baño químico, como se deposita el sustrato en el interior de un vaso de precipitados o en cualquier recipiente que será calentado para promover la formación de la película de CdS. En esa misma imagen se esquematiza como es que los iones se unen y forman a la película.

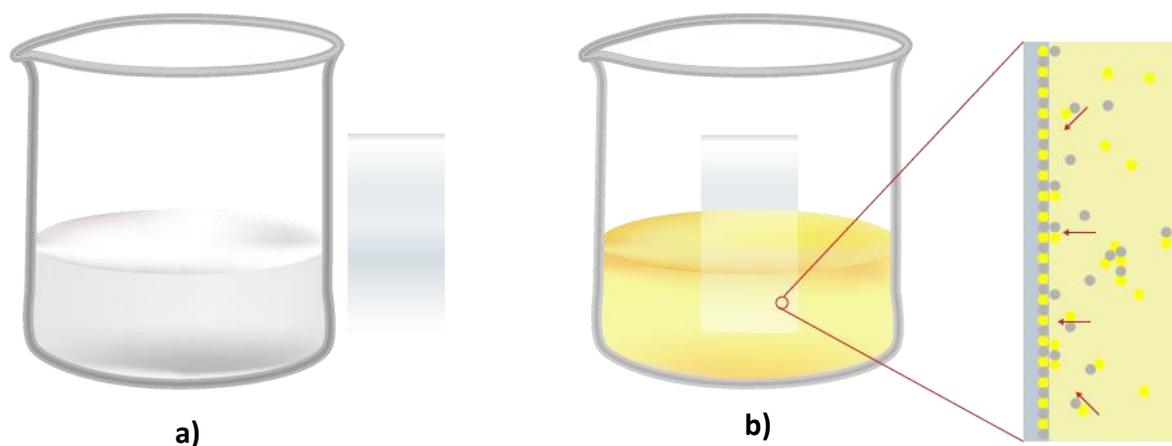


Figura 4.2 Diagrama del baño químico. a) Vaso de precipitados lleno de una solución con reactivos para formar la película delgada de CdS y un sustrato. **b)** Formación de película delgada de CdS durante el CBD.

Para crear la película de CdS se pueden utilizar diferentes compuestos que sirvan de precursores para su formación. Por ejemplo, se pueden emplear compuestos como acetato de cadmio $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) y amoníaco (NH_3) [30]. También puede formarse utilizando nitrato de cadmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$, amoníaco (NH_3) y tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) [31]. Compuestos como hidróxido de amonio (NH_3OH), cloruro de cadmio (CdCl_2), tiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) y cloruro de amonio (NH_4Cl) en conjunto son utilizados [16]. Así como el hidróxido de amonio NH_3OH , sulfato de cadmio (CdSO_4) y la tiourea $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ [29]. Todos estos compuestos son disueltos en agua desionizada.

4.1.2 Sublimación en espacio cercano (CSS) [32]

La técnica de sublimación en espacio cercano es una de las opciones que existen para crear películas delgadas de CdTe policristalino. Esta técnica se realiza en condiciones de bajo y medio vacío, para alcanzar dicha presión la sublimación se hace dentro de un tubo de cuarzo que es sellado herméticamente. Dentro del tubo de cuarzo hay dos bloques de grafito que sirven como soporte para el sustrato y la fuente de CdTe además de que estos son los que recibirán el calor proveniente de las lámparas incandescentes. La sublimación ocurre a temperaturas superiores a los $500\text{ }^\circ\text{C}$ y en un espacio de apenas unos milímetros (típicamente de 1 a 3 mm), ya que esa es la distancia entre la fuente de telurio de cadmio y el sustrato donde será depositada la película, la distancia de separación es lograda por separadores de cuarzo que tienen ese espesor. La técnica sublima el CdTe y gracias a una diferencia de temperaturas (la temperatura de la fuente debe ser mayor a la temperatura en el sustrato) el CdTe se condensa en la superficie del sustrato dando paso a la formación de la película delgada. Esta técnica puede ser empleada en atmósferas de aire convencional o de gases inertes, por ejemplo, de argón (Ar). Las fuentes de calor normalmente son lámparas incandescentes o resistencias que permitan alcanzar las temperaturas necesarias. La figura 4.3 muestra un esquema general de la composición del reactor de sublimación en espacio cercano y el proceso de sublimación del CdTe donde las partículas viajan en todas direcciones y se condensan en el sustrato con una menor temperatura formando la película delgada.

Dentro de los bloques o placas de grafito son colocados termopares para medir la diferencia de temperatura de la fuente y del sustrato, factor crítico a tomar en consideración así como también lo es el tiempo de sublimación de ello depende el grosor o espesor de la película. La presión de vacío también es un factor importante ya que en esas condiciones las moléculas de CdTe pueden viajar libremente hasta llegar al sustrato además de que el vacío generado disminuye la presencia de partículas extrañas o no deseadas que se condensan en la película delgada y estas a su vez crean imperfecciones que disminuyen la calidad y eficiencia de la misma.

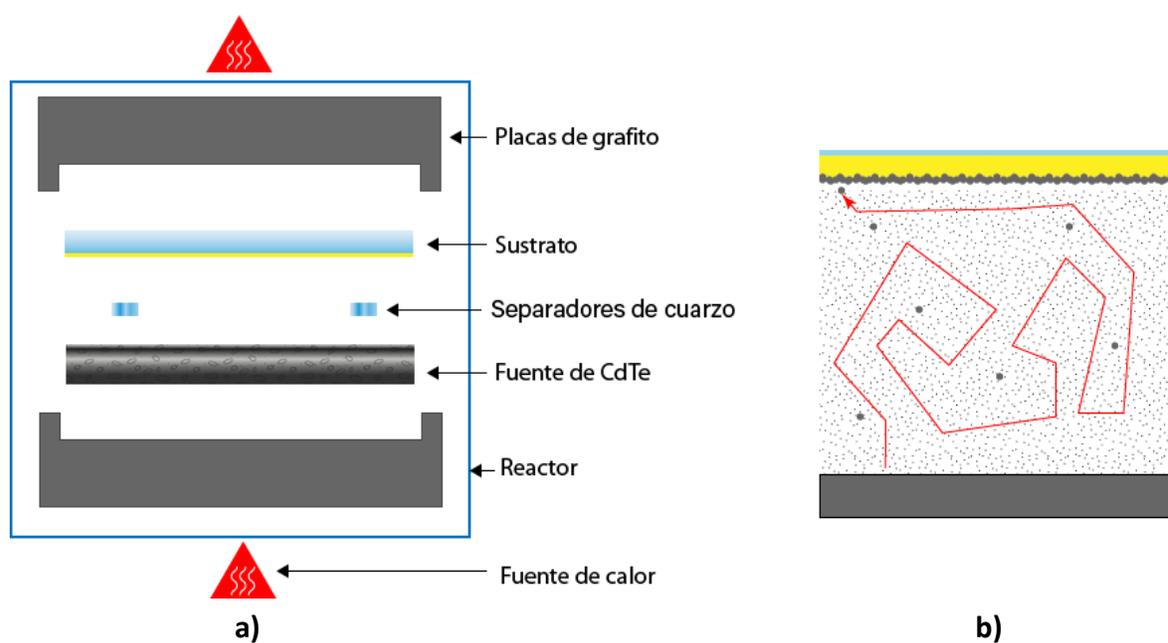


Figura 4.3 Diagrama de un reactor CSS. a) Esquema general de los elementos que componen al reactor. b) Formación de la película de CdTe.

4.2 Creación de la celda solar de CdTe/CdS

Para la creación de la celda solar de CdTe/CdS, fue necesario en primera instancia hacer pruebas de deposición sobre sustratos de vidrio convencional con las siguientes dimensiones 25 mm X 60 mm X 2 mm. Después de dominar las técnicas de CDB y CSS, además de conocer los factores críticos para mejorar la calidad de los depósitos, se utilizó un sustrato con una película delgada de un óxido transparente conductor en este caso óxido de estaño dopado con flúor (FTO por sus siglas en inglés) con dimensiones de 25 mm x 25 mm x 2.2 mm de la marca Sigma – Aldrich, la película de FTO tiene una resistividad 7 Ω /cuadro.

Antes de hacer el depósito de las películas delgadas de CdTe/CdS los sustratos deben ser limpiados y en el caso de los sustratos con FTO además de la limpieza, las muestras son preparadas utilizando la técnica de “edging”, que más adelante se describirá.

4.2.1 Limpieza de los sustratos

La limpieza consiste en lavar las muestras utilizando jabón comercial utilizando una fibra fina o cepillo de cerdas finas, luego son enjuagadas con agua desionizada dentro de un baño ultrasónico durante 10 minutos. Posteriormente las muestras son sometidas nuevamente a un baño ultrasónico dentro de una solución compuesta por alcohol isopropílico y acetona durante un lapso de 10 minutos, al cabo de este tiempo se dejan secar a temperatura ambiente.

La limpieza es necesaria para quitar grasa e impurezas que puedan estar presentes sobre el sustrato, las impurezas pueden contribuir a que las películas delgadas no sean depositadas uniformemente, o estos elementos extraños también pueden contribuir a generar fallas estructurales a las películas delgadas.

4.2.2 Edging

La técnica de “edging” consiste en remover una parte de la película de FTO de la superficie del sustrato. Es necesario quitar una pequeña superficie de la película de FTO o de cualquier óxido transparente conductor con el fin de evitar cortos internos en el dispositivo. De no hacer esto el FTO y el contacto metálico estarían en contacto ocasionando que el circuito se cierre y los portadores generados en la película delgada no puedan ser aprovechados, no se tendría una corriente eléctrica.

Para realizar la técnica es necesario conocer en cuál de las superficies del sustrato esta la película de FTO algo imposible de hacer a simple vista. Es necesario utilizar un multímetro y hacer una medición de la resistencia eléctrica la cual consiste en colocar las puntas del multímetro sobre la superficie del sustrato o vidrio y si hay lectura de resistencia en esa superficie estará la película de FTO. En caso contrario la superficie posterior será la que tenga depositada a la película.

Una vez que se identifica la cara con el FTO, se coloca esta cara hacia arriba y se fija el vidrio sobre una superficie de cristal o plástico con cinta mágica transparente. En este caso se cubrieron 20 mm del vidrio con la cinta adhesiva y se dejaron 5 mm descubiertos. Es necesario asegurarse que la cinta se adhiera perfectamente a la superficie del vidrio, por esta razón la superficie de la cinta es frotada con un hisopo.

Una vez fijo el cristal y con la superficie cubierta por la cinta adhesiva, se procede a la remoción de la película de FTO. En la parte descubierta se espolvorea zinc en polvo hasta cubrir toda la superficie expuesta, luego de esto con un gotero se vierte una solución de agua con 30% de ácido clorhídrico sobre la superficie que tiene el zinc en polvo, se deja unos instantes a que haga reacción 2 o 3 segundos, después con un hisopo se talla la superficie para remover el FTO. Hecho esto se remueve con una servilleta el ácido y el zinc del sustrato, es importante asegurarse de secar perfectamente antes de quitar la cinta adhesiva del resto del vidrio con FTO para posteriormente enjuagar el vidrio y quitar los restos de zinc o ácido que pudieran quedar. Los pasos de la técnica se ilustran en la figura 4.4.

Durante este procedimiento el equipo de protección que se debe de utilizar es bata, guantes de látex, mascarilla antigás o unos lentes y cubre bocas.

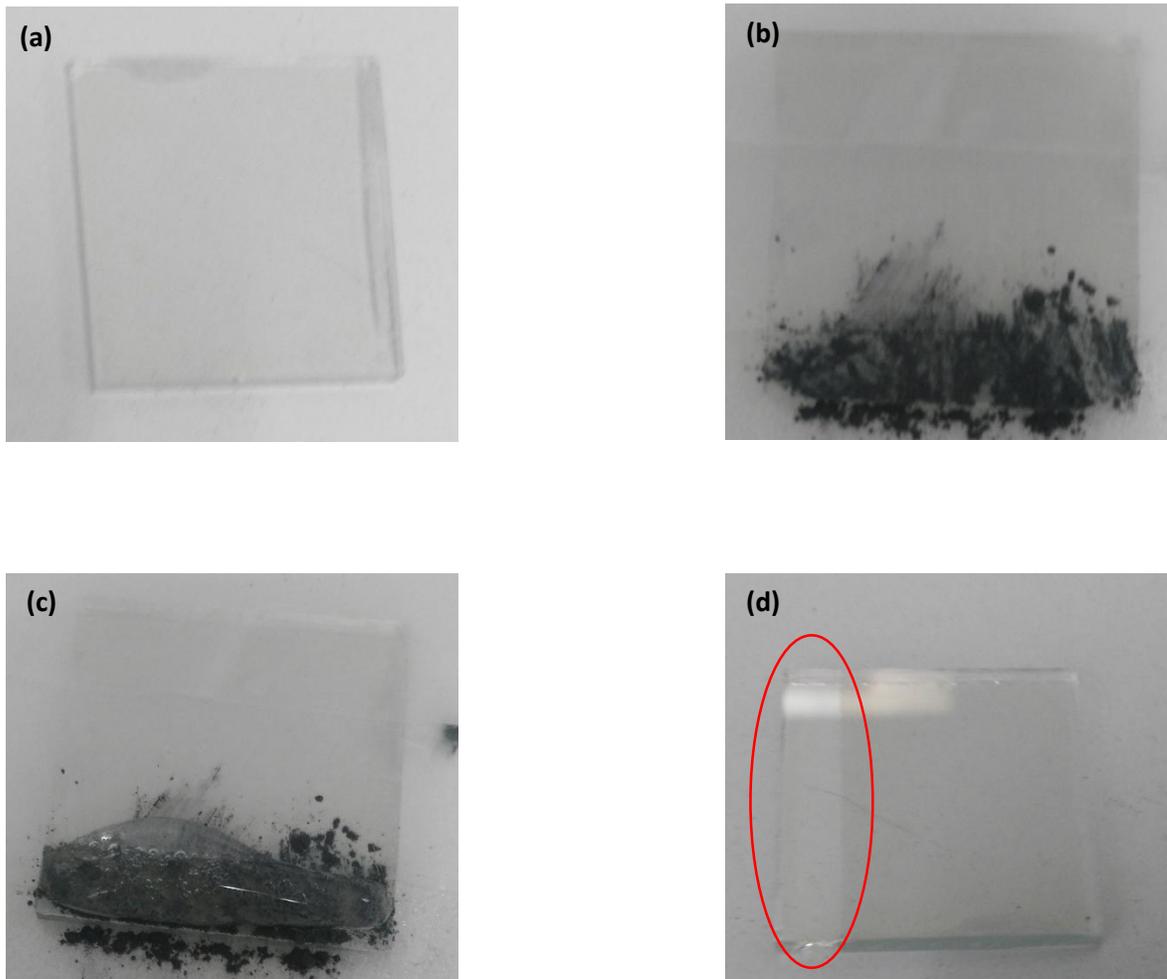


Figura 4.4 *Etapas de la técnica de “edging” a un vidrio con FTO. a)* Vidrio con FTO de 25 mm x 25 mm antes de aplicar la técnica del “edging”. **b)** Vidrio fijado a una superficie y cubierto con cinta mágica, la zona inferior se ha cubierto con zinc. **c)** Zinc reaccionando con el ácido clorhídrico, reacción que remueve el FTO. **d)** Vidrio al que se le ha aplicado la técnica del “edging” es posible ver que hay una superficie sin FTO (zona clara).

4.2.3 Deposición de película delgada de CdS utilizando baño químico

Para hacer el baño químico se usaron los siguientes reactivos sulfato de cadmio (CdSO_4) 1 molar (M) disuelto en 2.5 mL de agua desionizada como fuente de cadmio, hidróxido de amonio (NH_4OH) 10M y tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) 1M disuelto en 10 mL de agua desionizada como fuente de azufre.

Para conocer cuántos gramos de CdSO_4 y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ se deben disolver para tener las concentraciones de 1M se utiliza la siguiente ecuación.

$$(\text{Sustancia [mol/l]})(\text{Solvente [L]})(\text{Masa molar [g/mol]})=X[\text{g}] \quad (4.1)$$

Donde Sustancia es el compuesto o elemento del que se desea conocer la cantidad de gramos por mol, Solvente indica la cantidad de solvente en litros, Masa molar se refiere a la masa molar del compuesto o elemento analizado en g/mol y X es la cantidad de gramos presentes del compuesto o elemento presentes en la cantidad de solvente.

Utilizando la ecuación (4.1) en el caso del sulfato de cadmio que tiene una masa molar de 208.47 g/mol se obtiene:

$$(\text{CdSO}_4 [1 \text{ mol}])(0.0025 [\text{L}]) (208.47 [\text{g/mol}]) = 0.52118 \text{ g de CdSO}_4 \quad (4.2)$$

Utilizando la ecuación (4.1) para la tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) que tiene una masa molar de 76.1212 g/mol se obtiene:

$$(\text{CS}(\text{NH}_2)_2 [1 \text{ mol}])(0.01 [\text{L}]) (76.1212 [\text{g/mol}]) = 0.76122 \text{ g de CS}(\text{NH}_2)_2 \quad (4.3)$$

En el caso del hidróxido de amonio (NH_4OH) se requiere una solución de 150 mL con una concentración 10M. El reactivo que se utilizó para realizar el baño químico es de la marca Analytyka con un grado reactivo de 30% de NH_4 esto quiere decir que no es 100% puro y que es una solución que tiene establecida una concentración molar.

Para conocer cuál es la concentración molar de este reactivo se hizo el siguiente cálculo tomando en cuenta que el reactivo viene en una presentación de 500 mL y que la masa molecular del NH_4OH es de 35.04 g/mol.

$$(500 \text{ g NH}_4\text{OH})(30 \text{ g NH}_4 / 100 \text{ g NH}_4) = 150 \text{ gr de NH}_4\text{OH} \quad (4.4)$$

De la ecuación (4.4) se conoce cuantos gramos de NH_4OH puros están realmente presentes en la solución del reactivo. Ahora para conocer cuántos moles están presentes utilizando el resultado de la ecuación (4.4) y aplicando una regla de tres se obtiene:

$$(150 \text{ g de NH}_4\text{OH})(1\text{M}/35.05 \text{ NH}_4\text{OH}) = 4.2796 \text{ M de NH}_4\text{OH} \quad (4.5)$$

A partir del resultado de la ecuación (4.5) se sabe que el reactivo que se pretende utilizar es una solución de 500 mL 4.28 M de NH_4OH y para hacer el baño químico se requiere una solución de 150 mL 10M de NH_4OH , como este reactivo no cumple con estas condiciones se deduce que es necesario utilizar un volumen mayor de este reactivo para garantizar que tenga una concentración 10M, utilizando la ecuación (4.6) es posible conocer cuál es volumen necesario.

$$C_1V_1=C_2V_2 \quad (4.6)$$

Donde C_1 es la concentración 1 en moles, V_1 es el volumen de solución con la concentración 1, C_2 es la concentración 2 en moles en litros y V_2 es el volumen de solución con la concentración 2 en litros. Despejando V_2 de la ecuación (4.6) se obtiene la ecuación (4.7) y volumen necesario para tener una solución 10 molar de NH_4OH .

$$\frac{(4.28 \text{ mol})(0.5\text{l})}{10 \text{ mol}} = 0.2139 \sim 214 \text{ mL} \quad (4.7)$$

Con base a la ecuación (4.7) se obtiene que es necesario utilizar 214 mL de hidróxido de amonio de la marca Analytika. Luego que se conoce cuáles son las concentraciones

necesarias para preparar el baño químico se procede a preparar las soluciones. La cantidad de CdSO_4 y $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ fueron pesados utilizando una báscula Ohaus modelo PA224 y el NH_4OH fue medido utilizando un vaso de precipitados de 200 mL y una pipeta graduada. La figura 4.5 muestra la báscula de precisión utilizada.

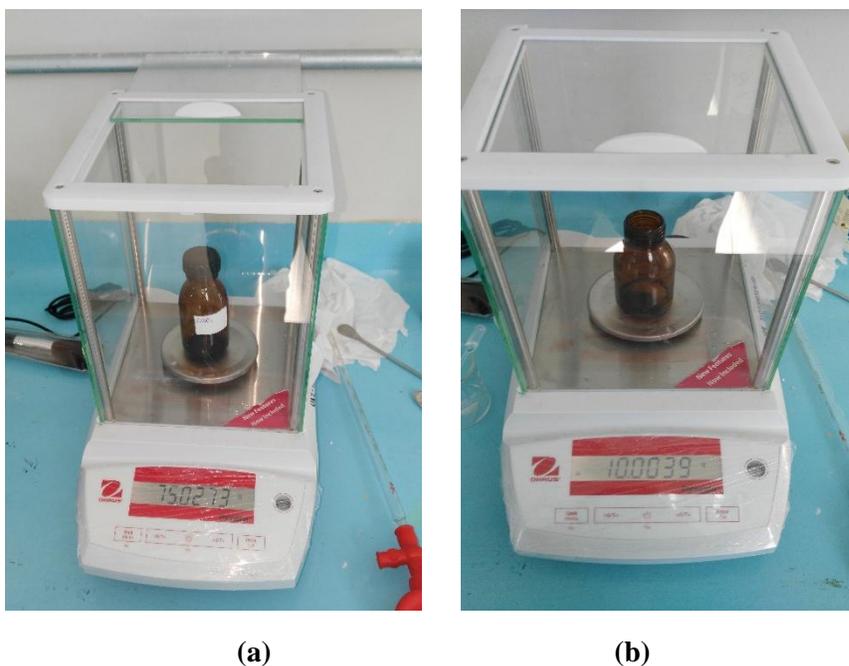


Figura 4.5 Pesaje de la solución de CdSO_4 . a) Pesaje de la solución de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, b) Pesaje de la solución después de agregar los 10 mL de agua desionizada.

El baño químico se lleva a cabo vertiendo la solución de sulfato de cadmio (CdSO_4) dentro de un vaso de precipitados de 500 mL y lentamente se agrega hidróxido de amonio (NH_4OH), la mezcla se homogeniza para después añadir tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$) y nuevamente homogenizar la solución. Después las muestras son colocadas de manera vertical dentro del vaso de precipitados, hecho esto la solución se calienta a 80°C durante una hora utilizando una plancha de calentamiento marca FELISA, tiempo en el que se forma la película de CdS. Luego de este lapso de tiempo las muestras se extraen del vaso de precipitados y son lavadas con agua desionizada con la finalidad de quitar residuos procedentes del baño químico.

Es importante mencionar que a las muestras con FTO se les debe cubrir un área de por lo menos 5mm de ancho y del largo de la muestra, con cinta mágica o cualquier otra

cinta que impida que en esa zona se deposite la película delgada de CdS, dicha área debe ser la opuesta a la zona que se le realizó el “edging”.

Además, la película de CdS debe ser retirada de la cara que no tiene FTO, es posible remover dicha película utilizando agua con jabón y tallar la superficie con una fibra, una opción más consiste en aplicar unas gotas de ácido clorhídrico y con la ayuda de un hisopo remover la película.

Durante el baño químico se midió el pH de la solución (tabla 4.1), con los datos fue posible concluir que la solución tiende a acidificarse aunque sigue teniendo un pH alcalino. En la figura 4.6 se muestra el desarrollo de la técnica de baño químico y el proceso de formación de CdS que se depositará sobre el sustrato creando la película delgada.

Tabla 4.1. Medición del pH del baño químico durante un lapso de 70 minutos. *Se puede observar una clara tendencia a la baja durante este lapso. Las últimas mediciones no son precisas ya que el pH descendía al pasar cada segundo.*

Tiempo del baño químico (minutos)	pH
0	13.54
20	12.63
30	11.95
40	11.54
50	10.88
55	≥10.50
60	≥10.00
70	≥9.50

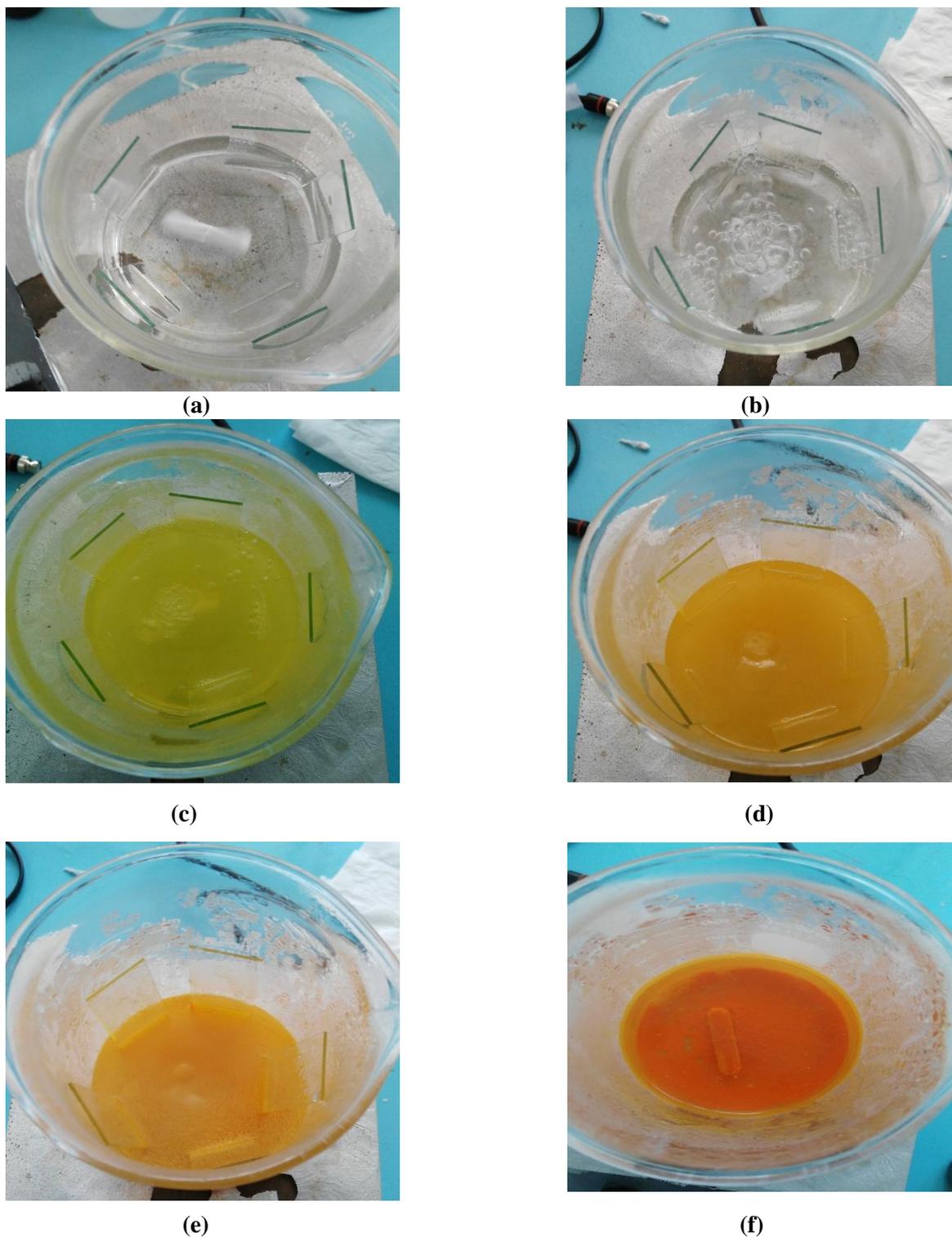
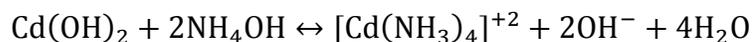


Figura 4.6 Cambio de coloración y formación del baño químico de CdS a través del tiempo. **a)** Solución al inicio del baño químico, **b)** a los 20 minutos, **c)** a los 30 minutos comienzo de formación del CdS en la solución, **d)** a los 40 minutos, **e)** a los 60 minutos, **f)** luego de 70 minutos.

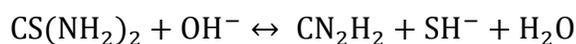
El proceso de formación del CdS durante el baño químico se describe a continuación [29]. El NH_4OH reacciona con el CdSO_4 en un medio acuoso dando como resultado la formación de un precipitado blanco de $\text{Cd}(\text{OH})_2$ de acuerdo a la reacción:



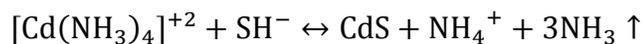
Con el exceso de NH_4OH , el $\text{Cd}(\text{OH})_2$ se disuelve formando un tetra amonio de Cadmio II ($[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$) y aparece un ion (OH^-).



Al agregar la solución de tiourea reacciona con el ion OH^- , dando como resultado la formación de CN_2H_2 y SH^- .



El SH^- se combina con el $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$ formando así el CdS y liberando un gas de amonio.



La película delgada de CdS se forma por la sedimentación de granos sobre el sustrato, con el tiempo los granos formaran islas y estas a su vez propiciarán la aparición de la película delgada, en la figura 4.7 es posible observar este fenómeno, el cambio de coloración de la película se debe a que la parte más oscura tiene un tiempo de 40 minutos de estar sumergida en el baño químico mientras que la parte clara solo duro 30 minutos sumergida en baño químico.

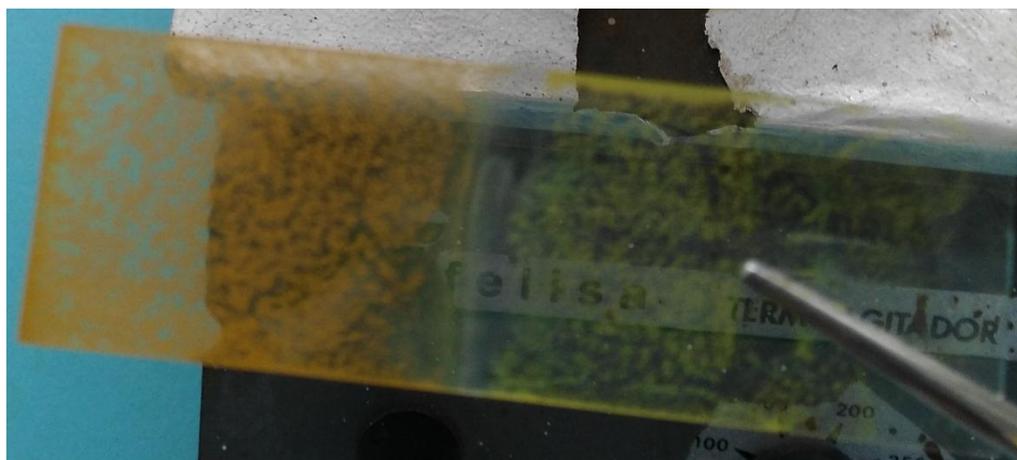


Figura 4.7 Formación de la película delgada de CdS

Como medida de protección durante el baño de químico es necesario realizarlo en un lugar ventilado o bajo una campana de extracción, se debe portar bata, guantes de látex, cubre bocas y gafas, este equipo de protección es necesario durante el pesaje y la preparación de las soluciones. Durante el baño químico se utiliza bata, guantes de látex y una mascarilla antigases y vapores.

4.2.4 Deposición de la película delgada de CdTe por la técnica de CSS

La película delgada de CdTe se deposita sobre las muestras a las que ya se les ha depositado la película delgada de CdS. Las muestras deben estar limpias y no tener ningún residuo procedente del baño químico. Si es necesario, además de enjuagar las muestras

después del baño químico estas adicionalmente deben de ser sometidas a un baño ultrasónico en agua destilada durante un tiempo de 10 minutos como se muestra en la figura 4.8. Hecho esto, se debe esperar a que las muestras estén secas, por lo que se dejan sobre una superficie limpia (libre de polvo) en el laboratorio.



Figura 4.8 Baño ultrasónico Bronson.

La deposición de la película de CdTe inicia colocando la pastilla sólida de CdTe dentro de uno de las placas de grafito que forman parte del reactor. Sobre la pastilla de CdTe se colocan los separadores de cuarzo de 1 mm (como se muestra en la figura 4.9) y sobre los separadores se coloca la muestra, asegurándose que la superficie con la película de CdS sea la que este de frente a la pastilla de CdTe. Por último la muestra se cubrirá con la otra placa de grafito.

Las placas de grafito son colocadas dentro del tubo de cuarzo, teniendo cuidado de que ni los separadores o la muestra se muevan de su posición. El siguiente paso es crear una presión de vacío dentro del tubo de cuarzo. Para lograr esta presión en la boca del tubo de cuarzo se coloca una tapa de acero inoxidable y un empaque de neopreno que contribuirá a

sellar la tapa con el tubo de cuarzo. Es importante resaltar que con el diseño actual del reactor se debe de ejercer presión entre la tapa y el tubo de cuarzo empujando ambos elementos con las manos asegurándose que el empaque de neopreno no se mueva, en este paso con una mano se sostiene la tapa de acero inoxidable.



Figura 4.9 Placa de grafito, con la pastilla sólida de CdTe y sobre ellos los separadores de cuarzo de 1 mm.



Figura 4.10 Placas de grafito dentro del reactor de cuarzo.

Una vez que se esté sujetando la tapa contra el tubo de cuarzo, la bomba de vacío debe ser encendida. Una señal clara de que el vacío se logró, se observa cuando el empaque y la tapa están adheridas al tubo de cuarzo. Además la presión es monitoreada mediante un vacuómetro digital en éste caso se utiliza un vacuómetro marca CPS modelo VG200, el cual muestra lecturas a partir de presiones iguales o menores a 25 torr antes de esta presión en la pantalla del vacuómetro sólo muestra unas líneas.

Si no se logra que la tapa se adhiera al tubo de cuarzo, la bomba de vacío debe ser apagada y se debe volver a acomodar tanto la tapa como el empaque, los elementos son empujados con las manos y nuevamente se enciende la bomba, este proceso se repite hasta lograr vacío dentro del reactor.

La presión a la que se realiza la técnica de CSS es de 0.01 torr y como máximo 1 torr. Dicha presión se alcanza a los 10 minutos de haber encendido la bomba de vacío. Durante este trabajo la presión máxima que pudo ser alcanzada fue de 0.10 torr. Una vez que se llega a dicha presión se encienden las lámparas incandescentes que sirven como fuente de calor. Después de 10 minutos de que las lámparas han sido encendidas se alcanza la temperatura de sublimación del CdTe (entre 500 °C y 600 °C, la temperatura es medida utilizando un termómetro digital) y la presión dentro del reactor esta entre los 0.20 torr y 0.23 torr. En este momento se apaga la bomba de vacío y se dejan las lámparas encendidas 90 segundos más. Tiempo en el cual se logra la deposición de la película delgada de CdTe, terminado este lapso de tiempo las lámparas son apagadas y se procede a retirar la tapa del tubo de cuarzo y se deja enfriar durante 30 min antes de retirar las muestras del reactor.



Figura 4.11 Reactor de CSS. a) Reactor de sublimación en funcionamiento. **b)** Reactor en función luego de 10 minutos de operación se observa una presión de 0.21 torr.

Para quitar la tapa del reactor es necesario eliminar la presión de vacío dentro del tubo de cuarzo. Esto se logra retirando el vacuómetro digital y a través de la válvula que tiene instalada se permite la entrada de aire al sistema con lo que se igualan las presiones dentro y fuera del reactor.

Durante tiempo en que las lámparas estén encendidas es conveniente verificar que no se fundan. Con ayuda de un amperímetro de gancho en cada cable que alimenta a las lámparas se mide corriente la cual debe de ser de 5.16 A, si no se tiene lectura de corriente seguramente la lámpara estará fundida. En este caso es necesario apagar todas las lámparas, esperar a que se enfríen (15 minutos aproximadamente) y cambiar la lámpara fundida por una nueva. Si la lámpara no es cambiada seguramente no se llegará a la temperatura necesaria para la sublimación.

El equipo de protección necesario durante la deposición de la película de CdTe es el siguiente. Cuando se coloca la muestra dentro de las placas de grafito es necesario portar bata, guantes de látex y gafas de protección, este equipo se continua usando hasta el momento en que se encienden las lámparas. Luego de encender las lámparas es necesario utilizar guantes que permitan manejar objetos calientes, debido a que el tubo de cuarzo y la tapa del reactor llegan a alcanzar temperaturas de 70 °C y las placas de grafito después de los 30 minutos de enfriamiento registran temperaturas cercanas a los 100 °C.

Se observó que las placas de grafito en su interior tienen una temperatura superior a la superficie, (ver la figura 4.12), de aproximadamente 50 °C de diferencia. Resulta importante conocer esta diferencia de temperatura en el momento que se hacen las mediciones y estar seguros de que se está alcanzando la temperatura de sublimación del CdTe.



Figura 4.12 Diferencia de temperatura existente en el interior de la placa de grafito y su superficie.

4.2.4.1 Acondicionamiento del reactor CSS

El reactor de sublimación en espacio cercano está compuesto por un cilindro de cuarzo de 45 cm de largo, 15 cm de diámetro y un espesor de 4 mm. Un empaque de neopreno en forma de anillo de un diámetro de 16 cm que se coloca en el extremo descubierto del cilindro. Tiene además una tapa de acero inoxidable de 15 cm de diámetro interior y 16 cm de diámetro exterior con un orificio donde se hace las conexiones para la bomba de vacío. Cuenta con dos placas cuadradas de grafito de 15 cm de lado. En el interior de una de las placas es donde se coloca la fuente sólida de CdTe y sobre esta se colocan dos separadores de cuarzo de 1 mm de espesor y sobre ellos se coloca la muestra donde se depositara la película delgada de CdTe, la otra placa de grafito sirve de tapa y para transferir calor al sustrato. La figura 4.13 muestra un esquema general del reactor de sublimación.

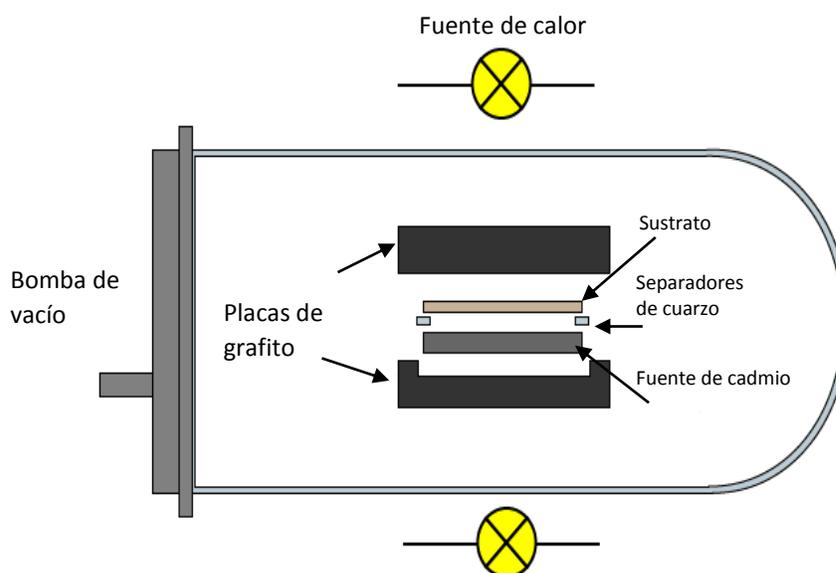


Figura 4.13 Esquema general del reactor CSS.

La temperatura necesaria para sublimar el CdTe es de 600 °C aproximadamente. El calor es proporcionado por nueve lámparas incandescentes de cuarzo de 120 volts con una potencia de 500 W cada una, las cuales están instaladas en una estructura donde se coloca el tubo de cuarzo. Hay cuatro lámparas sobre el tubo y cinco más debajo de él. Originalmente las nueve lámparas estaban conectadas en serie, ese acomodo funcionó en trabajos anteriores aunque cabe mencionar que se hicieron en un laboratorio de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la UAZ donde se contaba con una instalación fija de 220 V y conexión a tierra. El diagrama del circuito de las lámparas se puede observar en la figura 4.14, las lámparas están colocadas en dos grupos uno de cuatro y cinco lámparas respectivamente. A su vez las lámparas dentro de cada grupo están instaladas en paralelo, esta configuración permite que las lámparas permanezcan encendidas aun cuando una de ellas este fundida. Para poner en marcha el reactor dentro del Laboratorio de Energías Renovables se tuvo que instalar una línea de alimentación de 220 V que suministrará la energía a las lámparas del reactor ya que el laboratorio no contaba con una línea de ese voltaje.

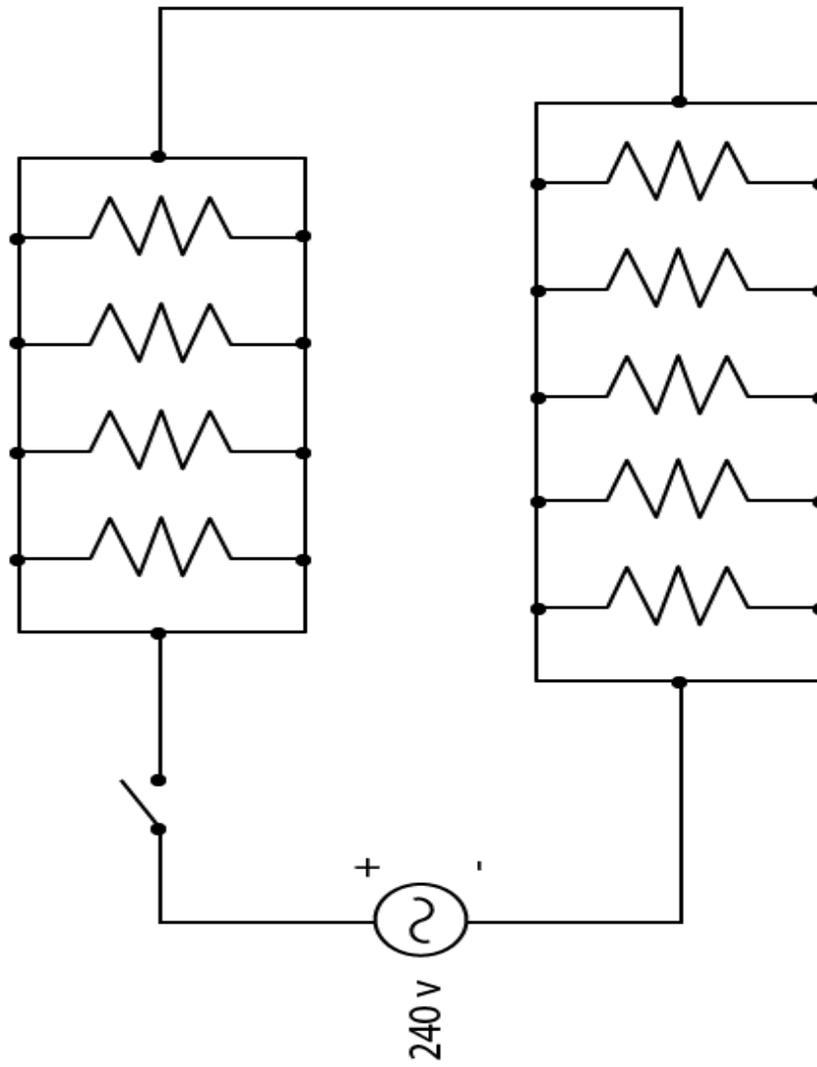


Figura 4.14 Esquema del circuito eléctrico de las lámparas del reactor.

Luego se probó el reactor, aparentemente funcionaba adecuadamente pero después de dejar encendidas las lámparas durante 10 minutos, tiempo necesario para hacer el depósito de la película delgada de CdTe, se revisó la muestra y se observó que la sublimación no se había efectuado. Asimismo, durante ese intento, se observó con la ayuda de una pistola termográfica que la temperatura alcanzada no superaba los 400 °C.

En un primer instante se optó por hacer una prueba más pero ahora dejando encendidas las lámparas durante un lapso de 20 minutos. En este intento la temperatura no incremento y el depósito no se realizó. A causa de la exposición prolongada a esta temperatura durante este intento el empaque de neopreno se dañó y quedó adherido en el borde del reactor de cuarzo, por lo que fue necesario reemplazarlo y colocar un empaque nuevo para en los intentos posteriores.

Para resolver este problema se procedió a hacer un análisis del voltaje que recibía cada arreglo de lámparas, y después de hacer unas mediciones con un multímetro se encontró que el voltaje se repartía entre los dos arreglos de lámparas, algo normal en los circuitos en serie ya que el voltaje total es la suma de voltajes dentro del circuito, las mediciones mostraron que el arreglo de 4 lámparas recibía 180 V y el arreglo de 5 lámparas sólo recibía 54 V, por lo que las primeras lámparas estaban recibiendo un voltaje mayor para el que están diseñadas y las segundas tenían un voltaje menor al recomendado por lo que no alcanzaban la potencia de 500 W. Luego de hacer este análisis se decidió dividir el circuito en dos y conectar cada circuito a una fuente de 120 V con su propio interruptor de encendido, como se ve en la figura 4.15. Al hacer esto cada foco alcanzó la potencia de diseño, se midieron corrientes de 4.166 A en cada foco. Conocer la corriente de cada circuito permite saber si algún foco se funde durante el tiempo del depósito de CdTe. La luz que despiden los focos es intensa y a simple vista resulta imposible conocer si un foco se ha fundido, pero al hacer mediciones con un amperímetro de gancho es posible saberlo. Las corrientes totales medidas en los circuitos son 16.64 A y 20.83 A, para el circuito con cuatro y cinco focos respectivamente. Es importante que durante el depósito todas las lámparas estén encendidas y operen a la potencia nominal de diseño, para poder alcanzar la temperatura de sublimación que está en el rango de los 550 °C a los 600°C.

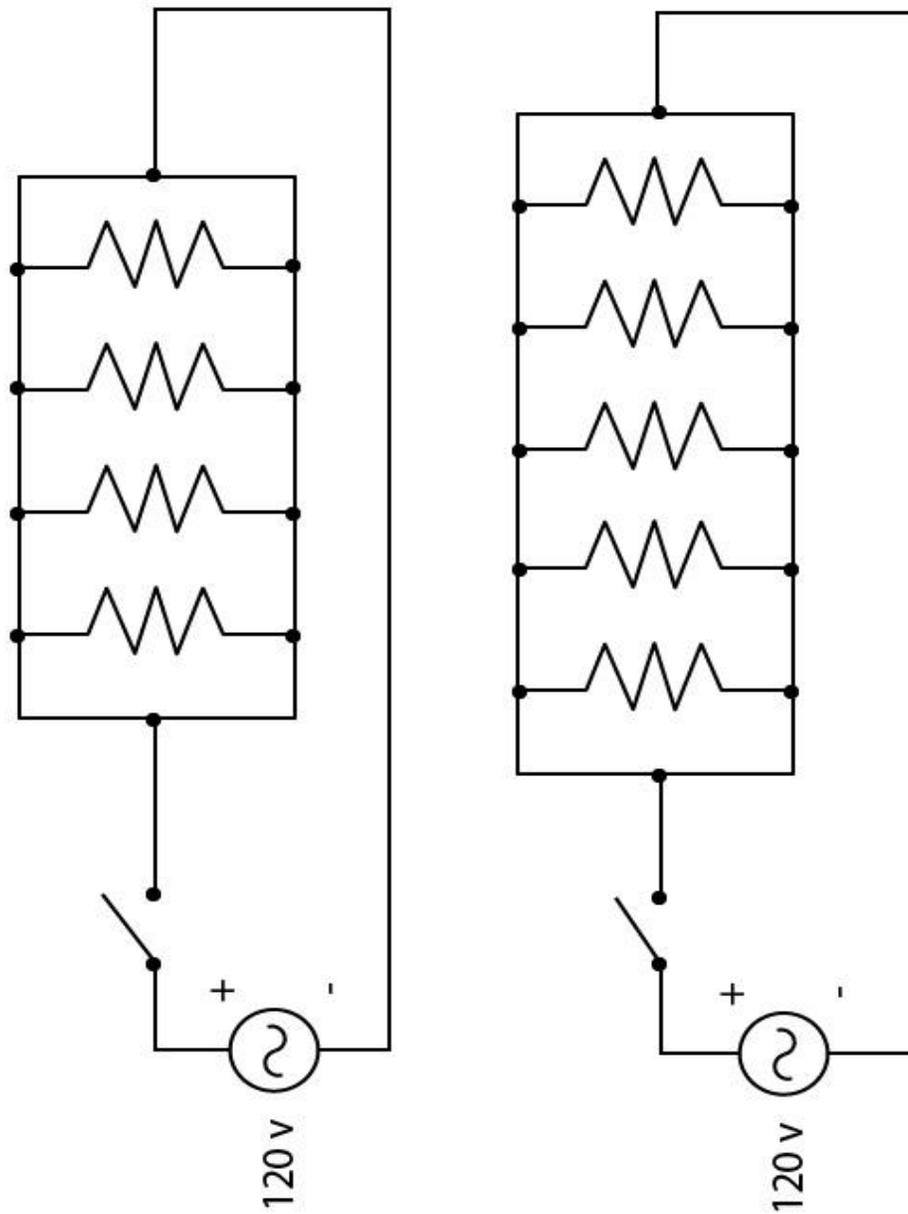


Figura 4.15 Esquema del nuevo acomodo del circuito de las lámparas. Las lámparas se separaron en dos circuitos independientes con una fuente de alimentación propia de 120 V.

Durante una de las pruebas de depósito, las cintas aislantes térmicas que protegen a los cables de las lámparas de las altas temperaturas, se quemaron por exposición prolongada al calor por lo que fue necesario remplazarlas, la cinta que se utiliza es cinta scotch 27 de fibra de vidrio marca 3M que resiste temperaturas de hasta 150 °C y se puede conseguir en Zacatecas en Comercial Eléctrica Diana, asimismo cuando se dividió el circuito de las lámparas en dos, algunas secciones de los cables cercanos a las lámparas fueron recubiertas con esta cinta.

4.2.5 Activación con CdCl₂

La activación con CdCl₂ se utiliza para mejorar la estructura de las películas delgadas de CdTe/CdS. Se ha observado que las películas delgadas que son sometidas a la activación presentan un incremento en el tamaño de grano y la densidad de defectos superficiales se ve reducida [33-38].

La activación con CdCl₂ consiste en sumergir las muestras en una solución saturada de CdCl₂ disuelto en metanol durante un determinado periodo de tiempo a temperatura ambiente. Luego de ese lapso se retiran las muestras de la solución y son introducidas, en un horno o mufla de calentamiento a 300°C en una atmosfera de aire donde las muestras permanecen un lapso de tiempo. El CdCl₂ tiene una solubilidad de 2.15 g en 100 mL de metanol a temperatura ambiente. Para realizar la activación en este trabajo se preparó una solución de 50 mL de metanol con 1.075 g de CdCl₂, el cloruro de cadmio fue pesado con la báscula de precisión Ohaus y el metanol se midió utilizando una pipeta graduada.

La solución se preparó en un contenedor de cristal y se homogenizo utilizando una plancha de agitación, cabe mencionar que el metanol es transparente y luego de agregar el CdCl₂ la solución adquiere un color blanquecino. Asimismo en el fondo del contenedor se acumulan residuos sólidos de CdCl₂. Las muestras fueron colocadas dentro de la solución. Cuidando que el sustrato sea el que este en contacto con el contenedor de cristal. Las muestras estuvieron sumergidas dentro de la solución durante 30 minutos. Luego de este lapso de tiempo fueron retiradas de la solución y colocadas dentro de un contenedor de cristal vacío e introducidas dentro de la mufla de calentamiento con aire a 300 °C durante 30 minutos.

Cuando las muestras fueron retiradas se dejaron enfriar y se enjuagaron con agua destilada para remover cualquier residuo que pudiera quedar después de la activación. Durante el pesaje tanto de CdCl_2 y de metanol es importante utilizar bata, guantes de látex, lentes de protección y cubre bocas como equipo de protección. Además cuando se retiran las muestras de la mufla se debe utilizar unos guantes para tomar cosas calientes.

4.2.6 Deposición de contacto metálico

El contacto metálico se realizó en el laboratorio de películas delgadas del Centro de Investigaciones en Óptica ubicado en la ciudad de León Guanajuato. Se utilizó la técnica de evaporación térmica para depositar el contacto metálico, en este caso de cobre. Las muestras fueron preparadas por el técnico del laboratorio quien cubrió con cinta 3M las zonas de las muestras donde no era necesario depositar el cobre. Hecho esto, colocó las muestras dentro de un evaporador térmico, alcanzó presiones de vacío e hizo la deposición a una velocidad de 2 nm/s hasta crear una película de 70 nm de espesor. La figura 4.16 muestra una fotografía del evaporador térmico.



Figura 4.16 Evaporador térmico. Cámara del evaporador térmico. En la parte inferior (mesa negra) se encuentra una bomba mecánica y una bomba de difusión, mecanismos que permiten generar presiones de vacío dentro de la cámara.

4.2.7 Celda solar de CdTe/CdS

Luego de depositar las películas delgadas de CdTe, CdS y realizar el proceso de activación con CdCl_2 y aplicar el contacto metálico de Cu, se diseñaron cuatro muestras con las siguientes configuraciones:

M1.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/Cu.

M2.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/CdCl₂/Cu.

M3.-Sustrato/TCO/CdS/ CdCl₂/CdTe/Cu

M4.Sustrato/TCO/CdS/CdCl₂/CdTe/CdCl₂/Cu.

La configuración de cada una de las muestras se ilustra esquemáticamente en la figura 4.17. Las muestras propuestas se hicieron con el objetivo de conocer que efecto tiene la activación entre las diferentes capas de la celda solar, saber si mejora la estructura de la celda y si mejora la eficiencia del dispositivo. En la figura 4.15 se muestra la elaboración de la celda solar y su apariencia, una vez depositadas cada una de las películas delgadas que conforman el dispositivo.

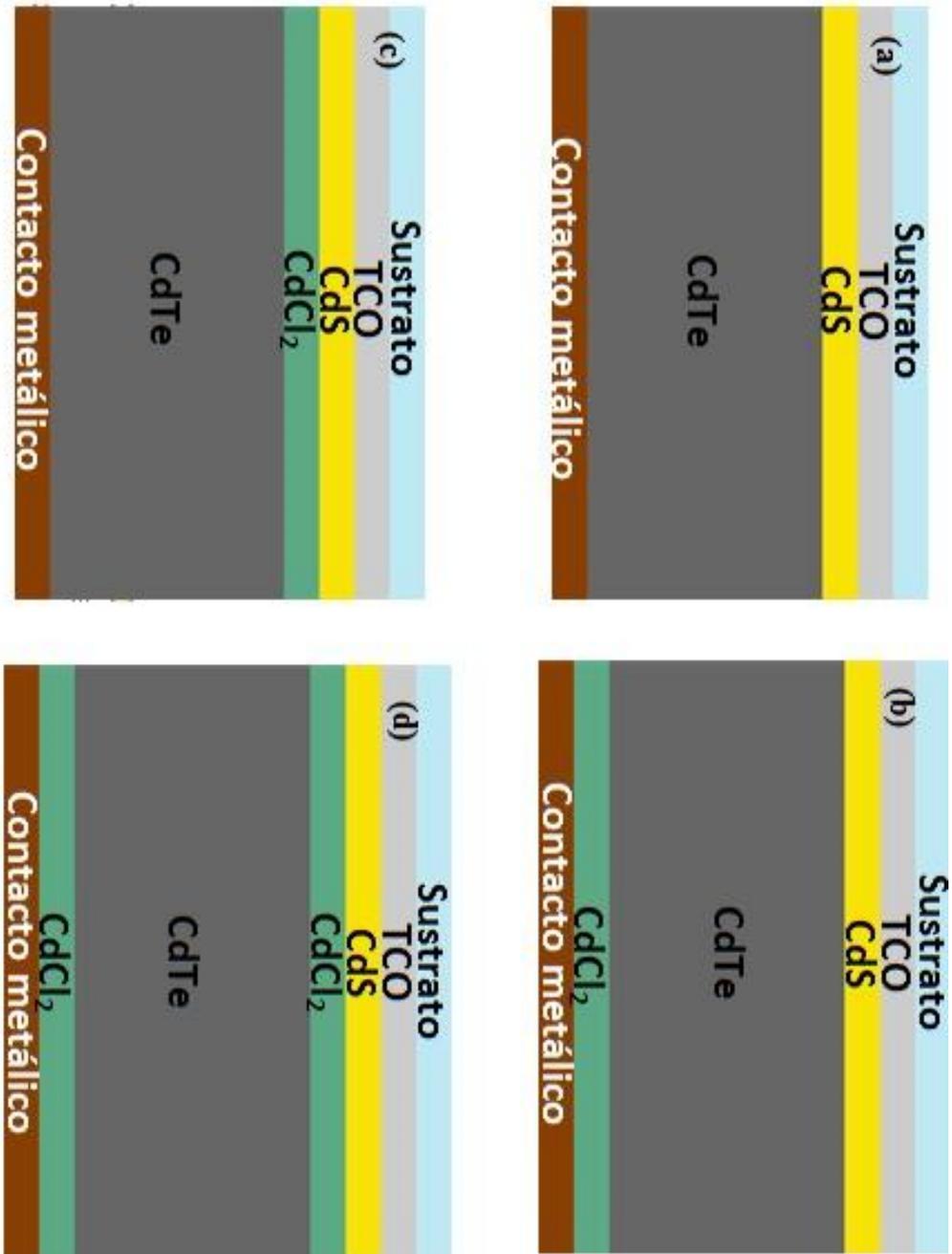


Figura 4.17 Diagrama de la celda solar de CdTe/CdS. a) Configuración tradicional sin activación de CdCl₂. **b)** Configuración tradicional de activación de la celda. **c)** Activación sobre en la película delgada de CdS. **d)** Doble activación de CdCl₂; la primera sobre la película de CdS y la segunda sobre la película de CdTe.

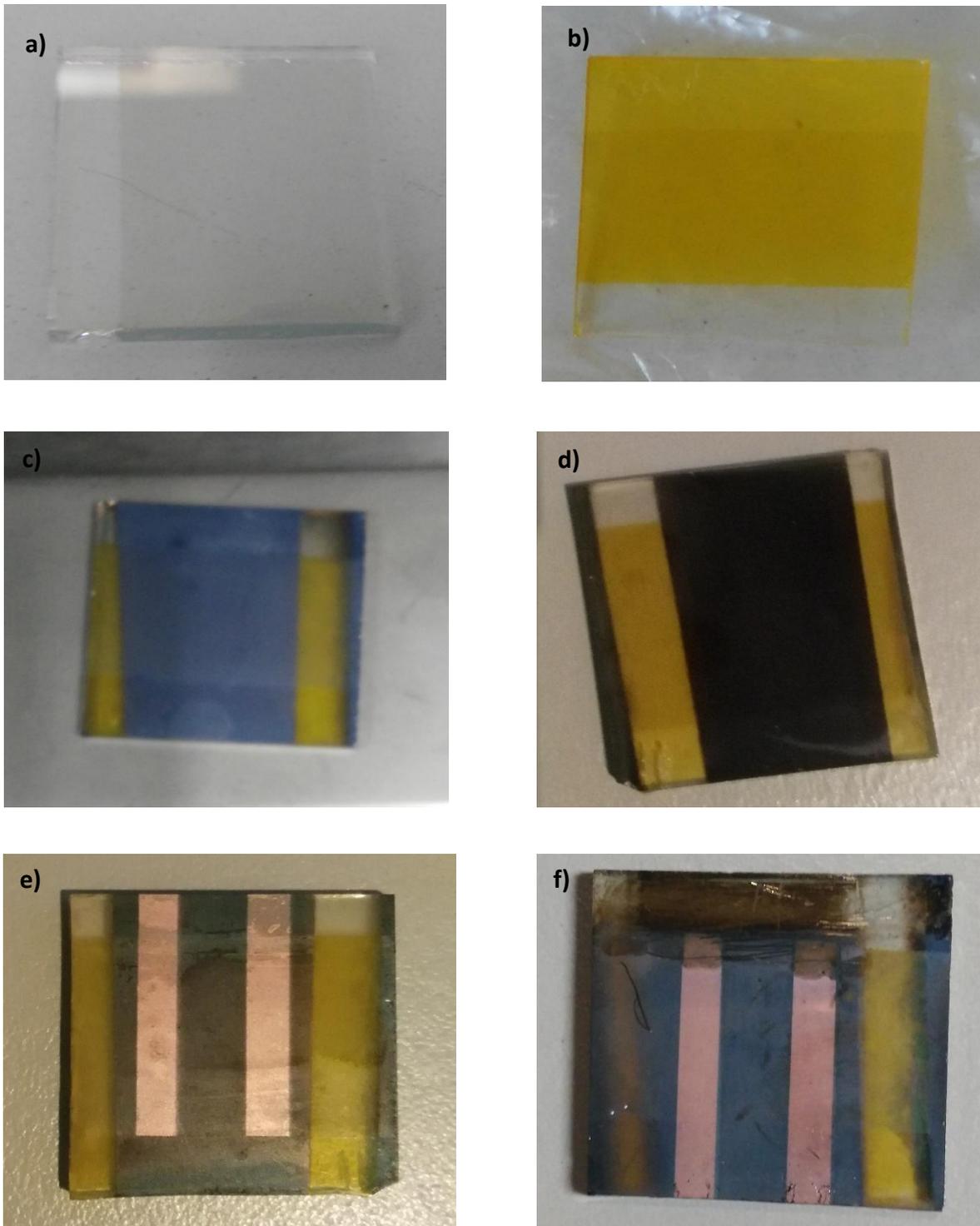


Figura 4.18 *Elaboración de una celda solar de CdTe/CdS. a) Sustrato con FTO, "edging" ya aplicado. b) Celda con la película de CdS depositada. c) Celda solar con la película de CdTe. d) Vista posterior de la celda solar con las películas delgadas de CdS/CdTe. e) Celda solar con la todas las películas depositadas. f) Celda solar con invasión de la película delgada de CdTe en otras zonas del dispositivo.*

Capítulo 5. Pruebas y resultados

En este capítulo se muestran pruebas que se hicieron para la caracterización de las películas delgadas.

5.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite analizar una gran cantidad de materiales, como metales, polímeros, minerales, etc., esta técnica es utilizada principalmente para identificar la estructura cristalina de una muestra.

La técnica permite identificar elementos presentes dentro de la muestra cristalina y cuales fases están presentes dentro de la muestra, entendiendo por fase a la orientación cristalográfica preferencial de los cristales que componen a la muestra. Esta técnica está desarrollada a partir del fenómeno de difracción que matemáticamente se describe en la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (5.1)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X, d representa la distancia entre planos cristalográficos de la muestra y θ es el ángulo de incidencia de los rayos X con respecto a un plano cristalográfico de la muestra.

En este trabajo se analizaron tres muestras con esta técnica con el objetivo de conocer si se podían identificar los espectros de los rayos X correspondientes a CdTe, CdS y FTO. La

difracción de rayos X (XRD) fue realizado dentro del Centro de Investigaciones en Óptica ubicado en la ciudad de León Guanajuato. Las muestras analizadas corresponden a tres celdas de CdTe/CdS con las siguientes configuraciones:

M1.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/Cu.

M2.-Sustrato/TCO/CdS/CdTe/CdCl₂/Cu.

M3.Sustrato/TCO/CdS/CdCl₂/CdTe/CdCl₂/Cu.

Las muestras fueron analizadas con un difractómetro de rayos X, D2 Phaser Broker. El difractómetro se configuro para que hiciera un barrido de difracción desde el ángulo de incidencia 10 hasta el ángulo 90. La longitud de onda del rayo X es de 1.54184 Å ya que el difractómetro cuenta con fuente de cobre. Luego de analizar a las tres muestras se obtuvo una gráfica de intensidad de rayos X difractados en función de 2 veces el ángulo de incidencia. Estos resultados se muestran en la figura 5.1.

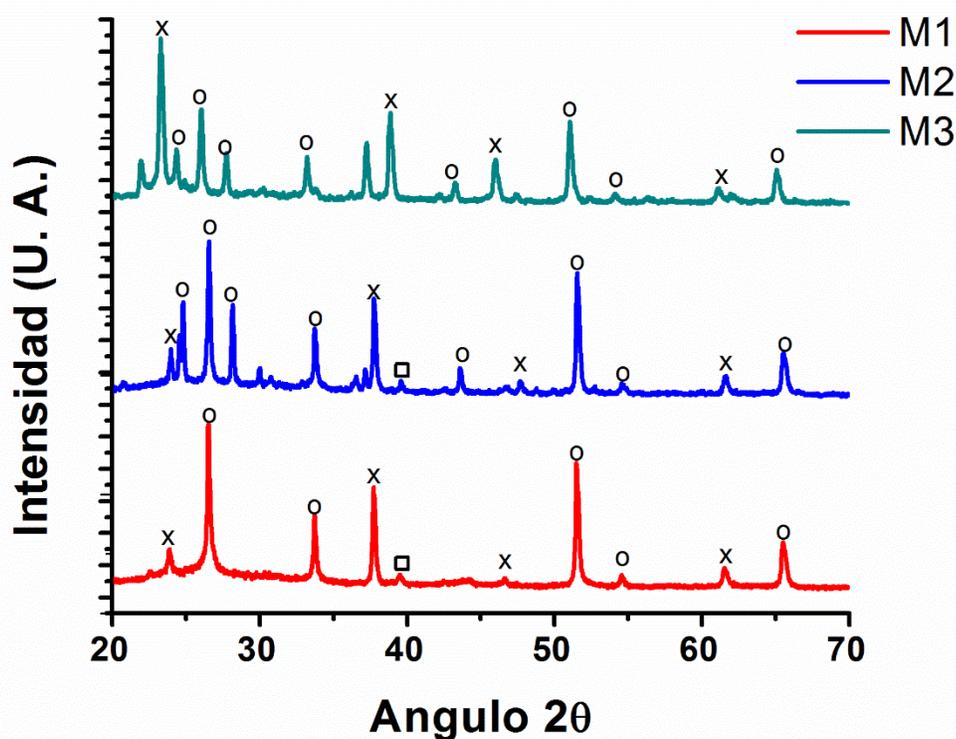


Figura 5.1 XRD de las celdas de CdTe/CdS. Donde la X indica los picos característicos del CdTe, el O indica los picos característicos del CdS y el □ corresponde al FTO.

Al analizar la gráfica obtenida de XRD y comparar los picos característicos de las tres muestras con los de la literatura [39-41]. Las gráficas obtenidas muestran los picos característicos de CdTe con estructura cristalina tipo cúbica de diamante con una orientación preferencial en los planos (111), (220) y (311). Los picos característicos de CdS observados corresponden a la estructura cristalina cúbica con orientaciones preferenciales hacia los planos (100), (002), (101) y (112). Además en las muestras M1 y M2 se localizó un pico característico correspondiente al FTO. Los picos característicos del CdTe y CdS de cada muestra analizada fueron localizados en diferentes ángulos aunque muy cercanos, como se puede observar en las tablas 5.1 y 5.2

Tabla 5.1 Fases de CdTe y ángulo 2θ

Muestra	Orientación	Ángulo
M1	(111)	23.8934
	(220)	37.7469
	(311)	46.6585
M2	(111)	23.9744
	(220)	37.7672
	(311)	47.6915
M3	(111)	23.2858
	(220)	37.2608
	(311)	46.0104

Tabla 5.2 Fases de CdS y ángulo 2θ

Muestra	Orientación	Ángulo
M1	(002)	26.5264
	(102)	33.7367
	(311)	51.5396
M2	(100)	24.8251
	(002)	26.5669
	(101)	28.1669
	(102)	33.7569
	(112)	51.5599
M3	(100)	24.3593
	(002)	26.0606
	(101)	27.7416
	(102)	33.2304
	(112)	51.0738

Al revisar la ubicación de los picos característicos del CdTe y CdS en las tres muestras, se encontró que el ángulo de los picos varía de una muestra en otra, en promedio al ángulo de aparición de la muestra M2 aumenta 0.02° en comparación con M1. En cambio los picos característicos en la muestra M3 aparecen 0.5° y 1° antes en comparación con la muestra M1 y M2, respectivamente.

Por ejemplo, el pico correspondiente al plano (1 1 1) de CdTe aparece en los ángulos 23.89° , 23.97° y 23.28° , cada ángulo correspondiente a la muestra M1, M2 y M3 respectivamente y se observa que el desfase de aparición del pico entre M1 y M2 es de 0.08° , M2 y M3, es de 0.68° y entre M1 y M3 es de 0.60° . Caso similar en los picos característicos del CdS por mencionar el pico del plano (0 0 2) donde en M1, M2 y M3 los ángulos de aparición son 26.52° , 26.56° y 26.06° , respectivamente y se observa el mismo patrón de desfase en el orden de aparición de los picos. El patrón observable es un retraso en la aparición del pico en la muestra M2 con respecto a M1 y una aparición temprana o en un ángulo menor en M3 con respecto a M1 y M2.

El desfase en el ángulo de aparición de los picos característicos tanto de CdTe y CdS está relacionado con el proceso de activación de CdCl₂ y probablemente con el tamaño de grano que forman en cada película delgada.

La película delgada de CdS en las tres muestras esta principalmente compuesta por granos que tienen orientaciones preferenciales en los planos (0 0 2) y (1 1 2). En el caso de las películas de CdTe los granos tienen orientación preferencial en los planos (1 1 1) y (2 2 0), esto se concluye porque los picos con mayor tamaño en la figura 5.1 corresponden a las orientaciones antes descritas y al tener una intensidad relativa mayor sugieren una mayor presencia de granos con esa orientación cristalográfica.

5.1.1 Tamaño de grano del CdS

Es posible calcular el tamaño de grano de las películas delgadas con un tamaño igual o menor a 100 nanómetros utilizando las gráficas que se generan con la técnica de XRD, a partir de la ecuación de Scherrer (ecuación 5.2).

$$D = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.2)$$

Donde D es el tamaño de grano, λ es la longitud de onda de los rayos X con que se hicieron las mediciones, β es el valor del ancho de pico a altura media en radianes y θ es el ángulo en el que se encuentra el pico.

La fórmula se aplicó para conocer el tamaño de grano de las películas de CdS por presentar granos que van de los 60 nm a 200 nm [42]. Después de aplicar la fórmula y hacer las mediciones en los picos correspondientes a las orientaciones (100), (002), (101), (102) y (112) se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 *Tamaño de grano del CdS.*

Tamaño de grano D (nm)					
Muestra	Fase (1 0 0)	Fase (0 0 2)	Fase (1 0 1)	Fase (1 0 2)	Fase (1 1 2)
M1	-	24.1	-	54.78	50.71
M2	64.53	32.74	66.43	70.44	65.94
M3	56.26	41.49	51.47	70.02	59.32

De la tabla 5.3 es posible observar que el tamaño de grano en la muestra M1 va de los 20 nm hasta los 50 nm con un tamaño promedio de 40 nm. En cambio en las muestras M2 y M3 el tamaño de grano va de los 30 nm hasta los 70 nm y con tamaños de grano promedio de 60 nm para M2 y 50 nm para M3. A partir de los datos calculados, por ejemplo, en el plano (0 0 2) el tamaño de grano incrementó 8 nm en promedio comparando M1 con M2 y 17 nm comparando M1 con M3. Recordando que la muestra M1 es una celda sin activación de CdCl₂ haciendo las mismas comparaciones pero ahora en el plano (1 0 2) el tamaño aumentó 15 nm en promedio, de igual forma en el plano (1 1 2) los granos incrementaron 8 nm y 15 nm respectivamente. Con los datos anteriores se concluye que la activación promueve el crecimiento en el tamaño de grano de la película de CdS de 8 nm hasta 15 nm en promedio.

5.2 Caracterización electroquímica

Por medio de un potenciostato (Gamry potentiostat (reference 600)) se realizó el estudio de las curvas características de una celda solar. Las muestras fueron iluminadas con un simulador solar Oriel Sol 3A. La intensidad de iluminación fue ajustada empleando un calibrador NREL a una intensidad de 100 mW cm⁻². La figura 5.2, muestra el comportamiento del dispositivo cuando se encuentra sin luz y cuando se ilumina a 100 mW cm⁻². Como se puede observar existe una sensibilidad a la luz, obteniendo 0.3 mA/cm² al

estar irradiado, esta curva nos muestra que el dispositivo genera fotocorriente al estar expuesto a iluminación.

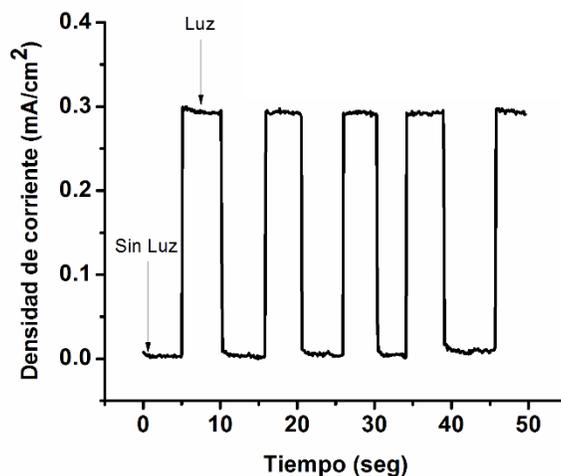


Figura 5.2 Curva de densidad de corriente con respecto al tiempo. Con el dispositivo bajo iluminación y sin iluminación.

En la figura 5.3 se muestra la respuesta del voltaje producido por la celda en función del tiempo cuando el dispositivo se encuentra bajo iluminación y en obscuridad total, el dispositivo mostro un voltaje de 80 mV cuando se encuentra bajo iluminación, este voltaje es producido principalmente por la corriente fotogenerada en la celda solar.

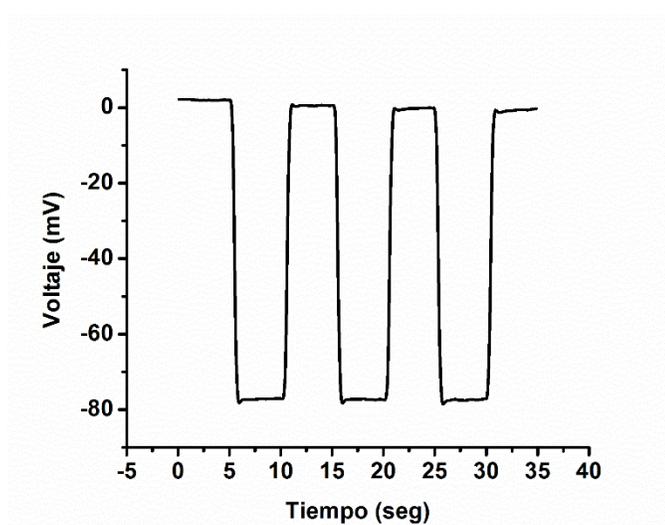


Figura 5.3 Curva de voltaje con respecto al tiempo. Con el dispositivo bajo iluminación y sin iluminación.

Capítulo 6. Conclusiones y recomendaciones

Se logró mostrar el depósito efectivo de las películas delgadas de CdS y CdTe, los cuales presentan estructura cúbica, utilizando las técnicas de baño químico y sublimación en espacio cercano, respectivamente.

Por medio de activación húmeda con CdCl_2 se logró aumentar el tamaño de grano de las películas delgadas de CdS y CdTe, con un proceso de activación y doble activación. Este proceso ayuda a homogenizar el depósito de cada película y disminuye la cantidad de defectos superficiales presentes en el crecimiento de cada película. Sin embargo, este proceso no es suficiente para corregir todas las imperfecciones de las películas delgadas. Uno de los principales problemas en este tipo de dispositivos es la ingeniería de la celda. Al analizar las muestras mediante las curvas corriente-voltaje (I-V) no se obtuvieron resultados satisfactorios, principalmente por problemas relacionados a corto circuitos, obteniendo densidades de corriente y voltaje muy bajos. Los cortos circuitos se dan principalmente por no contar con depósitos de películas uniformes, es decir que presentan porosidades. Estas porosidades están presentes en cada película depositada, de tal forma que al depositar el contacto metálico, éste está en contacto con el FTO, impidiendo el flujo de electrones. Las porosidades permiten la difusión del metal hasta hacer contacto con la película de FTO que sirve también como contacto creando micro cortos que atrapan a los portadores generados por la luz absorbida.

Se diseñó una metodología para la elaboración de celdas de CdS/CdTe, utilizando la configuración tradicional de estas celdas, donde se definió el área específica del sustrato

donde debe existir FTO. Y las zonas donde se debe de hacer el depósito de las películas de CdS y CdTe. De igual forma se desarrolló el método de activación con CdCl_2 del dispositivo.

Recomendaciones

Para evitar la difusión del Cu a través de las películas delgadas hasta el FTO, puede ser conveniente hacer un depósito de un óxido transparente como el óxido de titanio o titania (TiO_2) sobre el FTO de modo que el Cu haga contacto sobre esta película delgada y revisar si esto permite disminuir los micro cortos existentes en el dispositivo.

Con respecto a las porosidades en las películas delgadas es conveniente intentar hacer la deposición de la película delgada de CdS utilizando otras técnicas (por ejemplo SILAR) y observar cuan homogéneas son las películas obtenidas con el fin de optimizar esta película delgada y las películas que se depositen posteriormente. Es conveniente corroborar el espesor de las películas depositadas. La película de CdS debe tener un espesor de entre 60 nm a 200 nm y para la película de CdTe el espesor recomendado es de 2 μm a 8 μm [39].

El reactor de CSS puede ser mejorado incorporando un controlador de temperatura que brinde la certeza de estar haciendo el depósito a la temperatura deseada. Otra modificación más es cambiar las fuentes de calor. Actualmente son lámparas incandescentes, tecnología que comienza a ser obsoleta, las lámparas pueden ser cambiadas por resistencias.

Durante el baño químico colocar una cinta que proteja la zona con FTO. De igual forma en la deposición con la película de CdTe, resultaría conveniente utilizar cinta 3M poliamida 5413 para cubrir las zonas donde no se quiere depositar esta película y de esta manera mejorar la celda.

Referencias

- [1] International Energy Agency (IEA). "Renewables Information 2015". [En línea]. Disponible en: <http://dx.doi.org/10.1787/renew-2015-en> [Accedido: 20-feb-2016].
- [2] Renewable Energy Policy Network for the 21st century (REN21). "Renewables 2016 Global Status Report". [En línea]. Disponible en: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2016/05/GSR_2016_Full_Report_lowres.pdf [Accedido: 12-may-2016].
- [3] Renewable Energy Policy Network for the 21st century (REN21). "Renewables 2015 Global Status Report". [En línea]. Disponible en: http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12-GSR2015_Onlinebook_low1.pdf [Accedido: 22-feb-2016].
- [4] Masters, G. M. "Renewable and efficient electric power systems". John Wiley & Sons. Hoboken, Nueva Jersey, EUA, 2004.
- [5] U.S. Department of Energy (DOE). "Sun Shot Vision Study: February 2012 (Book) Sun Shot, Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE)". [En línea]. Disponible en: <https://energy.gov/sites/prod/files/2014/01/f7/47927.pdf> [Accedido: 13-ene-2016].
- [6] Tejeda Martínez, A., & Gómez Azpeitia, G. "Prontuario solar de México". 2015.
- [7] Secretaría de Energía. "Prospectiva del sector eléctrico 2015-2029". [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/44328/Prospectiva_del_Sector_Electrico.pdf [Accedido: 13-jun-2016].
- [8] Secretaría de Energía. "Prospectiva Energías Renovables 2016-2030". [En línea]. Disponible en: https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/177622/Prospectiva_de_Energias_Renovables_2016-2030.pdf [Accedido: 14-ago-2017].
- [9] Madsen, M., "Solar cells - the three generations. Plasticphotovoltaics.org". [En línea]. Disponible en: <http://plasticphotovoltaics.org/lc/lc-solarcells/lc-introduction.html> [Accedido: 8-mov-2017].
- [10] Conibeer G., "Third-generation photovoltaics". *Materials Today*, vol. 10 no. 11, pp. 42-50, [En línea] Disponible en: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70278-X](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70278-X). [Accedido: 16-nov-2017].
- [11] Green, M. A. "Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost". *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. Vol 9 no 2. pp. 123, 2001.

- [12] Albin, D. S. "CdTe Thin Film Solar Cells and Modules Tutoria". 2015 [Online] <http://www.nrel.gov/docs/fy15osti/64425.pdf>.
- [13] Hernández E. "Sistema de depósito de película de CdTe para celdas fotovoltaicas. Tesis de Maestría". Tesis de maestría, Mtr. Ciencias de la Ing., Unidad Aca. De Ing. Elect., Universidad Autónoma de Zacatecas, 2013.
- [14] Nelson, J. "*The physics of solar cells*". World Scientific Publishing Co Inc., 2003.
- [15] Nieto, E., Fernández, J. F., Duran, P., & Moure, C., "Películas delgadas: fabricación y aplicaciones". *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 33 no 5, pp. 245-258, 1994.
- [16] National Renewable Energy Laboratory (NREL), "Best research cell efficiencies NREL 2016". [En línea] Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png> [Accedido: 16-nov-2017].
- [17] N.V.Yastrebova, "High-efficiency multi-junction solar cells: Current status and future potential." Centre for Research in Photonics, University of Ottawa, Abril 2007. [En línea] Disponible en: <http://sunlab.eecs.uottawa.ca/wp-content/uploads/2014/pdf/HiEfficMjScCurrStatusFuturePotential.pdf> [Accedido: 8-nov-2017].
- [18] Sidhik, S., Esparza, D., López-Luke, T., & De la Rosa, E., "Study of ethoxyethane deposition time and Co (III) complex doping on the performance of mesoscopic perovskite based solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 163, pp. 224-230, 2017.
- [19] Eperon, Giles E.; Stranks, Samuel D.; Menelaou, Christopher; Johnston, Michael B.; Herz, Laura M.; Snaith, Henry J. "Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells". *Energy & Environmental Science*, vol. 7 no. 3, pp. 982-988, 2014.
- [20] Schaffner, J., Motzko, M., Tueschen, A., Swirschuk, A., Schimper, H. J., Klein, A.... & Jaegermann, W., "12% efficient CdTe/CdS thin film solar cells deposited by low-temperature close space sublimation". *Journal of Applied Physics*, vol. 110 no. 6, 064508, 2011.
- [21] Pushpalatha, H. L., Bellappa, S., & Ganesha, R., "Structural and optical properties of CdS thin film obtained by chemical bath deposition and effect of annealing". *Indian Journal of Pure & Applied Physics (IJPAP)*, vol. 52 no. 8, pp. 545-549, 2015.
- [22] Esparza, D., Zarazúa, I., López-Luke, T., Cerdán-Pasarán, A., Sánchez-Solís, A., Torres-Castro, A.,... & De la Rosa, E., "Effect of different sensitization technique on the photoconversion efficiency of CdS quantum dot and CdSe quantum rod sensitized TiO₂ solar cells". *The Journal of Physical Chemistry C*, vol.119 no. 24, pp. 13394-13403, 2015.
- [23] Alchemie Limited Inc. "Solar Facts and Advice: Cadmium Telluride". [En línea] Disponible en: <http://www.solar-facts-and-advice.com/cadmium-telluride.html>. [Accedido: 20-ago-2017].

- [24] S. Benabbas, Z. Rouabah, N. Bouarissa, C. Nacereddine, "The role of back surface field SnS layer in improvement of efficiency of CdTe thin film solar cells." *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, pp. 6210-6217, 2015.
- [25] Song, J., Zhang, H., Hu, H., & Fu, Q., "Calculation of band structure in (101)-biaxially strained Si". *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, vol 52 no. 4, pp. 546-550, 2009.
- [26] Ohring, M. *Materials science of thin films*. Academic Press. San Diego, California, E.U.A., 2002.
- [27] ISP Optics, "Cadmium Telluride (CdTe)". [En línea] Disponible en: <http://www.ispoptics.com/admuploads/file/cdte.pdf> [Accedido: 5-jul-2017].
- [28] Poortmans, J., & Arkhipov, V., "*Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications*". John Wiley & Sons. Chichester, R.U., 2006.
- [29] Moualkia, H., Hariach, S., Aida, M. S., Attaf, N., & Laifa, E. L., "Growth and physical properties of CdS thin films prepared by chemical bath deposition". *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42 no.13, 2009.
- [30] Han, J., Spanheimer, C., Haindl, G., Fu, G., Krishnakumar, V., Schaffner, J. ... & Jaegermann, W., "Optimized chemical bath deposited CdS layers for the improvement of CdTe solar cells". *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95 no.3, pp. 816-820, 2011.
- [31] Nair, P. K., Daza, O. G., Readigos, A. A. C., Campos, J., & Nair, M. T. S. (2001). "Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating". *Semiconductor science and technology*, vol. 16 no.8, pp. 651, 2001.
- [32] D. Bonnet, B. Henriches, K. Jager, H. Richter, "Methods of making pn CdTe/CdS thin film solar cells," *Patente de los EUA No. 5, 304, 499*; Abril 1994. [En línea] Disponible en: <https://www.google.com/patents/US5304499> [Accedido: 21-feb-2017].
- [33] Maniscalco, B., Abbas, A., Bowers, J. W., Kaminski, P. M., Bass, K., West, G., & Walls, J. M., "The activation of thin film CdTe solar cells using alternative chlorine containing compounds". *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 115-119, 2015.
- [34] Abbas, A., West, G. D., Bowers, J. W., Isherwood, P., Kaminski, P. M., Maniscalco, B.,... & Barth, K. L., "The effect of cadmium chloride treatment on close-spaced sublimated cadmium telluride thin-film solar cells." *IEEE Journal of Photovoltaics*, vol. 3 no. 4, pp. 1361-1366, 2013.
- [35] Drost, C., Siepchen, B., Krishnakumar, V., Späth, B., Kraft, C., Modes, T., & Zywitzki, O., "Activation of CdTe-based thin films with zinc chloride and tetrachlorozincates". *Thin Solid Films*, vol. 582, pp. 100-104, 2015.

- [36] Flores-Marquez, J. M., Albor-Aguilera, M. L., Matsumoto-Kuwabara, Y., Gonzalez-Trujillo, M. A., Hernandez-Vasquez, C., Mendoza-Perez, R.,... & Tufiño-Velazquez, M., “Improving CdS/CdTe thin film solar cell efficiency by optimizing the physical properties of CdS with the application of thermal and chemical treatments”. *Thin Solid Films*, vol.582, pp. 124-127, 2015.
- [37] Li, C., Wu, Y., Poplawsky, J., Pennycook, T. J., Paudel, N., Yin, W. ... & Pennycook, S. J., “Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells.” *Physical review letters*, vol. 112 no.15, 156103, 2014.
- [38] Takamoto, T.; Agui, T.; Kurita, H.; Ohmori, M., “Improved junction formation procedure for low temperature deposited CdS/CdTe solar cells”. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 49, pp. 219–225, 1997.
- [39] More, P. D., “Role of Substrate Temperatures on Structural, Optical, Wetting and Electrical Transport Properties of CdS Thin Films”. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, vol.3 no.01, pp. 43, 2013.
- [40] Daud, M. N. M., Zakaria, A., Jafari, A., Ghazali, M. S. M., Abdullah, W. R. W., & Zainal, Z., “Characterization of CdTe Films Deposited at Various Bath Temperatures and Concentrations Using Electrophoretic Deposition”. *International journal of molecular sciences*, vol. 13 no.5, pp. 5706-5714, 2012.
- [41] Ye, L., Chen, J., Tian, L., Liu, J., Peng, T., Deng, K., & Zan, L., “BiOI thin film via chemical vapor transport: photocatalytic activity, durability, selectivity and mechanism”. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 130, pp. 1-7, 2013.
- [42] National Renewable Energy Laboratory (NREL), “Cadmium Telluride Solar Cells/ Photovoltaic Research | NREL. (2017)”. November 2017, [En línea] Disponible en: <https://www.nrel.gov/pv/cadmium-telluride-solar-cells.html>. [Accedido: 10-nov-2017]