



Centro de Investigación en Ciencia Aplicada  
y Tecnología Avanzada del Instituto  
Politécnico Nacional Unidad Legaria.

***“Obtención y caracterización de celdas solares  
CdTe/CdS por la técnica CSVT a partir de  
materiales sinterizados”***

Tesis que para obtener el grado de Doctor en  
Tecnología Avanzada Presenta:

***José Guadalupe Santoyo Morales***

Directores de Tesis:

Dr. Osvaldo Vigil Galán  
Dr. Ernesto Marín Moares

Diciembre, 2013.





# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 13 horas del día 06 del mes de Diciembre del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA-Legaria para examinar la tesis titulada:

"Obtención y caracterización de celdas solares CdTe/CdS por la técnica CSVT a partir de materiales sinterizados"

Presentada por el alumno:

Santoyo  
Apellido paterno

Morales  
Apellido materno

José Guadalupe  
Nombre(s)

Con registro: 

A	1	0	0	1	4	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Doctorado en Tecnología Avanzada

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

\_\_\_\_\_  
Dr. Osvaldo Vigil Galán

\_\_\_\_\_  
Dr. Ernesto Marin Moares

\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

\_\_\_\_\_  
Dr. Fernando Trejo Zarraga

\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis

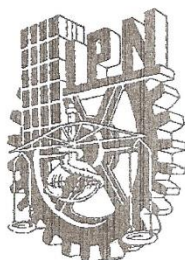
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

\_\_\_\_\_  
Dr. José Antonio Calderón Arenas

DIRECCION



CICATA-IPN U. LEGARIA  
Centro de Investigación en Ciencia  
Aplicada y Tecnología Avanzada  
del Instituto Politécnico Nacional



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2013, el (la) que suscribe José Guadalupe Santoyo Morales alumno (a) del Programa de Doctorado en Tecnología Avanzada con número de registro A100146, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del doctor Dr. Osvaldo Vigil Galán y Dr. Ernesto Marín Moares y cede los derechos del trabajo intitulado "Obtención y caracterización de celdas solares CdTe/CdS por la técnica CSVT a partir de materiales sinterizados", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección jsantoyo2010@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

José G. Santoyo M.

José Guadalupe Santoyo Morales

## **Agradecimientos Institucionales**

**Al *INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL***

Por brindarme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente. Es un honor haber formado parte de esta gran Institución.

***Al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Legaria y a la Escuela Superior de Física y Matemáticas***

Por darme la oportunidad de continuar cumpliendo mis metas.

A los Doctores ***Oswaldo Vigíl Galán y Ernesto Marín Moares***

Gracias por compartir conmigo sus conocimientos, por su paciencia, exigencia, y por la confianza que depositaron en mí.

***Al Dr. Fernando Trejo Zárraga, Dr. Antonio Calderón Arenas, Dr Miguel Ángel Aguilar Frutis y Dr. José Guzmán Mendoza***

Por su tiempo y ayuda para el mejoramiento de este trabajo.

Agradezco enormemente a los siguientes órganos  
***CONACyT, SIP-IPN y COFAA-IPN***  
por el apoyo otorgado durante mis estudios de Doctorado.

## **Agradecimientos Personales**

*Al mis Padres Antonio Santoyo y María Luisa Morales*  
por darme la vida, por darme su amor,  
y porque a ustedes debo todo lo que soy, este trabajo  
se los dedico con todo mi cariño de hijo y admiración.

*A mis hermanos Juana, Susana y Antonio*  
Por su compañía, por su amistad, por sus  
risas, por sus enojos y porque siempre me han  
motivado a seguir creciendo.

**A Claudia y Rodrigo**  
Por su compañía, por su amor, por  
compartir conmigo la vida y porque se han convertido  
en la motivación más grande en mi existir.

**A mis compañeros de CICATA-Leg y ESFM**  
Por su compañía, por su amistad y por haber formado parte de este trabajo.

# RESUMEN

En este trabajo presentamos los resultados sobre el procesamiento de celdas solares del tipo CdS/CdTe haciendo uso de materiales fuente sinterizados en forma de pastilla a partir de polvos de alta pureza, utilizando la técnica de depósito de transporte de vapor en espacio cerrado, conocida como CSVT (por sus siglas en inglés close space vapor transport) aplicable a procesos industriales, contribuyendo a la consolidación de procesos tecnológicos que coadyuven a consolidar una futura industria fotovoltaica nacional.

Se reporta un estudio comparativo de los resultados obtenidos en las celdas solares utilizando esta tecnología, evaluando las propiedades de las películas delgadas y los dispositivos procesados con las mismas.

## SUMMARY

At this work we present the results on the processing of CdS/CdTe solar cells using source materials in form of pellets from high purity powders, using the close space vapor transport technique applicable to industrial processes, contributing to the consolidation of technological processes that help to consolidate a future national PV industry.

A comparative study of the results of the solar cells using this technology, evaluating the properties of the thin films, and the processed devices is reported.

## **OBJETIVO GENERAL.**

El objetivo de la presente tesis es evaluar el procesamiento de celdas solares del tipo CdS/CdTe procesadas por la técnica CSVT mediante el uso de materiales sinterizados en forma de pastilla hechos a partir de polvos de alta pureza, para su inclusión al escalamiento industrial de dispositivos de área grande (módulos de 100 cm<sup>2</sup>).

## **OBJETIVOS PARTICULARES.**

- Elaboración mediante síntesis y sinterización de blancos de sulfuro de cadmio (CdS) y telurio de cadmio CdTe a partir de polvos de alta pureza.
- Elaboración de películas delgadas de sulfuro de cadmio (CdS) y telurio de cadmio (CdTe) a partir de materiales sinterizados en forma de pastillas.
- Procesamiento de dispositivos fotovoltaicos del tipo CdS/CdTe por CSVT a partir de las películas elaboradas por medio de materiales sinterizados.



# Índice

	Pág.
Agradecimientos.	i
Resumen.	I
Abstract.	II
Introducción.	III
Objetivos Generales.	IV
<b>Capítulo 1. Introducción.</b>	
1.1 justificación.	1
1.2 Estado Actual de la tecnología de celdas solares.	9
1.3 Antecedentes de las celdas solares en México.	12
<b>Capítulo 2. Descripción teórica de las celdas solares del tipo CdS/CdTe, materiales para su elaboración y técnicas de crecimiento.</b>	
2.1 Semiconductores.	15
2.2 Recombinación en semiconductores.	16
2.3 El Efecto fotovoltaico.	18
2.4 Unión P-N.	19
2.5 Parámetros de la celda solar.	21
2.6 Materiales utilizados en la elaboración de las celdas solares del tipo CdS/CdTe.	30
Substrato de Vidrio Conductor SnO <sub>2</sub> :F	31
2.6.1 El sulfuro de Cadmio (semiconductor tipo n).	31
2.6.2 El Teluro de Cadmio (semiconductor tipo p).	33
2.6.3 Tratamiento térmico y depósito de cloruro de cadmio (CdCl <sub>2</sub> ).	34
2.6.4 Contacto Posterior de Cobre-Oro (Cu-Au).	34
2.7 Técnicas experimentales utilizadas para el depósito de películas delgadas	

policristalinas de CdS y CdTe.	35
2.7.1 Métodos químicos.	35
2.7.2 Métodos Físicos.	36
<b>Capítulo 3. Desarrollo experimental, procesamiento de las películas de CdS y CdTe y elaboración de las celdas solares.</b>	<b>37</b>
3.1 Elaboración de los blancos de CdS y CdTe a partir de materiales en forma de polvos.	37
3.2 Transporte de Vapor en Espacio Cerrado con Pared Caliente (CSV-T-HW).	40
3.2.1 Depósito de Sulfuro de Cadmio (CdS)	42
3.2.2 Depósito de Teluro de Cadmio (CdTe)	43
3.2.3 Depósito de Cloruro de Cadmio (CdCl <sub>2</sub> ) a la película de CdTe	44
3.2.4 Contacto posterior Cobre-Oro (Cu-Au)	45
<b>Capítulo 4. Técnicas de caracterización y resultados experimentales.</b>	
4.1 Perfilometría.	46
4.2 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)	47
4.3 Microscopia Electrónica de Barrido. (SEM)	50
4.4 Difracción de Rayos X	52
4.5 Transmitancia óptica	55
4.6 Análisis químico por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)	57
4.7 Corriente vs. Voltaje (I-V)	58
4.8 Respuesta Espectral	61
4.8 (a) Comparacion de la mejor celda procesada mediante pastilla y las celdas procesadas mediante polvo por el grupo de trabajo de I ESFM.	62
4.9 Caracterización por Técnica Fotoacustica para la velocidad de Recombinación	64

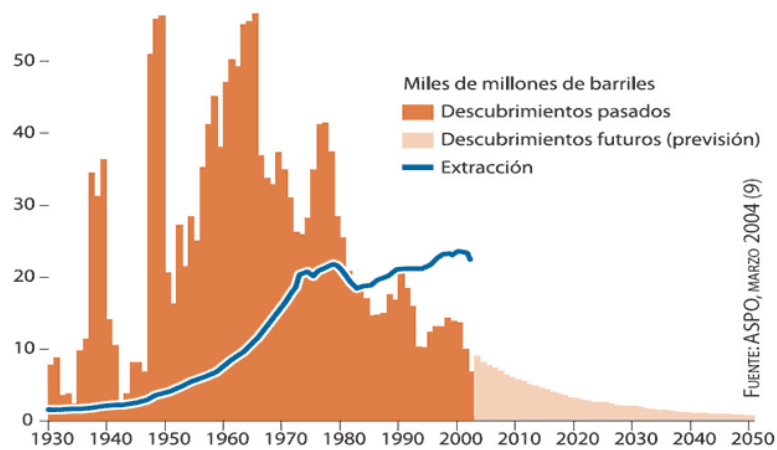
<b>Conclusiones.</b>	<b>75</b>
<b>Recomendaciones y trabajos futuros</b>	<b>77</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>78</b>

**CAPITULO 1 INTRODUCCION.**

**1.1 JUSTIFICACION (Fuentes de Energía )**

El acelerado crecimiento poblacional ha conllevado prescindir de enormes cantidades de fuentes de energía en su gran mayoría consideradas fuentes no renovables, dentro de las cuales podemos mencionar al carbón mineral, petróleo y sus derivados como la gasolina, el diésel y el gas natural. Por otra parte, el entorno ambiental se ha visto ciertamente afectado por el excesivo uso de los llamados combustibles fósiles, los cuales han llegado a deteriorar de tal forma nuestro ecosistema, que ha sido necesario considerar el desarrollo de las llamadas energías alternativas.

Si bien el esquema actual de uso de energías no renovables no es sustentable, siendo su base el petróleo crudo (31.8%), el carbón y sus derivados (28.1%), el gas natural (21.3%) y la nuclear (fisión nuclear) (5.6%), la contribución de las energías renovables es en la actualidad pobre (13.2%) [1] La demanda de energía continúa aumentando, mientras que el descubrimiento de nuevos yacimientos decrece desde los años 60s pese al empleo de tecnologías cada vez más sofisticadas para su ubicación y extracción. Desde los años 80s el consumo del petróleo supera la extracción, de tal forma que actualmente se ha alcanzado la alarmante proporción de que por cada barril que se extrae, se consumen cuatro, significando esto que casi todo el petróleo que se consume hoy en día proviene de los grandes yacimientos descubiertos hace ya varias décadas. [2] (Fig. 1.1)



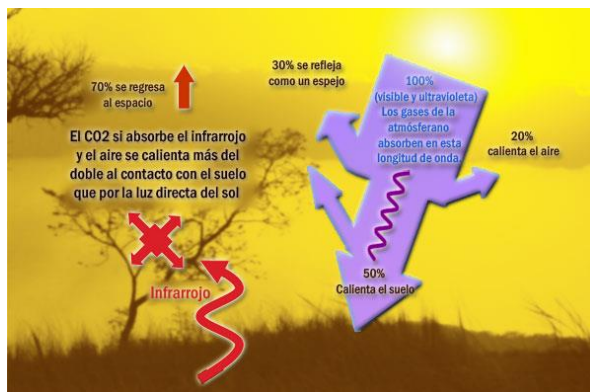
**Figura 1.1.** Descubrimientos anuales de yacimientos de petróleo desde 1930, expresados en volumen de reservas incorporadas por año. Se muestra también la curva de la extracción mundial de petróleo hasta el año 2003. Se observa que a partir de los años ochenta la extracción de petróleo comienza a superar al petróleo que se descubre cada año.

Debido al enorme crecimiento poblacional y al aumento en el consumo per-cápita de estos recursos, se estima que solo queda petróleo disponible para que su explotación sea económicamente redituable para la primera mitad de este siglo, de tal manera que la distribución de las reservas petrolíferas mundiales juegan un papel muy importante en el desarrollo de fuentes alternativas de energía (Fig. 1.2)



**Fig. 1.2.** Distribución mundial de reservas probadas de petróleo en el mundo.

El problema del excesivo uso de energéticos fósiles ha provocado, como se mencionó anteriormente, un deterioro a nivel ambiental de nuestro planeta, el llamado calentamiento global es buen ejemplo de ello. Es cierto que existen ciclos naturales de enfriamiento y calentamiento global, y que el planeta ha pasado por varios de estos ciclos a lo largo de su existencia. Sin embargo, esta vez el ciclo natural de calentamiento se ha exagerado a un nivel peligroso por causa de nuestras acciones, en particular por la producción elevada de los gases que generan el llamado efecto invernadero (Fig. 1.3). Como es conocido, este efecto consiste en lo siguiente: Del total de la energía de la luz solar que nos llega al planeta, el 30% es reflejado hacia el espacio (termino conocido como albedo), la atmósfera retiene solo un 20% y el 50% restante llega hasta la superficie terrestre, calentándola. Al calentarse la superficie de la Tierra transforma la luz solar (de alta energía) en radiación de baja energía (longitud de onda grande), cargadas hacia el infrarrojo- que refleja nuevamente hacia la atmósfera. Esa energía de onda amplia o infrarroja, si puede ser absorbida de manera muy eficiente por algunos de los gases atmosféricos (de manera particular el CO<sub>2</sub>, pero también el vapor de agua, el metano y otros), siendo ésta la principal fuente de calor para la atmósfera, de allí que la temperatura más alta de la Tropósfera sea justamente el punto de contacto con la superficie del planeta.



**Figura 1.3.** Efecto invernadero, nótese el cambio de longitud de onda entre la luz que incide en la superficie terrestre (visible y ultravioleta) y la que es reflejada por la superficie terrestre una vez que se ha calentado (infrarrojo).

El efecto invernadero hace que la luz solar sea más eficiente para calentar la atmósfera y elevar su temperatura media. Sin el efecto invernadero que le da a nuestro planeta su atmósfera con 0.03% de CO<sub>2</sub>, estaríamos perpetuamente congelados, con una temperatura media global de cerca de -15°C en lugar de los muy confortables 15 °C) que es la temperatura media del planeta. Es claro, entonces, que la composición de la atmósfera afecta de manera fundamental al clima; mientras más gases de invernadero como el CO<sub>2</sub> se encuentren en la atmósfera terrestre, mayor será la temperatura global del planeta, y mientras menos haya, más fría será la Tierra.

Dentro de los efectos del Calentamiento Global están los que modificarán los patrones climáticos determinando cuándo y cuánto llueve en cada región y esto tiene consecuencias económicas y ecológicas. Es claro que la agricultura será una rama de la actividad humana muy vulnerable al cambio climático, pero también lo será la salud, ya que habrá cambios en la distribución de muchas enfermedades por mencionar solo un ejemplo [3].

Es por esto y muchas razones más que es necesario el desarrollo de nuevas energías alternativas y renovables que sean a su vez menos agresivas con el medio ambiente.

El uso de energías alternativas, dentro de las cuales se encuentran las energías renovables, es una tarea impostergable en el presente de nuestro país, incluso en los países industrializados este debe ser un tema prioritario dentro de la agenda energética, teniendo como consecuencia el desarrollo económico tecnológico social y energético del país que asuma dicho rol [4].

Dentro de las llamadas fuentes de energía renovables podemos encontrar: la energía eólica, la solar, la biomasa la mareomotriz y la energía del hidrogeno. Actualmente los diferentes recursos que pueden aprovecharse de las energías limpias han determinado que estas sean cada vez más populares de tal forma que ya algunas de ellas han sido adoptadas como formas de abastecimiento en muchos países en la actualidad.

Para conocer más a fondo sus características, debemos tener en cuenta las ventajas y posibles desventajas que suponen el uso de las energías renovables con respecto a los combustibles fósiles comúnmente utilizados:

**Ventajas:**

1. Son respetuosas con el medio ambiente, no contaminan y representan la alternativa de energía más limpia hasta el momento.
2. Al generar recursos por sí misma, contribuyen a la diversificación y el autoabastecimiento.
3. Desarrollan la industria y la economía de la región en la que se instalan.
4. Generan gran cantidad de puestos de trabajo, los que se prevén en un aumento aún mayor en el futuro teniendo en cuenta su demanda e implementación.

**Desventajas:**

1. El primer freno ante su elección es en muchos casos la inversión inicial, la que supone baja rentabilidad.
2. La disponibilidad puede ser un problema actual, no siempre se dispone de ellas y se debe esperar que haya suficiente almacenamiento. Esto tiene una estrecha relación con el hecho de que están comenzando a ser cada vez más populares.

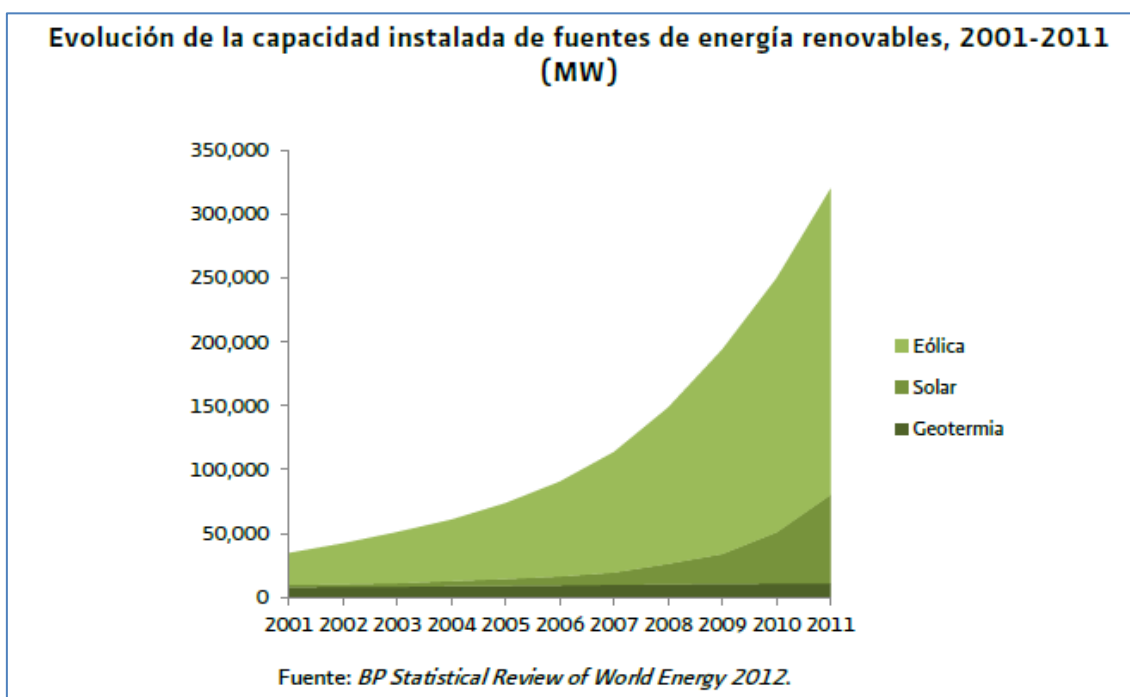


Figura 1.4 . El uso de energías alternativas conlleva a un mejoramiento en la calidad del medio ambiente pues al tratarse de energías no agresivas el nivel de contaminación hacia el ecosistema es reducido al mínimo.

Países como Alemania, Brasil, Dinamarca, España, Canadá y Reino Unido han desarrollado tecnologías que les han permitido utilizar diversas fuentes renovables, fundamentalmente para la generación de energía eléctrica y, aunque su participación en la producción mundial

aún es pequeña, estas energías representan una opción para el suministro eléctrico mundial. El análisis de las experiencias internacionales [5] muestra que las energías renovables son un tema prioritario en las agendas energéticas, tanto en los países industrializados como en las economías en desarrollo, gracias a sus efectos positivos en las esferas ambiental, económica y social.

Las fuentes de energías renovables han incrementado su capacidad instalada en los últimos 9 años (véase Gráfica 4). La energía eólica ha aumentado en poco más de ocho veces su capacidad instalada, mientras que la energía solar fotovoltaica lo ha hecho 38 veces [6]. La geotermia en cambio ha aumentado en poco más de una tercera parte de lo que representaba en 2001.

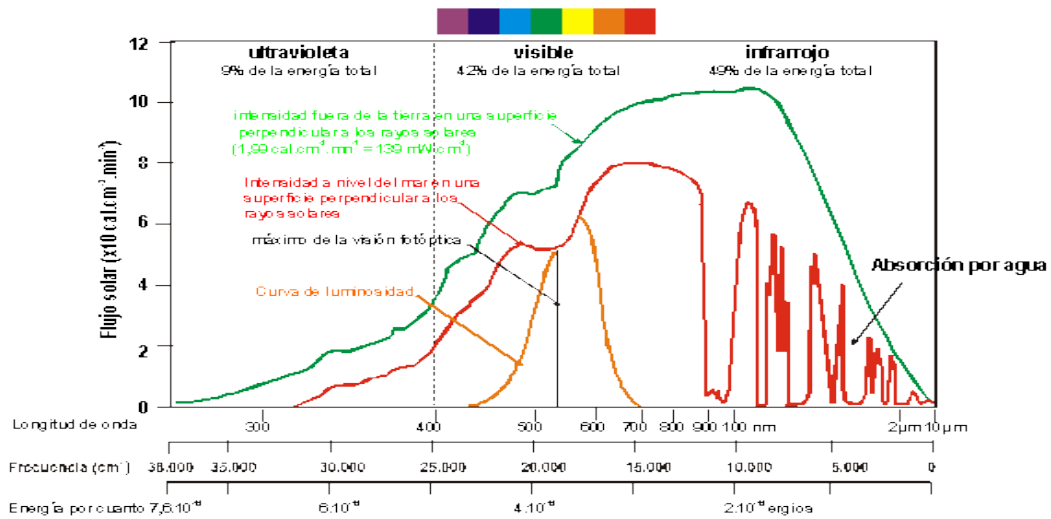


**Fig 1.5** Evolución de la capacidad instalada de Fuentes de energía renovable. Fuente: British Petroleum Statistical Review of World Energy, 2012.

La energía solar fotovoltaica es un tipo de electricidad renovable obtenida directamente de los rayos solares gracias al efecto fotoeléctrico de un determinado dispositivo, normalmente de una lámina semiconductor llamada celda fotovoltaica o una disposición de metales sobre un sustrato llamada capa fina, aunque también están en fase de laboratorio métodos orgánicos. Esta energía solar está compuesta por una porción de radiación que emite el sol y que es interceptada por la tierra (infrarrojo-luz visible-ultravioleta)



## EXPECTRO DE RADIACIÓN SOLAR



**Fig. 1.6** Flujo solar en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en la atmósfera y a nivel del mar recibido por la tierra (Margalef 1980).

Teniendo esto en cuenta es indispensable mencionar que el flujo de radiación solar que llega a la tierra es la fuente primaria de todas las formas de energía conocidas. La radiación solar es el origen de los movimientos de circulación de la atmósfera y del océano, de la vida vegetal o de los combustibles fósiles entre otros.

Desde el punto de vista de los sistemas de utilización de la energía solar, interesa cuantificar la cantidad de radiación solar que incide sobre una superficie en la tierra, y su relación con los parámetros geográficos y climatológicos.

La complejidad de los fenómenos que afectan a la radiación solar en su camino a través de la atmósfera es el principal problema que aparece a la hora de cuantificar la disponibilidad energética. Se puede conocer con suficiente precisión la energía emitida por el sol en un momento determinado, pero no es sencillo estimar la cantidad de energía que alcanza la superficie de la tierra. Desde que esta energía entra en la atmósfera dos tipos de factores influyen en su recorrido a través de la misma hasta alcanzar la tierra, unos son de naturaleza determinista y otros que podemos denominar aleatorios.

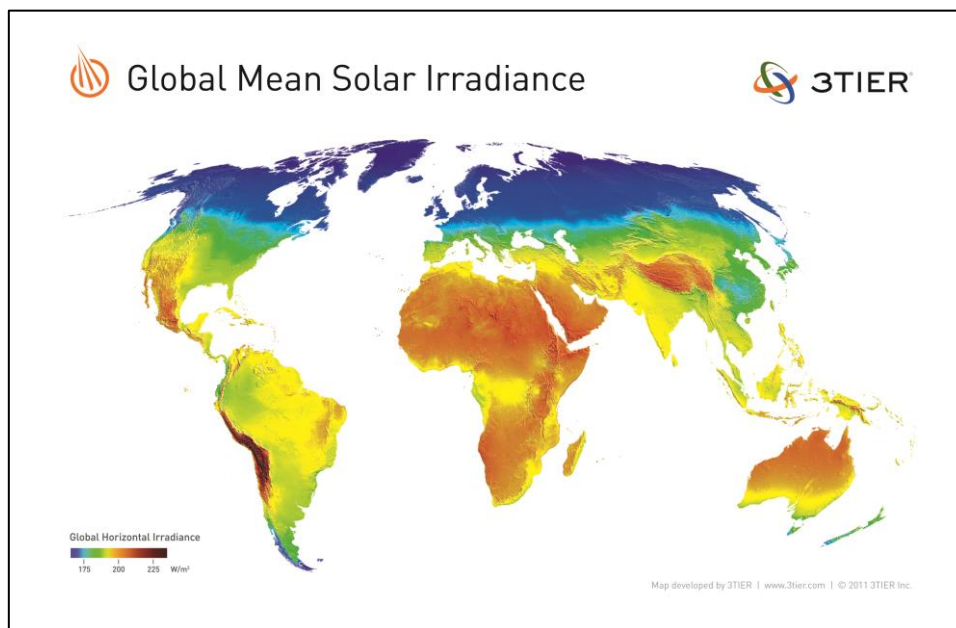
Entre los factores deterministas se encuentran los factores astronómicos, que dependen de la geometría tierra-sol. Son función de la posición relativa de ambos y del lugar de la tierra que consideremos. Estos factores condicionan el recorrido de la radiación a través de la atmósfera y el ángulo de incidencia sobre la misma.

Los otros factores que inciden en la cantidad de energía que se recibe en la superficie de la tierra son los factores climáticos. Estos serán los responsables de que se produzca una atenuación en la cantidad de energía que podría alcanzar la tierra. Estos factores a diferencia de los astronómicos no son fácilmente cuantificables. Los componentes de la atmósfera son los responsables de dicha atenuación: vapor de agua, aerosoles, ozono y nubes.

La unidad práctica que describe la cantidad de radiación solar que llega a la tierra se llama Irradiancia o bien unidad de potencia por metro cuadrado [ $\text{W}/\text{m}^2$ ]

La energía que el sol irradia hacia la tierra corresponde a aproximadamente  $1.5 \times 10^9$  TWh de esta energía aproximadamente 33% se refleja hacia el espacio, después un 44% es energía térmica reflejada por la tierra en forma de rayos infrarrojos, 20% es usada en la vaporización del agua, 2% es transformada en energía del viento así como las olas y mareas y el restante 1% es almacenado de forma biológica o química. Tomando en cuenta esto, la cantidad de energía recibida en forma de radiación solar por unidad de tiempo y unidad de superficie medida en la parte externa de la atmósfera terrestre en un plano perpendicular a los rayos del sol es de aproximadamente  $1366 \text{W}/\text{m}^2$ , este valor es conocido como constante solar.

Tomando esto en cuenta al pasar esta radiación por una distancia de 150 millones de km, se reduce esta cantidad y al final el planeta recibe una energía promedio a  $3 \times 10^{17}$  kWh al año, equivalente a 4000 veces el consumo energético mundial al año ( $7 \times 10^{13}$  kWh/año), lo cual nos indica la enorme potencia del Sol.



**Fig. 1.6** Radiación solar mundial

En 1839 el físico experimental francés Edmund Becquerel, descubrió el efecto fotovoltaico mientras efectuaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica. Esta pila aumentó su generación de electricidad al ser expuesta a la luz. A fines del siglo XIX científicos tales como W. Smith, W. Adams y R. Day descubren la fotoconductividad del selenio y construyen la primera celda experimental hecha de una oblea de selenio. En 1904 Albert Einstein publica su trabajo acerca del efecto fotoeléctrico (junto con el de la teoría de la relatividad), por este trabajo es galardonado en 1921 con el Premio Nobel. Recién en 1941 se construye un dispositivo que puede ser llamado “celda solar”, fue fabricada

de selenio y tenía una eficiencia del 1 %. La compañía Western Electric fue la primera en comercializar las celdas solares en 1955.

Mientras tanto científicos de diversas partes del mundo realizaban experimentos en combinaciones como Cobre y Oxido cuproso, en Silicio Monocristalino, en Cadmio/Silicio, así como en Germanio Monocristalino. En ese mismo año a la U.S. Signal Corps le fue asignada la tarea de construir fuentes de poder para satélites espaciales. Los estudios de esta compañía comenzaron con celdas de una eficiencia de 4,5 %, y en tres años lograron que esta eficiencia aumentara hasta un 9 %. Fue entonces cuando en 1958 fue lanzado al espacio el primer satélite que utilizaba celdas fotovoltaicas, el Vanguard I. [7]. Éste tenía un sistema de poder de 0.1 W, en aproximadamente 100 cm<sup>2</sup> y estuvo trabajando por 8 años. Ese mismo año se lanzaron 3 satélites con esta misma tecnología, el Explorer III, el Vanguard II y el Sputnik-3. Desde este año las celdas solares aumentaron su utilización en naves espaciales, y el aumento de eficiencia seguía subiendo a pasos agigantados. Fue así como en 1960 Hoffman Electronics conseguía fabricar una celda con un 14 % de eficiencia. Aún cuando para la NASA fuese más importante la seguridad que el costo en sus naves espaciales, y por ende utilizaba celdas solares, en la tierra la energía fotovoltaica era 50 veces más cara que cualquier fuente convencional de generación, por lo que fue excluida para el uso terrestre [8].

En la década de los sesenta, la potencia instalada de las celdas solares de las naves espaciales y satélites alcanzaba 1 KW. En 1973 se produce el embargo de petróleo impuesto por la OPEC, con lo cual se inicia una política de investigación del uso de celdas solares en la Tierra, se destinan fondos por sobre los 300 millones de dólares por año, y se comienza a investigar nuevos materiales para la construcción de las celdas, tales como el silicio policristalino, las celdas solares basadas en películas delgadas, así como combinaciones CdS-Cu<sub>2</sub> y Silicio amorfo, con el fin de reducir los costos de éstas. En esta misma década comienza la NASA a instalar sistemas de generación fotovoltaica por todo E.E.U.U. para fines de refrigeración, iluminación de calles, iluminación en hospitales, en aparatos de televisión, bombeo de agua, etc.

A principios de los años 80s, la compañía ARCO Solar fabricaba más de 1 MW de celdas solares por año. Es el comienzo de la masificación de módulos de 1.4 a 6 KW en torres de departamentos, áreas apartadas del tendido eléctrico, centros comerciales y prototipos de automóviles. La producción mundial de celdas en el año 1982 era de 9.3 Mega Watts y en 1983 de 21.3 Mega Watts, duplicándose la producción en sólo un año, y alcanzando ventas de alrededor de US\$250 millones.

En 1985 se alcanzaba un 20 % de eficiencia en celdas fotovoltaicas, y existían módulos en todas partes del mundo: E.E.U.U., Australia, España, Kenia, Alemania, Ecuador, Japón por nombrar algunos. En Chile se instalaron los primeros módulos en la década de los setenta, principalmente en lugares rurales con módulos de 50 9 W y baterías de 150 Ah suministrando energía a artefactos de 12 V. Ya en los noventa ARCO Solar es comprada por Siemens, formando Siemens Solar Industries, una de las firmas de mayor producción de celdas solares a nivel mundial. A principios de esta década se instala en la Antártica un sistema de 0.5 KW con baterías de 2,4 KWh para suministrar energía a equipos de un laboratorio. En 1996 comienzan estudios para la utilización de Cobre-Indio-Selenio en celdas solares.

A fines del siglo pasado en Grecia se aprueba la instalación de una planta de 5 MW en Creta, de un proyecto de 50 MegaWatts de la empresa Enron Solar. Aun cuando este proyecto era magno, ya estaba en funcionamiento en California una planta de 6,5 MW produciendo alrededor de 12 millones de kWh por año, suministrando energía a cerca de 2.500 hogares como promedio. Hoy en día las celdas fotovoltaicas son utilizadas en prácticamente todo el mundo, generan el 2,1 %de la energía necesaria para abastecer de energía al mundo, una industria que en 25 años pasó de producir casi nada a fabricar de 70 a 80 Mega Watts anuales y con un costo por Watt que bajó desde los US\$50 hasta los 5 US\$/W, con alrededor de 40 Mega Watts conectados a la red eléctrica.

## 1.2 Estado Actual de la tecnología de celdas solares.

En las últimas dos décadas, celdas solares policristalinas de película delgada de CdS-CdTe fabricadas en sustratos de vidrio se han considerado como uno de los candidatos más prometedores a gran escala para las aplicaciones en el campo de la conversión de energía fotovoltaica [9] [10] [11]. Módulos solares basados en Teluro de Cadmio (CdTe) ya se han logrado escalar desarrollando grandes instalaciones para su fabricación. Este éxito se debe a las propiedades físicas únicas de CdTe que lo hacen ideal para la conversión de la energía solar en electricidad útil a un nivel de eficacia comparable a las tecnologías tradicionales del Silicio, pero con la gran diferencia de solamente utilizar alrededor del 1% del material semiconductor requerido para las celdas solares de Si.

Gran avance en las celdas solares de película delgada de CdS-CdTe fue reportado por el grupo de investigación de C. Ferekides de la Universidad de Florida en 1993 quienes fabricaron una celda con eficiencia del 15.8% [12] Hasta llegar a la celda record de 16.5% de eficiencia obtenida por X. Wu en el 2001 [13].

Al arreglo de un gran número de celdas solares conectadas entre sí en serie se le conoce como Panel Solar, estos dispositivos funcionan bajo el efecto fotovoltaico, es decir aprovechan la energía solar para generar cargas positivas y negativas en dos semiconductores próximos de diferente tipo, produciendo así un campo eléctrico capaz de generar una corriente eléctrica. Estos paneles solares a su vez se pueden conectar entre sí, ya sea en serie o en paralelo, para formar finalmente un arreglo fotovoltaico que en principio, puede y debe satisfacer los requerimientos de carga eléctrica bajo un determinado patrón de insolación, el cual está en dependencia de las condiciones climáticas del lugar en donde se encuentre.

Los arreglos y sistemas fotovoltaicos se han convertido en una buena opción tecnológica y económica, deben su aparición a la industria aeroespacial y se han convertido en el medio más fiable para suministrar energía eléctrica a un satélite o a una sonda en las orbitas interiores del sistema solar. También sirven para satisfacer algunas necesidades como son, alumbrado público, iluminación doméstica, bombeo de agua así como para la alimentación de algunos aparatos autónomos, para abastecer refugios o casas aisladas de la red eléctrica y para producir electricidad a gran escala a través de redes de distribución. Debido a la creciente demanda de energías renovables, la fabricación de células solares e instalaciones fotovoltaicas ha avanzado considerablemente en los últimos años. [14], [15]

Entre 2001 y 2011, la capacidad fotovoltaica creció a una tasa anual promedio de 44%. Se estima que se instaló una capacidad de 17GW conectada a la red durante 2010, totalizando de esta manera 40GW [16]

El 2011 fue un año en el que el mercado fotovoltaico registró otro año extraordinario de crecimiento. Casi 30 GW de nueva capacidad solar fotovoltaica entró en operación en el mundo en este año, incrementando la capacidad total instalada mundial en un 74% para alcanzar alrededor de 70 GW. Gran parte de la nueva capacidad se instaló a finales del 2011, motivada por un cambio acelerado en las tarifas, el vencimiento inminente de políticas y una drástica reducción en los precios. La capacidad instalada de energía solar fotovoltaica a finales de 2011 fue 48 veces la capacidad total instalada diez años antes, y los últimos cinco años la tasa media de crecimiento anual superó el 59% para el período comprendido entre 2007 y 2011.

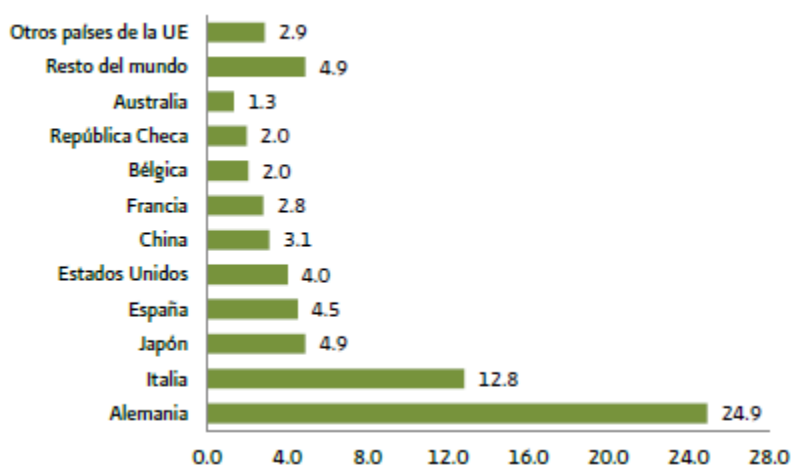


Fig. 1.7 Capacidad instalada de energía fotovoltaica. Principales países, 2011.

La Unión Europea volvió a dominar el mercado mundial de energía solar fotovoltaica, gracias a Alemania e Italia, que en conjunto instalaron el 57% de la nueva capacidad en 2011. En 2011, Alemania fue el país que mayor crecimiento registró en instalaciones fotovoltaicas (10.8 GW) alcanzando una capacidad total de 26.2 GW, cifra que supera la capacidad instalada por los demás países el año anterior (Figura 1.7).

En otros continentes, los principales actores fueron China, con 2.1 GW; Estados Unidos, 1.9 GW; Japón, 1.3 GW, y Australia, 0.8 GW. Japón sigue manteniendo el tercer lugar en capacidad instalada a nivel mundial.

En Estados Unidos de América, la caída de los precios combinada con los incentivos, la eliminación del tope de 2,000 dólares en la inversión federal en crédito fiscal y los vencimientos inminentes de las metas del portafolio para energías renovables duplicaron el mercado, con lo que la capacidad instalada alcanzó casi 4 GW. California sigue siendo el mercado más grande de ese país con 29% del total, seguido por Nueva Jersey con 17% y Arizona con 15%.

Actualmente los módulos fotovoltaicos que se comercializan a nivel mundial poseen un pico de 3 a 100 Watts.[4] estos dispositivos se basan primordialmente en el Silicio monocristalino y los elementos de los grupos III-V de la tabla periódica los cuales presentan eficiencias en módulos alrededor del 13.5%, sin embargo el costo promedio de estos dispositivos aun no es competitivo con el costo promedio de la energía eléctrica que se obtiene con métodos convencionales, (aproximadamente 9 centavos de dólar por KWh) [17]. La alternativa energética al uso del Silicio mono y policristalino (que es el semiconductor más utilizado actualmente en el desarrollo de celdas solares) es el empleo de módulos fotovoltaicos basados en las celdas solares a película delgada [18]. Existiendo tres tipos de materiales que pueden ser considerados y procesados para su producción, estos son: Silicio cristalino (Si), Cobre-Indio-Galio-Selenio ( $\text{CuInGaSe}_2/\text{CdS}$ ) y Teluro de Cadmio/Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdTe}/\text{CdS}$ ) con eficiencias reportadas de (24.5%, 20.1% y 16.7% respectivamente y eficiencias de módulos a nivel de producción industrial mayores al 10% [19]. El record mundial en eficiencia de celdas solares basadas en películas delgadas es del 20%, el cual se obtuvo con celdas de  $0,5 \text{ cm}^2$  de área que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical-bath-deposition) como capa buffer [20].

Otras nuevas tecnologías de fabricación de celdas y módulos fotovoltaicos han sido introducidas con el propósito de aumentar la relación eficiencia/costo, entre las que se destacan las denominadas celdas sensibilizadas con colorantes [21], con las cuales se han logrado eficiencias del 11.8% y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [22], con las cuales se han logrado eficiencias 10.0%; estas últimas son de muy bajo costo, lo cual permite pensar en que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas. La tendencia futura en tecnología de celdas solares es el desarrollo de nuevos materiales que darán lugar la denominada tercera generación de dispositivos fotovoltaicos; estos no se comercializan aún pero se han hecho avances significativos en aspectos teóricos fundamentales y en el diseño, lo cual permite predecir que sería posible obtener eficiencias mayores del 35%.

Existen varias aproximaciones para el desarrollo de estos nuevos materiales, sin embargo los denominados materiales con banda metálica intermedia (BI) [23], están siendo estudiados con interés.

La idea fundamental de estos es, incorporar una banda metálica intermedia en el gap de un semiconductor para lograr que se generen portadores mediante absorción de dos fotones con energías menores que la correspondiente al gap  $E_g$ , sin que se presenten procesos de recombinación a través de la BI. Estos portadores se suman a los que se generan mediante absorción de fotones que dan lugar a la excitación de electrones de la BV a la BC. Una posible forma de generar la BI en un material semiconductor es a través de la incorporación de puntos cuánticos, en sándwich entre una juntura P/N. Los puntos cuánticos forman una banda intermedia de estados discretos que permite absorber fotones de energía menor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).



Las tecnologías de CIGS y CdTe han sido muy exitosas en materia de reducción del costo de manufactura de módulos FV ya que se está muy cerca de igualar el precio del kWh generado convencionalmente; sin embargo estas dos tecnologías tienen la gran limitación de que tanto el CdTe como el CIGS están constituidos por elementos escasos en la naturaleza (Te, In, Ga) [24,25]

Este hecho traería en el futuro sobrecostos en la fabricación de módulos y limitaciones para escalar la producción de módulos a niveles de los TW/año [24].

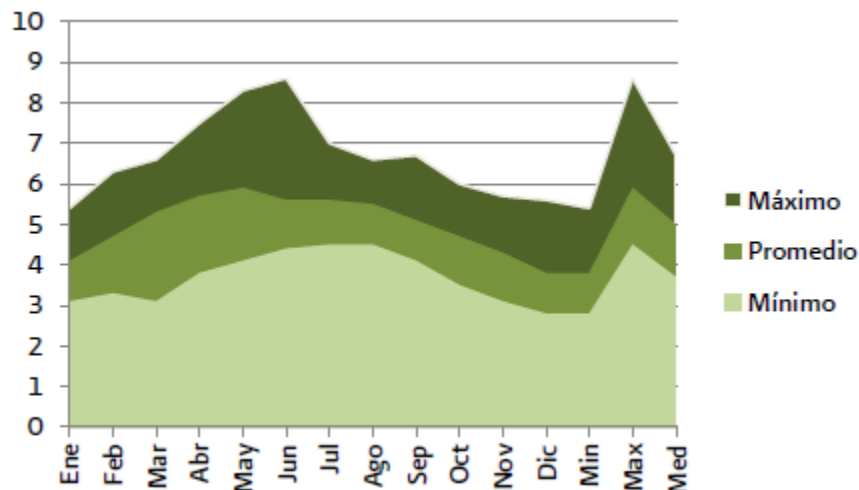
Para dar solución a esta limitación en las tecnologías de CdTe y CIGS, recientemente se iniciaron actividades investigativas tendientes a desarrollar nuevos materiales caracterizados por ser de bajo costo, abundantes en la naturaleza y cuyas propiedades permitan sustituir a los compuestos CIGS y CdTe como capa absorbente en celdas solares de película delgada, garantizando eficiencias de conversión similares. Entre los materiales fotovoltaicos que cumplen los requisitos mencionados previamente se encuentran los compuestos calcogenuros basados en elementos de los grupos I, II y IV los cuales constituyen una amplia familia que crece en la fase  $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S,Se})_4$  con estructura tetragonal, conocida como kesterita;  $\text{M}_{\text{II}}=(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd})$  y  $\text{M}_{\text{IV}}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ . El representante de la familia de kesteritas más investigado y con el cual se han obtenido resultados prometedores es el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) [26-29].

### 1.3 Antecedentes de las celdas solares en México.

México se localiza geográficamente entre los 14° y 33° de latitud septentrional [30]; esta característica resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar, pues la irradiación global media diaria en el territorio nacional, es de alrededor de 5.5 kWh/m<sup>2</sup>/d, siendo uno de los países con mayor potencial en aprovechamiento de la energía solar en el mundo. La irradiación promedio diaria cambia a lo largo de la república y depende también del mes en cuestión descendiendo ligeramente por debajo de 3KWh/m<sup>2</sup> y pudiendo alcanzar valores superiores a 8.5 KWh/m<sup>2</sup> de acuerdo a la siguiente figura.



**Figura 1.8.** Irradiación solar global diaria promedio anual en el territorio Mexicano (KWh/m<sup>2</sup>)



**Figura 1.9.** Intervalo de Irradiación solar global diaria promedio mensual en México. (KWh/m<sup>2</sup>)

La investigación y desarrollo de las energías renovables en particular de la energía solar en México se lleva a cabo a mediados de los años 70s, en las universidades y centros de investigación nacionales y estatales así como en algunas asociaciones como la ANES (Asociación Nacional de Energía Solar) por el año de 1977. Siendo en un inicio el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional el pionero en desarrollar celdas solares de Silicio monocristalino para posteriormente con el paso de los años encontrarse en el desarrollo de nuevas alternativas en dispositivos fotovoltaicos tales como celdas solares en base a películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) y Teluro de Cadmio (CdTe) entre otras.

Por otra parte La Universidad Nacional Autónoma de México también forma parte de este desarrollo científico pues en algunos de los institutos que la componen se estudian y desarrollan celdas solares basadas en película delgada así como nuevas alternativas que utilizan materiales orgánicos para el desarrollo de las mismas.

El Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional campus Mérida es uno de los grupos de investigación en el desarrollo de celdas solares del tipo CdS/CdTe en México y que actualmente posee el record en eficiencia cuántica de conversión en los dispositivos que desarrolla (alrededor del 14.5%) de acuerdo a [31].

En los laboratorios de Física Avanzada de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, el grupo de estado sólido ha estado trabajando en el desarrollo de celdas solares del tipo CdS/CdTe logrando eficiencias de 12.4% a lo largo de una década; pero prosiguiendo en la investigación con el fin de lograr mejoras en los resultados finales para estos dispositivos. Una de estas variantes es el desarrollo de celdas solares tipo CdS/CdTe a partir de materiales sinterizados en forma de pastilla, lo cual generaría un menor tiempo de producción eliminando pasos durante el procesamiento para este tipo de dispositivos así como evitar la pérdida de material fuente utilizado para su elaboración.

Cabe mencionar que en este trabajo utilizamos materiales CdS y CdTe sinterizados en forma de pastilla y crecidas mediante una misma técnica (CSVT) (conocida por sus siglas en inglés como



close space vapor transport) como ya se mencionó en el párrafo anterior, con el objetivo de evitar pasos y procedimientos en la elaboración de las películas, pues esto nos permite perfilar este tipo de variante hacia un escalamiento industrial, en el cual mientras menores pasos se impliquen en la elaboración de este tipo de dispositivos fotovoltaicos, mejor será la proyección en su fabricación.

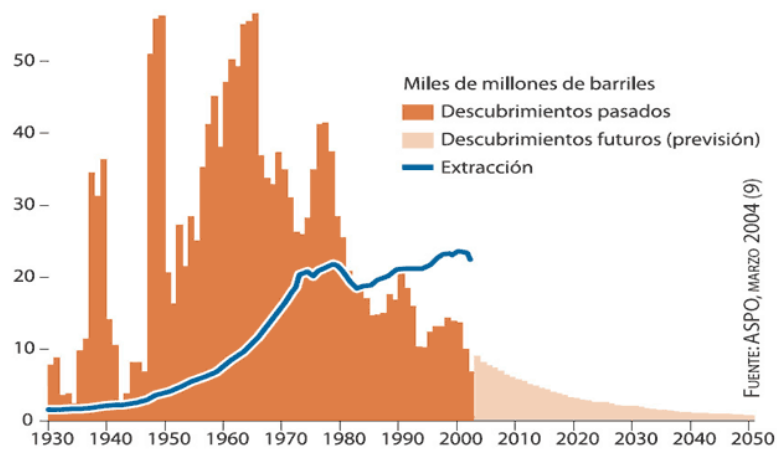
El objetivo de la presente tesis es evaluar el procesamiento de celdas solares del tipo CdS/CdTe procesadas por la técnica CSVT mediante el uso de materiales sinterizados en forma de pastilla hechos a partir de polvos de alta pureza, para su inclusión al escalamiento industrial de dispositivos de área grande (módulos de 100 cm<sup>2</sup>).

**CAPITULO 1 INTRODUCCION.**

**1.1 JUSTIFICACION (Fuentes de Energía )**

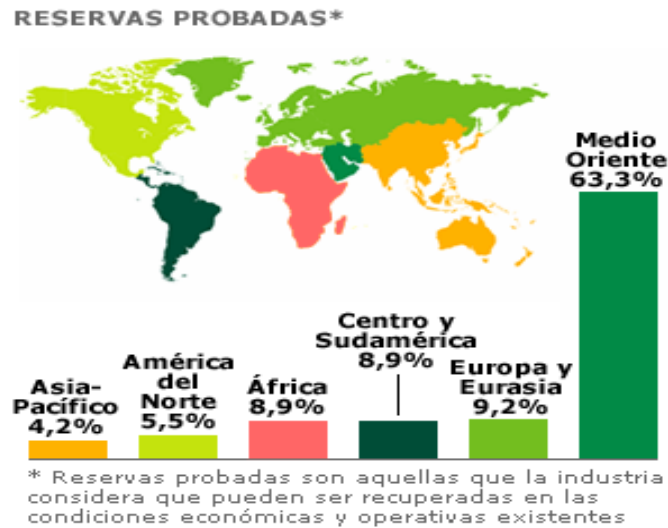
El acelerado crecimiento poblacional ha conllevado prescindir de enormes cantidades de fuentes de energía en su gran mayoría consideradas fuentes no renovables, dentro de las cuales podemos mencionar al carbón mineral, petróleo y sus derivados como la gasolina, el diésel y el gas natural. Por otra parte, el entorno ambiental se ha visto ciertamente afectado por el excesivo uso de los llamados combustibles fósiles, los cuales han llegado a deteriorar de tal forma nuestro ecosistema, que ha sido necesario considerar el desarrollo de las llamadas energías alternativas.

Si bien el esquema actual de uso de energías no renovables no es sustentable, siendo su base el petróleo crudo (31.8%), el carbón y sus derivados (28.1%), el gas natural (21.3%) y la nuclear (fisión nuclear) (5.6%), la contribución de las energías renovables es en la actualidad pobre (13.2%) [1] La demanda de energía continúa aumentando, mientras que el descubrimiento de nuevos yacimientos decrece desde los años 60s pese al empleo de tecnologías cada vez más sofisticadas para su ubicación y extracción. Desde los años 80s el consumo del petróleo supera la extracción, de tal forma que actualmente se ha alcanzado la alarmante proporción de que por cada barril que se extrae, se consumen cuatro, significando esto que casi todo el petróleo que se consume hoy en día proviene de los grandes yacimientos descubiertos hace ya varias décadas. [2] (Fig. 1.1)



**Figura 1.1.** Descubrimientos anuales de yacimientos de petróleo desde 1930, expresados en volumen de reservas incorporadas por año. Se muestra también la curva de la extracción mundial de petróleo hasta el año 2003. Se observa que a partir de los años ochenta la extracción de petróleo comienza a superar al petróleo que se descubre cada año.

Debido al enorme crecimiento poblacional y al aumento en el consumo per-cápita de estos recursos, se estima que solo queda petróleo disponible para que su explotación sea económicamente redituable para la primera mitad de este siglo, de tal manera que la distribución de las reservas petrolíferas mundiales juegan un papel muy importante en el desarrollo de fuentes alternativas de energía (Fig. 1.2)



**Fig. 1.2.** Distribución mundial de reservas probadas de petróleo en el mundo.

El problema del excesivo uso de energéticos fósiles ha provocado, como se mencionó anteriormente, un deterioro a nivel ambiental de nuestro planeta, el llamado calentamiento global es buen ejemplo de ello. Es cierto que existen ciclos naturales de enfriamiento y calentamiento global, y que el planeta ha pasado por varios de estos ciclos a lo largo de su existencia. Sin embargo, esta vez el ciclo natural de calentamiento se ha exagerado a un nivel peligroso por causa de nuestras acciones, en particular por la producción elevada de los gases que generan el llamado efecto invernadero (Fig. 1.3). Como es conocido, este efecto consiste en lo siguiente: Del total de la energía de la luz solar que nos llega al planeta, el 30% es reflejado hacia el espacio (termino conocido como albedo), la atmósfera retiene solo un 20% y el 50% restante llega hasta la superficie terrestre, calentándola. Al calentarse la superficie de la Tierra transforma la luz solar (de alta energía) en radiación de baja energía (longitud de onda grande), cargadas hacia el infrarrojo- que refleja nuevamente hacia la atmósfera. Esa energía de onda amplia o infrarroja, si puede ser absorbida de manera muy eficiente por algunos de los gases atmosféricos (de manera particular el CO<sub>2</sub>, pero también el vapor de agua, el metano y otros), siendo ésta la principal fuente de calor para la atmósfera, de allí que la temperatura más alta de la Tropósfera sea justamente el punto de contacto con la superficie del planeta.



**Figura 1.3.** Efecto invernadero, nótese el cambio de longitud de onda entre la luz que incide en la superficie terrestre (visible y ultravioleta) y la que es reflejada por la superficie terrestre una vez que se ha calentado (infrarrojo).

El efecto invernadero hace que la luz solar sea más eficiente para calentar la atmósfera y elevar su temperatura media. Sin el efecto invernadero que le da a nuestro planeta su atmósfera con 0.03% de CO<sub>2</sub>, estaríamos perpetuamente congelados, con una temperatura media global de cerca de -15°C en lugar de los muy confortables 15 °C) que es la temperatura media del planeta. Es claro, entonces, que la composición de la atmósfera afecta de manera fundamental al clima; mientras más gases de invernadero como el CO<sub>2</sub> se encuentren en la atmósfera terrestre, mayor será la temperatura global del planeta, y mientras menos haya, más fría será la Tierra.

Dentro de los efectos del Calentamiento Global están los que modificarán los patrones climáticos determinando cuándo y cuánto llueve en cada región y esto tiene consecuencias económicas y ecológicas. Es claro que la agricultura será una rama de la actividad humana muy vulnerable al cambio climático, pero también lo será la salud, ya que habrá cambios en la distribución de muchas enfermedades por mencionar solo un ejemplo [3].

Es por esto y muchas razones más que es necesario el desarrollo de nuevas energías alternativas y renovables que sean a su vez menos agresivas con el medio ambiente.

El uso de energías alternativas, dentro de las cuales se encuentran las energías renovables, es una tarea impostergable en el presente de nuestro país, incluso en los países industrializados este debe ser un tema prioritario dentro de la agenda energética, teniendo como consecuencia el desarrollo económico tecnológico social y energético del país que asuma dicho rol [4].

Dentro de las llamadas fuentes de energía renovables podemos encontrar: la energía eólica, la solar, la biomasa la mareomotriz y la energía del hidrogeno. Actualmente los diferentes recursos que pueden aprovecharse de las energías limpias han determinado que estas sean cada vez más populares de tal forma que ya algunas de ellas han sido adoptadas como formas de abastecimiento en muchos países en la actualidad.

Para conocer más a fondo sus características, debemos tener en cuenta las ventajas y posibles desventajas que suponen el uso de las energías renovables con respecto a los combustibles fósiles comúnmente utilizados:

**Ventajas:**

1. Son respetuosas con el medio ambiente, no contaminan y representan la alternativa de energía más limpia hasta el momento.
2. Al generar recursos por sí misma, contribuyen a la diversificación y el autoabastecimiento.
3. Desarrollan la industria y la economía de la región en la que se instalan.
4. Generan gran cantidad de puestos de trabajo, los que se prevén en un aumento aún mayor en el futuro teniendo en cuenta su demanda e implementación.

**Desventajas:**

1. El primer freno ante su elección es en muchos casos la inversión inicial, la que supone baja rentabilidad.
2. La disponibilidad puede ser un problema actual, no siempre se dispone de ellas y se debe esperar que haya suficiente almacenamiento. Esto tiene una estrecha relación con el hecho de que están comenzando a ser cada vez más populares.

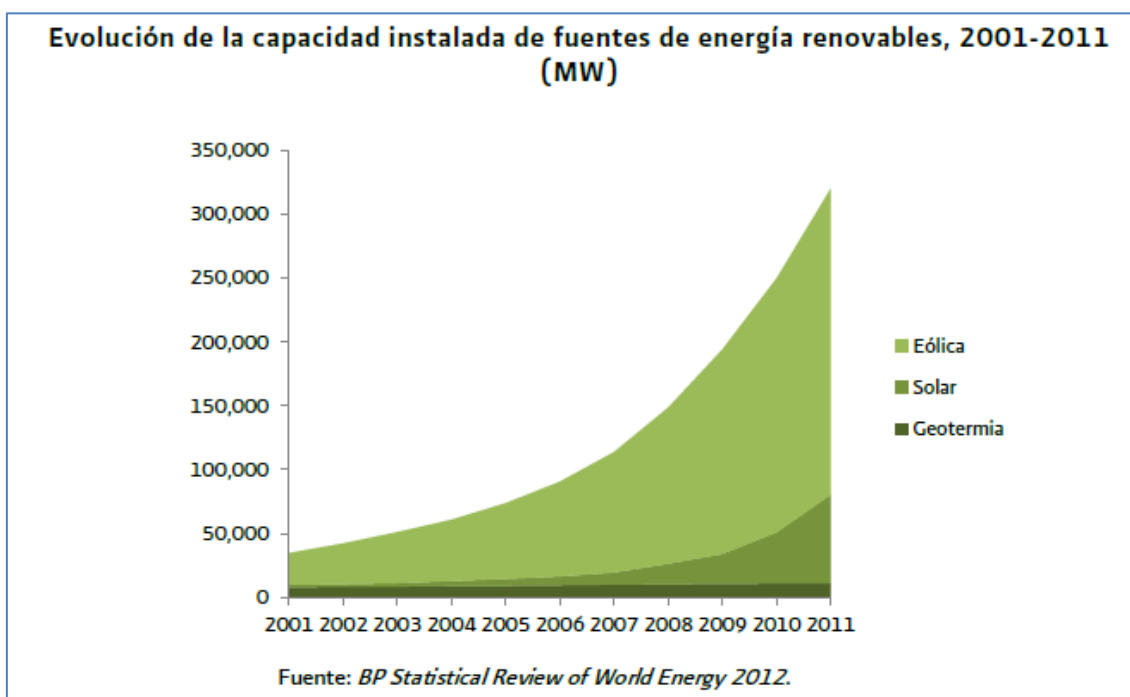


*Figura 1.4 . El uso de energías alternativas conlleva a un mejoramiento en la calidad del medio ambiente pues al tratarse de energías no agresivas el nivel de contaminación hacia el ecosistema es reducido al mínimo.*

Países como Alemania, Brasil, Dinamarca, España, Canadá y Reino Unido han desarrollado tecnologías que les han permitido utilizar diversas fuentes renovables, fundamentalmente para la generación de energía eléctrica y, aunque su participación en la producción mundial

aún es pequeña, estas energías representan una opción para el suministro eléctrico mundial. El análisis de las experiencias internacionales [5] muestra que las energías renovables son un tema prioritario en las agendas energéticas, tanto en los países industrializados como en las economías en desarrollo, gracias a sus efectos positivos en las esferas ambiental, económica y social.

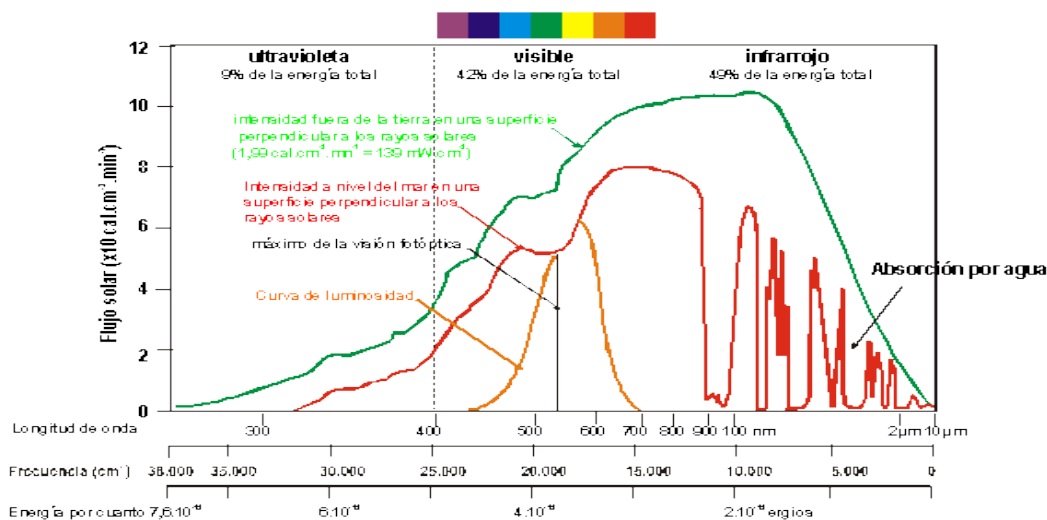
Las fuentes de energías renovables han incrementado su capacidad instalada en los últimos 9 años (véase Gráfica 4). La energía eólica ha aumentado en poco más de ocho veces su capacidad instalada, mientras que la energía solar fotovoltaica lo ha hecho 38 veces [6]. La geotermia en cambio ha aumentado en poco más de una tercera parte de lo que representaba en 2001.



**Fig 1.5** Evolución de la capacidad instalada de Fuentes de energía renovable. Fuente: British Petroleum Statistical Review of World Energy, 2012.

La energía solar fotovoltaica es un tipo de electricidad renovable obtenida directamente de los rayos solares gracias al efecto fotoeléctrico de un determinado dispositivo, normalmente de una lámina semiconductor llamada celda fotovoltaica o una disposición de metales sobre un substrato llamada capa fina, aunque también están en fase de laboratorio métodos orgánicos. Esta energía solar está compuesta por una porción de radiación que emite el sol y que es interceptada por la tierra (infrarrojo-luz visible-ultravioleta)

## EXPECTRO DE RADIACIÓN SOLAR



**Fig. 1.6** Flujo solar en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) en la atmósfera y a nivel del mar recibido por la tierra (Margalef 1980).

Teniendo esto en cuenta es indispensable mencionar que el flujo de radiación solar que llega a la tierra es la fuente primaria de todas las formas de energía conocidas. La radiación solar es el origen de los movimientos de circulación de la atmósfera y del océano, de la vida vegetal o de los combustibles fósiles entre otros.

Desde el punto de vista de los sistemas de utilización de la energía solar, interesa cuantificar la cantidad de radiación solar que incide sobre una superficie en la tierra, y su relación con los parámetros geográficos y climatológicos.

La complejidad de los fenómenos que afectan a la radiación solar en su camino a través de la atmósfera es el principal problema que aparece a la hora de cuantificar la disponibilidad energética. Se puede conocer con suficiente precisión la energía emitida por el sol en un momento determinado, pero no es sencillo estimar la cantidad de energía que alcanza la superficie de la tierra. Desde que esta energía entra en la atmósfera dos tipos de factores influyen en su recorrido a través de la misma hasta alcanzar la tierra, unos son de naturaleza determinista y otros que podemos denominar aleatorios.

Entre los factores deterministas se encuentran los factores astronómicos, que dependen de la geometría tierra-sol. Son función de la posición relativa de ambos y del lugar de la tierra que consideremos. Estos factores condicionan el recorrido de la radiación a través de la atmósfera y el ángulo de incidencia sobre la misma.

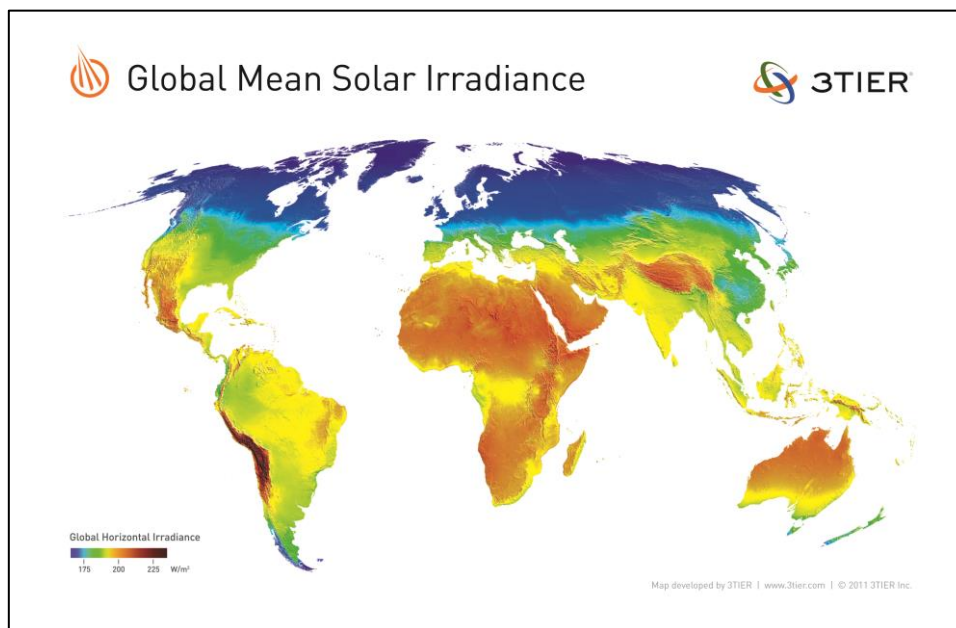
Los otros factores que inciden en la cantidad de energía que se recibe en la superficie de la tierra son los factores climáticos. Estos serán los responsables de que se produzca una atenuación en la cantidad de energía que podría alcanzar la tierra. Estos factores a diferencia de los astronómicos no son fácilmente cuantificables. Los componentes de la atmósfera son los responsables de dicha atenuación: vapor de agua, aerosoles, ozono y nubes.



La unidad practica que describe la cantidad de radiación solar que llega a la tierra se llama Irradiancia o bien unidad de potencia por metro cuadrado [ $W/m^2$ ]

La energía que el sol irradia hacia la tierra corresponde a aproximadamente  $1.5 \times 10^9$  TWh de esta energía aproximadamente 33% se refleja hacia el espacio, después un 44% es energía térmica reflejada por la tierra en forma de rayos infrarrojos, 20% es usada en la vaporización del agua, 2% es transformada en energía del viento así como las olas y mareas y el restante 1% es almacenado de forma biológica o química. Tomando en cuenta esto, la cantidad de energía recibida en forma de radiación solar por unidad de tiempo y unidad de superficie medida en la parte externa de la atmosfera terrestre en un plano perpendicular a los rayos del sol es de aproximadamente  $1366 W/m^2$ , este valor es conocido como constante solar.

Tomando esto en cuenta al pasar esta radiación por una distancia de 150 millones de km, se reduce esta cantidad y al final el planeta recibe una energía promedio a  $3 \times 10^{17}$  kWh al año, equivalente a 4000 veces el consumo energético mundial al año ( $7 \times 10^{13}$  kWh/año), lo cual nos indica la enorme potencia del Sol.



**Fig. 1.6** Radiación solar mundial

En 1839 el físico experimental francés Edmund Becquerel, descubrió el efecto fotovoltaico mientras efectuaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica. Esta pila aumentó su generación de electricidad al ser expuesta a la luz. A fines del siglo XIX científicos tales como W. Smith, W Adas y R. Day descubren la fotoconductividad del selenio y construyen la primera celda experimental hecha de una oblea de selenio. En 1904 Albert Einstein publica su trabajo acerca del efecto fotoeléctrico (junto con el de la teoría de la relatividad), por este trabajo es galardonado en 1921 con el Premio Nobel. Recién en 1941 se construye un dispositivo que puede ser llamado “celda solar”, fue fabricada



de selenio y tenía una eficiencia del 1 %. La compañía Western Electric fue la primera en comercializar las celdas solares en 1955.

Mientras tanto científicos de diversas partes del mundo realizaban experimentos en combinaciones como Cobre y Oxido cuproso, en Silicio Monocristalino, en Cadmio/Silicio, así como en Germanio Monocristalino. En ese mismo año a la U.S. Signal Corps le fue asignada la tarea de construir fuentes de poder para satélites espaciales. Los estudios de esta compañía comenzaron con celdas de una eficiencia de 4,5 %, y en tres años lograron que esta eficiencia aumentara hasta un 9 %. Fue entonces cuando en 1958 fue lanzado al espacio el primer satélite que utilizaba celdas fotovoltaicas, el Vanguard I. [7]. Éste tenía un sistema de poder de 0.1 W, en aproximadamente 100 cm<sup>2</sup> y estuvo trabajando por 8 años. Ese mismo año se lanzaron 3 satélites con esta misma tecnología, el Explorer III, el Vanguard II y el Sputnik-3. Desde este año las celdas solares aumentaron su utilización en naves espaciales, y el aumento de eficiencia seguía subiendo a pasos agigantados. Fue así como en 1960 Hoffman Electronics conseguía fabricar una celda con un 14 % de eficiencia. Aún cuando para la NASA fuese más importante la seguridad que el costo en sus naves espaciales, y por ende utilizaba celdas solares, en la tierra la energía fotovoltaica era 50 veces más cara que cualquier fuente convencional de generación, por lo que fue excluida para el uso terrestre [8].

En la década de los sesenta, la potencia instalada de las celdas solares de las naves espaciales y satélites alcanzaba 1 KW. En 1973 se produce el embargo de petróleo impuesto por la OPEC, con lo cual se inicia una política de investigación del uso de celdas solares en la Tierra, se destinan fondos por sobre los 300 millones de dólares por año, y se comienza a investigar nuevos materiales para la construcción de las celdas, tales como el silicio policristalino, las celdas solares basadas en películas delgadas, así como combinaciones CdS-Cu<sub>2</sub> y Silicio amorfo, con el fin de reducir los costos de éstas. En esta misma década comienza la NASA a instalar sistemas de generación fotovoltaica por todo E.E.U.U. para fines de refrigeración, iluminación de calles, iluminación en hospitales, en aparatos de televisión, bombeo de agua, etc.

A principios de los años 80s, la compañía ARCO Solar fabricaba más de 1 MW de celdas solares por año. Es el comienzo de la masificación de módulos de 1.4 a 6 KW en torres de departamentos, áreas apartadas del tendido eléctrico, centros comerciales y prototipos de automóviles. La producción mundial de celdas en el año 1982 era de 9.3 Mega Watts y en 1983 de 21.3 Mega Watts, duplicándose la producción en sólo un año, y alcanzando ventas de alrededor de US\$250 millones.

En 1985 se alcanzaba un 20 % de eficiencia en celdas fotovoltaicas, y existían módulos en todas partes del mundo: E.E.U.U., Australia, España, Kenia, Alemania, Ecuador, Japón por nombrar algunos. En Chile se instalaron los primeros módulos en la década de los setenta, principalmente en lugares rurales con módulos de 50 9 W y baterías de 150 Ah suministrando energía a artefactos de 12 V. Ya en los noventa ARCO Solar es comprada por Siemens, formando Siemens Solar Industries, una de las firmas de mayor producción de celdas solares a nivel mundial. A principios de esta década se instala en la Antártica un sistema de 0.5 KW con baterías de 2,4 KWh para suministrar energía a equipos de un laboratorio. En 1996 comienzan estudios para la utilización de Cobre-Indio-Selenio en celdas solares.

A fines del siglo pasado en Grecia se aprueba la instalación de una planta de 5 MW en Creta, de un proyecto de 50 MegaWatts de la empresa Enron Solar. Aun cuando este proyecto era magno, ya estaba en funcionamiento en California una planta de 6,5 MW produciendo alrededor de 12 millones de kWh por año, suministrando energía a cerca de 2.500 hogares como promedio. Hoy en día las celdas fotovoltaicas son utilizadas en prácticamente todo el mundo, generan el 2,1 % de la energía necesaria para abastecer de energía al mundo, una industria que en 25 años pasó de producir casi nada a fabricar de 70 a 80 Mega Watts anuales y con un costo por Watt que bajó desde los US\$50 hasta los 5 US\$/W, con alrededor de 40 Mega Watts conectados a la red eléctrica.

## 1.2 Estado Actual de la tecnología de celdas solares.

En las últimas dos décadas, celdas solares policristalinas de película delgada de CdS-CdTe fabricadas en sustratos de vidrio se han considerado como uno de los candidatos más prometedores a gran escala para las aplicaciones en el campo de la conversión de energía fotovoltaica [9] [10] [11]. Módulos solares basados en Teluro de Cadmio (CdTe) ya se han logrado escalar desarrollando grandes instalaciones para su fabricación. Este éxito se debe a las propiedades físicas únicas de CdTe que lo hacen ideal para la conversión de la energía solar en electricidad útil a un nivel de eficacia comparable a las tecnologías tradicionales del Silicio, pero con la gran diferencia de solamente utilizar alrededor del 1% del material semiconductor requerido para las celdas solares de Si.

Gran avance en las celdas solares de película delgada de CdS-CdTe fue reportado por el grupo de investigación de C. Ferekides de la Universidad de Florida en 1993 quienes fabricaron una celda con eficiencia del 15.8% [12] Hasta llegar a la celda record de 16.5% de eficiencia obtenida por X. Wu en el 2001 [13].

Al arreglo de un gran número de celdas solares conectadas entre sí en serie se le conoce como Panel Solar, estos dispositivos funcionan bajo el efecto fotovoltaico, es decir aprovechan la energía solar para generar cargas positivas y negativas en dos semiconductores próximos de diferente tipo, produciendo así un campo eléctrico capaz de generar una corriente eléctrica. Estos paneles solares a su vez se pueden conectar entre sí, ya sea en serie o en paralelo, para formar finalmente un arreglo fotovoltaico que en principio, puede y debe satisfacer los requerimientos de carga eléctrica bajo un determinado patrón de insolación, el cual está en dependencia de las condiciones climáticas del lugar en donde se encuentre.

Los arreglos y sistemas fotovoltaicos se han convertido en una buena opción tecnológica y económica, deben su aparición a la industria aeroespacial y se han convertido en el medio más fiable para suministrar energía eléctrica a un satélite o a una sonda en las orbitas interiores del sistema solar. También sirven para satisfacer algunas necesidades como son, alumbrado público, iluminación doméstica, bombeo de agua así como para la alimentación de algunos aparatos autónomos, para abastecer refugios o casas aisladas de la red eléctrica y para producir electricidad a gran escala a través de redes de distribución. Debido a la creciente demanda de energías renovables, la fabricación de células solares e instalaciones fotovoltaicas ha avanzado considerablemente en los últimos años. [14], [15]

Entre 2001 y 2011, la capacidad fotovoltaica creció a una tasa anual promedio de 44%. Se estima que se instaló una capacidad de 17GW conectada a la red durante 2010, totalizando de esta manera 40GW [16]

El 2011 fue un año en el que el mercado fotovoltaico registró otro año extraordinario de crecimiento. Casi 30 GW de nueva capacidad solar fotovoltaica entró en operación en el mundo en este año, incrementando la capacidad total instalada mundial en un 74% para alcanzar alrededor de 70 GW. Gran parte de la nueva capacidad se instaló a finales del 2011, motivada por un cambio acelerado en las tarifas, el vencimiento inminente de políticas y una drástica reducción en los precios. La capacidad instalada de energía solar fotovoltaica a finales de 2011 fue 48 veces la capacidad total instalada diez años antes, y los últimos cinco años la tasa media de crecimiento anual superó el 59% para el período comprendido entre 2007 y 2011.

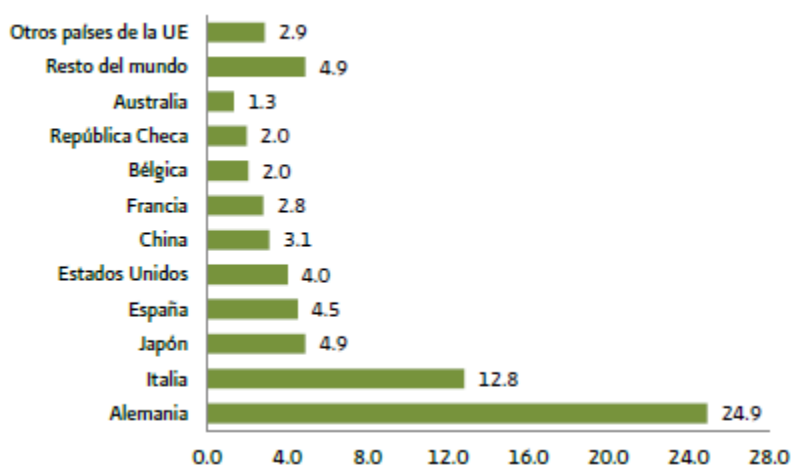


Fig. 1.7 Capacidad instalada de energía fotovoltaica. Principales países, 2011.

La Unión Europea volvió a dominar el mercado mundial de energía solar fotovoltaica, gracias a Alemania e Italia, que en conjunto instalaron el 57% de la nueva capacidad en 2011. En 2011, Alemania fue el país que mayor crecimiento registró en instalaciones fotovoltaicas (10.8 GW) alcanzando una capacidad total de 26.2 GW, cifra que supera la capacidad instalada por los demás países el año anterior (Figura 1.7).

En otros continentes, los principales actores fueron China, con 2.1 GW; Estados Unidos, 1.9 GW; Japón, 1.3 GW, y Australia, 0.8 GW. Japón sigue manteniendo el tercer lugar en capacidad instalada a nivel mundial.

En Estados Unidos de América, la caída de los precios combinada con los incentivos, la eliminación del tope de 2,000 dólares en la inversión federal en crédito fiscal y los vencimientos inminentes de las metas del portafolio para energías renovables duplicaron el mercado, con lo que la capacidad instalada alcanzó casi 4 GW. California sigue siendo el mercado más grande de ese país con 29% del total, seguido por Nueva Jersey con 17% y Arizona con 15%.

Actualmente los módulos fotovoltaicos que se comercializan a nivel mundial poseen un pico de 3 a 100 Watts.[4] estos dispositivos se basan primordialmente en el Silicio monocristalino y los elementos de los grupos III-V de la tabla periódica los cuales presentan eficiencias en módulos alrededor del 13.5%, sin embargo el costo promedio de estos dispositivos aun no es competitivo con el costo promedio de la energía eléctrica que se obtiene con métodos convencionales, (aproximadamente 9 centavos de dólar por KWh) [17]. La alternativa energética al uso del Silicio mono y policristalino (que es el semiconductor más utilizado actualmente en el desarrollo de celdas solares) es el empleo de módulos fotovoltaicos basados en las celdas solares a película delgada [18]. Existiendo tres tipos de materiales que pueden ser considerados y procesados para su producción, estos son: Silicio cristalino (Si), Cobre-Indio-Galio-Selenio ( $\text{CuInGaSe}_2/\text{CdS}$ ) y Teluro de Cadmio/Sulfuro de Cadmio ( $\text{CdTe}/\text{CdS}$ ) con eficiencias reportadas de (24.5%, 20.1% y 16.7% respectivamente y eficiencias de módulos a nivel de producción industrial mayores al 10% [19]. El record mundial en eficiencia de celdas solares basadas en películas delgadas es del 20%, el cual se obtuvo con celdas de  $0,5 \text{ cm}^2$  de área que usan CIGS como capa absorbente y CdS depositado por la técnica CBD (chemical-bath-deposition) como capa buffer [20].

Otras nuevas tecnologías de fabricación de celdas y módulos fotovoltaicos han sido introducidas con el propósito de aumentar la relación eficiencia/costo, entre las que se destacan las denominadas celdas sensibilizadas con colorantes [21], con las cuales se han logrado eficiencias del 11.8% y las celdas orgánicas basadas en polímeros conductores [22], con las cuales se han logrado eficiencias 10.0%; estas últimas son de muy bajo costo, lo cual permite pensar en que en el futuro su relación eficiencia/costo sea mayor que el de los otros tipos de celdas. La tendencia futura en tecnología de celdas solares es el desarrollo de nuevos materiales que darán lugar la denominada tercera generación de dispositivos fotovoltaicos; estos no se comercializan aún pero se han hecho avances significativos en aspectos teóricos fundamentales y en el diseño, lo cual permite predecir que sería posible obtener eficiencias mayores del 35%.

Existen varias aproximaciones para el desarrollo de estos nuevos materiales, sin embargo los denominados materiales con banda metálica intermedia (BI) [23], están siendo estudiados con interés.

La idea fundamental de estos es, incorporar una banda metálica intermedia en el gap de un semiconductor para lograr que se generen portadores mediante absorción de dos fotones con energías menores que la correspondiente al gap  $E_g$ , sin que se presenten procesos de recombinación a través de la BI. Estos portadores se suman a los que se generan mediante absorción de fotones que dan lugar a la excitación de electrones de la BV a la BC. Una posible forma de generar la BI en un material semiconductor es a través de la incorporación de puntos cuánticos, en sándwich entre una juntura P/N. Los puntos cuánticos forman una banda intermedia de estados discretos que permite absorber fotones de energía menor que la energía de banda prohibida ( $E_g$ ).

Las tecnologías de CIGS y CdTe han sido muy exitosas en materia de reducción del costo de manufactura de módulos FV ya que se está muy cerca de igualar el precio del kWh generado convencionalmente; sin embargo estas dos tecnologías tienen la gran limitación de que tanto el CdTe como el CIGS están constituidos por elementos escasos en la naturaleza (Te, In, Ga) [24,25]

Este hecho traería en el futuro sobrecostos en la fabricación de módulos y limitaciones para escalar la producción de módulos a niveles de los TW/año [24].

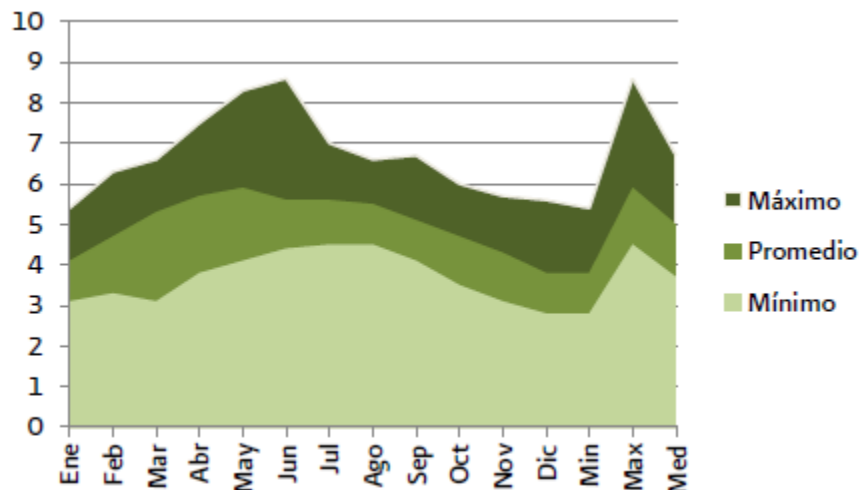
Para dar solución a esta limitación en las tecnologías de CdTe y CIGS, recientemente se iniciaron actividades investigativas tendientes a desarrollar nuevos materiales caracterizados por ser de bajo costo, abundantes en la naturaleza y cuyas propiedades permitan sustituir a los compuestos CIGS y CdTe como capa absorbente en celdas solares de película delgada, garantizando eficiencias de conversión similares. Entre los materiales fotovoltaicos que cumplen los requisitos mencionados previamente se encuentran los compuestos calcogenuros basados en elementos de los grupos I, II y IV los cuales constituyen una amplia familia que crece en la fase  $\text{Cu}_2(\text{M}_{\text{II}})(\text{M}_{\text{IV}})(\text{S,Se})_4$  con estructura tetragonal, conocida como kesterita;  $\text{M}_{\text{II}}=(\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd})$  y  $\text{M}_{\text{IV}}=(\text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn})$ . El representante de la familia de kesteritas más investigado y con el cual se han obtenido resultados prometedores es el compuesto  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) [26-29].

### 1.3 Antecedentes de las celdas solares en México.

México se localiza geográficamente entre los 14° y 33° de latitud septentrional [30]; esta característica resulta ideal para el aprovechamiento de la energía solar, pues la irradiación global media diaria en el territorio nacional, es de alrededor de 5.5 kWh/m<sup>2</sup>/d, siendo uno de los países con mayor potencial en aprovechamiento de la energía solar en el mundo. La irradiación promedio diaria cambia a lo largo de la república y depende también del mes en cuestión descendiendo ligeramente por debajo de 3KWh/m<sup>2</sup> y pudiendo alcanzar valores superiores a 8.5 KWh/m<sup>2</sup> de acuerdo a la siguiente figura.



**Figura 1.8.** Irradiación solar global diaria promedio anual en el territorio Mexicano (KWh/m<sup>2</sup>)



**Figura 1.9.** Intervalo de Irradiación solar global diaria promedio mensual en México. (KWh/m<sup>2</sup>)

La investigación y desarrollo de las energías renovables en particular de la energía solar en México se lleva a cabo a mediados de los años 70s, en las universidades y centros de investigación nacionales y estatales así como en algunas asociaciones como la ANES (Asociación Nacional de Energía Solar) por el año de 1977. Siendo en un inicio el Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional el pionero en desarrollar celdas solares de Silicio monocristalino para posteriormente con el paso de los años encontrarse en el desarrollo de nuevas alternativas en dispositivos fotovoltaicos tales como celdas solares en base a películas delgadas de Sulfuro de Cadmio (CdS) y Teluro de Cadmio (CdTe) entre otras.

Por otra parte La Universidad Nacional Autónoma de México también forma parte de este desarrollo científico pues en algunos de los institutos que la componen se estudian y desarrollan celdas solares basadas en película delgada así como nuevas alternativas que utilizan materiales orgánicos para el desarrollo de las mismas.

El Centro de Investigación y Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional campus Mérida es uno de los grupos de investigación en el desarrollo de celdas solares del tipo CdS/CdTe en México y que actualmente posee el record en eficiencia cuántica de conversión en los dispositivos que desarrolla (alrededor del 14.5%) de acuerdo a [31].

En los laboratorios de Física Avanzada de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, el grupo de estado sólido ha estado trabajando en el desarrollo de celdas solares del tipo CdS/CdTe logrando eficiencias de 12.4% a lo largo de una década; pero prosiguiendo en la investigación con el fin de lograr mejoras en los resultados finales para estos dispositivos. Una de estas variantes es el desarrollo de celdas solares tipo CdS/CdTe a partir de materiales sinterizados en forma de pastilla, lo cual generaría un menor tiempo de producción eliminando pasos durante el procesamiento para este tipo de dispositivos así como evitar la pérdida de material fuente utilizado para su elaboración.

Cabe mencionar que en este trabajo utilizamos materiales CdS y CdTe sinterizados en forma de pastilla y crecidas mediante una misma técnica (CSVT) (conocida por sus siglas en inglés como

close space vapor transport) como ya se mencionó en el párrafo anterior, con el objetivo de evitar pasos y procedimientos en la elaboración de las películas, pues esto nos permite perfilar este tipo de variante hacia un escalamiento industrial, en el cual mientras menores pasos se impliquen en la elaboración de este tipo de dispositivos fotovoltaicos, mejor será la proyección en su fabricación.

El objetivo de la presente tesis es evaluar el procesamiento de celdas solares del tipo CdS/CdTe procesadas por la técnica CSVT mediante el uso de materiales sinterizados en forma de pastilla hechos a partir de polvos de alta pureza, para su inclusión al escalamiento industrial de dispositivos de área grande (módulos de 100 cm<sup>2</sup>).



## **CAPITULO 2. DESCRIPCIÓN TEÓRICA DE LAS CELDAS SOLARES DEL TIPO CdS/CdTe, MATERIALES PARA SU ELABORACIÓN Y TÉCNICAS DE CRECIMIENTO.**

### **2.1 Semiconductores.**

Una celda solar fotovoltaica es un dispositivo electrónico de estado sólido capaz de convertir de forma directa la radiación solar en energía eléctrica. Aunque su funcionamiento es muy distinto, podemos pensar inicialmente que una celda solar se comporta, cuando recibe la radiación solar, de forma similar a una pequeña pila o batería que es capaz de suministrar una cierta cantidad de corriente mientras mantiene entre sus bornes una diferencia de potencial determinada. La energía eléctrica producida se suministra en forma de una corriente eléctrica continua (DC) a una carga externa conectada mediante un circuito a uno o varios grupos de celdas que se ensamblan en unidades compactas que denominamos módulos fotovoltaicos.

Al igual que hacemos con las pilas, las celdas que constituyen un módulo se asocian entre sí mediante conexiones en serie y en paralelo hasta alcanzar los niveles de corriente y tensión adecuados.

Las celdas solares a las que hacemos referencia están basadas en materiales semiconductores en forma de capas delgadas, para esto definiremos brevemente lo que son los materiales semiconductores.

Los materiales semiconductores están compuestos por átomos unidos en una estructura regular y periódica, el semiconductor que no presenta impurezas en su matriz constitutiva es denominado, semiconductor intrínseco y por consiguiente a la concentración de portadores de carga eléctrica se denomina concentración de portadores intrínseca ( $n_i$ ). Esta concentración intrínseca, es el número de electrones en la banda de conducción o bien el número de huecos en la banda de valencia y depende entre otras cosas de la temperatura a la que se encuentre el semiconductor y al valor de su banda prohibida (Gap). En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente solo un hueco. La conductividad total para este tipo de semiconductores está dada por:

$$\sigma = n q (\mu_h + \mu_e) \quad (2.1.1)$$

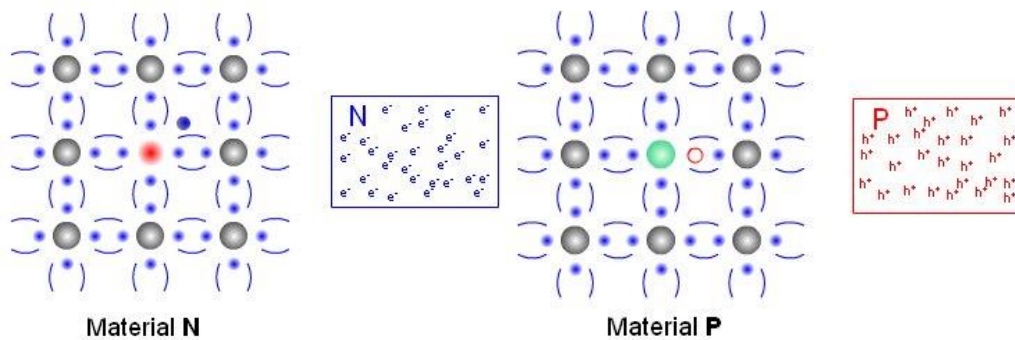
donde  $\mu_h$  y  $\mu_e$  representan la movilidad de los electrones y huecos respectivamente,  $q$  es la carga del electrón y  $n$  es el número de electrones de conducción por  $\text{cm}^3$ , que es igual al número de huecos por  $\text{cm}^3$ . La densidad de corriente eléctrica  $j$  producida por un campo aplicado  $E$  se compone de igual número de cargas negativas y positivas; suponiendo un medio isótropo y homogéneo resulta:

$$j = n q (\mu_h + \mu_e) E \quad (2.1.2)$$

Semiconductores como el Sulfuro de Cadmio (CdS) presentan lo que se denomina conductividad tipo n debido a una deficiencia de Azufre (S) en su red cristalina lo cual determina que el Cd en exceso aporte dos electrones a la red cristalina que se mueven



caóticamente en la misma con una velocidad que está en dependencia con la temperatura, dando origen a su clasificación como semiconductor tipo n (es decir que su tipo de conductividad es negativa por el exceso de electrones en su volumen). Por otra parte el Teluro de Cadmio (CdTe) presenta una conductividad tipo p originada por la formación de enlaces no saturados debidos a un desequilibrio estequiometrico, creando vacancias de cadmio provocando una concentración de carga positiva que da origen a su llamada conductividad positiva por el exceso de huecos en su volumen. Al enlace de valencia incompleto puede ser llenado por un electrón que pasa a este desde el enlace saturado contiguo provocando que el hueco se desplace por el cristal a consecuencia del intercambio electrónico entre los átomos constitutivos.



**Fig 2.1.1** Esquema electrónico de un semiconductor tipo n y tipo p en el primero debido al átomo de impureza existe un electrón extra en la configuración, mientras que para el segundo la impureza carece de un electrón en su banda de valencia provocando un hueco en la estructura del semiconductor.

## 2.2 Recombinación en semiconductores

Cuando un semiconductor es apartado de la condición de equilibrio térmico aplicando alguna perturbación externa, por ejemplo si se lo ilumina o si se le inyecta corriente, las concentraciones de electrones y de huecos tienden a decaer, volviendo a sus valores de equilibrio cuando se suprime la perturbación a través de procesos de *recombinación*. Físicamente, un electrón que fuera excitado a la banda de conducción por una perturbación decae a la banda de valencia aniquilándose con un hueco. Los mecanismos de recombinación predominantes en las celdas solares son: recombinación mediante trampas en el *gap* (*Shockley-Read-Hall*), recombinación banda banda radiativa, y recombinación Auger [32].

### a) Recombinación Shockley-Read-Hall

La presencia de defectos en el material da lugar a la formación de trampas o centros de recombinación con niveles localizados de energía dentro del *gap*. Los portadores de carga pueden entregar su energía en colisiones con la entidad física que produce el nivel localizado y quedar atrapados o bien aniquilarse con partículas de carga opuesta utilizando ese nivel. A la recombinación que se realiza a través de estados localizados se la suele denominar como recombinación de *Schockley - Read - Hall* (*SRH*).

Describiendo el fenómeno dentro del formalismo de un cuerpo pueden darse cuatro transiciones posibles [33]:

a) Captura de un electrón de la banda de conducción por el centro, b) emisión de un electrón desde el centro hacia la banda de conducción, c) captura de un hueco de la banda de valencia por un centro (transición de un electrón del centro hacia la banda de valencia), d) emisión de un hueco del centro hacia la banda de valencia (transición de un electrón de la banda de valencia al centro, dejando un hueco en la banda de valencia)

**b) Recombinación radiativa (banda-banda)**

Uno de los mecanismos por el cual los electrones y los huecos pueden recombinarse (es decir que el electrón decaiga a su nivel de energía original), es mediante la emisión de un fotón. La recombinación neta debido al proceso radiativo viene dada por [33]:

$$R_{\lambda} = C_{dir} (pn - n_i^2) \quad (2.2.1)$$

Donde  $C_{dir}$  es el coeficiente de recombinación directa. Si el material es de tipo p y en condiciones de baja inyección, la tasa neta de recombinación radiativa puede escribirse también en términos de un tiempo de vida efectivo  $\tau_{\lambda,p}$  [33]:

$$R_{\lambda} = \frac{n-n_0}{\tau_{\lambda,p}} \quad (2.2.2)$$

$$\tau_{\lambda} = \frac{1}{P_0 C_{dir}} \quad (2.2.3)$$

Este tipo de recombinación es más eficiente en semiconductores de *gap* directo que en semiconductores de *gap* indirecto [7]. Una ecuación similar puede derivarse para semiconductores tipo *n*.

**c) Recombinación Auger**

En la recombinación Auger, la energía entregada por un electrón que se recombina es absorbida por otro electrón, que finalmente disipa su energía por medio de la emisión de fonones. Esta es una colisión de tres cuerpos donde no hay emisión de fotones. La tasa neta de recombinación debido al proceso Auger resulta del planteo de la mencionada colisión de tres cuerpos, y viene dada por [33]:

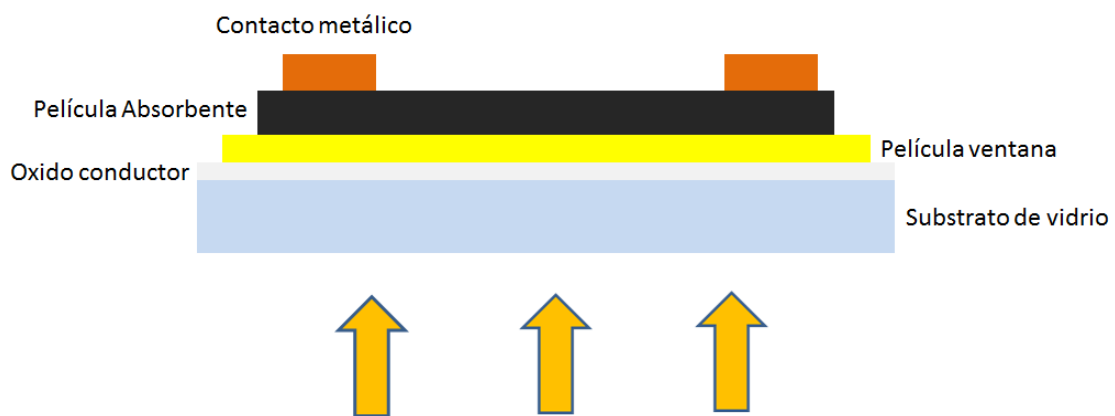
$$R_{Auger} = (\Lambda_n n + \Lambda_p p)(pn - n_i^2) \quad (2.2.4)$$

donde los coeficientes  $\Lambda_n$  y  $\Lambda_p$  dependen del material. El primer término será dominante para un material tipo *n* y el segundo será dominante para un material tipo *p*. Por otra parte, este tipo de recombinación requiere una alta densidad de portadores y por lo tanto es el proceso dominante en condiciones de alta concentración de dopantes o alta inyección de portadores.

Los procesos de recombinación ocurren de manera simultánea, y además pueden existir múltiples trampas distribuidas en el *gap*.

### 2.3 El Efecto fotovoltaico.

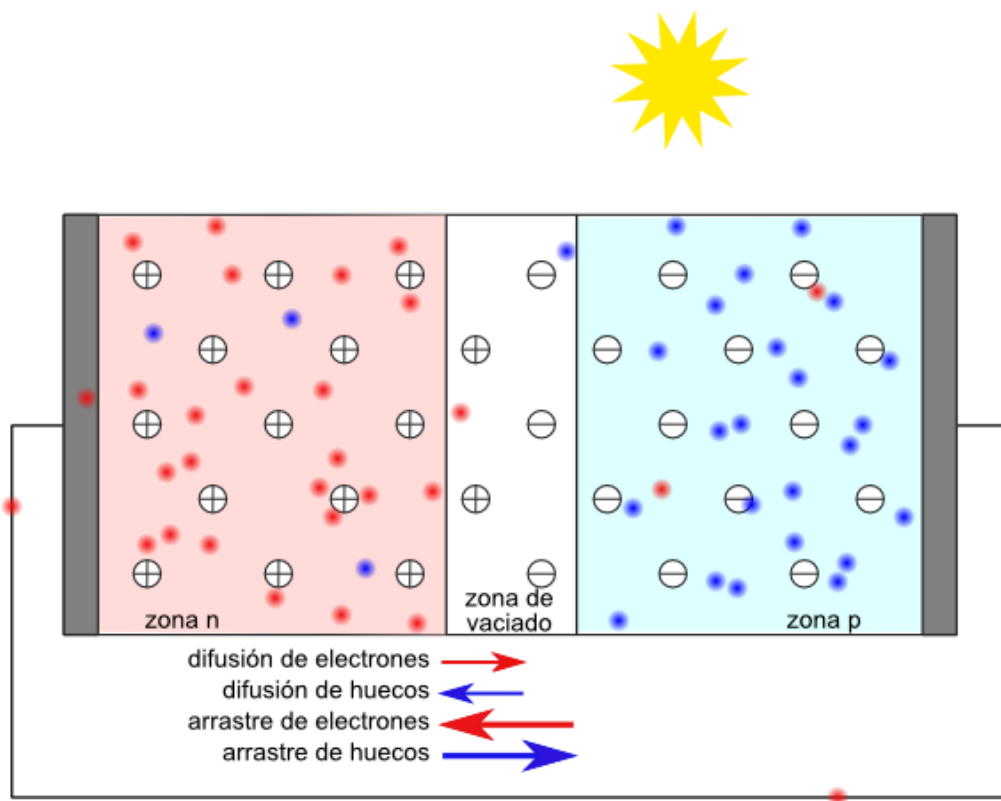
Las celdas solares funcionan gracias al efecto fotovoltaico, observado por primera vez por el físico francés Becquerel en 1839, que comprobó la aparición de un voltaje entre dos electrodos al ser iluminados. A Grosso modo, cuando fotones de la luz que provienen del sol inciden en una celda solar, aquellos que posean una energía menor que la del ancho de la banda prohibida (Gap) del CdS (de aproximadamente 2.4 e.V), pasan a través de este, de ahí la denominación de material ventana, incidiendo en el CdTe que es el material absorbente con un ancho de banda de 1.47 e.V causando la generación de pares electrón-hueco en la red cristalina. Estos portadores de carga son separados por el campo eléctrico formado por la unión p-CdTe/n-(CdS), produciendo una fotocorriente eléctrica debida a los portadores minoritarios de carga la cual es colectada por los contactos frontal y el posterior de la celda solar como se esquematiza en la siguiente figura, en donde apreciamos la estructura común de una celda del tipo CdS/CdTe con los espesores respectivos para cada capa que la constituyen y en donde el haz de luz se encuentra incidiendo por la parte inferior de la celda.



**Fig 2.3.1** Esquema de una celda solar a película delgada de CdS/ CdTe con cada una de las capas que la constituyen es el modelo de superestrato.

## 2.4 unión P-N

Como habíamos mencionado con anterioridad, cuando unimos dos semiconductores (uno de ellos con conductividad tipo n y el otro con conductividad tipo p), se lleva a cabo un fenómeno de migración de portadores de carga, es decir, los electrones del semiconductor tipo n difunden hacia el semiconductor tipo p, a la vez que los huecos del semiconductor tipo p lo hacen hacia el semiconductor tipo n, debido a la diferencia de concentración de portadores de carga en las dos regiones. Si la unión p-n es por materiales del mismo tipo a esta se le denomina homounión y por el contrario si es formada por diferentes materiales decimos que tenemos una heterounión.



**Figura 2.4.1** Funcionamiento de una unión p-n en cortocircuito al ser iluminada. Los electrones pueden salir por el contacto en la zona n hacia el exterior.

Este movimiento genera un desequilibrio de cargas en ambos lados del material. En la zona n, al haber menos electrones, hay un exceso de carga positiva, producida por los iones positivos de la impureza. En la zona p, hay un exceso de carga negativa. Esto produce un campo eléctrico interno, en la zona de la unión, que atrae los electrones de vuelta a la zona n, y los huecos de vuelta a la zona p. Esta corriente se denomina corriente de arrastre, y lo que hace es transportar a través de la unión los portadores de carga minoritarios que se acercan a la

misma. Este mecanismo es opuesto a la difusión, por lo que al alcanzar el equilibrio la corriente de difusión originada por los portadores mayoritarios es compensada por la corriente de deriva creada por los portadores minoritarios y el resultado final es que la corriente total en la unión p-n es cero. Además, la zona de la unión donde se produce el campo eléctrico se vacía de portadores de carga. Por tanto, en equilibrio (ausencia de iluminación y de voltajes externos), no hay movimiento neto de carga.

Particularmente el funcionamiento de la celda es el siguiente: Al iluminar la célula solar, los fotones que llegan al material con energía mayor a la energía del gap, pueden ser absorbidos, generando un par electrón-hueco. Si el par se ha generado en la zona n del material, contribuirá con un electrón más a los portadores de carga mayoritarios, y con un hueco más a los portadores de carga minoritarios. Pero estos últimos no son estables en la zona n, pues tienen una alta probabilidad de encontrarse con un electrón y recombinarse, de modo que se perdería el par generado y no habría conversión eléctrica. Sin embargo, si el hueco consigue llegar lo suficientemente cerca de la unión, el campo eléctrico lo arrastrará a la zona p, donde se convertirá en un portador de carga mayoritario y podrá contribuir a la corriente eléctrica.

Del mismo modo, un par generado en la zona p del material, contribuirá a la corriente eléctrica generada si el electrón consigue llegar cerca de la unión antes de recombinarse, y puede ser arrastrado hacia la zona n.

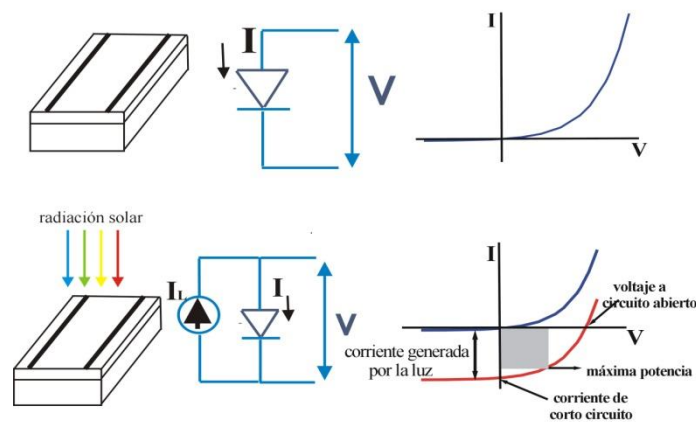
Mientras la celda está iluminada, aumenta la concentración de electrones en la zona n del material (por generación de pares electrón-hueco en esta zona, y por arrastre los electrones desde la zona p). Si conectamos externamente los dos lados de la celda, estos electrones adicionales pueden salir de la celda a través del contacto metálico de la zona n, formando una corriente eléctrica, que se denomina **corriente fotogenerada**. Los electrones vuelven a entrar en el dispositivo por el contacto metálico de la zona p, donde se recombinan inmediatamente con los huecos, que son los portadores mayoritarios en esa zona.

Es importante aclarar que bajo la incidencia la radiación solar son los portadores minoritarios los más sensibles a experimentar un aumento relativo en su concentración, por lo que son estos los que determinan el efecto fotovoltaico. Además los electrones tienen mayor movilidad que los huecos, por lo que los primeros tienen mayor probabilidad de llegar a la unión p-n y ser separados por el campo eléctrico. Por esta razón el material absorbente activo de la una celda solar debe ser de conductividad tipo-p. Si no se conectan ambos lados de la celda, es decir en condiciones de circuito abierto, al iluminar el dispositivo se acumulan electrones en la zona n del material y huecos en la zona p. Esta separación de carga crea un campo eléctrico opuesto al campo eléctrico interno de la unión, lo cual reduce el campo neto, facilitando el aumento de la corriente de difusión, hasta que se alcanza un nuevo equilibrio en el que de nuevo se cancela la corriente de difusión con la corriente de arrastre de los portadores minoritarios fotogenerados. En este caso el desequilibrio de cargas hace que se mantenga un voltaje a ambos lados del dispositivo. Este voltaje se denomina voltaje de circuito abierto ( $V_{ca}$ ).

## 2.5 Parámetros de la celda solar.

### Característica volt-ampérica de una celda solar

La curva volt-ampérica ( $I-V$ ) de una celda solar bajo iluminación es la curva  $I-V$  de un diodo en oscuridad a la cual se le superpone la corriente generada por la luz tal como se muestra en la figura IV.2, en donde también se dibuja el circuito equivalente de una celda solar: un diodo semiconductor que se convierte en generador de corriente cuando sobre él incide la luz. Entonces, la luz tiene el efecto de desplazar la curva  $I-V$  hacia el cuarto cuadrante donde una potencia puede ser extraída del diodo.



**Fig. 2.4.2** La dependencia  $I-V$  de una celda solar en oscuridad y bajo iluminación. También se muestran los circuitos correspondientes a ambos casos.

Si a la densidad de corriente oscura del diodo se le suma la densidad de corriente generada

$$\text{por la luz se tiene: } J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - J_L \quad (2.4.1)$$

Donde  $J_L$  es la densidad de corriente generada por la luz,  $J_0$  la densidad de corriente oscura inversa del diodo y  $n$  es el factor ideal del diodo.

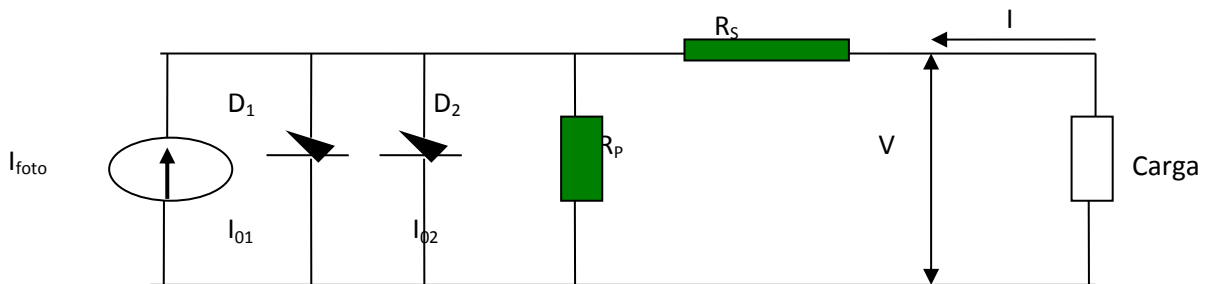
Si se tiene en cuenta los efectos de las resistencias en serie ( $R_s$ ) y paralelo ( $R_p$ ), la ecuación anterior se transforma en:

$$J = J_0 \left[ \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{nkT}\right) - 1 \right] + \frac{V + JR_{ss}}{R_p} - J_L \quad (2.4.2)$$

De una forma más general una celda solar puede ser representada por dos diodos, cuya ecuación es:

$$J = J_{01} \left[ \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{n_1 kT}\right) - 1 \right] + J_{02} \left[ \exp\left(\frac{q(V + JR_s)}{n_2 kT}\right) - 1 \right] + \frac{V + JR_s}{R_p} - J_L \quad (2.4.3)$$

Y su circuito equivalente se muestra en la figura 2.4.3:



**Fig. 2.4.3.** Circuito equivalente de una celda solar dado por una fuente de corriente y dos diodos. Las resistencias  $R_s$  y  $R_p$  representan las resistencias parásitas.

Los diodos  $D_1$  y  $D_2$  representan las corrientes debidas a la recombinación en las regiones neutras y de carga espacial, respectivamente. Las densidades de corriente están expresadas en  $A/cm^2$  y las resistencias parásitas en  $\Omega \cdot cm^2$ .

Resulta evidente que la condición ideal para una celda solar es que  $R_s \rightarrow 0$  y  $R_p \rightarrow \infty$ . La resistencia en serie está asociada a la suma de la resistencia de los materiales semiconductores más la resistencia de los contactos y la resistencia en paralelo está asociada a las pérdidas de corriente debido a la recombinación, que a su vez está relacionada a defectos existentes en el semiconductor. El efecto de  $R_s$  es disminuir el valor de *Factor de llenado (FF)* sin modificar sustancialmente el valor del voltaje a circuito abierto, porque al no circular corriente por la celda solar el resultado es equivalente a la inexistencia de una resistencia. Para muy altos valores de  $R_s$  se modifican los valores tanto de  $I_{sc}$  como de  $V_{ca}$ . Al disminuir el valor de *FF* con el incremento de  $R_s$ , disminuye la eficiencia de conversión debido a que se incrementan las pérdidas de calor por efecto Joule.

En la figura 2.4.4 se muestran los efectos de la  $R_s$  y  $R_p$  en la característica volt-ampérica, obsérvese que cuando el valor de  $R_s$  se incrementa la curva I-V se deteriora, es decir el área del rectángulo bajo la curva disminuye al igual que el valor de factor de llenado.

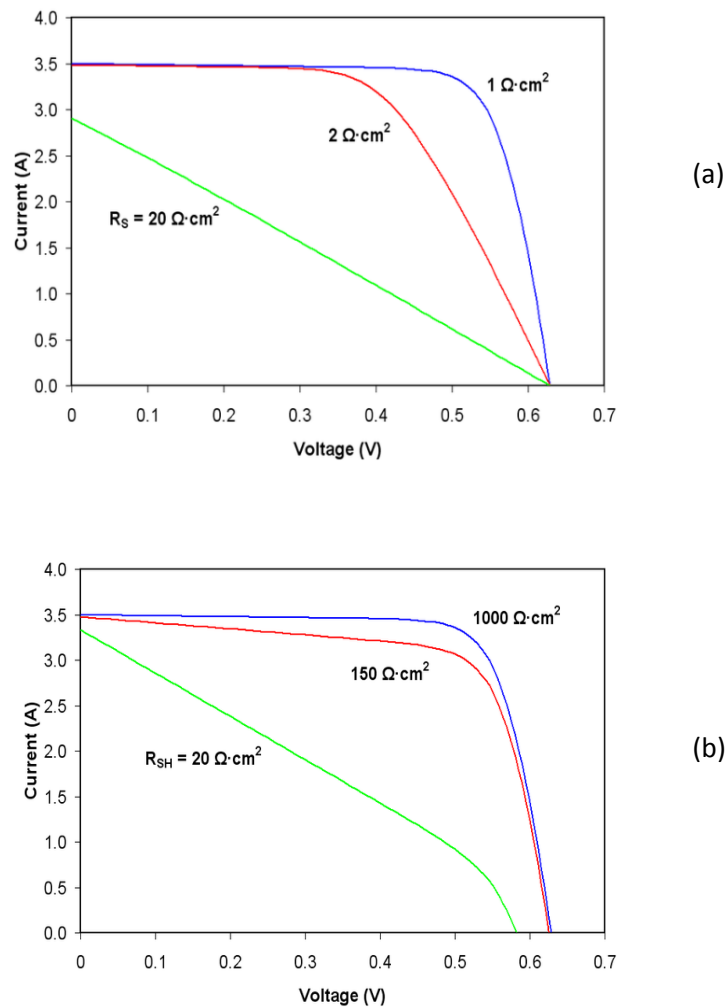


Fig. 2.4.4 Característica volt-ampérica para diversos valores de  $R_s$ (a) y  $R_p$  (b)

La disminución del valor de la resistencia en paralelo hace que parte de la corriente generada por la luz circule por esta rama del circuito equivalente, lo que es semejante a que hay pérdidas de corriente por recombinación. En general bajos valores de  $R_{sh}$  son consecuencia de una deficiente fabricación de la unión p-n. Al disminuir  $R_{sh}$  los valores de  $FF$  también disminuyen y por ende la eficiencia de conversión es menor.



A partir de una curva  $J$ - $V$ , varios son los parámetros importantes para caracterizar a una celda solar, a saber, la corriente de corto circuito  $I_{sc}$ , el voltaje a circuito abierto  $V_{oc}$ , y el factor de llenado  $FF$ .

### **Corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ )**

La corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ ) es la corriente que atraviesa la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es nulo, esto es, cuando la celda solar está cortocircuitada. El valor de  $I_{sc}$  depende de la generación y recolección de los portadores creados por la luz. Para una buena celda solar, donde las pérdidas resistivas no son significativas, la corriente de cortocircuito es la corriente generada por la luz, esto es,  $I_{sc} = I_L$ , de tal forma que la corriente de cortocircuito máxima que puede ser obtenida en una celda solar coincidirá con la corriente generada por la luz.

La corriente de cortocircuito depende esencialmente del número de fotones que son absorbidos y de cuantos pares electrón-hueco alcanzan la zona de empobrecimiento. Basado en este razonamiento, la corriente de corto circuito depende de varios factores:

a) El área de la celda solar. Por supuesto mientras mayor sea más fotones son absorbidos. Generalmente para evitar esta dependencia, se reporta la densidad de corriente  $J$  en vez de la corriente  $I$  entonces es posible comparar dos celdas con independencia de su área.

b) El número de fotones incidentes. En muchos casos la corriente es directamente proporcional a la intensidad de la luz incidente, de manera que mientras mayor sea la intensidad de la luz mayor será el valor de  $I_{sc}$ .

c) El espectro de la radiación incidente. Por ejemplo: el espectro de la radiación solar en el espacio extraterrestre es más intenso y amplio que en la superficie terrestre, debido a la absorción de las capas atmosféricas; el espectro de la radiación solar en las altas latitudes de la Tierra es diferente al de las bajas, porque la luz en ese caso recorre un mayor camino óptico.

d) Las propiedades ópticas del material semiconductor, es decir, cuanto absorbe y cuanto refleja el material. Así un material semiconductor que tenga un mayor coeficiente de absorción debe tener un mayor valor de  $I_{sc}$ . Por ejemplo una celda de GaAs debe tener una corriente de cortocircuito superior a la de Si ya que su coeficiente de absorción es mayor para energía del fotón mayor al del valor de la banda prohibida del semiconductor. Sin embargo, el Si absorbe radiaciones solares con longitud de onda mayores que el GaAs porque su brecha energética es menor.

e) Las propiedades eléctricas del material semiconductor, la recombinación de volumen y superficial de los portadores. Dos parámetros esenciales en este punto son: la longitud de difusión y la velocidad de recombinación superficial ( $v_R$ ). En una celda con superficie perfectamente pasivada,  $v_R \sim 0$  y generación uniforme en el volumen se tiene:

$$J_{sc} \approx qG(L_n + L_p) \quad (2.4.4)$$

Donde G es la razón de generación,  $L_n$  y  $L_p$  son la longitud de difusión para electrones y huecos respectivamente. No siempre esta ecuación se cumple en todas las celdas solares, debido esencialmente a las fuertes suposiciones asumidas para su obtención, pero lo que si queda definitivamente establecido es que la  $J_{sc}$  depende de las longitudes de difusión de electrones y huecos y que mientras mayores sean sus valores también será mayor el valor de la corriente de corto circuito. Así, un material semiconductor de buena pureza cristalina poseerá mayores longitudes de difusión y por ende mayor corriente de cortocircuito.

### **Voltaje a circuito abierto ( $V_{ca}$ )**

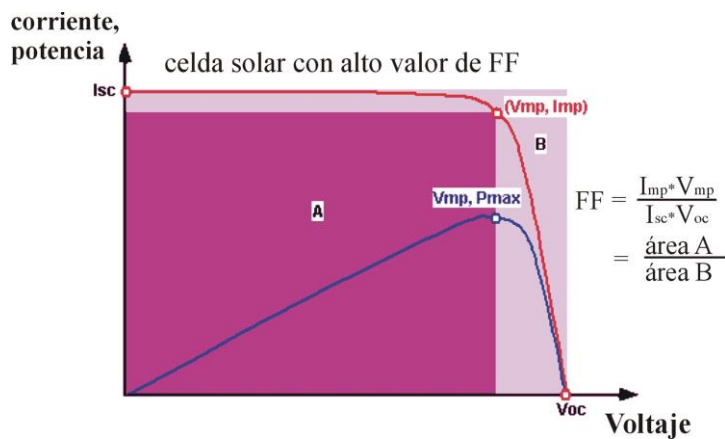
El voltaje a circuito abierto  $V_{ca}$  es el máximo voltaje que aparece entre los terminales de la celda solar y ocurre para valores de corriente nulos. El voltaje a circuito abierto es consecuencia de la polarización en directa de la unión p-n cuando la luz incide sobre la celda solar. Si en la ecuación  $I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L$  la corriente se hace cero, el voltaje a circuito abierto viene expresado por:

$$V_{ca} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_0} + 1\right) \quad (2.4.5)$$

Obsérvese que  $V_{ca}$  depende de manera logarítmica de la corriente generada por la luz y del inverso de la corriente inversa de saturación. Ahora bien,  $I_L$  varía poco, en tanto  $I_0$  lo puede hacer en varios órdenes, de manera que el valor de  $V_{ca}$  está fuertemente condicionado por los valores de  $I_0$ . La corriente inversa de saturación depende fuertemente de los mecanismos que dan lugar a los diferentes fenómenos de transporte, como fue analizado anteriormente. Mientras menos portadores se recombinen menor será la corriente inversa de saturación y mayores valores se obtienen del voltaje a circuito abierto. La corriente de saturación depende de la temperatura, cuando ésta incrementa el valor de  $I_0$  aumenta y  $V_{ca}$  disminuye. Este hecho determina efectos de degradación en las celdas con la temperatura. El valor del voltaje de corto circuito también depende de la brecha energética, mientras mayor sea el valor de esta, mayor es el valor de  $V_{ca}$ . Obviamente el mayor valor de voltaje teóricamente alcanzable en una celda solar corresponderá al valor de la brecha de energía prohibida del semiconductor donde se realiza el efecto fotovoltaico. De manera que existe un efecto antípoda, mayor brecha energética en el semiconductor menor  $I_{sc}$  y mayor  $V_{ca}$ . Esta situación determina valores óptimos de brecha de energía prohibida, que de acuerdo con cálculos teóricos está alrededor de los 1.4 eV.

**Factor de Llenado. (FF)**

La corriente de cortocircuito y el voltaje a circuito abierto son los máximos valores de corriente y voltaje que se pueden extraer de una celda solar, sin embargo en estos puntos de operaciones la potencia  $P = I \cdot V = 0$ . Por ello es necesario encontrar un punto de la curva  $I-V$  en donde el producto  $I \cdot V$  posea un máximo valor. En figura se muestra que este punto corresponde a  $(I_{mp}, V_{mp})$ .



**Fig. 2.4.5** Curva  $I-V$  (línea roja) y curva de potencia versus voltaje (línea azul). El área A es el producto de  $I_{mp} \cdot V_{mp}$  (área roja) en tanto el área B es el producto de  $I_{sc} \cdot V_{ca}$ .

En esta figura 2.4.5, la dependencia  $I-V$  se ha graficado en el primer cuadrante por simple comodidad. El factor de forma, es un parámetro que determina la potencia máxima que se obtiene de una celda solar para una radiación solar dada y se define como la razón entre la potencia máxima obtenida y el producto  $I_{sc} \cdot V_{ca}$ :

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{ca}} \tag{2.4.6}$$

Gráficamente el FF es una medida de la cuadratura de la curva  $I-V$  siendo el producto  $I_{mp} \cdot V_{mp}$  la mayor área del rectángulo que se puede insertar bajo la curva.

Por convenio, se utilizan con frecuencia las “condiciones estándar de medida” (CEM), también llamadas STC por sus siglas en inglés (*Standard Test Conditions*), que son:

- Irradiancia 1000 W/m<sup>2</sup> (este valor de referencia de la irradiancia también se denomina “1 sol”) con incidencia normal.
- Temperatura de la celda 25 C
- Espectro de la radiación AM1.5 (este es un espectro de referencia definido en un estándar internacional).

Cuando se habla de la eficiencia de un dispositivo fotovoltaico y no se especifican las condiciones, se sobreentiende que se trata de las condiciones STC.

### Respuesta espectral (RE)

La respuesta espectral y la eficiencia cuántica interna de una celda solar son dos conceptos relacionados entre sí. La eficiencia cuántica interna (QE) es la razón entre el número de pares electrón-hueco generados en el semiconductor y el número de fotones absorbidos en una celda solar para cada longitud de onda de la radiación incidente. De tal forma se tiene:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} \quad (2.4.7)$$

Donde  $n_e$  es el número de electrones (o huecos) generados por la luz y  $n_f$  es el número de fotones absorbidos por el semiconductor, de manera tal que el valor unitario de QE significa que todos los fotones absorbidos se transforman en electrones y huecos que contribuyen a la corriente generada por la luz. La corriente que circula a través de los terminales de la celda solar puede escribirse como:

$$I = \frac{n_e q}{t} \quad (2.4.8)$$

Donde  $q$  es la carga del electrón y  $t$  el tiempo. Al mismo tiempo, la potencia de la radiación incidente viene expresada por la conocida ecuación:

$$P = \frac{n_f \hbar \omega}{t} \quad (2.4.9)$$

Combinado las tres anteriores ecuaciones, se tiene:

$$QE = \frac{n_e}{n_f} = \frac{hc}{q} \frac{I}{P} \frac{1}{\lambda} \quad (2.4.10)$$

De manera que midiendo la corriente que circula por los terminales de la celda producto de la absorción de una radiación luminosa monocromática, cuya potencia  $P$  sea conocida y conociendo la longitud de la onda incidente (generalmente se utiliza una radiación láser) se determina el valor de  $QE$ . Obsérvese que  $QE$  es adimensional y varía con la longitud de onda alcanzando la unidad como máximo valor. Un aspecto importante en la determinación de  $QE$  es medir el valor de  $P$ , la potencia absorbida, para ello hay que conocer cuál es la potencia de la luz reflejada por la superficie del semiconductor.

La eficiencia cuántica externa puede escribirse también como:

$$QE = \frac{J_{sc}(\lambda)}{q \Phi_0(\lambda)} \quad (2.4.11)$$

Si se despeja  $J_{sc}$  de la ecuación anterior e integramos en todo el rango de longitudes de onda se tiene:

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} QE_{ext}(\lambda) \Phi_0(\lambda) d\lambda \quad (2.4.12)$$

$$\text{Si } QE_{ext} = 1 \Rightarrow J_{sc} \equiv J_L$$

Si se tiene en cuenta los fotones que realmente penetran en la celda solar, es decir considerar la luz que se refleja en la celda hablamos de eficiencia cuántica interna. La relación entre la eficiencia cuántica externa y la interna en una celda solar es:

$$QE_{int} = [1 - R(\lambda)] QE_{ext} \quad (2.4.13)$$

Donde  $R(\lambda)$  es la reflectividad espectral de la celda.

Teniendo en cuenta la expresión (2.4.13), la ecuación (2.4.12) se transforma en:

$$J_{sc} = q \int_0^{\infty} [1 - R(\lambda)] QE_{ext}(\lambda) \Phi_0(\lambda) d\lambda \quad (2.4.14)$$

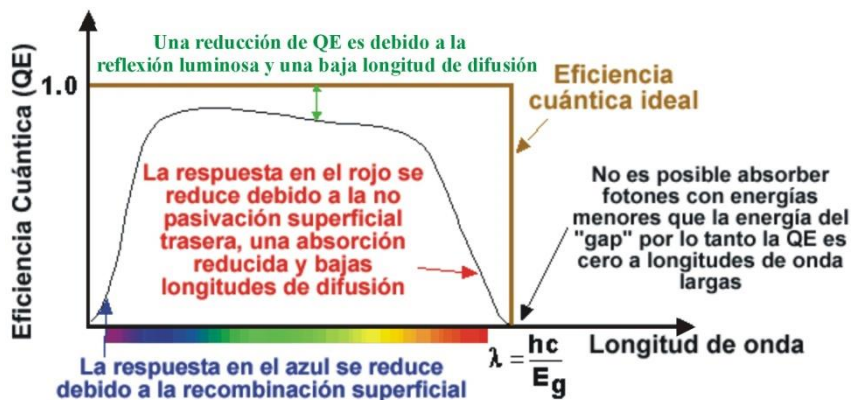
La  $QE$  idealmente debería tener la forma rectangular, sin embargo en la realidad esta eficiencia ideal es reducida debido a los efectos de la recombinación, en el volumen y la superficie del semiconductor. En la región de mayores valores de la longitud de onda de la radiación luminosa incidente (rojo), el valor de  $QE$  es menor que el unitario en la medida que la recombinación superficial es mayor, la longitud de difusión y la absorción son menores. Variaciones opuestas de estos parámetros implicarían valores de la eficiencia cuántica más cercanos al unitario. Para las longitudes de onda cortas de la radiación incidente (región del azul) la disminución de  $QE$  se debe esencialmente a la recombinación superficial en la región del emisor.

La respuesta espectral ( $ER$ ) es conceptualmente similar a la  $QE$  y se define como la razón entre la corriente generada por la celda y la potencia de luz incidente en la misma.

$$\text{Así: } RE = \frac{I}{P} \quad (2.4.15)$$

Es importante hacer notar que en esta expresión  $P$  es nuevamente la potencia absorbida de manera que siempre es necesario determinar cuál es la potencia reflejada en la superficie. Así, cuando se reportan los valores de  $QE$  no se consideran los efectos de reflexión de la luz en la superficie, es un proceso puramente interno de la celda, en cambio los valores de  $SR$  en ocasiones incorporan los efectos de reflexión de la luz en la superficie. Nótese también que  $SR$  viene expresada en unidades de corriente por potencia incidente, generalmente mA/mW. Por supuesto, de los valores de  $SR$  se pueden obtener los valores de  $QE$  y viceversa.

Un ejemplo de una curva de respuesta espectral se muestra en figura IV.10.



**Fig. 2.4.6** Eficiencia cuántica de una celda solar de silicio en función de la longitud de onda de la radiación incidente

La respuesta espectral ideal está limitada en las longitudes de onda bajas por la incapacidad del semiconductor de absorber fotones con energías menores que la brecha de energía prohibida. Este límite es el mismo que encontramos anteriormente en la curva de  $QE$ . Sin embargo, a diferencia de la forma cuadrada de las curvas de  $QE$ , la respuesta espectral decrece a longitudes de onda pequeñas, debido a que para estas longitudes de onda cada fotón tiene una energía grande y por lo tanto la relación corriente-potencia disminuye. Como se ha expresado anteriormente, y aquí nuevamente se reitera, cualquier energía mayor que la energía correspondiente al valor de la brecha de energía prohibida del semiconductor, no es utilizada eficientemente por la celda solar y parte de esa energía se convierte en calor. La incapacidad de la celda de utilizar toda la energía incidente para las altas energías, y a su vez la

incapacidad de absorber las bajas energías de la luz representa una pérdida de potencia significativa en las celdas solares consistentes de semiconductores con simples uniones  $p-n$ .

### Influencia de la temperatura y la intensidad de la luz en la característica volt-ampérica

La eficiencia de conversión de una celda solar es función de la temperatura a la cual está operando. El ancho de la brecha de energía prohibida  $E_g$  del material semiconductor, del cual se compone la celda solar, depende de la temperatura, si ésta aumenta entonces el valor del ancho de la banda prohibida disminuye porque se necesita menor energía

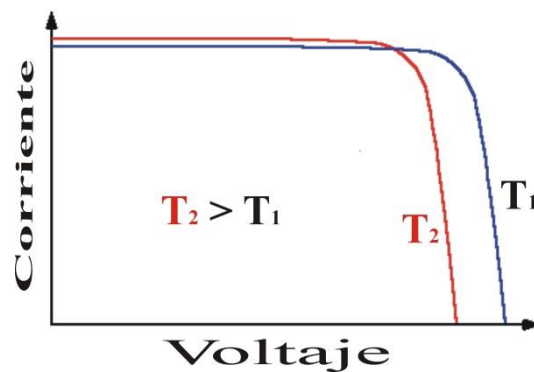


Fig 2.5.1 Efecto del incremento de la temperatura en la característica volt-ampérica

para ionizar el átomo. Mientras menor es el valor de  $E_g$ , mayor es la concentración de electrones en la banda de conducción y de huecos en la banda de valencia, de manera tal, que la corriente de saturación en oscura  $I_0$  crece y el voltaje a circuito abierto disminuye siendo el parámetro de una celda solar que más se afecta con el incremento de la temperatura. Este efecto es mostrado en figura IV.11

.Al disminuir el valor de  $E_g$  con la temperatura, la corriente de corto-circuito debe incrementarse porque un mayor número de pares electrón-hueco se crea con la radiación solar incidente, sin embargo el valor de  $I_{sc}$  no se modifica sustancialmente. Por ejemplo en el Si, por cada  $^{\circ}C$  que se incrementa la temperatura, el voltaje a circuito abierto aproximadamente disminuye en 2.2 mV en tanto el valor de la corriente de corto circuito aumenta en 0.06 mA.

Incrementando la intensidad de la radiación el valor de  $I_{sc}$  aumenta proporcionalmente con la intensidad; sin embargo, este efecto no proporciona un aumento de la eficiencia, ya que la potencia incidente también aumenta linealmente con la concentración luminosa. Por el contrario, los beneficios en la eficiencia surgen de la dependencia logarítmica del voltaje a circuito abierto. El  $V_{oc}$  aumenta logarítmicamente con la intensidad de la luz, de acuerdo con las ecuaciones siguientes:

## **2.6 Materiales utilizados en la elaboración de las celdas solares del tipo CdS/CdTe.**

En la sesión anterior, mencionamos algunas de las consideraciones teóricas más importantes en las que se basa el funcionamiento de una celda solar, a continuación describiremos algunas de las propiedades físicas que poseen los materiales utilizados en la elaboración de celdas del tipo CdS/CdTe y que son considerados como materiales óptimos para aplicaciones fotovoltaicas de este tipo, convirtiéndose en una de las alternativas más usadas cuando hablamos de celdas en base a películas delgadas con estructura: Vidrio SnO<sub>2</sub>:F/CdS/CdTe/Cu-Au.

### **Substrato de Vidrio Conductor SnO<sub>2</sub>:F**

Comúnmente utilizado por nuestro grupo de trabajo consiste en:

- Vidrio Corning 50 (Soda Lima) del tipo LOF (Libbey Owens Ford) Tec Glass de 3 milímetros de espesor.
- Coeficiente de expansión térmica de  $9.35 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
- Temperatura de fusión de 800 °C

La parte conductora la proporciona el Oxido Conductor Transparente (TCO de las siglas en inglés Transparent Conducting Oxide) El TCO utilizado en el procesamiento de las celdas es comercial con las siguientes características:

- Brecha de energía prohibida de 4.5 e.V
- Alta Transmitancia óptica de alrededor de 80 y 90% en la región espectral de interés (400-860 nm) [34]. Espesor y rugosidad del orden 500 y 10 nm respectivamente.
- Resistencia laminar de 8  $\Omega$ /cuadro
- Buena estabilidad química y térmica en el rango de 500 y 700 °C.

### **2.6.1 El sulfuro de Cadmio (semiconductor tipo n).**

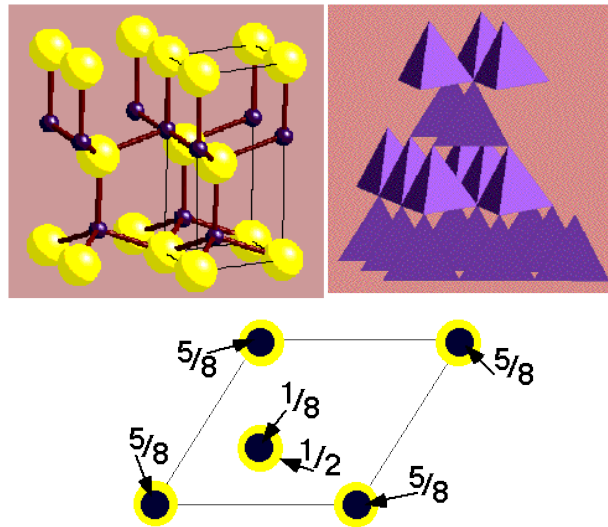




**Fig. 2.6.2.1** Sulfuro de Cadmio (CdS) en forma de polvo.

El sulfuro de Cadmio o CdS es un semiconductor utilizado comúnmente como material ventana o también llamado emisor en los dispositivos fotovoltaicos principalmente por poseer brecha de energía prohibida de 2.45 e.V Algunas de sus propiedades son:

- Conductividad tipo n debida al exceso de Cadmio o bien a las vacancias de S durante la preparación del compuesto.
- La estructura cristalina corresponde a la fase Hexagonal del tipo wurzita con orientación preferencial en la dirección [002]



**Fig. 2.6.2.2** Fase hexagonal del tipo wurzita

- Constante de red  $a= 4.1 \text{ \AA}$  y  $c= 6.7\text{\AA}$ .
- coeficiente de transmisión óptica entre 75 y 85%.
- índice de refracción de 2.3
- Conductividad en oscuro a bajas temperaturas gobernada principalmente por impurezas y defectos de la red cristalina
- Concentración de portadores de carga en la banda de conducción  $n = 1.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$ , en la banda de valencia  $p = 2.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
- Concentración Intrínseca de portadores de carga:  $10^9 \text{ cm}^{-3}$
- Concentración de donores  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
- Masa efectiva en banda de conducción  $m_n= 0.2 m_0$ , banda de valencia =  $0.7 m_0$  donde  $m_0$  es la masa del electrón libre.
- Energía de enlace iónico mayor a 5 e.V, de tal manera que la energía de los fotones incidentes es menor que la necesaria para descomponer el compuesto, dándole estabilidad térmica y química.
- Constante dieléctrica  $\epsilon(0)= 9.12$  y afinidad electrónica  $\chi= 4.5 \text{ e.V}$
- Conductividad térmica  $K=0.2 \text{ (W/Kcm)}$

- Temperatura de Debye  $\Theta_D=210$  K
- Resistividad en oscuro del orden de  $10^5 \Omega\text{-cm}$
- Movilidad ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) electrones  $\mu_n = 300$ ,  $\mu_p = 50$  con una razón de  $\mu_n / \mu_p > 6$
- Movilidad de Hall ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) electrones  $\mu_{H,n} = 0.03 \times 10^4$ , en huecos  $\mu_{H,p}$  6-15
- Movilidad de deriva ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ) electrones  $\mu_{dr,n} = 286$ , en huecos  $\mu_{dr,p} = 21$
- Coeficiente de absorción  $\alpha_0 = 10^5 \text{ cm}^{-1}$
- Límite de absorción 520 nm
- Coeficiente de difusión de los huecos  $D_p = 0.5 \text{ cm}^2/\text{s}$
- El material presenta un desacople reticular del 9.7 % que está sujeto a los cambios en las relaciones estequiométricas entre el Cd con el S y el Te. [35]

### 2.6.2 El Teluro de Cadmio (semiconductor tipo p).



Fig. 2.6.3.1 Cristal de Teluro de Cadmio (CdTe)

El teluro de cadmio es usado como el material semiconductor absorbente en los dispositivos fotovoltaicos debido principalmente al valor de su brecha de energía prohibida que se encuentra alrededor de 1.4 e.V, algunas de sus principales propiedades son:

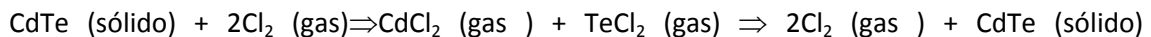
- Relativamente fácil depósito por varias técnicas en forma de película delgada.
- Conductividad tipo-p, aunque a algunas temperaturas puede presentar conductividad tipo n.
- Concentración de portadores de carga en la banda de conducción  $n = 7.5 \times 10^{-17} \text{ cm}^{-3}$ , en la banda de valencia  $p = 1.8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ .
- Concentración Intrínseca de portadores de carga:  $10^9 \text{ cm}^{-3}$
- Concentración de aceptores:  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
- Energía de enlace iónico de 5.75 e.V, lo que le da una alta estabilidad térmica y química.
- Estructura cristalina tipo blenda de zinc, cubica centrada en caras con orientación preferencial [111]
- Constante de red,  $a = 6.481 \text{ \AA}$
- Índice de Refracción  $n_r = 2.70$

- Densidad de 6.5 g/cm<sup>3</sup>
- Constante dieléctrica  $\epsilon(0)= 10.2$  y afinidad electrónica  $\chi=4.28$  e.V
- Conductividad térmica  $\kappa= 10$  (W/Kcm) a 8 K
- Temperatura de Debye  $\Theta_D= 158$  K a 0K
- Movilidad (cm<sup>2</sup>/Vs) electrones  $\mu_n = 500$ , Huecos  $\mu_p = 60$
- Movilidad de Hall (cm<sup>2</sup>/Vs) electrones  $\mu_{H,n} = 10^4$ , en huecos  $\mu_{Hp} 5-8$
- Movilidad de deriva (cm<sup>2</sup>/Vs) electrones  $\mu_{dr,n} = 16$ , en huecos  $\mu_{dr,p} = 70$
- Coeficiente de absorción  $\alpha_0= 10^5$  cm<sup>-1</sup> absorbiendo el 90% de los fotones.
- Alta resistividad, mayor que 10<sup>5</sup>
- Función de trabajo alrededor de 5.7 e.V o mayor.

### **2.6.3 Tratamiento térmico y depósito de cloruro de cadmio (CdCl<sub>2</sub>)**

Un paso importante en la fabricación de CdTe/CdS células solares de película delgada es el tratamiento CdTe en presencia de Cl<sub>2</sub>. Esto se hace generalmente por que cubre la superficie de CdTe con una capa de CdCl<sub>2</sub> que puede ser depositado tanto por inmersión de la película de CdTe en una solución que contiene CdCl<sub>2</sub> o por evaporación de CdCl<sub>2</sub> en la superficie CdTe. Después del depósito del CdCl<sub>2</sub>, la película de CdTe es tratada térmicamente descomponiéndose y reaccionando con el CdTe. De esta manera el CdTe se reordena eliminándose los defectos. Si no se realiza este tratamiento, la eficiencia de la celda CdTe / CdS no es nunca superior a 5 %.

Bajo el tratamiento térmico ocurre la siguiente reacción:



De esta manera, los pequeños granos de CdTe entran en fase de vapor y se convierten en sólido de nuevo aumentando el tamaño de grano medio.

Después del tratamiento, manteniendo la muestra es mantenida en vacío con el fin de que cualquier CdCl<sub>2</sub> que podría formarse en la superficie del CdTe sea eliminado. De esta manera, la superficie de CdTe se mantiene limpia y lista para el depósito del contacto posterior.

### **2.6.4 Contacto Posterior de Cobre-Oro (Cu-Au)**

Un contacto óhmico en el CdTe es una tarea bastante difícil, debido a la alta función de trabajo de este compuesto. La mayoría de los investigadores depositan unos pocos nanómetros de Cu encima del CdTe para dopar fuertemente de tipo-p su superficie. Antes del depósito de Cu, un ataque químico en Br-metanol o en una mezcla de HNO<sub>3</sub> y HPO<sub>3</sub> conocido como NP se hace con el fin de hacer que la superficie CdTe sea rica en Te. De esta manera se forma una fina película Cu<sub>2</sub>Te lo que podría limitar la difusión de Cu. El contacto se completa entonces con grafito o con una película de Au. Este tipo de procedimiento introduce el inconveniente de que el Cu, siendo un difusor muy rápido en CdTe, migra a través de las fronteras de los granos

provocando líneas de cortocircuito, limitando el tiempo de vida de la celda solar. Además es obvio que el uso del metal Oro incrementa el costo de cualquier celda solar. El Cu/Au ha sido reemplazado con otras propuestas como Sb/Mo, Sb<sub>2</sub>T<sub>3</sub>/Mo, CuxTe/Mo, etc.

Películas de Sb<sub>2</sub>T<sub>3</sub> depositadas por pulverización catódica y una película Mo depositado por el mismo método, se utilizaron por N. Romeo y colaboradores [36]. El Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> tiene una brecha de energía prohibida de  $\sim 0,3$  eV, es de tipo p y exhibe una resistividad de menos de  $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ . Además el Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> contiene Sb, un elemento del grupo V, que dopa el CdTe tipo p. Este tipo de contacto resultó ser muy estable. Una consideración importante es que mediante este procedimiento no es necesario hacer ataques químicos al CdTe antes del depósito del contacto ya que no es necesario crear una superficie rica en Te en la parte superior de CdTe. La ohmicidad de este contacto ha sido verificada.

En nuestro laboratorio han sido depositadas películas de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>T<sub>3</sub> de tipo p mediante la técnica CSVT [37].

Por medio de un control adecuado de las temperaturas del sustrato y la fuente y el gradiente entre ellas, han sido obtenidas películas de estos materiales con buenas propiedades eléctricas como contactos traseros en CdTe para aplicaciones de celdas solares [38].

A pesar de los inconvenientes explicados con el uso del Cu/Au como contacto posterior, las celdas solares fueron procesadas utilizando este tipo de contacto, debido a la disponibilidad del mismo, ya que contactos de Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>T<sub>3</sub> están en investigación en nuestro grupo y el objetivo fundamental de nuestra tesis es la evaluación del uso de materiales sinterizados, como será explicado posteriormente.

## **2.7 Técnicas experimentales utilizadas para el depósito de películas delgadas policristalinas de CdS y CdTe.**

Los materiales Sulfuro de Cadmio (CdS) y Teluro de Cadmio (CdTe) se pueden crecer en forma de película delgada policristalina de tal forma que el espesor a utilizar puede ser variado desde unos cientos de nanómetros hasta algunas micras, comúnmente cuando se utiliza el espesor más grande, este no va más allá de 5 o 6 micras.

Esto proporciona una gran ventaja con respecto a las celdas solares compuestas comúnmente por silicio cristalino, el cual debido al valor de su coeficiente de absorción (alrededor de  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ) es necesario que tenga un espesor de 200 a 300 micras para su utilización como dispositivo fotovoltaico.

Si bien varias son las técnicas utilizadas a nivel laboratorio para este tipo de películas semiconductoras, nosotros nos centraremos en la técnica utilizada para la elaboración de nuestras películas es decir la técnica de Transporte de Vapor en Espacio Cerrado con Pared Caliente (CSV-T-HW) y que se llevó a cabo en los laboratorios de Física de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional, sin embargo no dejaremos de mencionar sin ahondar a gran detalle algunas de las técnicas más comúnmente utilizadas.

### **2.7.1 Métodos químicos**

**Depósito por Baño Químico (CBD).** En esta técnica una solución líquida que contiene Cadmio y Azufre lleva a la formación del compuesto CdS sobre la superficie de un sustrato inmerso en dicha solución a una temperatura de aproximadamente 80 °C, aporta la facilidad de hacer depósitos en área grande obteniéndose películas de buena homogeneidad, buena adherencia cubriendo por completo al sustrato, mientras que el espesor de las películas obtenidas está en dependencia del tiempo de inmersión así como de la relación nominal S/Cd.

**MOCVD:** En esta técnica los componentes a depositar (di-metil de Cd y Te) son gaseosos y son inyectados a un reactor mediante el transporte de un gas, se puede dopar a los materiales semiconductores involucrados y se pueden obtener altas velocidades de depósito, sin embargo es una técnica costosa y de alta toxicidad.

**Electro Depósito:** La técnica consiste en la disolución de una sustancia en un disolvente a temperatura aproximada de 90°C con el fin de que los iones presentes en dicha sustancia estén presentes en la disolución. En este método, el sustrato es inmerso en la solución que contiene las sustancias de interés haciendo circular una corriente eléctrica. El proceso de depósito se basa en mecanismos de electro-cristalización de los elementos precursores. Las propiedades de las películas dependen de la concentración y tipo de sales, así como de la densidad de corriente utilizada durante el proceso y el tiempo de depósito.

**Roció Químico.** A partir de una solución acuosa o etélica de las sales o de los elementos a obtener, y de la mezcla de esta solución con un gas transportador, se produce una pulverización de la solución sobre un sustrato caliente que va acompañada por una reacción química. Las propiedades de las películas están en dependencia de la relación anion-cation, de la concentración de los reactivos involucrados, velocidad del roció, distancia boquilla sustrato, temperatura de sustrato y atmósfera. Se obtienen películas con buena adherencia con la ventaja que se trata de una técnica bastante accesible económicamente; sin embargo las películas presentan una alta rugosidad-

### **2.7.2 Métodos Físicos**

**Sublimación (CSS o CSVT)** En esta técnica el material fuente en forma de polvo es sublimado en vacío y condensado en un sustrato a altas temperaturas (500°C o más) obteniendo altas velocidades de depósito y puede ser aplicada a flujos continuos de líneas de producción, usando sistemas de vacío de bajo costo.

**Epitaxia por Emisión Molecular (MBE).** Consiste en la reacción controlada de uno o más haces de moléculas de diferente naturaleza, en una cámara de ultra alto vacío. Con esta técnica se pueden obtener películas delgadas semiconductoras extremadamente delgadas, de muy buena calidad estequiometría y cristalina, teniendo como puntos en contra la baja velocidad de depósito, las altas temperaturas empleadas así como el costo.

**Evaporación Térmica al Vacío.** Se aplica para el caso de compuestos en los cuales las presiones de vapor de cada elemento son diferentes a la presión final de la cámara de evaporación, por lo que se pueden obtener películas no estequiométricas con bajas velocidades de depósito. Una de sus variantes es la técnica de múltiples fuentes, en la cual cada elemento es calentado a diferente temperatura en dependencia de su presión vapor. Otra variante se conoce como

evaporación rápida, en la cual la evaporación ocurre a través de la caída sobre el calefactor de pequeños cúmulos de material a evaporar, de forma continua, compensando la diferencia de presión de vapor de los elementos con la evaporación de cúmulos granulares.

**Serigrafía.** Este método de deposición se basa en utilizar como base una pasta sinterizada de los materiales a obtener, la cual es preparada a partir de polvos y un disolvente. Este método depende de la temperatura de sinterización, la presión del sinterizado y las proporciones entre el polvo y el disolvente. Posteriormente a las películas obtenidas, se les somete a un tratamiento térmico en atmosfera controlada a altas temperaturas para mejorar la calidad cristalina de las mismas [39].

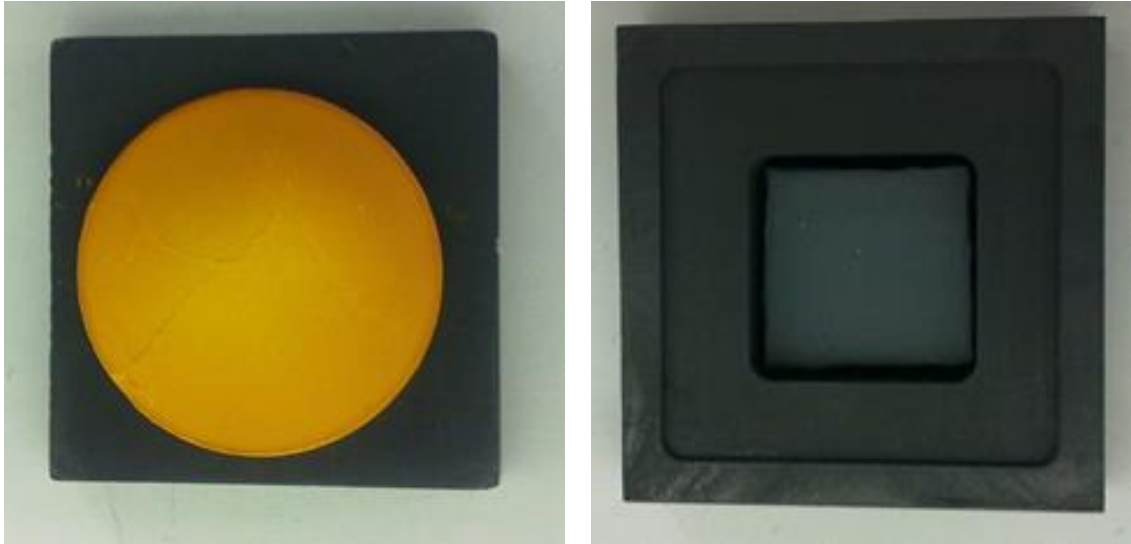
### **CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL, PROCESAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DE CdS Y CdTe Y ELABORACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES**

El proceso para el depósito de películas delgadas semiconductoras de Sulfuro de Cadmio (CdS), Teluro de Cadmio (CdTe) y Cloruro de Cadmio (CdCl<sub>2</sub>) será descrito a continuación, así como la fabricación de celdas solares basadas en este tipo de películas. Cabe mencionar que la técnica utilizada para el depósito de películas policristalinas de CdS y CdTe, así como para el depósito de la película de CdCl<sub>2</sub> fue la técnica de transporte de vapor en espacio cerrado con pared caliente (CSV-T-HW) y a su vez estos materiales fuente procesados como pastillas para desarrollar una variante no usada en el grupo de trabajo de Celdas Solares de la Escuela Superior de Física y Matemáticas del Instituto Politécnico Nacional.

#### **3.1 Elaboración de los blancos de CdS y CdTe a partir de materiales en forma de polvos.**

Se crearon pastillas de CdS y CdTe a partir de polvos de alta pureza con el fin de analizar sus propiedades físicas y evaluar su posible utilización para la elaboración de películas delgadas. Con este objetivo se pesaron 8.0 gramos de polvo de CdTe de una pureza del 99.999% de la marca Sigma-Aldrich y se depositó en un dado de acero inoxidable con diámetro de 1 pulgada perteneciente a una prensa hidráulica previamente lavado con Metanol y Acetona, distribuyéndolo uniformemente en toda su área. Posteriormente, se sometió a prensado bajo una fuerza de 12 toneladas durante 30 minutos teniendo sumo cuidado de incrementar desde cero la fuerza de presión a un paso de 2 toneladas cada 3 minutos hasta completar las 12 toneladas, con el fin de extraer la mayor cantidad de aire posible en la cámara del dado y dentro del polvo mismo. Una vez completados los 30 minutos, se procedió a retirar el dado del pistón principal de la prensa hidráulica para extraer de él la pastilla previamente elaborada cuyo espesor fue de 3mm. Este proceso se realizó con ayuda de una espátula de acero inoxidable sometida previamente a limpieza, para posteriormente guardar al vacío la pastilla creada en un recipiente de vidrio pyrex y dentro de un desecador.

El mismo proceso se llevó a cabo para el blanco de CdS solo que para este blanco, el polvo del material fuente fue sometido previamente a deshidratación en una mufla marca: Thermo scientific a 130°C durante 3 horas y una vez deshidratado el material, se pesaron 9 gr del mismo y se colocaron en el dado de acero con diámetro de 2 pulgadas, pertenecientes a una prensa hidráulica previamente lavado con Metanol y Acetona. La fuerza de presión utilizada para esta pastilla fue de 14 toneladas durante un tiempo de 45 minutos teniendo cuidado en incrementar desde cero la fuerza de presión a un paso de 2 toneladas cada 3 minutos hasta completar las 14 toneladas, retirando la pastilla formada tal y como se describió anteriormente para la pastilla de CdTe. El espesor obtenido para esta fue de aproximadamente 3.5mm.



**Fig. 3.1** Blancos creados de CdS y CdTe respectivamente mediante prensado de polvos de alta pureza, la fotografía del blanco CdTe muestra al blanco después de haber sido seccionado a la forma adecuada para su colocación en la chalupa porta fuente, sin embargo la forma original de los blancos es como la mostrada en la fotografía del CdS.

Una vez formadas las pastillas se procedió por separado con cada pastilla a un proceso de sinterización en el equipo CSVT, para lo cual se realizó un vacío primario a la cámara de dicho equipo con ayuda de una bomba mecánica Oerlicon de la marca Leybold hasta una presión parcial de  $7.7 \times 10^{-2}$  Torr durante un tiempo de 15 minutos y después generar un vacío secundario de  $1.4 \times 10^{-4}$  Torr con ayuda de una bomba turbomolecular también de la marca Leybold turbo Tronik durante un tiempo de 20 minutos.

Teniendo este vacío en la cámara del CSVT y estando dentro de ella la pastilla en cuestión (CdS o CdTe) procedimos a generar una atmósfera inerte de trabajo en la cámara, esto suministrando Argón en forma de gas hasta lograr una presión final de trabajo de 100 mTorr en la misma y posteriormente someter a calentamiento cada pastilla. Las temperaturas de sinterización fueron de 600°C para la pastilla de CdTe y 700°C para la de CdS durante 15 minutos en un proceso que se repitió en tres ocasiones para cada uno de los blancos creados.

Ya sinterizadas las pastillas se procedió a cortarlas de acuerdo a la forma de las chalupas asignadas para el depósito de las películas delgadas que posteriormente elaboraremos. Cabe mencionar que para esto se cortaron en forma de cuadrado cada una de ellas teniendo en cuenta las siguientes dimensiones:

- Pastilla de CdTe un cuadrado de 1.5 cm de lado.
- Pastilla de CdS un cuadrado de 2 cm de lado.



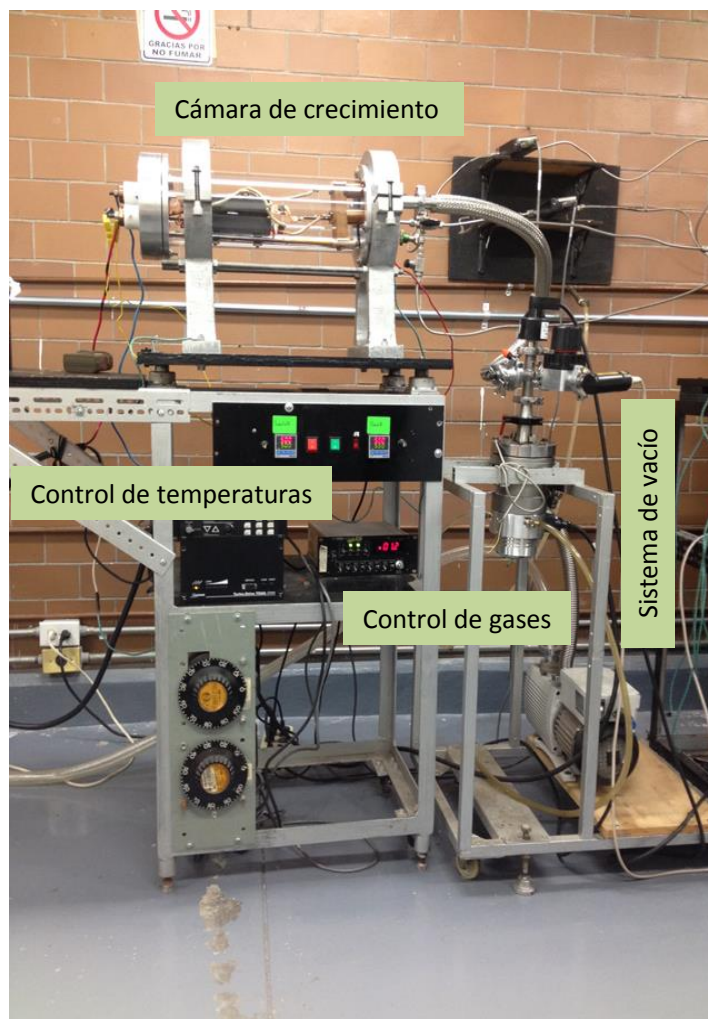
#### **Lavado del sustrato (vidrio SnO<sub>2</sub>:F)**

1. Se agrega a un vaso de precipitados un litro de agua destilada y detergente Alconox (con bajo contenido alcalino).
2. Se calienta el agua utilizando una parrilla termo-magnética (en constante agitación), hasta el punto de ebullición.
3. Se colocan los vidrios dentro de un porta-sustratos (de teflón) y se introducen en el vaso de precipitados por 10 minutos para después colocarlos en un baño ultrasónico durante 10 min.
4. Se enjuagan los vidrios con abundante agua destilada y en un segundo vaso de precipitados se calienta suficiente agua destilada hasta la temperatura de ebullición y se introducen los vidrios con el porta-sustratos por 10 min.
5. Después se colocan nuevamente en el baño ultrasónico durante 10 min.
6. Se repite el paso 4., pero se sustituye el agua destilada por alcohol isopropílico.
7. Finalmente se rocía con abundante alcohol isopropílico para inmediatamente después secarlos con nitrógeno seco industrial de alta pureza (99.9%) marca Infra. Los vidrios se almacenan envueltos en papel aluminio en un contenedor completamente libre de polvo y en ambiente seco.

### 3.2 Transporte de Vapor en Espacio Cerrado con Pared Caliente (CSVT-HW).

Para aplicaciones industriales la velocidad de depósito debe ser muy alta del orden de  $\mu\text{m}/\text{min}$  para obtener un espesor mínimo de 3 a 4  $\mu\text{m}$  en pocos minutos. El único método capaz de garantizar lo anterior y crecer el CdTe a altas temperaturas sustrato de (hasta  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ) con películas de CdTe con un tamaño de grano superior a 1  $\mu\text{m}$  y con alta calidad cristalina es el CSVT.

El sistema CSVT consta principalmente de tres partes: a) Sistema de Vacío y control de gases para crear la atmosfera de trabajo, b) Control de temperaturas de trabajo y c) Cámara de crecimiento.



**Fig 3.1.** Sistema de Transporte de Vapor en Espacio Cerrado en donde pueden apreciarse la cámara de crecimiento de películas, el sistema de vacío, así como el de control de gases y los controladores de temperaturas.

El sistema de vacío se encuentra formado por una bomba mecánica convencional para vacío primario mientras que para lograr el alto vacío se hace uso de una bomba turbomolecular, descritas anteriormente con los respectivos medidores de presión MKS 947 y 943 para los sensores Pirani y Cátodo Frio respectivamente, los cuales se encargan de censar el vacío obtenido en la cámara de crecimiento.

Por otra parte para generar la atmosfera que se utiliza durante el crecimiento y depósito de las películas hacemos uso de dos controladores de flujo de la marca MKS Instruments, así como de un flujometro MKS Instruments type 274 que nos indica el flujo de gas que introducimos a la cámara, ya sea Argón (Ar) de alta pureza (99.999%) y/o Oxígeno (O<sub>2</sub>) ultra seco con una pureza del 99.5%.

Para este trabajo de tesis se depositaron películas de CdS sobre substratos Vidrio SnO<sub>2</sub>:F (TCO convencional) los cuales recibieron dos diferentes tratamientos para mejorar la morfología de esta capa, pues originalmente estos presentan deficiencias morfológicas (pin-holes) provocando que un depósito de una película de CdS sobre un substrato sin este tratamiento presente baja calidad morfológica y en consecuencia los posteriores depósitos concernientes a los materiales involucrados en la celda solar se vean afectados. A continuación describimos los dos tratamientos utilizados para mejorar la morfología de la capa SnO<sub>2</sub>:F.

#### a. Tratamiento en Argón.

Consiste en hacer limpieza del substrato TCO convencional como se describió anteriormente, una vez terminada esta procedemos a introducir nuestros TCO limpios al sistema CSVT y procedemos a generar el vacío primario con ayuda de la bomba mecánica y posteriormente alcanzamos el alto vacío ( $1 \times 10^{-4}$  Torr), una vez hecho esto generamos en la cámara de crecimiento una atmosfera de Ar a una presión de 100 mTorr, para posteriormente llevar a calentamiento los bloques que se encuentran en el interior de la misma a una temperatura de 500°C durante un tiempo de 25 minutos.

Una vez terminado el tratamiento se extraen los substratos tratados y se guardan individualmente en cajas plásticas **en vacío** para su posterior utilización.

**Tabla 3.1** Parámetros del tratamiento térmico en Argón a los substratos Vidrio SnO<sub>2</sub>:F.

Substrato	Atmosfera	Presión en la cámara (mTorr)	Temperatura (°C)	Tiempo (min)
TCO	Argón	100	500	25

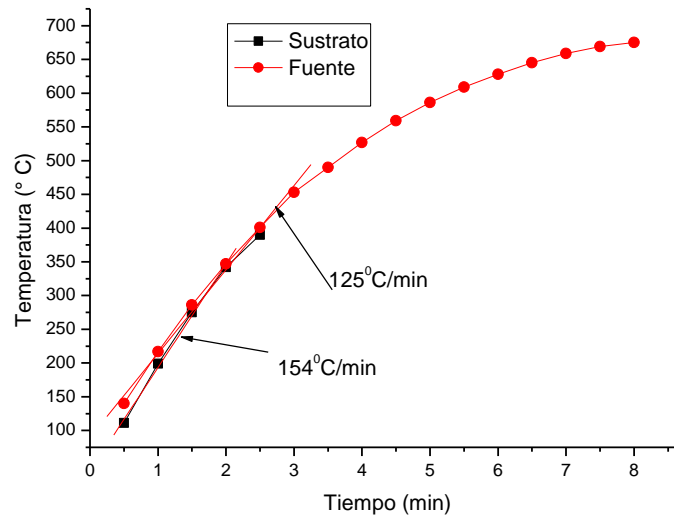
#### b. Tratamiento en Acido Clorhídrico. (HCL)

Este tratamiento consiste en preparar una solución acuosa de HCl con una concentración 0.5 molar, después de haber dado limpieza a los substratos se procede a activarlos en esta solución sumergiéndolos en ella por un tiempo de un minuto, inmediatamente después se detiene la activación mediante la sumersión del substrato en agua destilada, se secan con ayuda de nitrógeno de alta pureza a presión y se guardan individualmente en cajas plásticas en vacío para su posterior utilización.

### 3.2.1 Depósito de Sulfuro de Cadmio (CdS)

Para el depósito de las películas de CdS, se realiza una limpieza a la cámara de crecimiento del CSVT usando un paño de gasa humedecido en acetona, tanto al tubo de vidrio boro silicato como a los bloques de grafito de sustrato y fuente.

1. Posteriormente se coloca el blanco de CdS dentro de la chalupa de grafito diseñada para ello, después se coloca sobre la chalupa el sustrato (Vidrio SnO<sub>2</sub>:F con su respectivo tratamiento) y ambos se colocan entre los dos bloques de grafito.
2. Después se introducen los bloques a la cámara de crecimiento y se sella esta misma con ayuda de los tornillos y aros de acero diseñados para ello.
3. A continuación comenzamos el vacío primario de la cámara poniendo a funcionar la bomba mecánica y posteriormente alcanzamos el alto vacío con ayuda de la bomba turbomolecular.
4. Con un vacío de  $1.4 \times 10^{-4}$  Torr, se introduce una atmosfera de Ar (100%) hasta alcanzar una presión total de 0.1 Torr.
5. Acto seguido se comienza el calentamiento de los bloques hasta lograr un gradiente de temperaturas  $\Delta T = 280$  °C logrando la sublimación del material.
6. Tiempo de depósito  $t_d = 120$  segundos.
7. Después de terminado el tiempo de depósito se deja enfriar la cámara de crecimiento y se extrae la película recién depositada no sin antes haber roto el vacío que en ella se tenía. Logrando tener una película de espesor cercano a los 90 nm.
8. Se guarda la película en un desecador al vacío para el posterior uso de la misma.

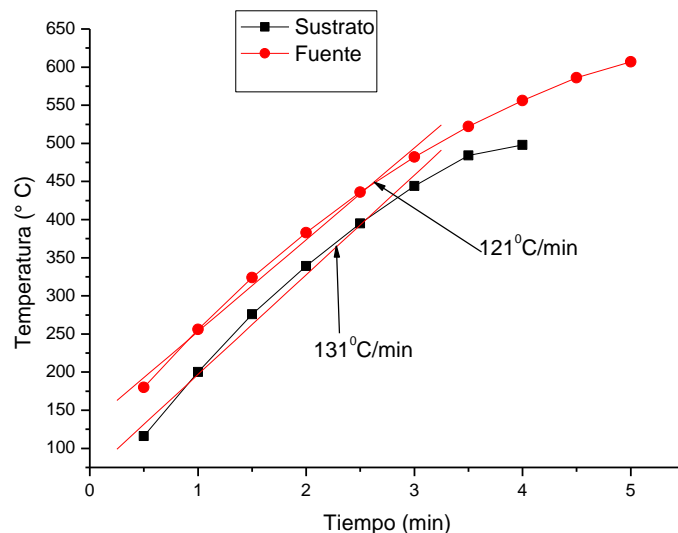


**Fig. 3.2.** Curva típica de calentamiento de sustrato y fuente para el depósito de las películas de Sulfuro de Cadmio (CdS). Rampas de calentamiento de 154 y 125<sup>o</sup>/min, respectivamente

### 3.2.2 Depósito de Teluro de Cadmio (CdTe)

Para el crecimiento de la película de CdTe se realiza una limpieza a la cámara de crecimiento del CSVT usando un paño de gasa humedecido en acetona, tanto al tubo de vidrio boro silicato como a los bloques de grafito de sustrato y fuente.

1. Posteriormente se coloca el blanco de CdTe dentro de la chalupa de grafito diseñada para ello, después se coloca sobre la chalupa el sustrato (Vidrio SnO<sub>2</sub>:F/CdS) y ambos se colocan entre los dos bloques de grafito.
2. Después se introducen los bloques a la cámara de crecimiento y se sella esta misma con ayuda de los tornillos y aros de acero diseñados para ello.
3. A continuación comenzamos el vacío primario de la cámara poniendo a funcionar la bomba mecánica y posteriormente alcanzamos el alto vacío con ayuda de la bomba turbomolecular.
4. Con un vacío de  $1.4 \times 10^{-4}$  Torr, se introduce una atmosfera de Ar + O<sub>2</sub> (50+50%) hasta alcanzar una presión total de 0.1 Torr.
5. Acto seguido se comienza el calentamiento de los bloques hasta lograr un gradiente de temperaturas  $\Delta T = 115$  °C logrando la sublimación del material.
6. Tiempo de depósito  $t_d = 9$  minutos.
7. Después de terminado el tiempo de depósito se deja enfriar la cámara de crecimiento y se extrae la película recién depositada no sin antes haber roto el vacío que en ella se tenía. Logrando tener una película de espesor cercano a las 4  $\mu$ .
8. Se guarda la muestra en un desecador al vacío para el posterior uso de la misma.

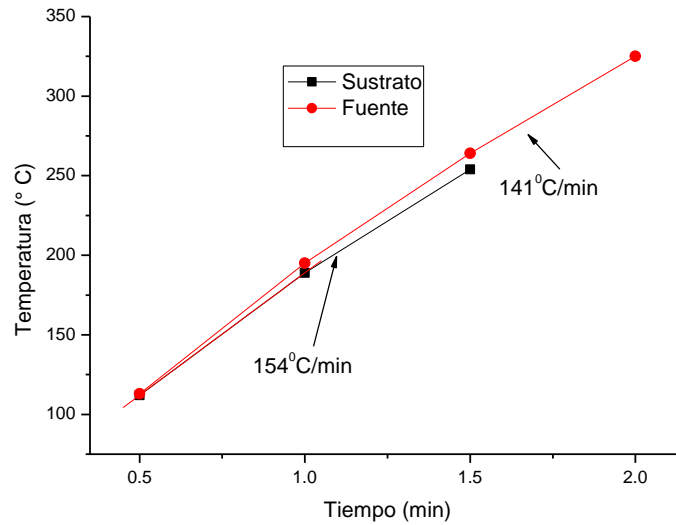


**Fig. 3.3.** Curva típica de calentamiento de sustrato y fuente para el depósito de las películas de Teluro de Cadmio (CdTe). Rampas de calentamiento de 131 y 121<sup>o</sup>/min, respectivamente.

### 3.2.3 Depósito de Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) a la película de CdTe.

Solamente la película de CdTe fue tratada térmicamente al depositársele aproximadamente 180 nm de una película de Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) mediante CSVT, el proceso y los parámetros para tal depósito se muestran a continuación:

1. Se pesan 130 mg de polvo de  $\text{CdCl}_2$  marca Balzers con una pureza de 79.99% dentro de una chalupa de grafito empleada solo para este proceso.
2. Después se coloca sobre la chalupa el substrato (Vidrio  $\text{SnO}_2\cdot\text{F}/\text{CdS}/\text{CdTe}$ ) y ambos se colocan entre los dos bloques de grafito
3. Se introducen los bloques a la cámara de crecimiento y se sella esta misma con ayuda de los tornillos y aros de acero diseñados para ello.
- 4.
5. A continuación comenzamos el vacío primario de la cámara poniendo a funcionar la bomba mecánica y posteriormente alcanzamos el alto vacío con ayuda de la bomba turbomolecular.
6. Con un vacío de  $1.4 \times 10^{-4}$  Torr, se introduce una atmosfera de Ar (100%) hasta alcanzar una presión total de 0.1 Torr.
7. Acto seguido se comienza el calentamiento de los bloques hasta lograr un gradiente de temperaturas  $\Delta T = 150$  °C logrando la sublimación
8. del material.
9. Tiempo de depósito  $t_d = 3$  minutos.
10. Después de terminado el tiempo de depósito se deja enfriar la cámara de crecimiento y se extrae la película recién depositada no sin antes haber roto el vacío que en ella se tenía. Logrando tener una película de espesor cercano a los 180 nm.
11. Se coloca la muestra en una cajita de vidrio pyrex previamente lavado y se mete a una mufla para tratarla térmicamente a 400°C durante un tiempo de 30 minutos.
12. Las muestras una vez frías se limpian haciendo un lavado en agua destilada repitiendo el proceso 3 veces con un poco de agitación manual pues la sal de  $\text{CdCl}_2$  es soluble en agua y secándolas con nitrógeno seco industrial de alta pureza (99.9%) marca Infra en cuestión de segundos.
13. Finalmente se guarda la muestra hasta que se requieran para el depósito de los contactos posteriores de Cobre – Oro en un desecador al vacío.



**Fig. 3.4.** Curva típica de calentamiento de sustrato y fuente para el depósito de las películas de Cloruro de Cadmio ( $\text{CdCl}_2$ ) Rampas de calentamiento de 154 y 141<sup>o</sup>/min, respectivamente.

A continuación se presenta una tabla informativa de los parámetros utilizados en los crecimientos de cada una de las películas depositadas por la técnica CSVT para la elaboración de las celdas solares.

**Tabla 3.2** Parámetros de crecimiento para el CdS, CdTe y  $\text{CdCl}_2$

Material	Presión en la cámara de crecimiento (mTorr)	Atmosfera	Temperatura de fuente (°C)	Temperatura de sustrato (°C)	Tiempo de crecimiento (minutos)
CdS	100	100% Ar	680	400	2
CdTe	100	50% Ar + 50% O <sub>2</sub>	500	615	9
$\text{CdCl}_2$	100	100% Ar	200	350	3

### 3.2.4 Contacto posterior Cobre-Oro (Cu-Au)

Se evaporaron dos capas de materiales conductores de Cobre y Oro marca Alfa Aesar y pureza del 99.9% de espesores respectivos de 2 y 280 nm, al vacío ( $10^{-6}$  Torr) en una área aproximada de  $0.070\text{cm}^2$ , para posteriormente hacer a los mismos un tratamiento térmico dentro del sistema CSVT a una temperatura de 150°C durante un tiempo de 10 minutos en una atmosfera de 100% Ar a una presión de 100mTorr para la difusión del cobre en el CdTe con el fin de lograr un buen contacto óhmico.

**CAPITULO 4. TECNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y RESULTADOS EXPERIMENTALES.**

Las películas obtenidas de CdS y CdTe fueron caracterizadas por diferentes técnicas para obtener información sobre sus propiedades físicas y así dilucidar si estas películas podrían ser utilizadas para la realización de dispositivos fotovoltaicos. Se crecieron en total un conjunto de tres series de muestras para cada uno de los substratos (Vidrio SnO<sub>2</sub>:F-tratados en Ar y HCl) para realizar en dos de estas series las caracterizaciones correspondientes y la serie restante fue utilizada para la elaboración del dispositivo fotovoltaico o celda solar. También se creció un conjunto de películas en TCO convencional con la finalidad de comprobar si en realidad los tratamientos a la morfología del TCO mejoraban a las películas obtenidas.

Las muestras serán identificadas de la siguiente manera:

- TCO-Ar (1,2,3)
- TCO- HCl (1,2,3)
- TCO-conv. (1,2,3)

**4.1 Perfilometría.**

Con ayuda de un perfilómetro es posible medir espesores y rugosidad de películas delgadas, este tipo de instrumento posee una punta móvil que se pone en contacto con la muestra, de tal manera que la punta hace un recorrido en la superficie de la película aplicando sobre ella una fuerza constante en donde se puede variar la longitud del barrido realizado, la punta está conectada a un sistema de medición que graba los desplazamientos verticales que sufre en su recorrido a lo largo de la superficie de la muestra teniendo como consecuencia la detección de los cambios de espesor.

El instrumento utilizado fue un perfilómetro modelo **Sloan Dekatk III** realizando un barrido de 5mm de longitud a una velocidad moderada.

La tabla 4.1.1 muestra los valores de espesor obtenidos para las películas de CdS y para las películas de CdTe antes y después del depósito de la capa de CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico en estas últimas en cada uno de los substratos utilizados.

**Tabla 4.1.1** Valores de espesor de las muestras de CdS y CdTe (así como de la capa de CdCl<sub>2</sub> depositada al CdTe para después tratarla térmicamente) obtenidas mediante pastilla por CSVT-HW

Muestra	Espesor de CdS (nm)	Rugosidad (nm)	Espesor de CdTe (µm)	Rugosidad (µ)	Espesor de CdCl <sub>2</sub> (nm)	Espesor de CdTe después del tratamiento térmico (µm)	Rugosidad después del tratamiento térmico (µ)
TCO-Ar, 1	80	4.6	6.8	1.45	177	5.7	1.1
TCO-Ar, 2	84	4.4	6.6	1.23	178	5.8	1.2



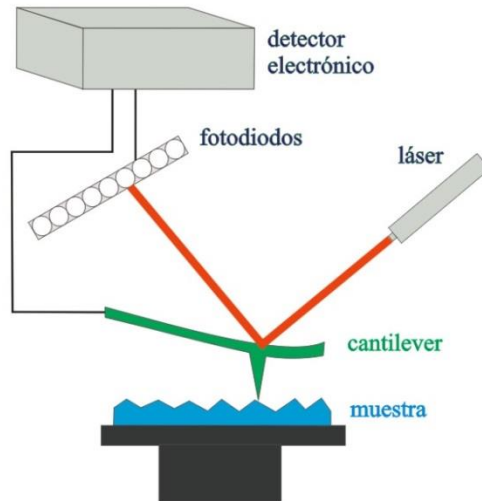
TCO-Ar, 3	80	4.6	6.6	1.29	185	6.1	1.2
TCO- y HCl, 1	78	3.5	6.8	1.26	182	5.2	1.0
TCO- y HCl 2	84	3.6	6.5	1.37	179	5.1	1.1
TCO- y HCl, 3	85	3.5	6.6	1.4	182	5.2	0.8783
TCO-conv, 1	79	3.8	6.8	1.45	177	5.7	1.1
TCO-conv, 2	77	3.7	6.6	1.26	184	5.3	1.0
TCO-conv, 3	82	3.7	6.6	1.43	176	5.7	1.1

Se puede observar que el valor de espesor promedio para las películas de CdS fue de alrededor de  $80 \pm 2$  nm para el tiempo de crecimiento previamente establecido, de igual forma los espesores de las películas de CdTe fueron controlados logrando que estos oscilaran alrededor de las  $6.6 \pm 0.1$  micras, sin embargo al depositarles a estas últimas una capa de CdCl<sub>2</sub> y posteriormente tratarlas térmicamente en una mufla podemos observar una disminución en el espesor de la película de CdTe llegando a espesores finales de aproximadamente  $5.5 \pm 0.3$  micras.

Cabe mencionar que las películas de CdS no fueron expuestas al depósito de una película de CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico en mufla pues como se recordara, durante el depósito de CdS, utilizamos temperaturas mucho más altas de las que se utilizan para el tratamiento térmico por lo cual es irrelevante realizarlo, pues el efecto sería nulo para mejorar morfológicamente a las mismas.

#### 4.2 Microscopia de Fuerza Atómica (MFA)

Para la caracterización morfológica de las películas de CdS recurrimos a la Microscopía de Fuerza Atómica, en esta caracterización, un sensor de fuerza sensible, conjunto fleje punta (cantilever stylus) es barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y el fleje, provocando ligeras desviaciones de este que se detectan mediante un sistema óptico. Durante el barrido se mantiene constante el campo de fuerzas sobre la punta en el movimiento hacia arriba y hacia debajo de la misma, que entonces proporciona la información topográfica.

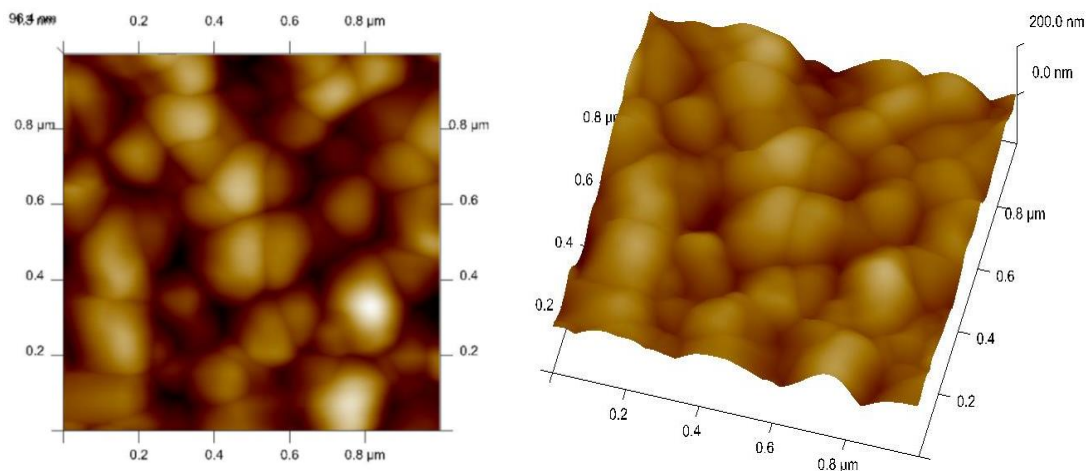


**Fig. 4.2.1** Esquema lateral de un detector óptico de la flexión del fleje. Típicamente, el sistema es tan sensible como 0,01 nm con los barridos de la punta a la superficie de la muestra.

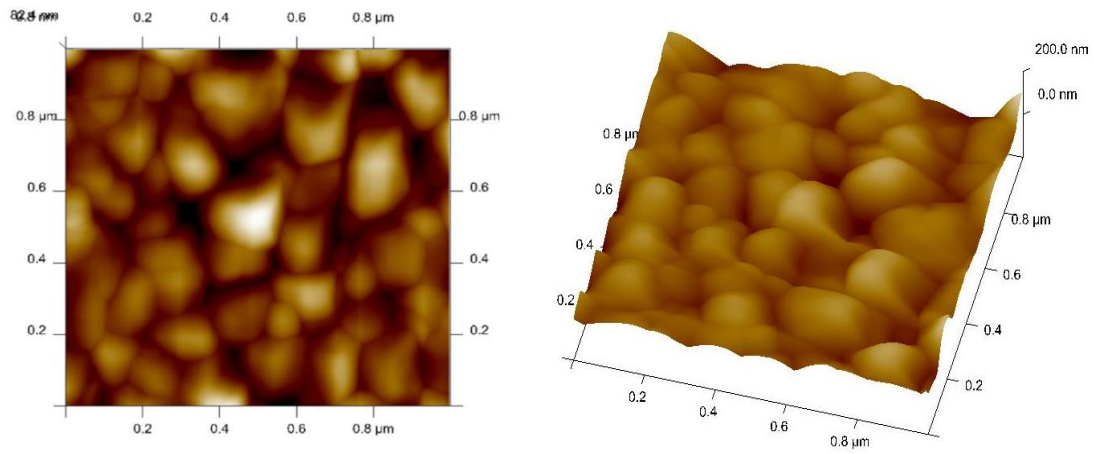
La figura 4.2.1 muestra el esquema del método más común de detectar la desviación del fleje que sujeta la punta. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla entonces, el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que este permanezca constante.

La figura 4.2.2 muestra las imágenes en 2D de las películas de CdS por MFA en un barrido de 10 y 1 micra de longitud en donde podemos apreciar la distribución granular de las mismas y detectar la posible presencia de agujeros de alfiler (zonas donde no se cubrió de película de CdS el sustrato)

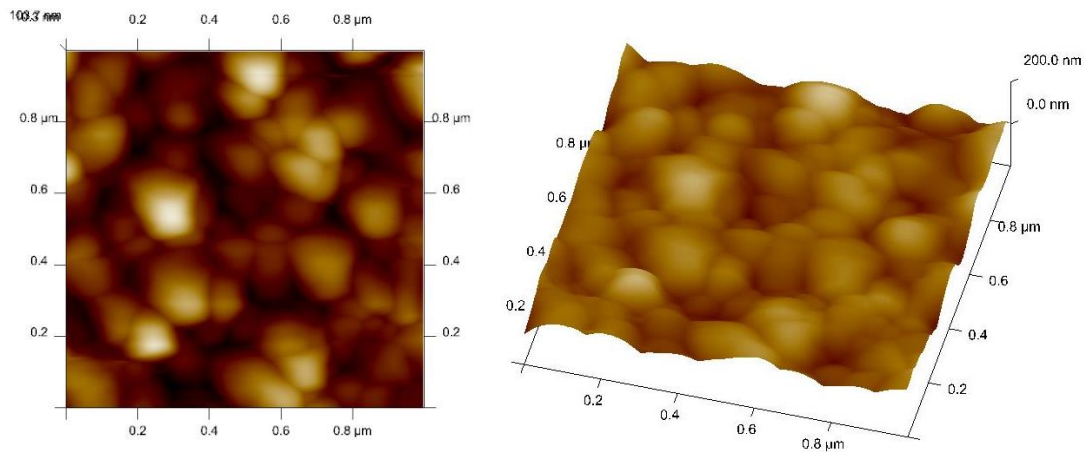
#### Muestra CdS-Ar



### Muestra CdS-HCL



### CdS-Conv



**Fig.4.2.2** Imágenes de MFA para las películas de CdS depositadas en los diferentes substrato, donde podemos apreciar la cobertura de la película depositada y la morfología granular de las mismas. La primera columna corresponde a una zona de barrido de 10  $\mu$  y la segunda columna a una zona de barrido de 1  $\mu$ .

De acuerdo a las imágenes obtenidas por MFA, se puede apreciar que la película crecida en el substrato TCO-Ar al parecer presenta un mayor tamaño de grano aproximadamente de 30 nm en general, con respecto a las otras dos muestras, aunque en lo que respecta al área de cobertura de la capa de CdS sobre el substrato, esta es muy similar en las tres muestras, por lo cual no se puede dilucidar si el tratamiento mejoró esta propiedad ya que la presencia de zonas oscuras está presente en todas ellas.

### 4.3 Microscopia Electrónico de Barrido. (SEM)

En un microscopio electrónico de barrido (SEM) se barre mediante un rastreo programado la superficie del sólido con un haz de electrones de energía elevada y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales, las cuales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger, fotones debido a la fluorescencia, rayos x y otros fotones de diversas energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficies, pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios, en los que se fundamenta el microscopio de barrido de electrones y la emisión de rayos X, que se utiliza en el análisis con microsonda de electrones [40].

El SEM está compuesto por tres detectores que se clasifican en imágenes de electrones secundarios, imágenes de electrones de retrodispersión y analizador EDS de rayos x, los cuales están instalados dentro de la cámara de vacío.

La muestra se coloca en el porta muestras de la cámara de vacío del microscopio, en donde es escaneada por medio de un haz de luz de electrones, convirtiendo las señales eléctricas en una imagen tridimensional que se observa en el monitor de las computadoras.

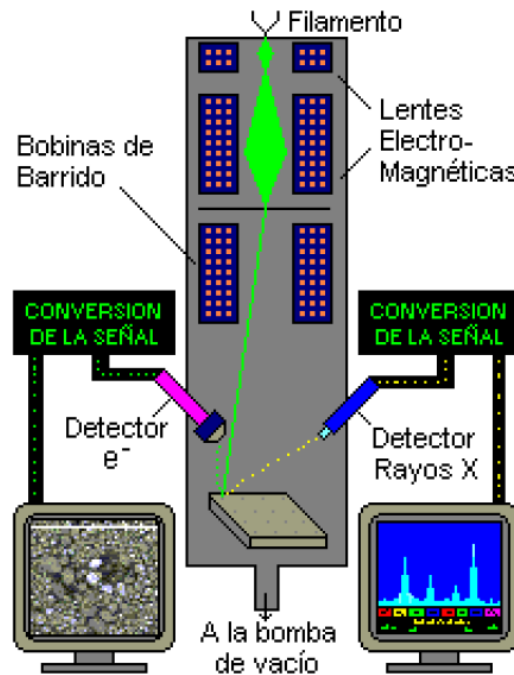
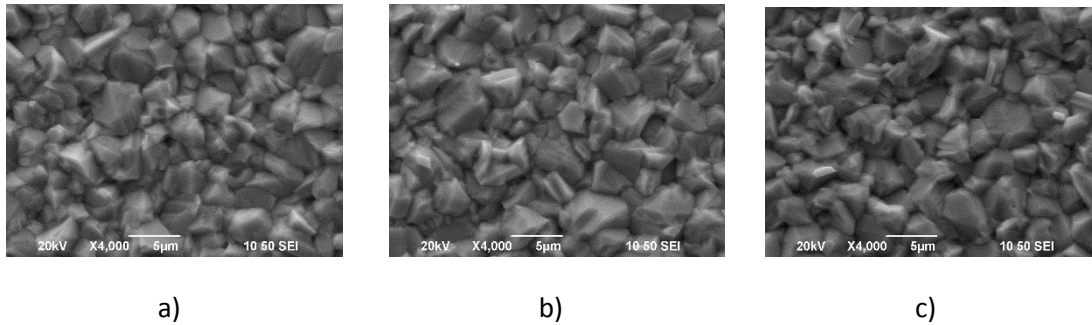


Fig. 4.3.1 Representación esquemática de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

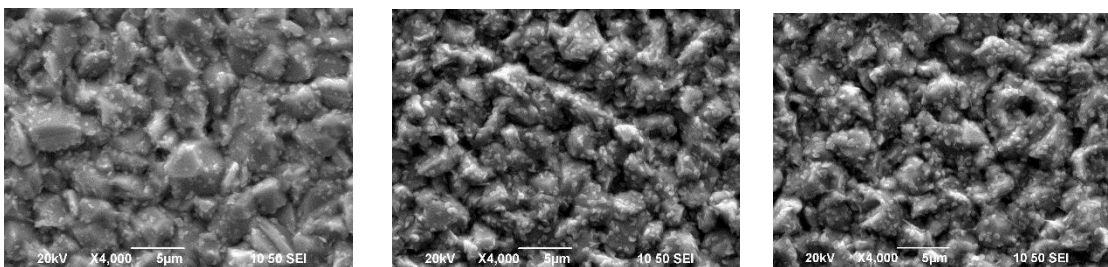
La figura 4.3.2 muestra las imágenes por SEM para las películas depositadas de CdTe antes del depósito de la capa de CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico, en donde se puede apreciar que

la morfología de las películas es muy parecida para cada una de las muestras analizadas, encontrándose tamaño y distribución de grano muy similares, esto puede sugerir que una vez depositada la película de CdS y después crecer sobre esta la película de CdTe, esta última conserva una gran similitud en su crecimiento tomando la matriz ya establecida del CdS para en todos los casos presentar tamaños de grano cercanos a las  $2\mu$  y en general una buena área de cobertura.



**Fig.4.3.2** Micrografías de las películas de CdTe depositadas sobre la película de CdS y las cuales aún no poseen el depósito de la capa de CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico en mufla. Se presentan en el siguiente orden: a) CdTe sobre TCO-Ar, CdTe sobre TCO-HCL y CdTe sobre TCO-conv.

En la siguiente figura 4.3.3 se presentan las micrografías por SEM para las películas de CdTe después de haberseles depositados la capa de CdCl<sub>2</sub> y haberseles realizado el tratamiento térmico en mufla.



**Fig. 4.3.3** Micrografías de las películas de CdTe depositadas sobre la película de CdS y las cuales ya poseen el depósito de la capa de CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico en mufla. Se presentan en el siguiente orden: a) CdTe sobre TCO-Ar, CdTe sobre TCO-HCL y CdTe sobre TCO-conv.

De acuerdo a lo anterior se puede apreciar un cambio en la morfología de las películas de CdTe al recibir el depósito del CdCl<sub>2</sub> y el TT, notándose un cambio en el tamaño de grano y una redistribución granular con algunos pequeños granos embebidos en los cristales de mayor tamaño y compactándose la propia película, esto concuerda con el hecho de que los espesores

medidos a las mismas películas arrojaron valores inferiores después de haberseles depositado la capa de  $\text{CdCl}_2$  y haberseles realizado el TT.

#### 4.4 Difracción de Rayos X

Para el estudio de las propiedades estructurales de nuestras películas se recurrió a la caracterización por Difracción de rayos X, el fenómeno de difracción de rayos X depende de la estructura cristalina del material y de la longitud de onda del fotón incidente. Esta caracterización en particular nos arroja información sobre las propiedades estructurales de la muestra, tamaño y orientación de cristalina, así como la identificación de las fases cristalinas.

El haz de rayos x que incide sobre la muestra, es difractado por los planos cristalinos de la misma de acuerdo a la ley de Bragg:  $2d \sin \theta = n\lambda$

El instrumento utilizado para realizar este estudio es conocido como difractómetro de rayos X, un esquema se muestra en la figura 5.4.1

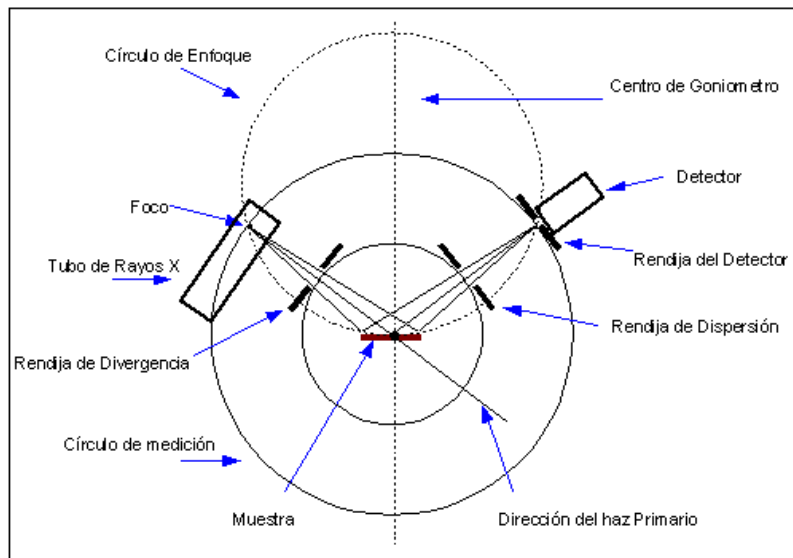
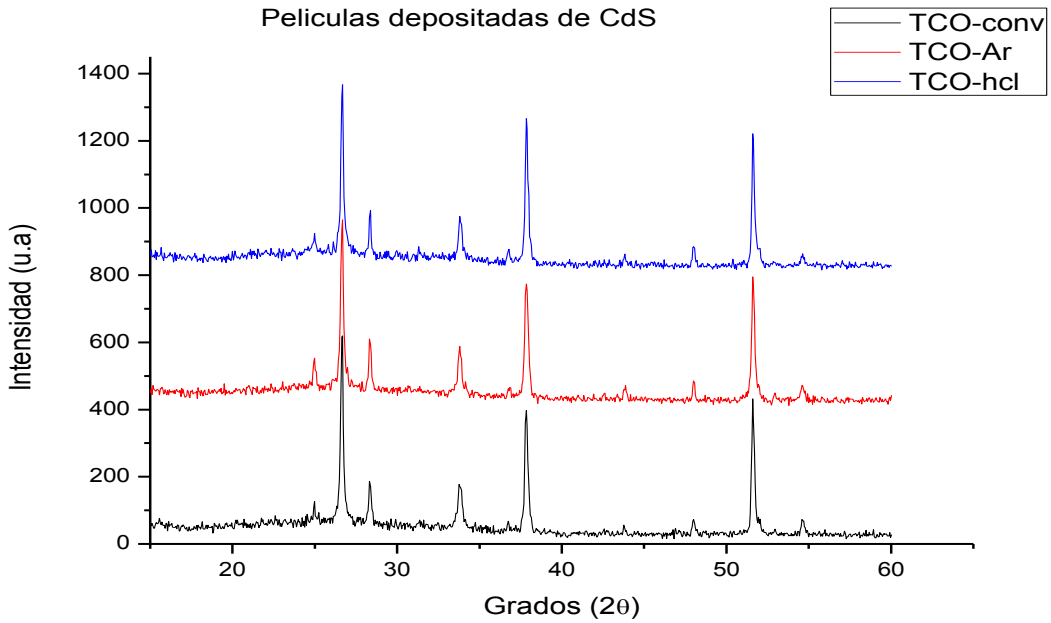


Fig. 4.4.1 Esquema de un difractómetro de rayos X en la configuración Bragg-Brentano.

A continuación se presentan los difractogramas de rayos X para las películas crecidas de CdS, en donde podemos apreciar que todas ellas presentan una fase hexagonal con grupo espacial (P63mc (186)) con los siguientes parámetros de celda:  $a = 4.121 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.682 \text{ \AA}$  con un volumen de celda de  $98.27 \text{ \AA}^2$  y orientación preferencial del plano (002), de acuerdo a la base de datos **01-080-0006**, es importante la presencia de picos intensos pertenecientes al SnO:F debido en

gran medida al espesor de la películas de CdS (aproximadamente 80 nm) y a la configuración Bragg-Brentano (haz incidente).



**Fig. 4.4.2** Difractograma de Rayos X para las películas de CdS, muy similares entre si y presentando la misma orientación preferencial y presencia de picos pertenecientes al SnO:F.

Adicionalmente a estos resultados se obtuvieron los anchos a la altura media FWHM (full-width at half-maximum) del pico (002) para cada muestra analizada de la fase hexagonal estimando a través de la fórmula de Debye-Scherrer:  $\langle D \rangle = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta}$  el tamaño del cristalito de las películas  $\langle D \rangle$ , dichos valores calculados son mostrados en la tabla 5.4.1

**Tabla 4.4.1** Valores del tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$  calculado, para las películas de CdS depositadas en los diferentes sustratos y obtenidas mediante pastilla por CSVT-HW.

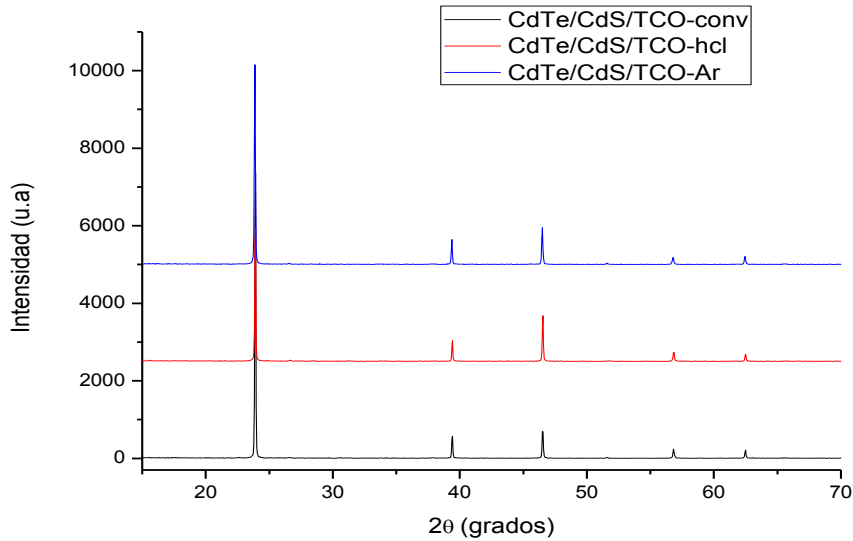
Película de CdS en	FWHM (grados)	$\langle D \rangle$ (nm)
TCO-Ar	0.2005	41.65
TCO-hcl	0.2291	41.34
TCO-Conv	0.2285	41.40

De acuerdo a los difractogramas de las películas de CdS podemos apreciar una gran similitud en las capas crecidas sobre los tres diferentes sustratos, tal pareciera que en cuanto a la



estructura de las películas, el uso de uno u otro tipo de sustrato ya sea mejorado o no, no influye en mayor medida.

La figura 4.4.3 presenta el difractograma concerniente a las películas de CdTe crecidas sobre las películas de CdS ya analizadas, las cuales presentan una estructura cubica y orientación preferencial al plano (111) de acuerdo con la base de datos **010-0207** grupo espacial: F-43m (216) con los siguientes parámetros de celda:  $a=6.49 \text{ \AA}$ , volumen de celda=  $273.36 \text{ \AA}^3$



**Fig. 4.4.3** Difractograma de Rayos X para las películas de CdTe, muy similares entre si y presentando la misma orientación preferencial con gran intensidad del pico principal.

Se obtuvieron los anchos a la altura media FWHM (full-width at half-maximum) del pico (111) para cada muestra analizada de la fase cubica estimando a través de la fórmula de Debye-

Scherrer:  $\langle D \rangle = \frac{0.94 \lambda}{B \cos \theta}$  el tamaño de cristalita de las películas  $\langle D \rangle$ , dichos valores calculados son mostrados en la tabla 4.4.2

**Tabla 4.4.2** Valores del tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$  calculado, para las películas de CdS depositadas en los diferentes sustratos y obtenidas mediante pastilla por CSVT-HW.

Película de CdTe en	FWHM (grados)	$\langle D \rangle$ (nm)
CdS/TCO-Ar	0.1099	75.3
CdS/TCO-hcl	0.1099	75.3
CdS/TCO-Conv	0.1099	75.3

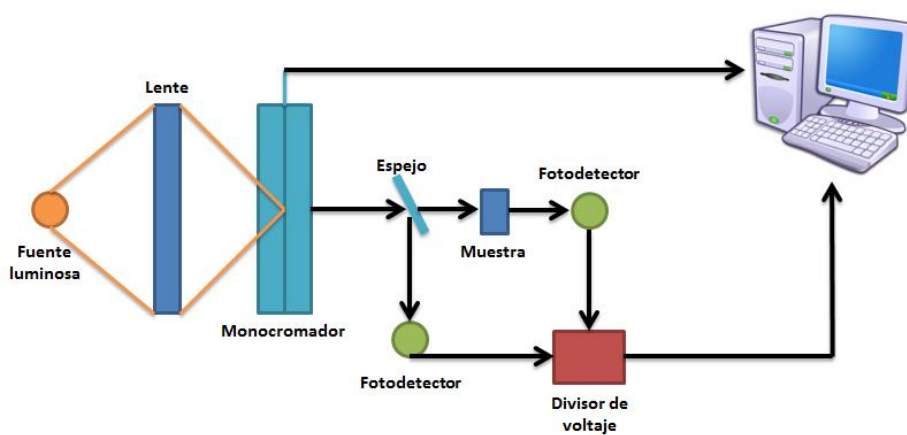


Podemos apreciar en los difractogramas de RX para las películas de CdTe una gran similitud, todos ellos presentan una orientación preferencial muy marcada al plano 111 en una fase cubica, con gran repetitividad en los picos que las caracterizan, y nuevamente podríamos mencionar que en cuanto a diferencias estructurales de una película u otra de CdTe, no podemos apreciar gran cambio, pues como se menciona anteriormente, dado que las capas de CdS de igual manera no mostraban cambios estructurales, era de esperarse que lo mismo sucediera con las películas de CdTe.

#### 4.5 Transmitancia Óptica.

La Transmitancia óptica fue obtenida con ayuda de un Espectrofotómetro UV-VIS de la marca **Varian modelo Cary 50** en un rango de longitud de onda de 300 a 900 nm. El instrumento utilizado en la espectrometría ultravioleta-visible mide la intensidad de luz que pasa a través de una muestra  $I$ , y la compara con la intensidad de luz antes de pasar a través de la muestra  $I_0$ . La relación  $\frac{I}{I_0}$  se conoce como Transmitancia, y se expresa habitualmente como un porcentaje (%  $T$ ).

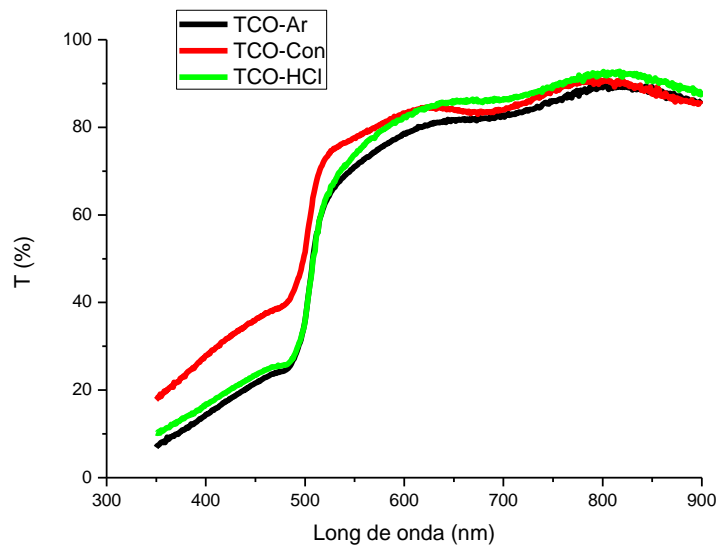
Las partes básicas de un espectrofotómetro son una fuente de luz (lámpara de halógeno tungsteno), un soporte para la muestra, una rejilla de difracción o monocromador para separar las diferentes longitudes de onda de la luz, y un fotodetector. En el instrumento de doble haz, la luz se divide en dos haces antes de llegar a la muestra. Un haz se utiliza como referencia, y el otro haz de luz pasa a través de la muestra para llegar posteriormente al fotodetector. Las intensidades registradas por los dos fotodetectores se comparan con un divisor de voltaje. Después la señal resultante se procesa a través de una computadora que grafica la transmisión en función de la longitud de onda del haz incidente.



**Fig. 4.5.1** Diagrama de bloques de un Espectrofotómetro de UV-VIS de doble haz.

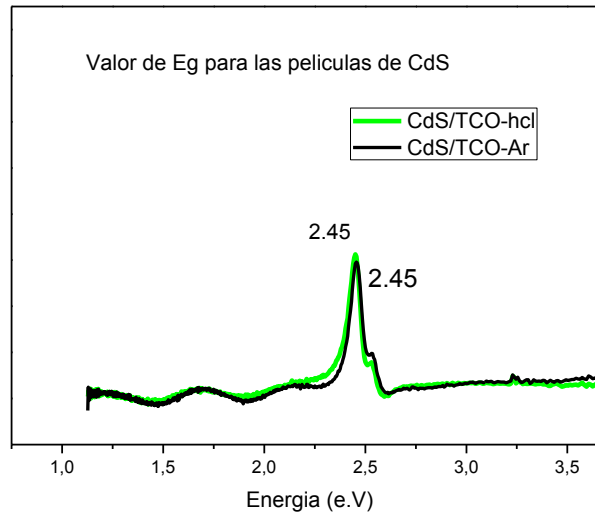
Las películas de CdS al ser utilizadas como material ventana deben cumplir con ciertas propiedades ópticas que garantizan la obtención de altos valores de eficiencia de conversión en una celda solar, esto es deben poseer una alta Transmitancia óptica y a la vez una baja reflectancia para disminuir en lo posible las pérdidas por reflexión. Parte importante para lograr esto es el espesor apropiado de las muestras esto es que posean el menor espesor posible pero sin presentar pin-holes.

La figura 4.5.2 muestra los espectros típicos de Transmitancia en la región visible del espectro electromagnético para las películas de CdS depositadas en los diferentes substratos, el valor promedio de la Transmitancia fue de 85%. En estos se puede apreciar una gran similitud en las muestras CdS crecidas en los TCO tratados en Argón y con HCl los cuales presentan un borde de absorción muy cercano uno con otro, y bien definido en la región de los 500 nm como comúnmente sucede con este material comparado con la muestra crecida sobre TCO convencional la cual presenta un pequeño corrimiento en el valor de la brecha energética, la Transmitancia de las películas llega hasta el borde correspondiente al óxido de Estaño (350 nm)



**Fig 4.5.2** Espectros de Transmitancia de las películas de CdS depositadas por CSVT mediante pastilla sobre los diferentes substratos utilizados.

De los espectros de Transmitancia de las muestras podemos encontrar el valor del ancho de la banda prohibida del material en cuestión, esto se lleva a cabo efectuando la derivada del Espectro de Transmitancia. En este análisis presentaremos los valores correspondientes a  $E_g$  para las películas depositadas sobre los substratos mejorados, pues en estos trabajaremos la realización de los dispositivos fotovoltaicos y esto es motivado por el hecho de que por experiencia del grupo de trabajo, celdas elaboradas sobre Substratos TCO-convencional no alcanzan valores reportables de eficiencia.



**Fig. 4.5.3** Primera derivada para los espectros de Transmitancia óptica de las películas de CdS crecidas en los substratos mejorados donde el valor de  $E_g$  se corresponde en ambos casos.

Como muestra la figura 4.5.3 el valor de la brecha prohibida para ambas películas corresponde al comúnmente reportado en la bibliografía, no se nota un cambio respecto de una película a otra haciendo suponer que para los valores de Transmitancia y brecha energética, los dos diferentes tratamientos a los substratos no modifican en gran medida las propiedades ópticas del CdS.

#### 4.6 Análisis químico por Espectroscopia de Dispersión de Energía (EDS)

Un instrumento que se ha desarrollado para el análisis de muestras a través del microscopio electrónico de barrido (SEM) es el analizador EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X el cual identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes en la muestra, mostrando gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. Es pertinente señalar que el analizador EDS de rayos x identifica y evalúa el contenido de elementos químicos desde el carbono al uranio en superficies planas o secciones finas de las muestras en todo tipo de material.

La formación de un espectro EDS de Rayos x se obtiene mediante un software que recoge durante un determinado tiempo (minutos) los fotones emitidos por la muestra, clasificándolos según su energía. El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (KeV) y el eje de las Y el Número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo y cuantitativo de los diferentes elementos a través de picos en la campana de Gauss observados en el histograma. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de estos en  $1 \text{ cm}^2$  [41].

En la tabla 4.6.1 se presentan los resultados de análisis de cuantificación de elementos presentes tanto en las muestras de CdTe analizadas por EDS.

Muestra de CdTe crecida sobre CdS en:	Cd %atm	Te %atm
TCO-Ar	49.31	50.69
TCO-hcl	49.27	50.73
TCO-conv	49.30	50.70

Con lo que respecta a la película de CdTe puede observarse que solo aparecen los elementos Cadmio y Teluro, sabemos que la película de CdTe posee un espesor aproximado de 5 micras por lo cual ciertamente es una película mucho más gruesa que la película de CdS, motivo por el cual los elementos que componen al TCO no aparecen en el análisis, dichos valores nos arrojan información concerniente al tipo de conductividad de las películas de CdTe la cual por poseer mayor porcentaje atómico de Te en la muestra podemos considerar que se tratan de películas con conductividad tipo p.

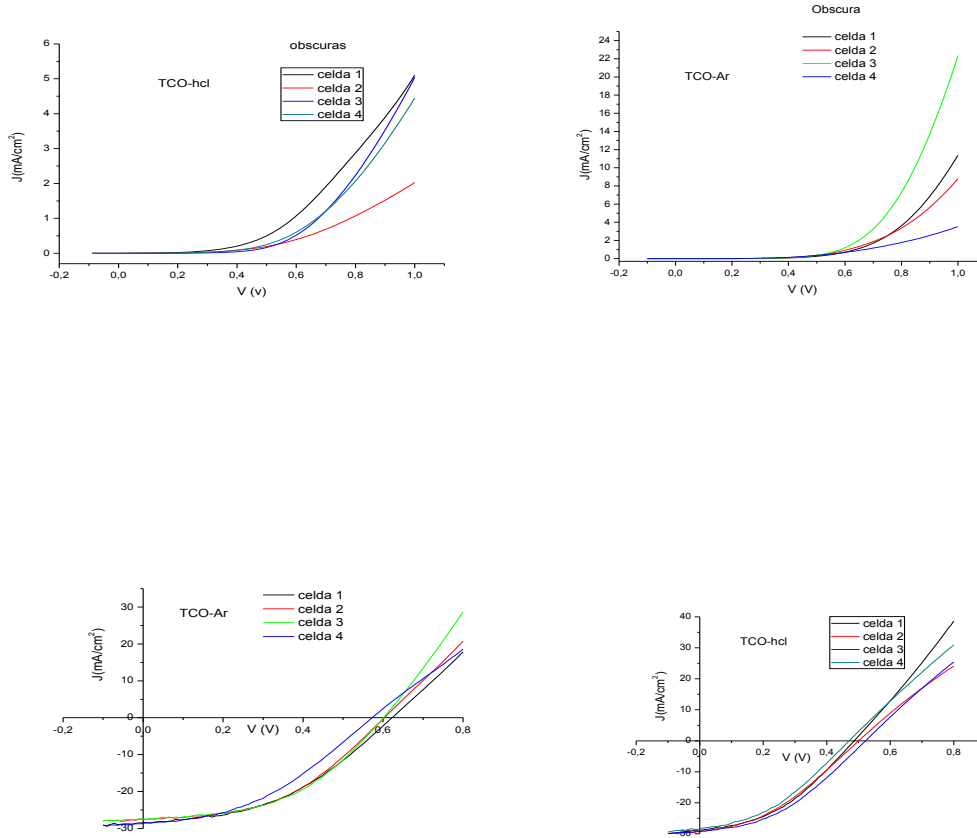
#### 4.7 Corriente vs. Voltaje (I-V)

A partir de las películas de CdS depositadas en diferentes sustratos se procesaron los dispositivos fotovoltaicos, caracterizando a estos con la medición Corriente vs Voltaje,

El esquema de medición de la característica de corriente en función del voltaje de una celda solar, consta de una fuente de iluminación de intensidad controlada ( $100\text{mW}/\text{cm}^2$ - AM1.5) que se hace incidir sobre la celda solar, de la cual se pueden obtener los valores de voltaje y corriente entre sus contactos mediante un software que registra dichos valores en una PC.

En la figura 4.7.1 se muestra la curva característica I-V de las celdas solares procesadas, bajo condiciones de obscuridad e iluminación AM1.5. La corriente fue expresada como densidad de corriente esto es corriente por unidad de área ( $0.07\text{cm}^2$ ).

I-V En obscuridad de las celdas procesadas en TCO-HCL y TCO-Ar



**Fig 4.7.1** Curvas de la característica I-V para las celdas solares procesadas, se muestran las gráficas en obscuridad (primeras dos graficas), así como bajo iluminación.

De las curvas I-V bajo iluminación podemos obtener los parámetros más representativos de las celdas solares, tales como Voltaje de circuito abierto ( $V_{ca}$ ), Corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), Factor de llenado (FF) y eficiencia ( $\eta$ ) a esto encontramos de estas mismas curvas los valores de resistencia en serie ( $R_s$ ) y resistencia en paralelo ( $R_p$ ) para cada celda procesada en los sustratos mejorados, mismos que se presentan en una tabla de información comparativa para mejor visualización y análisis.

**Tabla 4.7.1** Valores de los parámetros de las celdas solares procesadas, así como los valores calculados para la resistencia en serie y en paralelo.

MUESTRA		$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$V_{ca}$ (volts)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	$\eta$ (%)
TCO-Ar	1	10	130	0.6222	28.43	43.33	7.23
	2	9.52	199.6	0.6032	27.57	45.84	7.20
	3	9.39	199.2	0.6012	27.43	47.39	7.38
	4	11.2	242.13	0.5726	28.71	40.19	6.23
TCO-hcl	1	8.95	85.17	0.4864	28.71	40.42	5.33
	2	10.68	63.30	0.5003	29.28	37.23	5.16
	3	9.98	135.13	0.5223	29.28	39.40	5.70
	4	9.75	82.64	0.4704	28.57	38.00	4.82

Como puede apreciarse en la tabla 4.7.1, la celda solar que presenta los valores más altos de eficiencia es la procesada en los substratos TCO-Ar en donde también se puede apreciar el mayor valor de factor de llenado, si bien la corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) en las celdas procesadas en TCO-HCL presenta valores más altos, es el bajo factor de llenado en estas, lo que en cierta medida provoca una baja eficiencia de conversión, por su parte los valores de resistencia en serie son altos en ambas configuraciones pues valores más bajos son deseados en este tipo de dispositivos, al disminuir el valor del FF con el incremento de  $R_s$  disminuye la eficiencia de conversión, se puede apreciar también que es la celda TCO-Ar la que presenta los más altos valores de  $R_p$  mejorando de esta forma el valor de la eficiencia de conversión y disminuyendo pérdidas de corriente por recombinación.

Una vez obtenidos los parámetros de las celdas solares procedemos a calcular de las curvas I vs. V no iluminadas los valores correspondientes al factor del diodo  $n$  y el valor de la corriente inversa de saturación  $J_0$  para la mejor celda en cada uno de los substratos utilizados, estos valores se presentan en una tabla comparativa junto con los valores característicos antes calculados para un mejor análisis.

**Tabla 4.7.2** Valores de los parámetros de las dos mejores celdas solares procesadas, así como los valores calculados para  $n$  y  $J_0$ , junto con sus correspondientes resistencias en serie y paralelo.

celda	muestra	Factor del	$J_0 \times 10^{-3}$ ( $\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_s$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$V_{ca}$ (Volts)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	FF (%)	Eficiencia $\eta$

		diodo n							
TCO-Ar	3	5	10.7	9.39	199.2	0.6012	27.43	47.39	7.38
TCO-HCL	3	7.3	24.7	9.98	135.13	0.5223	29.28	39.40	5.70

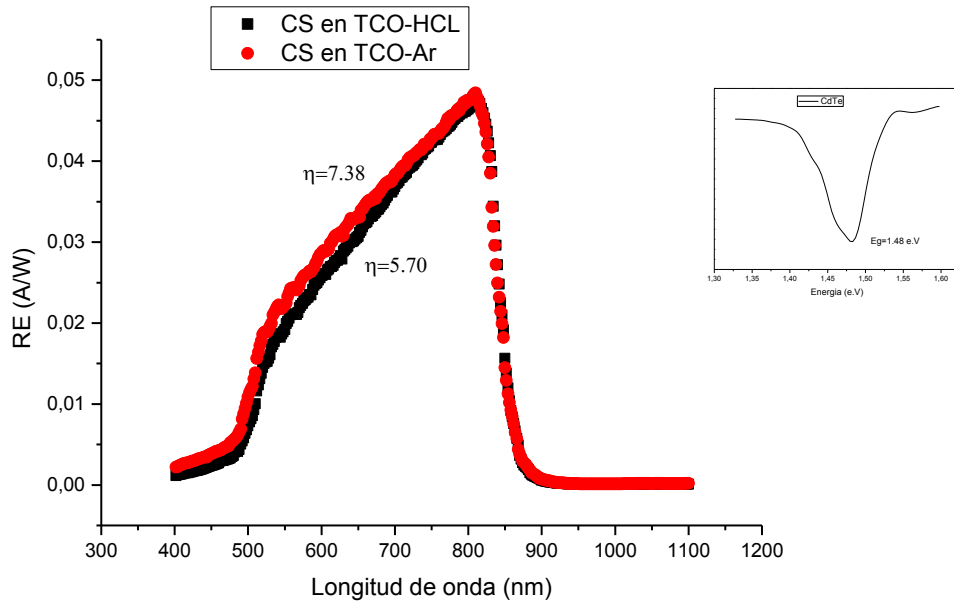
Observando la tabla 4.7.2, como el valor de  $V_{ca}$  está fuertemente condicionado por los valores de  $J_0$ . De acuerdo a los resultados obtenidos podemos mencionar que los bajos valores de  $V_{ca}$  y altos valores de  $J_0$  son relacionados con una alta recombinación de portadores de carga como mecanismo de transporte dominante en la heterounión o interface CdS/CdTe. De igual forma cuando el valor del factor del diodo:  $n > 1$ , implica que los fenómenos de transporte de carga no son debidos al proceso de difusión solamente, sino a diferentes mecanismos de recombinación en la interface degradando el valor del  $V_{ca}$ . Por lo tanto altos valores de  $J_0$  y  $n$  expresan fenómenos de recombinación en la interface CdS-CdTe, degradando los valores de  $V_{ca}$ .

#### 4.8 RESPUESTA ESPECTRAL DE LAS CELDAS

La respuesta espectral de una celda solar se define como la razón entre la corriente generada por la celda y la potencia de la luz que incide sobre ella y que es absorbida. La respuesta espectral, está limitada en las longitudes de onda bajas por la incapacidad del semiconductor de absorber fotones con energías menores que el ancho de la banda prohibida y decrece a longitudes de onda pequeña, debido a que, para estas longitudes de onda cada fotón tiene una energía grande y por lo tanto la relación corriente-potencia disminuye.

$$RE = \frac{I}{P}$$

A continuación presentamos las curvas concernientes a la respuesta espectral de las dos mejores celdas procesadas.



**Fig 4.8.1** La grafica muestra la respuesta espectral de las celdas crecidas en TCO-Ar y el valor del Gap del CdTe a partir de este resultado.

Se observan zonas bien definidas en los bordes de absorción correspondientes a cada una de las películas involucradas en la celda, alrededor de los 500nm se define el borde correspondiente a la película de CdS mismo que coincide con el valor obtenido en el espectro de Transmitancia óptica ya presentado, mientras que para el CdTe está definido el borde alrededor de los 850 nm y que corresponde a un valor de  $E_g$  igual a 1.48 e.V tal como se reporta en la literatura. En la región de 600 a 800 nm encontramos la formación del ternario  $CdTe_{1-x}S_x$  debido a la difusión del azufre hacia el CdTe y del Te hacia el CdS, es en esta zona donde encontramos una leve mejoría para la celda crecida sobre el TCO-Ar indicándonos una mejor formación de la interface pues es esta la que arroja los mejores valores para la Respuesta Espectral y que se corresponden con los valores de la eficiencia de conversión, la respuesta espectral a altos valores de longitud de onda se vuelve cero debido a que no es posible la absorción de fotones de baja energía.

#### 4.8 (a) COMPARACION DE LA MEJOR CELDA PROCESADA POR PASTILLA Y LAS CELDAS PROCESADAS MEDIANTE POLVO POR EL GRUPO DE TRABAJO DE LA ESFM.

Con el fin de evaluar nuestras celdas solares procesadas a partir de materiales sinterizados, decidimos recopilar información de las mejores celdas solares procesadas hace aproximadamente 6 años a partir de polvos por el grupo de trabajo de la ESFM, en estas celdas cada una de las películas involucradas es decir CdS y CdTe fueron crecidas (al igual que nuestras celdas) absolutamente por la técnica CSVT y así dilucidar si nuestra metodología podría en determinado momento presentar algunas similitudes con los trabajos anteriores.



En la tabla se comparan los resultados obtenidos en las celdas CSVT-CdS y CSVT-CdTe con polvos y CSVT-CdS y CSVT-CdTe con pastillas.

Celda	Factor del diodo n	$J_0$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{ca}$ (Volts)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	FF	$\eta$
con polvos ( sin TT al CdS)	-	-	0.62	23.04	55.3	7.87
con polvos (con TT al CdS)	1.9	$1.2 \times 10^{-7}$	0.71	24.12	70.3	12.1
con pastilla ( sin TT al CdS)	5	$10.7 \times 10^{-3}$	0.60	27.43	47.39	7.38

En esta tabla se observa los siguientes resultados:

- i) Las celdas procesadas por CSVT tanto partiendo de polvos como de pastillas son similares
- ii) La celda en la cual del CdS fue tratado térmicamente en una atmósfera de CdCl<sub>2</sub> los parámetros de las celdas mejoraron significativamente. En esta celda n=1.9 y  $J_0=1.2 \times 10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup> con un  $V_{oc}=0.71$  V. Es decir  $J_0$  es cinco órdenes más alta que la correspondiente a la celda procesada con el mismo método pero utilizando polvos sin tratamiento térmico al CdS.

#### 4.9 Caracterización por la técnica fotoacústica (TFA) y estimación de la velocidad de recombinación $S$ en la interface CdS/CdTe.

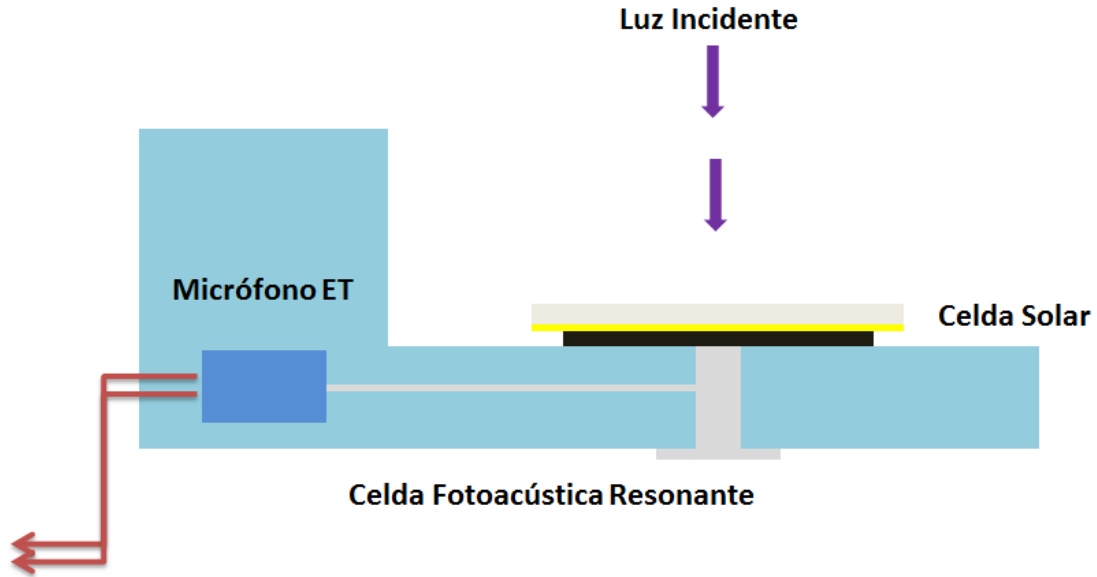
Para la caracterización por la técnica fotoacústica, se depositaron estructuras CdS/CdTe sobre los dos diferentes sustratos antes estudiados (TCO-Ar y TCO-HCL), todos los procesos se incluyeron a excepción del depósito de contactos metálicos Oro-Cobre los cuales serían los últimos para concluir un dispositivo solar y la causa de esto fue para evitarnos en las mediciones FA la posible influencia en la señal de estas capas metálicas depositadas.

A continuación describiremos la técnica fotoacústica, así como el montaje experimental y el modelo teórico que fue utilizado.

##### La técnica Fotoacústica.

El efecto fotoacústico es la generación de ondas acústicas como consecuencia de la conversión de la energía luminosa absorbida por un material de manera modulada o pulsada. A la técnica de caracterización que utiliza este fenómeno como principio fundamental y en la cual se utiliza como detector de ondas acústicas un micrófono, se le denomina técnica fotoacústica. Podemos mencionar que para la generación de la señal fotoacústica suceden tres procesos: El primero de ellos es la absorción de la radiación luminosa, el que depende de las propiedades ópticas de la muestra. El segundo proceso involucrado es el de la transformación de la energía luminosa en calor, el cual depende de los procesos mediante los cuales los átomos y las moléculas que constituyen al material investigado realizan dicha transformación y por lo tanto de las propiedades que los caracterizan. Por último tiene lugar un proceso de difusión del calor generado a través de la muestra, el cual depende de las propiedades térmicas de la misma. Por ello la técnica FA puede ser utilizada para medir propiedades ópticas (y en aplicaciones espectroscópicas), aquellas que caracterizan los procesos de transformación de energía luminosa en calor, y las propiedades térmicas de materiales. Para una descripción detallada puede consultarse [42].

Como describimos en [43], en una etapa inicial de este trabajo de tesis, este enfoque ha sido utilizado para demostrar que la velocidad de recombinación  $S$  puede ser fuertemente influenciada por la relación  $S / Cd$  utilizada en el depósito de películas de CdS por baño químico, y que los valores más bajos se pueden conseguir para relaciones de Azufre en Cadmio ( $S/Cd$ ) = 5. Por otra parte se demostró que para el caso en que la película de CdS es crecida mediante CSVT los valores de esta velocidad no cambian drásticamente con respecto a ese valor, por lo que se decidió evaluar también la influencia de los distintos tratamientos del sustrato TCO en la velocidad de recombinación,  $S$ . La configuración experimental es muy similar a la que se describe en [42], pero se han hecho las siguientes modificaciones: En lugar de colocar la muestra directamente sobre el micrófono de electreto en la denominada configuración de celda fotoacústica abierta que se utilizó en aquella ocasión, para este experimento se ha utilizado una celda fotoacústica resonante convencional, la cual se muestra en la siguiente figura.

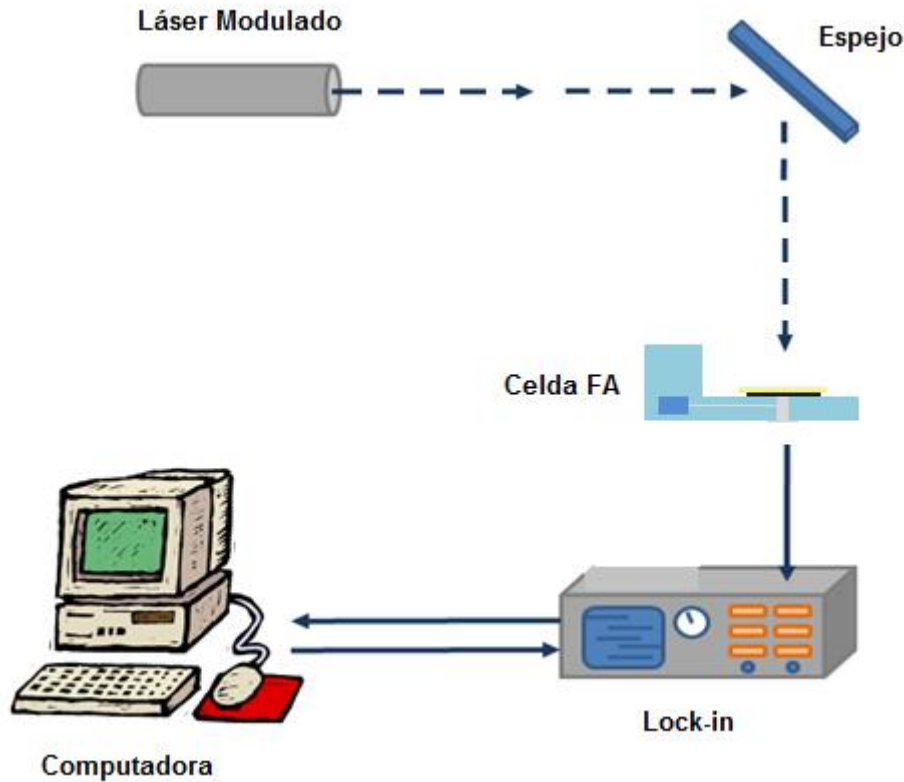


**Fig. 4.9.1.** Esquema del montaje experimental de la muestra en la celda FA.

La abertura circular en una de las paredes de la celda que está sellada por la muestra tiene un diámetro (5 mm) mayor que el punto de láser, de modo que las posibles señales espurias debido al calentamiento de las paredes de la celda FA se evitan (como puede ocurrir en la configuración de celda abierta en que el diámetro del orificio circular en la parte superior del micrófono de electreto (1,5 mm) es menor que la región excitada por el láser). Nuestra celda es una celda FA resonante con una frecuencia de resonancia a 3 KHz, por lo que las mediciones se han limitado a frecuencias muy por debajo de este valor con el fin de minimizar su influencia.

Se ha utilizado un láser de mayor energía (405 nm en lugar de 622 nm de [ 43 ]) que mejora el aporte de calor a la señal de FA del mecanismo de termalización de portadores fotoexcitados, pero no influye en la cantidad de calor generado por la recombinación interfacial y/o recombinación en el volumen.

A continuación se presenta un esquema del arreglo experimental para la medición de la Amplitud y la Fase de la señal F.A en función de la frecuencia, en donde se pueden apreciar los diferentes componentes utilizados para su registro.



**Fig. 4.9.2.** Esquema del sistema de medición. Donde se pueden apreciar los diferentes componentes utilizados para el registro de la amplitud y la fase en función de la frecuencia.

El modelo teórico utilizado para la caracterización de nuestro sistema se basa en la teoría de Rosencwaig y Gersho o también llamada teoría R-G, en donde se considera como principal mecanismo de la señal fotoacústica a la difusión de calor que se genera en la muestra hacia el gas en el interior de la cámara fotoacústica, en el cual solo una capa relativamente delgada responde térmicamente al flujo de calor periódico proveniente del sólido. Esta capa de aire, al sufrir un calentamiento y enfriamiento a la misma frecuencia que el haz de luz modulado, actúa como un pequeño pistón vibratorio el cual genera la señal fotoacústica que es detectada con ayuda del micrófono de electreto. Tal como en nuestro trabajo de maestría, el haz modulado atraviesa el substrato de cristal y la capa de CdS siendo absorbido parcialmente en la película de CdTe, generando pares electrón-hueco, los que termalizan hacia el fondo de las bandas de conducción y valencia, creando fonones y cediendo a la red el exceso de energía. El esquema de la configuración de detección de la señal fotoacústica utilizado se muestra a continuación:



**Fig. 4.9.4** Representación esquemática de la geometría experimental, en donde se muestran los gaps de energía de las películas semiconductoras así como las fuentes de calor involucradas.

Lo anterior constituye la llamada fuente de calor de termalización  $Q_t$ , la cual podemos escribir como:

$$Q_t = \frac{\Delta E}{2Ek_{CdTe}} I_0 \beta (1 - R_E) \quad (4.9.1)$$

donde  $\beta(R_E)$  es el coeficiente de absorción (reflexión) óptica del CdTe a la energía  $E$  y  $k_{CdTe}$  es la conductividad térmica del CdTe.

Después de la termalización, estos portadores difunden en la red del semiconductor una distancia en promedio igual a la longitud de difusión de portadores, para finalmente recombinar en parte en el volumen de la capa de CdTe y parcialmente en la interfaz que forma esta con la película de CdS. Señalemos que no es posible la recombinación en la superficie de la capa de CdTe que tiene contacto con la cámara de aire debido a que la longitud de difusión de portadores de carga generados en dicha película es menor que el espesor de la misma.

Aquellos portadores que recombinan en el volumen del CdTe lo pueden hacer de forma radiativa (r) y no radiativa (nr); este último mecanismo es el que nos interesa pues solo él genera calor, contribuyendo a la señal fotoacústica. De esta manera se tiene una fuente de calor debida a la recombinación volumétrica denominada  $Q_{BR}$  (BR del inglés bulk recombination) y que puede expresarse de la siguiente forma:

$$Q_{BR} = \frac{E_g \delta_p}{\tau_{nr} k_{CdTe}} \quad (4.9.2)$$

En esta expresión  $\tau_{nr}$  es el tiempo de recombinación no radiativo y el parámetro  $\delta_p$  denota la densidad de portadores de carga fotoexcitados.

La otra fracción de estos portadores difundirán hacia la interfaz formada por las películas semiconductoras donde recombinarán en un proceso caracterizado por la velocidad de recombinación interfacial  $S$ , dando lugar a otra fuente de calor en la interfaz,  $Q_i$ , cuya expresión es:

$$Q_i = E_g S \delta_p \quad (4.9.3)$$

Notemos que en el proceso de recombinación tanto en el volumen como en la superficie la energía  $E_g$  es convertida en calor.

La densidad de portadores de carga podemos obtenerla de la ecuación de continuidad de portadores [45]

$$\frac{\partial^2 \delta_p(x)}{\partial x^2} - q_p^2 \delta(x) = \frac{-I_0 \beta}{2E} (1 - R_E) e^{-\beta x} \quad (4.9.4)$$

con las siguientes condiciones de frontera:

$$D_p \frac{\partial \delta_p(x)}{\partial x} /_{x=l_v} = S \delta_p /_{x=l_v} \quad (4.9.5)$$

y

$$\delta p(x = l_v + l_{CdTe}) = 0 \quad (4.9.6)$$

En estas ecuaciones

$$q_p = \left( \frac{1}{\tau_T D_p} + \frac{i\omega}{D_p} \right)^{1/2} \quad (4.9.7)$$

es el inverso de la longitud de difusión de portadores compleja y  $D_p$  es el coeficiente de difusión de portadores en el material dado por

$$D_p = \frac{L_p^2}{\tau_T} \quad (4.9.8)$$

donde

$$\tau_T = \frac{\tau_r \tau_{nr}}{\tau_r + \tau_{nr}} \quad (4.9.9)$$

es el tiempo de recombinación total y  $\tau_r$  el tiempo de recombinación para procesos radiativos.

Resolviendo las ecuaciones (4.9.4) a (4.9.9) tenemos de acuerdo a [45]:

$$\delta_p(x) = \frac{I_0 \beta (1 - R_E)}{2E D_p (\beta^2 - q_p^2)} \left[ \frac{(D_p \beta + S)}{(D_p q_p + S)} \exp(-q_p x) - \exp(-\beta x) \right] \quad (4.9.10)$$

Por otra parte, la expresión para la caída de voltaje sobre la resistencia R del micrófono de electroreto, es [46]:

$$V = V_0 \frac{i\omega \tau_m}{1 + i\omega \tau_m} \frac{P}{\gamma P_0} \quad (4.9.11)$$

Donde  $V_0$  es una constante,  $\tau_m$  es el tiempo de respuesta del micrófono, el término  $\gamma$  es la relación de calores específicos a presión y volumen constante del aire, y  $P$  y  $P_0$  representan la presión en la cámara fotoacústica y la presión atmosférica respectivamente.

La presión en la cámara FA se puede calcular de la siguiente manera [47]:

$$P = \frac{\gamma P_0 T_g(x=\ell_v + \ell_{CdTe})}{T_0 L_g q_g} \quad (4.9.12)$$

En esta ecuación el término  $T_g$  es la temperatura del gas dentro de la cámara FA,  $L_g$  es el grosor de dicha cámara y  $q_g$  es el llamado número de onda térmico,

$$q_g = (1 + i)/\mu_g. \quad (4.9.13)$$

donde  $\mu_g = \left(\frac{2\alpha_g}{\omega}\right)^{1/2}$  es la longitud de difusión térmica en el aire que suponemos tiene difusividad térmica  $\alpha_g$ .

Para calcular la temperatura del gas en la cámara FA,  $T_g(x)$ , tenemos que resolver las ecuaciones de difusión de calor para cada una de las regiones involucradas con las correspondientes condiciones de frontera. Estas regiones aparecen simbolizadas en la figura 4.9.4 y las hemos definido como: Substrato + CdS = vidrio = región v, capa de telurio de cadmio = región CdTe y gas (aire) de la cámara FA = región g.

En el caso de una excitación armónica sinusoidal podemos asumir que las temperaturas tienen la forma [48]  $T_j = \theta_j \exp(i\omega t)$ , en donde  $\theta$  denota la parte espacial, por lo que las ecuaciones de difusión de calor (ecuaciones en derivadas parciales parabólicas) se transforman en las ecuaciones diferenciales ordinarias con coeficientes constantes [48] que escribimos a continuación.

Para la región (v):

$$\frac{d^2\theta_v}{dx^2} - q_v^2\theta_v = 0 \quad (4.9.14)$$

Para la región del gas (g):

$$\frac{d^2\theta_g}{dx^2} - q_g^2\theta_g = 0 \quad (4.9.15)$$

Estas ecuaciones son homogéneas porque ambas regiones son transparentes a la radiación de excitación. Como ya se mencionó, solamente en el CdTe es donde tiene lugar la absorción de energía luminosa y su transformación en calor. Por lo tanto, en esa región la ecuación de difusión de calor es no homogénea, al incorporar las fuentes de calor debidas a la termalización y a la recombinación volumétrica de portadores:

$$\frac{d^2\theta_{CdTe}}{dx^2} - q_{CdTe}^2\theta_{CdTe}(x) = -\frac{Q_t + Q_{BR}}{k_{CdTe}} = \frac{-Eg}{\tau_{nr}k_{CdTe}} * \frac{I_0\beta(1-R_E)}{2ED_p(\beta^2 - q_p^2)} \left[ \frac{(D_p\beta + S)}{(D_pq_p + S)} e^{-q_p x} - e^{-\beta x} \right] - \left( \frac{E-Eg}{2Ek_{CdTe}} \right) I_0\beta(-R_E) \quad (4.9.16)$$



Donde se han tenido en cuenta las ecuaciones (4.9.1), (4.9.2) y (4.9.10).

Las condiciones de frontera vienen dadas por la continuidad de temperaturas y del flujo de calor en las fronteras entre las tres regiones):

$$\theta_v(x = \ell_v) = \theta_{CdTe}(x = \ell_v) \quad (4.9.17)$$

$$\theta_{CdTe}(x = \ell_v + \ell_{CdTe}) = \theta_g(x = \ell_v + \ell_{CdTe}) \quad (4.9.18)$$

$$k_{CdTe} \frac{\partial \theta_{CdTe}}{\partial x}(x = \ell_v + \ell_{CdTe}) = k_g \frac{\partial \theta_g}{\partial x}(x = \ell_v + \ell_{CdTe}) \quad (4.9.19)$$

$$-k_v \frac{\partial \theta_v}{\partial x}(x = \ell_v) = SE_g \delta_p - k_{CdTe} \frac{\partial \theta_{CdTe}}{\partial x}(x = \ell_v) \quad (4.9.20)$$

donde  $k$  representa la conductividad térmica en cada una de las regiones. En la última ecuación hemos tenido en cuenta la fuente de calor (Ec. (4.9.3)) en la interfase entre el CdTe y el CdS.

Sustituyendo las ecuaciones (4.9.1) a (4.9.3) y (4.9.10) en las ecuaciones (4.9.14) a (4.9.20) calculamos los campos de temperatura. A continuación evaluamos la temperatura del gas en  $x = \ell_v + \ell_{CdTe}$  y la sustituimos en la ecuación (4.9.12) para determinar la presión en la cámara fotoacústica, la cual posteriormente la sustituimos en la ecuación (4.9.11) para calcular la señal de voltaje.

Se puede demostrar que para una película térmicamente fina de CdTe la solución de este problema es:

$$V = V_0 \frac{i\omega\tau_m}{1+i\omega\tau_m} \frac{\beta(1-R)I_0 e^{i\omega t}}{T_0 L_g q_g q_s k_s} \frac{(S_t + S_i + S_{BR})}{\frac{\varepsilon_v}{\varepsilon_s} \cosh(L_s q_s) + \sinh(L_s q_s)} \quad (4.9.21)$$

donde:

$$S_t = \frac{\Delta E}{E} \tag{4.9.22}$$

$$S_i = \frac{E_g S(D\beta + S)}{ED(\beta^2 - q_p^2)(Dq_p + S)} \tag{4.9.23}$$

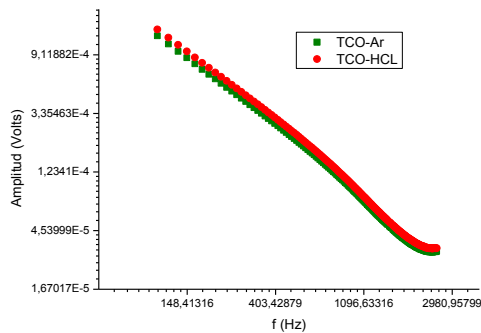
y

$$S_{BR} = \frac{S_i \cdot q_p}{S\tau_{nr}(q_p^2 - q_s^2)} \tag{4.9.24}$$

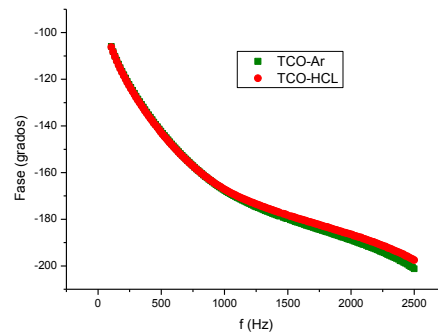
son los términos que caracterizan la recombinación de los pares electrón-hueco en la superficie y el volumen del semiconductor.

De esta manera tenemos una ecuación con cuya amplitud y fase se pueden ajustar los datos experimentales de estas magnitudes en función de la frecuencia de modulación para la determinación de la velocidad de recombinación, que es en este trabajo el parámetro de interés.

La figura 4.9.4, muestra las amplitudes en escala log-log así como la fase de la señal FA como una función de la frecuencia de modulación para las tres muestras analizadas.



Gráfica 1



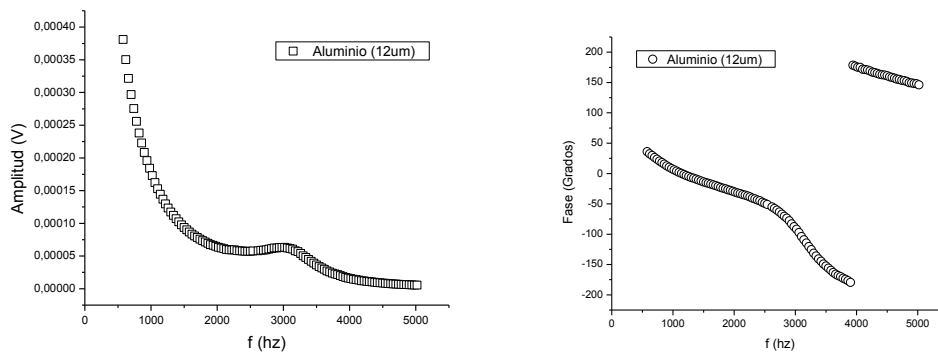
Gráfica 2

**Fig. 4.9.4** Amplitud y fase en función de la frecuencia de modulación medidas para las celdas procesadas.

En la gráfica 1 que muestra la Amplitud en función de la frecuencia de modulación, se observan claramente dos regiones lineales. En la primera predominan efectos térmicos, similares para las tres celdas, mientras que en la segunda región comienzan a manifestarse los

efectos de recombinación de portadores minoritarios fotoexcitados (cambia la potencia,  $m$ , en la dependencia Amplitud versus  $f$ - $m$ ). La tendencia al aumento a altas frecuencias se debe a una resonancia de Helmholtz que presenta la celda FA utilizada cerca de 3kHz. El mismo fenómeno se presentó en la medición FA a altas frecuencias realizadas al Aluminio con espesor de 12  $\mu\text{m}$  tal como lo muestran las siguientes graficas I y II de la figura 4.9.5 donde el fenómeno de resonancia propio de la celda utilizada está presente formándose un máximo alrededor de los 2kHz para esta muestra.

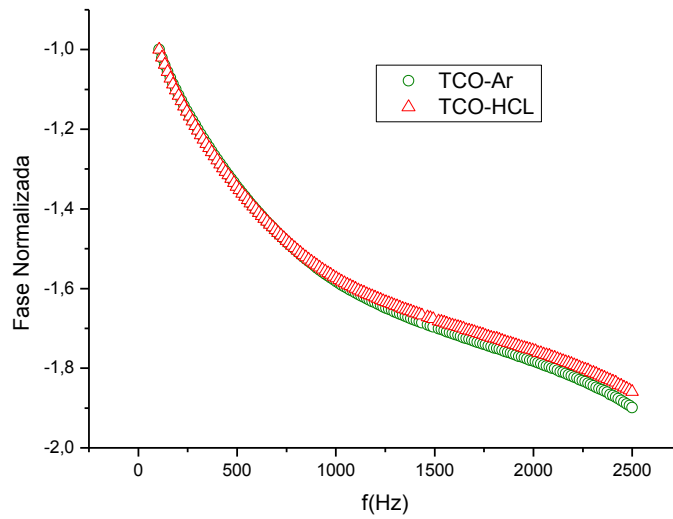
**Gráficas I y II.**



**Fig. 4.9.5** Amplitud y fase en función de la frecuencia de modulación medidas para el Aluminio en la celda resonante donde es apreciable la resonancia de Helmholtz a los 2kHz. Nótese como la fase tiene un cambio de 180 grados.

Por eso en la gráfica 2, que muestra las fases en función de la frecuencia para las celdas procesadas, a frecuencias por encima de 2kHz hay una tendencia al decrecimiento que tiene que ver con dicha resonancia. Es bien conocido que alrededor del valor de  $f$  donde aparece el máximo en la amplitud hay un cambio de 180 grados en la fase (**Fig I y II**).

La gráfica 4.9.6 muestra las fases normalizadas a su valor máximo, donde se observa mejor el cambio debido a la influencia del tratamiento del sustrato sobre la velocidad de recombinación.



**Fig. 4.9.6** fases normalizadas a su valor máximo en función de la frecuencia de oscilación para las mejores celdas procesadas mediante pastilla en los dos sustratos mejorados.

Aunque sólo pequeñas diferencias se pueden observar en el comportamiento de la fase para las dos diferentes muestras (que no se aprecian bien en los gráficos de amplitud), comparando cualitativamente los resultados de las medidas reales con los reportados en [ 42 ] se puede ver que el tratamiento realizado al sustrato TCO en Argón (es decir TCO-Ar), disminuye la velocidad de recombinación interfacial en la interface CdS/CdTe en comparación con el tratamiento al TCO mediante la solución con HCL (o TCO-HCL), esto se corresponde, de cierta manera apoyándonos en las mediciones eléctricas realizadas a los dispositivos solares procesados en donde la celda solar procesada en el TCO-Ar presenta mayor eficiencia de conversión que la celda procesada en el TCO-HCL , es decir,  $S_{\text{TCO-Ar}} < S_{\text{TCO-HCL}}$ , Una investigación más detallada está en marcha con el fin de extraer conclusiones cuantitativas sobre S.

## Conclusiones

El objetivo fundamental de este trabajo consistió en el estudio de una nueva variante en el procesamiento de películas delgadas de CdS y CdTe realizados por la técnica CSVT-HW y su posible inclusión a procesos industriales, pues el trabajar con materiales fuente en forma de pastilla evita pasos adicionales en la elaboración del dispositivo fotovoltaico en comparación con el procesamiento de las mismas mediante materiales en forma de polvos, usando materiales sinterizados en forma de pastilla, se acelera la producción y se elimina en cierta medida la intervención humana en el proceso.

Si bien los valores reportados de eficiencia en nuestras celdas son de mediano rango, no obstante es posible analizar los dispositivos finales comparando los resultados en cuanto a lo obtenido en los diferentes sustratos utilizados.

- Se lograron sintetizar blancos de material fuente (CdS y CdTe) a partir de polvos de alta pureza para su utilización en la elaboración de películas delgadas de CdS y CdTe.
- Se logró el depósito mediante CSVT-HW, de películas delgadas de CdS y CdTe a partir de materiales sinterizados en forma de pastilla y las cuales presentaron propiedades físicas aceptables para su utilización en dispositivos fotovoltaicos.
- Durante la obtención de las películas de CdS se lograron depositar espesores inferiores a los 100nm mediante CSVT sin presencia de agujeros de alfiler (pin-holes), esto constituye una parte importante para lograr el libre paso de un mayor número de fotones en la película ventana sin perder el área de cobertura de la misma sobre el sustrato.
- Los valores de espesor y rugosidad de las películas nos da la idea de que a menor rugosidad de la película de CdTe se podría mejorar el acople reticular con la película depositada de CdS provocando menor tensión en la interface y por ende la posibilidad de obtener menor cantidad de estados en esta zona.
- De acuerdo a los resultados de DRX la fase obtenida en las películas de CdS es la hexagonal con parámetros de red ya reportados anteriormente y la misma orientación en las tres películas depositadas, esto hace suponer que estructuralmente, el uso de un tratamiento de mejoramiento al TCO (ya sea por inmersión en la solución HCL o Tratamiento Térmico en Ar) no cambia las propiedades estructurales de nuestras películas, por su parte las películas de CdTe una vez crecidas sobre la capa de CdS no presentan variación alguna en su cinética de crecimiento así como en su estructura cubica, siendo esta la esperada para los fines de aplicación que se requieren, presentando todas ellas la misma orientación preferencial de crecimiento, parámetros de red y grupo espacial.
- Se obtuvieron celdas de aceptable eficiencia de conversión fotovoltaica mediante el uso de materiales sinterizados en forma de pastillas, las cuales otorgan algunos beneficios proyectados hacia una producción a nivel industrial, como la velocidad de su procesamiento eliminando pasos en este rubro, objetivo principal de este trabajo de tesis.

- En celdas procesadas completamente por CSVT (polvos o pastillas) hay una fuerte influencia de la formación de estados en la interface CdS-CdTe en las propiedades de transporte de carga en la heterounión que se refleja en los valores de  $n$  y  $J_0$ .
- El TT del CdS en CdCl<sub>2</sub> mejora significativamente la calidad de la heterounión. Cuando el CdS fue tratado térmicamente en atmósfera de CdCl<sub>2</sub> la compacidad de la capa mejoró en un 22%
- De acuerdo a los resultados obtenidos con las celdas anteriormente procesadas mediante polvos en nuestro grupo de trabajo, se puede concluir que el tratamiento térmico a la película de CdS sugiere una posible mejora en la interface CdS/CdTe crecida mediante pastilla.
- Se demostró, mediante mediciones con la técnica fotoacústica y con ayuda del modelo teórico para la generación de la señal, que la velocidad de recombinación de portadores en la interfaz CdS/CdTe en estructuras de CdTe/CdS/TCO (mejorado) varía según el método usado para el mejoramiento del sustrato TCO.
- Se observó cualitativamente que, las mejores características de la interfaz (bajos valores de  $S$ ) se obtienen para celdas procesadas en el TCO tratado en Ar, comparados con las celdas procesadas en el TCO tratado en la solución HCL.
- Se demostró (una vez más) la potencialidad de la técnica FA para estimar cualitativamente la velocidad de recombinación en heteroestructuras.

**Recomendaciones y Trabajos futuros.**

- Depósito de la película CdCl<sub>2</sub> y tratamiento térmico posterior sobre la película de CdS depositada mediante pastilla, siguiendo el mismo procedimiento que el efectuado en las celdas procesadas a partir de polvos.
- Mejoramiento de la interface CdS/CdTe logrando un adecuado depósito de la película CdCl<sub>2</sub> y posterior tratamiento térmico.
- Incremento de los parámetros eléctricos de los dispositivos fotovoltaicos mediante la mejora en la interface CdS/CdTe.
- Escalamiento de dispositivos de área pequeña (1cm<sup>2</sup>) hacia módulos fotovoltaicos de área (100 cm<sup>2</sup>) utilizando películas procesadas mediante materiales sinterizados.
- Implementación de un sistema CSVT secuencial para la elaboración de dispositivos fotovoltaicos del tipo CdS/CdTe sin rompimiento de vacío en donde todas las películas involucradas en la estructura de la celda solar sean depositadas mediante materiales sinterizados en forma de pastilla.
- El grupo de celdas solares de la ESFM-IPN trabaja en el mejoramiento de sus tecnologías, a nivel de laboratorio y de la ciencia de materiales involucradas, para el incremento de la eficiencia de estos dispositivos. Nuestro objetivo final es alcanzar eficiencias del 15% en celdas de área pequeña (1 cm<sup>2</sup>) y 10% en módulos fotovoltaicos de 100 cm<sup>2</sup>.

**Bibliografía.**

- [1] Energy Balances of OCDE countries y Energy Balances of Non-OCDE countries, AIE, edición 2012.
- [2] El mundo ante el cenit del petróleo. Fernando Bullón Miró Asociación para el Estudio de los Recursos Energéticos (AEREN)2012.
- [3] Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra Margarita Caballero, Socorro Lozano, y Beatriz Ortega. Instituto de Geofísica, Instituto de Geología Universidad Nacional Autónoma de México. Revista Digital Universitaria, (octubre 2007) Volumen 8 Número 10 • ISSN: 1067-6079
- [4] Nuevas Energías Renovables Una alternativa Energética Sustentable Para México (análisis y Propuesta) Senado de la Republica LIX Legislatura Senado de la Republica (Agosto 2004) .
- [5] World Energy Outlook 2011, IEA, (2011).
- [6] British Petroleum Statistical Review of World Energy, (2012).
- [7] Vanguard I the World's Oldest Satellite Still in Orbit.
- [8] Sounds from the First Satellites. AMSAT, 2006.
- [9] Surek, T. (2005). Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges, (2005). Journal of Crystal Growth. 275, 292-304.
- [10] Goetzberger, A., Hebling, C. & Schock, H.-W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook, Materials Science and Engineering R40, 1-46.
- [11] Romeo, N., Bosio, Canevari, A. V. & Podesta A., (2004). Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells, *Solar Energy* , 77, 795.
- [12] Ferekides C., J Britt, Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency Appl. Phys. Lett. 62, 2851 (1993).
- [13] X. Wu et al., Proc of 17th European PVSEC, (2001).
- [14] German PV market. Solarbuzz.com.
- [15] Bullis, Kevin Large-Scale, Cheap Solar Electricity. Technologyreview.com. (2006).
- [16] Renewables 2010 Global Status Report, REN21, (2010).
- [17] La revista solar Consejo XIII, num 55, Asociación Nacional de Energía Solar (ANES), 4.(2005)
- [18] Recent Progress and Critical Issues in Thin Film Polycrystalline Solar Cells and Modules," R.W. Birkmire, Proc. 26th IEEE PVSC, 295 (1997).



- [19] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 36), Prog. Photovolt.: Res. Appl. 18346–352 (2010).
- [20] I. Repins, M.A Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C.L. Perkins, B. To, R. Noufi, “Short Communication: Accelerated Publication: 19.9% efficient ZnO/CdS/Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> solar cell, with 81.2 % fill factor”. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 16(3), 235-239 (2008).
- [21] L.L. Kazmerski., Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 150 pp 105 – 135(2006).
- [22] Semiconducting Polymers, Chemistry, Physics and Engineering, G. Hadziioannou and P.F. van Hutten, Wiley-vch, (2000).
- [23] X.J. Hao, et. al., “Synthesis and characterization of boron-doped Si quantum dots for all-Si quantum dots tandem solar cells”, Solar Energy Mat. And Solar Cells., 93. pp 273-279(2009)
- [24] B.A. Andersson, Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics, Prog. Photovolt: Res. Appl. 8(1) 61–76, (2000).
- [25] C. Wadia, A.P. Alivisatos, D.M. Kammen, Materials availability expands the opportunity for large-scale photovoltaics deployment, Environ. Sci. Technol. 43 2072–2077, (2009).
- [26] K. Jimbo, et al., Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-type thin film solar cells using abundant materials, Thin Solid Films 515 5997,(2007).
- [27] K. Wang, et al., Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells, Appl. Phys. Lett. 97 143508 (3 pp), (2010).
- [28] D.v. Mitzi et al., The path toward the high performance solution-processed kesterite solar cells”, Solar energy mat. And solar cells, article in press.
- [29] T.K. Todorov, K.B. Reuter, D.B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth abundant liquid-processed absorber, Adv. Mater. 22 (2010).
- [30] Sánchez, N. (2008). El cambio global del clima y algunos efectos sobre los ecosistemas. De las bacterias al clima: un enfoque ecológico. D.F., México. UAM. pp. 207-233.
- [31] Procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF<sub>2</sub>Cl gas A. Rios-Flores, O. Are´s, Juan M. Camacho, V. Rejon, J.L. Peña. Solar Energy 86 (2012)
- [32]. J.L. Gray, “Chapter 3: The physics of the solar cell”, en “Handbook of photovoltaics”, A. Luque y S. Hegedus editores, John Wiley & Sons, (2003).
- [33] A.S. Grove, “Physics and technology of semiconductor devices”, John Wiley & Sons, (1967)

- [34] A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials & Solar cells* 90, (2006), 2213-2220.
- [35] L. R. Cruz, R. R. de Avillez, H. R. Moutinho, F. Hasoon, R. G. Dhere and L. Kazmerski; 2<sup>nd</sup> World Conference and exhibition on photovoltaic solar energy conversion, Viena Austria (1998)
- [36] N. Romeo, A. Bosio, R. Tedeschi et al. *Solar Energy Materials* 58, (1999), 209-218, A highly Effic.
- [37] O. Vigil-Galán, F Cruz-Gandarilla, J Fandiño, F Roy, J Sastré-Hernández and G Contreras-Puente, "Physical properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films deposited by close space vapor transport", *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009), to be published.
- [38] O. Vigil-Galán, F.Cruz-Gandarilla, J.Sastre'-Hernández, F.Roy, E.Sánchez-Meza and G. Contreras-Puente, "Close space vapor transport method for Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposition: Influence of the type of substrat", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 70, (2009), p. 365.
- [39] *Dispositivos Fotovoltaicos, fundamentos y aplicaciones.* Osvaldo Vigil Galan, Luis Hernández y Guillermo Santana. Edit Trillas Mexico D.F.
- [40] Douglas A. Skoog, Stanley R. Crouch, F. James Holle, *Principios de Análisis instrumental*, Mc Graw Hill. 5ª edición, 2001. pp 593]
- [41] Víctor Poblete P.M. Pilleux C. Etal (2001) *Ciencia De Los Materiales "Microscopia Electrónica De Barrido"* Universidad de Chile. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas.]
- [42] J. Santoyo Morales, Tesis de Maestria: Caracterización de capas delgadas semiconductoras mediante la técnica Fotoacústica: el caso CdTe/CdS/vidrio. México D.F (2009).
- [43] Influence of the thiourea/CdCl<sub>2</sub> concentration ratio used for the chemical bath deposition of CdS thin films, upon the CdS/CdTe interface recombination velocity in CdTe/CdS/glass structures. E. Marín , J. Santoyo , A. Calderón , O. Vigil-Galán and G. Contreras-Puente. *J. Appl. Phys.* 107 , 123701 (2010).,
- [44] Tominaga T and Ito K 1988 *Japan. J. Appl. Phys.* 27 2392.
- [45] Marín, E. Riech, I., Díaz, P., Alvarado-Gil, J. J., Baquero, R., Mendoza-Alvarez, J. G., Vargas, H., Cruz-Orea A. and Vargas, M. 1998 *J. Appl. Phys.*, 83, 2604.
- [46] Marquezini, M. V., Cella, N., Manzanares, A. M., Vargas, H. and Miranda, L. C. M. 1991 *Meas. Sc. and Techn.*, 2, 396.
- [47] A. Rosencwaig and Gerso, *J. Appl. Phys* 47 64 (1976).

[48] D.P. Almond P.M. Patel, Photothermal Science and Techniques, CHAPMAN & HALL First Edition (1996)