

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE YUCATÁN

FACULTAD DE INGENIERÍA UNIDAD DE POSGRADO E INVESTIGACION

"Estudio de Capas Delgadas de CdS Crecidas por CSS con Rotación de Substrato para Celdas Solares de CdS/CdTe"

TESIS

PRESENTADA POR:

I.M. JOSÉ PABLO MARTÍNEZ BAZÁN

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN INGENIERÍA

OPCIÓN ENERGÍAS RENOVABLES

MÉRIDA, YUCATÁN, MÉXICO 2016

"Aunque este trabajo hubiere servido para el Examen de Grado y hubiera sido aprobado por el sínodo, sólo el autor es responsable de las doctrinas emitidas en él."

Abstract

In the present investigation we analyze the films that are part of a CdS/CdTe solar cell with a particular use of Sb₃Te₂ as back contact. This work is divided in four chapters; the first one reviews the back ground of renewable energy and the importance in a world that needs an energy change to substitute fossil energy, also in the same chapter we explain the different kind of renewable energies. The second chapters is about solar cells, the functionality of a solar cell, the physical process, materials involved, the structure of a solar cell, at the end, the chapter closes with the structure of a CdS/CdTe solar cell, deposition techniques and characterization. The chapter number three is about the methodology used to deposit the solar cells, the equipment involved in this work and the techniques to characterization. In the last chapter we present and justify the results and we give recommendations and advices for futures depositions of CdS.

Resumen

En el presente trabajo analizamos el crecimiento de las películas que conforman a una celda solar de CdS/CdTe con la peculiaridad de Sb₃Te₂ como contacto posterior. Este se dividió en cuatro capítulos; en el primer capítulo revisamos el estado de arte de las energías renovables y el rol que estas juegan en un mundo que necesita un remplazo para las fuentes fósiles, detallamos las diferentes energías renovables existentes haciendo hincapié en la energía solar y terminamos profundizando en la energía solar fotovoltaica. El segundo capítulo trata sobre los principios de funcionamiento de una celda solar, es decir, todos los elementos involucrados, los principios físicos, los materiales, la estructura de la celda solar, de igual forma en este capítulo se hace hincapié en las celdas de película delgada, por lo tanto se detalla la estructura y las diferentes técnicas de crecimiento involucradas en la investigación, así como también las características de los materiales utilizados en las distintas capas. En el tercer capítulo se explica la metodología para el crecimiento de las celdas solares, las diferentes técnicas así como los equipos utilizados, los materiales involucrados en los crecimientos y la técnica utilizada para la caracterización de las películas y de las celdas solares. Por último, en el capítulo cuatro explicamos y justificamos los obtenidos la investigación, así resultados en como también hacemos recomendaciones para futuros crecimientos de películas de CdS y de celdas solares.

ÍNDICE

Resumen	¡Error! Marcador no definido.
Resumen	
Capítulo 1 Energía	1
1.1 Fuentes de energías renovables	
1.2. Energía Solar	5
1.3. Energía solar fotovoltaica	
Capítulo 2 Celdas Solares de Semiconductores	10
2.1 Celdas Solares	
2.1.1 Energía de Gap	
2.1.2 Unión P-N	
2.1.3 Efecto fotovoltaico	
2.1.4 Tipos de resistencia	
2.1.5 Parámetros de una celda solar	
2.1.5.1 Curva IV	
2.1.5.2 Respuesta Espectral	
2.1.5.3 Eficiencia Quántica.	
2.2 Celdas de CdS/CdTe	
2.2.1 Técnicas de Crecimiento	
Capítulo 3, Metodología	
3.1 Fabricación de celdas solares.	
3.2 Técnicas de caracterización	
3.3 Difracción de Rayos X	
3.4 Transmitancia Óptica	
Capítulo 4. Conclusión y Resultados	
4.1 Estudios Previos	
4.2 Películas de CdS	
4.2 Película de CdTe	50
4.2 Celda Solar CdS/CdTe	
4.2.1 Celda M01 y M02	
4.2.2 Celda M04 y M05 y M06	53
4.3 Conclusiones y Recomendaciones	
Referencias	60

Figura 1 Fuentes de energía	1
Figura 2 Consumo energético	2
Figura 3 Radiación solar	6
Figura 4 Generación de energía por región	9
Figura 5 Energía de Gap	. 11
Figura 6 Energía de gap directo	. 12
Figura 7 Energía de gap indirecto	12
Figura 8 Juntura p - n	. 14
Figura 9 Polarización de una Juntura pn	. 16
Figura 10 Circuito Equivalente de una celda solar	. 17
Figura 11 Recombinación Radiativa	17
Figura 12 Recombinación SRH	. 18
Figura 13 Recombinación Auger	. 18
Figura 14 Resistencia característica de una celda solar	. 19
Figura 15 Circuito equivalente de una celda solar	20
Figura 16 Característica I-V de una celda solar	21
Figura 21 Respuesta Espectral de una celda solar de Silicio	. 23
Figura 22 Equipo de Respuesta Espectral	. 23
Figura 23 Grafica de Eficiencias de Celdas Solares	. 26
Figura 24 Estructura de una celda solar de CdTE	27
Figura 25 Campana de sublimación	. 29
Figura 26 Esquema de Sistema CSS	. 29
Figura 27 CSS con rotación	. 30
Figura 28 Crecimiento por OAD: a) Vapor incidente en un ángulo α ; b) crecimiento de cent	tros
de nucleación y sombras en la superficie del substrato; c) Desarrollo de columnas y extinc	ión
de columnas; d) crecimiento de columnas a un ángulo de inclinación	. 31
Figura 29 Nanoestrucutras por OAD	. 31
Figura 30 Sputtering	. 32
Figura 31 RF-Sputtering, FIUADY	. 32
Figura 32 Simulador Solar	. 35
Figura 33 Simulador Solar	. 37
Figura 34 Equipo de Respuesta Espectral	. 38
Figura 35 Funcionamiento de Perfilómetro	. 38
Figura 36 Estructura de SEM	. 39
Figura 37 Esquema de difracción de rayos X	. 40
Figura 38 Transmitancia óptica	. 42
Figura 39 Espectro de absorción de un semiconductor de gap directo	. 43
Figura 40 Valores de peso óptico solar para películas de CdS en función del ángulo de	
inclicnación del substrato	. 45
Figura 41 Películas de CdS depositadas por a) CSS estáticos, b) CSS en contra rotación o	con
a=0 y c) CSS-OAD a=80°	. 46

Lista de Figuras

Figura 42 Transmitancia óptica en función de la longitud de onda para películas de CdS	
depositadas con distintos ángulos de inclinación	47
Figura 43 Cálculo de energía de Gap para muestra depositada a 80°	47
Figura 44 Índice de refracción de películas de CdS	48
Figura 45 Difractoarama para películas de CdS depositadas a 0°, 20° y 80°	49
Figura 46 SEM para película de CdS con parámetros óptimos	50
Figura 47 Perfilometría de muestra 1	51
Figura 48 SEM de la superficie de la muestra 1	51
Figura 49 Problemas de adherencia	52
Figura 50 Celdas Solares de CdS/CdTe	53
Figura 51 SEM de la muestra M04	54
Figura 52 SEM muestra M05	55
Figura 53 SEM muestra M06	56
Figura 54 Curva IV de celda M04	56
Figura 55 Esquema de mascara para contacto sobre ITO	57
Figura 56 Colocación de contactos	57
Figura 57 Respuesta Espectral Celda M05	59

Lista de tablas

Tabla 1 ASTM class specifications	35
Tabla 2 Características de Simulador Solar	36
Tabla 3 Parámetros óptimos de crecimiento para películas de CdS	45
Tabla 4 Constantes Ópticas para películas de CdS	48
Tabla 5 Tiempos de crecimiento para muestras M04, M05 y M06	53

Capítulo 1 Energía

El ser humano siempre ha necesitado de la energía para poder satisfacer sus necesidades, con el transcurso del tiempo el hombre fue requiriendo más energía para poder satisfacer demandas de alimentos, de transporte, de iluminación, de comunicación, entre otras. La energía pronto se volvió fundamental para el desarrollo económico y social de los países. Actualmente la energía es un tema de preocupación global debido al incremento en la demanda energética, esto se debe principalmente al desarrollo económico de varios países, es decir muchos países se han industrializado y por lo tanto requieren cada día de más energía. Se han realizado diversas proyecciones a lo largo del tiempo para poder predecir y de esta forma intentar desarrollar alternativas para satisfacer el consumo energético. La demanda actual de energía puede ser cubierta en su totalidad pero si hay una mala gestión de las fuentes energéticas en un futuro cercano podríamos estar hablando de una crisis energética. El factor de la población es clave para poder estimar un consumo energético.





En la figura 1 se puede apreciar el tipo de consumo energético por tipo de combustible, esta grafica hace una prospección hasta el año 2040, en ella podemos ver que las energías provenientes de fuentes no renovables aún serán de vital importancia para el suministro. Actualmente el petróleo cubre en gran medida la demanda energética mundial (35.6%), el gas natural (23.8%), el carbón (28.6%), energías renovables (6.4%) y energía nuclear (5.6%). En el futuro el petróleo seguirá siendo el combustible líder para el sector de transporte y para el sector industrial, para la energía eléctrica los líderes serán el carbón y el gas natural. Lamentablemente estos combustibles son finitos y las reservas de dichos combustibles tarde o temprano se agotarán. Las reservas mundiales de carbón suman un aproximado de 891,530 Mt, las reservas de gas suman un aproximado de 209,742 Mt y las reservas de petróleo suman un aproximado de 223,454 Mt. La energía es un tema que no ha pasado desapercibido por los países y muchos ya han empezado a utilizar fuentes de energía renovable como principal sustento energético, estas son; energía hidráulica, solar, eólica, geotérmica y biomasa. En la figura 2 podemos ver la demanda energética por aplicación, siendo la de motores la que más energía consume.

Global electricity demand by application



Figura 2 Consumo energético

1.1 Fuentes de energías renovables

Las energías renovables son aquellas que utilizan recursos que son virtualmente inagotables como es la energía solar, el agua, el viento, la biomasa y la geotermia. Las ventajas de usar este tipo de energías es que no son finitas como el caso de las energías fósiles, además muchas de ellas no producen emisiones de gas con efecto invernadero (Vega & Ramírez, 2014).

La energía hidráulica actualmente produce un 15% de la energía eléctrica mundial, esté tipo de energía es explotada por más de 100 países, los países líderes en hidroeléctricas son China, Brasil, Estados Unidos, Canadá y Rusia, el potencial energético es: 1 toneladas de agua a 10 m de altura producen 278 kWh, la producción mundial es de 2, 767,118 GWh. Las reservas de esta fuente energética están distribuida de la siguiente manera, Asía con 6 GW, América del Sur 4 GW, África 3.5 GW, América del norte 3.2 GW, Rusia 2.5 GW y Europa con 1.8 GW, Europa ha explotado casi en sus totalidad este recurso mientras que en caso contrario África y Asía aún no lo explotan al 100% (European Renewable Energy Council, 2010) . Como toda fuente energética ésta también tiene desventajas, una de ellas son las consecuencias ambientales, ya que el cambio del caudal provoca modificaciones al hábitat, en caso de los peces, estos también se ven afectados de forma grave, ya que al haber cambios físicos y químicos en el agua por el aumento de velocidad al igual que el aumento y diminución del nivel del agua provocan que estos no puedan prevalecer.

La Energía Eólica es la energía cinética de una masa de aire en movimiento. El origen de esta fuente es el resultado de la incidencia del sol sobre la superficie terrestre, de modo que existen masas de aire a diferentes temperatura, las cuales producen corrientes ascendentes o descendentes, creando de esta forma anillos de circulación del aire (José, Calero, Colmenar, Castro, & Collado, 2013). Es una de las fuentes renovables más explotadas y aprovechadas, los países que más aprovechan este recurso natural para la producción de energía eléctrica son: China, Estados

Unidos, Alemania, España e India, la producción total de energía a nivel mundial es de 377, 613 GWh. Las ventajas de utilizar el aire como fuente de energía es que son una solución limpia para áreas o zonas remotas, no necesitan de algún combustible para su funcionamiento y la tecnología que utilizan para su aprovechamiento es relativamente accesible, aunque una de las desventajas es que, al igual que la energía solar, es intermitente. Se presentan problemas de almacenamiento, otro gran problema es el precio por la instalación de las torres eólicas que suele ser elevado, esto se debe principalmente al uso de grúas para poder colocar los sistemas, también presentan algunos impactos ambientales por el ruido generado, este suele afectar a los ecosistemas y sobre todo pueden llegar a alterar la migración de las aves.

Energía Geotérmica, esta fuente de energía es aquella que se encuentra debajo de la superficie terrestre y es producida por el calentamiento del agua que se encuentra atrapada cerca de magma, este último provoca que el agua alcance temperaturas muy elevadas. La energía geotérmica puede dividirse en baja temperatura (50-70°C) esta se utiliza principalmente para la calefacción urbana, la energía geotérmica de temperaturas medias (70-150°C) se utilizan en pequeñas centrales eléctricas y de igual forma se utiliza para la calefacción mediante el uso de sistemas urbanos de reparto de calor y por ultimo existe la geotérmica de alta temperatura (150-400°), la que produce vapor en la superficie el cual es aprovechado por una turbina para la generación de energía eléctrica. Esta fuente de energía presenta las siguientes ventajas; es una energía constante, es decir, no presenta variaciones por las condiciones climatológicas o por las estaciones del año, el uso de esta energía no emite sonido, no ocupa tanto espacio como una planta de gas o carbón, mientras que sus desventajas son; si las instalaciones no son realizadas de forma correcta se puede liberar ácido sulfúrico, de igual forma se modifica el paisaje de la zona de explotación y la inversión inicial suele ser muy elevada. En conjunto el potencial energético es 30 TW, los países con más reservas geotérmicas son Estados Unidos, Japón, Italia, México, Nueva Zelanda, Filipinas y China.

Biomasa, es la energía obtenida de material orgánico, pueden ser por residuos de animales, residuos urbanos o cultivos energéticos, dependiendo de cuál sea el tipo

de cultivo será el potencial energético. La biomasa se utiliza para generar biocombustibles, calor o energía eléctrica. La biomasa es una fuente de energía limpia ya que se obtiene constantemente de los residuos orgánicos productos de la actividad humana además de ser biodegradable, como toda fuente, esta tiene ciertos inconvenientes y uno de ellos es que es menos eficiente que los combustibles fósiles y produce dióxido de carbono al ser quemado, destruye la flora de regiones como es el caso de África o de Brasil que utilizan una gran cantidad de bosques y selvas para la quema de biomasa.

La energía Solar es la más abundante en la tierra, cerca del 60% de la energía emitida por el sol alcanza a la tierra, "Si el 0.1% del total de energía solar pudiera ser convertida a una eficiencia del 10% podría producir cuatro veces más de la energía eléctrica mundial" (U.S Energy Information Administration , 2013), esta declaración indica que esta fuente energética podría ser el remplazo de las fuentes fósiles, claro que aún esta fuente necesita de más investigación para poder desarrollar tecnología y de esta forma hablar de un remplazo a nivel mundial. Actualmente los países líderes en la explotación de la energía solar son, Alemania, Italia, Estados Unidos, Japón y España, el total de energía producida aprovechando este recurso es de 52,878 GWh (European Photovoltaic Industry Association, 2014). Algunas de las ventajas que presenta es que es una solución para zonas remotas, es relativamente fácil de instalar/desinstalar y una de sus principales desventajas es que es afectada por las condiciones climatológicas y por lo tanto no es constantes, falta encontrar mejores formas de almacenamiento (European Renewable Energy Council, 2010).

1.2. Energía Solar

La energía solar es la más abundante en la tierra, esta se obtiene de la radiación electromagnética procedente del sol, la cual es solo una fracción de la energía que el astro produce. El sol puede ser considerado como un cuerpo negro a temperatura cercana a los 6000 K, en el sol se produce reacciones nucleares de fusión, estas reacciones ocurren dentro del núcleo. El sol está compuesto en su mayoría por 81%

de Hidrogeno, 18% de Helio, el 1% restante lo constituyen un gran número de elementos. La energía irradiada por el sol a la atmosfera terrestre es 1.36 kW/m² esta cambia con la posición de la tierra y esto se debe al movimiento de traslación.

La radiación solar al momento de entrar a la atmosfera terrestre se ve afectada y por lo tanto varia, estas variaciones se deben principalmente a efectos atmosféricos como absorción y reflexión, variaciones en la atmosfera como vapor de agua, nubes y contaminación, latitud y longitud y la posición de la tierra. La energía solar global está compuesta por energía solar directa, esta es la que no sufre ninguna dispersión al entrar en la atmosfera, energía difusa es aquella que al contrario que la directa se ve afectada por partículas y de igual forma esta la energía reflejada, la cual depende del coeficiente de reflexión de los materiales que se encuentra en la zona, en la figura 3 podemos ver un mapa de la radiación solar sobre la tierra y en ella podemos apreciar que la radiación no es uniforme, las regiones ideales para el aprovechamiento de esta energía son las zonas en donde la radiación solar es alta y constante a los largo de un periodo de tiempo.



Figura 3 Radiación solar

Es importante conocer las propiedades cuando se quiere utilizar esta fuente de energía, una de las más importantes es el aire masa, el cual se utiliza para cuantificar la pérdida de la intensidad de la luz solar al pasar por la atmosfera, está definida por la ecuación 1:

$$AM = \frac{1}{Cos(\theta)}$$

Donde θ es el ángulo de la posición solar y esta va de la vertical a la posición solar, cuando el sol está en la posición vertical, el aire masa es 1.

Otra propiedad importante es el tiempo solar, existen dos, el tiempo solar medio el cual se puede medir de forma directa al utilizar un reloj y el tiempo solar aparente el cual se mide directamente con un reloj solar, la ecuación del tiempo se utiliza en el proceso de conversión entre estas horas para compensar la órbita elíptica de la Tierra y la inclinación axial de la misma, como se muestra en la ecuación 2.

$$Eqt = 9.87Sen(2B) - 7.53Cos(B) - 1.5Sen(B)$$

Donde:

$$B = \frac{360}{365}(d - 81)$$

Otro dato importante es el ángulo acimutal o azimut y éste se utiliza para determinar la dirección de la posición solar, es decir se utiliza para definir la posición del sol. El ángulo de elevación es la distancia entre la dirección del sol y el horizonte ideal.

La energía solar puede dividirse dependiendo de la forma en la que es aprovechada y esto involucra el uso de diferentes tecnologías, ésta entonces puede clasificarse como solar fotovoltaica y solar térmica. Ésta última convierte la energía solar y la transforma en calor o energía eléctrica. La energía captada puede ser aprovechada de forma pasiva o activa. La energía solar pasiva se aprovecha mediante el acondicionamiento de los edificios por medio de diseño bioclimático, es decir, se explotan las condiciones ambientales del entorno con el objetivo de disminuir el consumo de energía convencional sin ignorar las condiciones de confort. La energía solar activa es aquella que necesita de algún mecanismo para aprovechar la radiación solar y transformarla en energía mecánica o eléctrica.

7

1

3

2

La energía solar térmica puede dividirse en función a la temperatura que se requiera en las tecnologías:

- Sistemas de bajas temperatura (T < 90 °C)
- Sistemas de media temperatura (90 °C < T < 400 °C)
- Sistemas de alta temperatura (T >400 °C).

La energía solar fotovoltaica es aquella que transforma de modo instantáneo la radiación solar en potencia eléctrica, gracias a los avances tecnológicos, la tecnología solar fotovoltaica se ha visto beneficiada y cada vez se vuelve más accesible y esto se debe principalmente a la reducción de los costos de manufactura y a la mejora de la eficiencia de los sistemas.

1.3. Energía solar fotovoltaica

Los dispositivos fotovoltaicos son aquellos que transforman de manera instantánea la luz solar en potencia eléctrica, este proceso se da gracias a las características de ciertos materiales llamados semiconductores o bien por medio de otros materiales. (Solar Energy Industries Association, 2015). Actualmente la energía fotovoltaica es aprovechada como una alternativa ya sea para proporcionar energía a sistemas que se encuentran fuera del suministro eléctrico (energía producida con base a fuentes fósiles) o bien para ser interconectadas a la red, otro de los factores que ha impulsado el uso de esta tecnología son las políticas en medio ambiente y desarrollo sustentable buscando con esto frenar el cambio climático. Las instalaciones solares fotovoltaicas (FV), continúan siendo la fuente de poder de más rápido crecimiento, con un 70% de incremento, con una capacidad existente de 16 GW en 2008. Esto representa un crecimiento de seis veces respecto a la capacidad global desde 2004 (García, 2010).

Estados Unidos fue el país que lideró las instalaciones de plantas fotovoltaicas desde sus inicios hasta 1996, la capacidad instalada de este país para ese año alcanzaba los 77 MW, Japón supero a este país pero fue sobrepasado por Alemania en el 2005 hasta la fecha con una capacidad instalada de casi 40 GW. China es uno de los países que por el fuerte desarrollo económico que está teniendo necesita de fuentes de energía alternas que le permitan continuar con ese ritmo económico e industrial, por lo tanto se espera que China triplique su potencia instalada hasta los 70 GW en el 2017 (European Photovoltaic Industry Association, 2014), en la figura 4 podemos observar la capacidad instalada de plantas fotovoltaicas por regiones, Europa es la región que domina.



Figura 4 Generación de energía por región

Capítulo 2 Celdas Solares de Semiconductores

2.1 Celdas Solares.

Una celda solar es un dispositivo que convierte la radiación solar en potencia eléctrica, necesita de tres procesos para lograr dicha conversión, primero se necesita de materiales que puedan generar un par electrón-hueco al momento de absorber la luz solar, segundo dichos portadores deben ser separados, es decir, evitar que se recombinen y finalmente el electrón debe ser extraído a un circuito externo.

2.1.1 Energía de Gap

La primera parte que es la generación del portador par electrón-hueco depende en gran medida de la energía de gap de un material, esta energía es la que determina entre otras cosas si un material es un aislante o un semiconductor, ya que nos indica la energía que necesita un electrón para poder brincar a otro nivel de energía y de esta forma poder moverse libremente atreves de la estructura del material, mientras mayor sea la energía de gap mayor tendrá que ser la energía para poder liberar al electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La banda de valencia es en donde se encuentran los enlaces atómicos, cuando un electrón recibe la energía suficiente y lograr liberarse de dicho enlace entonces brinca a la banda de conducción, cuando esto sucede deja un hueco en el enlace, el cual será ocupado por otro electrón que se encuentre en la banda de valencia en niveles más alto de energía, de esta forma el espacio que deja el electrón se ira moviendo aparentemente en sentido contrario.



Figura 5 Energía de Gap

Si la energía del fotón que incide sobre un celda solar es menor que la energía de gap del material entonces, el material se comporta como transparente, es decir, la energía no es suficiente para poder excitar al electrón, si la energía del fotón es igual o mayor que la energía de gap entonces éste es absorbido y excita a un electrón el cual pasa a la banda de conducción. Esto no quiere decir que mientras más pequeña sea la energía de gap de un material sería un mejor material para ser usado en una celda solar y esto se debe a que cuando la energía del fotón es mucho más grande que la energía de gap entonces el electrón excitado pasa a un nivel superior en la banda de conducción, este electrón súper excitado buscara siempre regresar a un estado más básico, por lo que la energía de sobra que tiene la perderá en forma de calor (se termaliza) de igual forma podría liberar un fotón con la energía suficiente para poder excitar a otro electrón, a esto se le conoce como recombinación tipo Auger.

Existen dos tipo de Gap, directo o indirecto. El gap directo es aquel donde el momentum del electrón coincide en la parte más alta de la banda de valencia con la parte más baja de la banda de conducción (figura 6), mientras que un gap indirecto la parte más baja de la banda de conducción y la parte de más alta de la banda de valencia no coinciden y por lo tanto se necesita de la asistencia de un fonón que iguale la diferencia momentum para poder desplazar el electrón a la banda de conducción (figura 7)



Figura 7 Energía de gap indirecto

Existen dos tipos de materiales, intrínsecos son aquellos materiales que podemos llamar puros, los portadores de carga que se generen por alguna excitación se llaman portadores de carga intrínsecos (ni), cuando el material es impuro, es decir, que esté dopado, se habla de un material extrínseco, cuando un material esta dopado siempre existirá un portador de carga que tendrá mayor concentración que otro y a estos se les conoce como portadores mayoritarios y lo de menor concentración se les denomina portadores minoritarios, de esta forma se puede tener un material tipo p (exceso de huecos) o un material tipo n (exceso de electrones). Cuando un material no se encuentra dopado entonces la concentración de portadores está en equilibrio y pueden expresarse en la ecuación 4:

$$n_0 = N_D p_0 = \frac{n_i^2}{N_D}$$

Donde N_D es la concentración de electrones aportados.

4

El aumento de la temperatura en una celda solar afecta la energía de gap de los materiales causando que esta disminuya, de igual forma un aumento de la temperatura podría llegar excitar a los electrones y generar un par electrón-hueco, este tipo de excitación no es deseable en una celda solar, la generación de portadores de carga debe realizarse por la incidencia de luz, es decir la fotogeneración. Uno de los parámetros que son importantes para la generación de portadores es el coeficiente de absorción, el cual determina que tan profundo un haz de luz de una longitud de onda penetra en el material antes de ser absorbido, este parámetro es fundamental para el diseño de la celda solar: si el grosor de la celda es muy delgado, solo fotones provenientes de longitudes de onda muy corta serán absorbidos, mientras que si es muy grande entonces, existirán perdidas por recombinación de los portadores generados. La siguiente ecuación nos muestra la cantidad de portadores fotogenerados.

$$G = \alpha N_0 e^{-\alpha x}$$

La generación está condicionada por el coeficiente de absorción y la distancia del material (grosor de la celda o de la película), N_0 es la cantidad de fotones incidentes en la superficie.

Todo electrón que se excite tenderá a regresar a su estado básico, es decir, un electrón que se encuentre en la banda de conducción regresará a la banda de valencia recombinándose con un hueco. Existe otro parámetro que determina la recombinación, este factor se conoce como tiempo de vida, este no es más que el tiempo que un portador de carga tiene desde su generación hasta que se recombine, el tiempo de vida es una medida de la eficiencia de una celda solar, depende de la concentración de portadores minoritarios y toma en cuenta los tipos de recombinación.

Otro parámetro de la recombinación es la longitud de difusión de los portadores minoritarios. Esta no es más que el movimiento de los portadores de una zona donde exista una mayor concentración a una donde ésta sea menor, por ejemplo, en la superficie de un material se producen más portadores libres, estos portadores se

5

desplazarán a zonas donde la generación sea menor, pero si la longitud de difusión es muy pequeña entonces se recombinarán muy rápido, el tiempo de vida y la longitud de difusión son parámetros fundamentales para la elección de materiales de una celda solar.

2.1.2 Unión P-N.

En una celda solar para poder producir potencia eléctrica se necesitan una serie de procesos: generación de portadores de carga y evitar que éstas se recombinen. Toda celda solar con base a semiconductores está compuesta por materiales con conductividad tipo n y tipo p: en el material tipo n existe un exceso de electrones mientras que en el tipo p un exceso de huecos (ausencia de electrones). Al combinarlas, entonces los portadores de carga intentarán difundirse, los electrones intentarán difundirse al tipo p y viceversa, ionizándose, de modo que se crea un campo eléctrico que evita que los electrones y huecos se sigan recombinándose: a esta zona se le conoce como región de agotamiento. 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. Algunos portadores con la suficiente energía lograrán brincar esta zona, los portadores que logren pasar el campo eléctrico se convierten en portadores de carga minoritarios y avanzaran una distancia que es igual a la longitud de difusión del portador.



Figura 8 Juntura p - n

2.1.3 Efecto fotovoltaico.

En el apartado anterior se describió el comportamiento de una celda en estado de equilibrio, es decir, sin la presencia de luz solar. Cuando los fotones de la luz provenientes del sol inciden sobre una celda solar y cumplen con la condición descrita anteriormente, a saber, la cuales es que la energía del fotón debe ser mayor o igual que la energía de gap del material, provocará una generación de un par electrón-hueco en la red cristalina; estos portadores de carga son separados por el campo eléctrico previamente descrito. Este movimiento genera desequilibrio de cargas en ambos lados de la juntura, en la zona n habrá un exceso de carga positiva mientras que en la zona p habrá un exceso de cargas serán atraídas a sus respectivas zonas. Esta corriente se denomina de arrastre, ya que transporta a través de la unión los portadores de carga minoritarios que se acercan a la misma. Dentro del campo eléctrico no hay movimiento neto de carga, por lo que está en equilibrio.

Si el par electrón-hueco se genera 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, estos no son estables en la zona n, pues tienen una alta probabilidad de recombinarse, mientras que si le hueco consigue llegar lo suficientemente cerca de la juntura p-n, el campo eléctrico lo moverá a la zona p, donde se convertirá en un portador mayoritario y contribuirá a la corriente eléctrica. Sucede un proceso similar en la zona p.

Cuando la celda se encuentra iluminada los portadores minoritarios son los que sufren un aumento en su concentración, por lo tanto son ellos los que determinan el efecto fotovoltaico.

Una juntura p-n puede polarizarse si se le aplica un voltaje afectando el campo eléctrico, para polarizar en directa a la juntura p-n se aplica voltaje positivo a la parte p y se aplique un voltaje negativo a la parte n, el campo eléctrico será opuesto al de la juntura p-n y por lo tanto ambos campos se restarán y el resultado será la disminución

del campo eléctrico formado por la juntura p-n: esto provoca que la barrera de difusión disminuya y aumente la corriente de difusión.

Se polariza a la inversa cuando a la parte p de la juntura se la hace pasar voltaje negativo y a la parte n se le aplica voltaje positivo: los campos eléctricos se suman provocando que el campo formado por la juntura aumente lo cual provoca que la barrera de difusión aumente y la corriente de difusión disminuya.



Figura 9 Polarización de una Juntura pn

La siguiente formula describe el comportamiento real de una celda solar:

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

Donde I_{L} es la corriente foto-inducida. La corriente de una celda solar es la diferencia entre la I_{L} (corriente foto-generada) y la corriente en la celda (Lynn, 2010). Bajo condiciones de circuito abierto, la corriente de polarización directa se incrementa al punto donde la corriente foto-generada iguala a la corriente de saturación y por lo tanto la corriente neta es cero, el voltaje requerido que causa este balance es el voltaje de circuito abierto, en la figura 10 podemos apreciar el circuito equivalente de una celda.

6



Figura 10 Circuito Equivalente de una celda solar

Existen otros factores que condicionan la eficiencia de la celda solar, uno de ellos son las pérdidas por recombinación:

Recombinación Directa.

Al realizarse la recombinación de un electrón de la banda de conducción con un hueco de la banda de valencia se libera un fotón el cual emite una energía similar a la energía de gap.



Figura 11 Recombinación Radiativa

Recombinación por defectos.

Igual llamado Shockley Read Hall (SRH), este tipo de recombinación consiste en la aparición de "trampas" dentro de la banda de energía, estas trampas son niveles de energía que se crean por las impurezas del material, estas son productos del dopado y pueden ser accidentales o no. Estas trampas pueden absorber las diferencias de movimiento entre los portadores, es decir, todo portador que se encuentre cerca de la banda de energía puede recombinarse con alguna trampa que se encuentre cerca.

Este tipo de recombinación es común en semiconductores de Silicio y otros materiales de energía de gap indirecto.



Figura 12 Recombinación SRH

Recombinación Auger

Este tipo de recombinación involucra a un tercer elemento, un electrón y un hueco que se recombinan y la energía resultante se da a otro electrón que se encuentra en la banda de conducción, este se excita a un nivel de energía más alto pero sin moverse a otra banda, es decir continua en la banda de conducción, al paso del tiempo esta carga pierde el exceso de energía (se termaliza) (Zeghbroeck, 2014).



Figura 13 Recombinación Auger

2.1.4 Tipos de resistencia

La resistencia característica de una celda solar es la resistencia de salida de una celda cuando esta alcanza la potencia máxima, si la resistencia de la carga conectada a la celda es igual a la resistencia característica de una celda, entonces la celda opera a su máxima potencia, la resistencia característica nos indica el impacto de los mecanismo de pérdida en la celda.



Figura 14 Resistencia característica de una celda solar

La figura anterior nos permite encontrar la resistencia característica de una celda solar de una forma gráfica, sin embargo, de igual forma existe una ecuación aplicando la ley de ohm:

$$R_{CH} = \frac{V_{OC}}{I_{SC}}$$

7

Donde Voc es el voltaje de circuito abierto e Isc corriente de corto circuito.

La resistencia en serie de la celda solar se debe a la resistencia laminar de todas y cada una de las capas semiconductoras y conductoras que atraviesan el par electrónhueco para generar potencia eléctrica, incluyendo la resistencia de unión de contactos metal-semiconductor, etc. Ésta afecta principalmente al factor de llenado, sin embargo, cuando la resistencia en serie es muy grande afecta a la corriente de corto circuito.

La resistencia en paralelo representa físicamente a las pérdidas de fotocorriente generada por la celda que se origina mayormente por defectos de crecimiento o por un mal diseño en la misma, este tipo de resistencia afecta al voltaje de circuito abierto disminuyendo por consiguiente la potencia máxima entregada por la celda. Se desea que la resistencia en paralelo sea grande, en caso contrario la corriente encontrará un camino alternativo y habrá fugas.

El circuito equivalente de una celda solar considerando las resistencias serie y paralelo queda de la siguiente forma:



Figura 15 Circuito equivalente de una celda solar

Mientras que la ecuación de una celda solar tomando en cuenta las resistencias en serie y páralo queda de la siguiente forma:

$$I = I_L - I_0 exp\left[\frac{q(V + IR_s)}{nkT}\right] - \frac{V + IR_s}{R_{SH}}$$

8

Siendo *n* el factor de idialidad del diodo, *k* contante de Boltzman, *T* temperatura absoluta, *V* voltaje, R_s la resistencia en serie y por último R_{SH} la resistencia en paralelo. Ésta ecuación indica la cantidad de corriente que una celda realmente produce, ya que contempla la cantidad de corriente que se pierde por defectos y por la misma estructura de la celda.

2.1.5 Parámetros de una celda solar

Unas de las técnicas más importantes de caracterización de una celda solar es la de corriente contra voltaje (I-V), ésta permite estudiar los mecanismos de transporte de las cargas en la juntura, los parámetros físicos y las propiedades de la juntura.

2.1.5.1 Curva IV.

Es la representación de la salida de una celda solar y para poder medirla es necesario conectar una carga eléctrica conocida, la cual debe poder variar el valor de su resistencia como un potenciómetro. El valor de la corriente y voltaje de la celda dependen de la cantidad de luz a la que se encuentre expuesta, por la temperatura y también por la característica de la carga que esté conectada (Honsberg & Bowden, s.f.) (Pool, 2014).



Figura 16 Característica I-V de una celda solar

Los valores más importantes de esta grafica son:

 La corriente de corto circuito: Corriente máxima entregada por la celda en condiciones determinadas de radicación y temperatura cuando los contactos de la misma están en coto circuito, para una celda solar ideal esta corriente máxima es igual a la máxima corriente foto-generada y ocurre cuando no existe voltaje, la corriente de corto circuito depende del área de la celda solar, el número de fotones que inciden sobre la celda solar, el espectro de la luz incidente, propiedades ópticas y la probabilidad de colección, esta última describe como serán recolectados por la juntura p-n los portadores que se generan en las celdas solares, la probabilidad depende de la distancia que un portador debe recorrer para ser recolectado, la longitud de difusión es vital para calcularla, si la generación de un portador de carga ocurre en la superficie de la celda entonces tendrá que recorrer una distancia significante para ser recolectado por la juntura p-n, mientras que si es generado cerca de la juntura la probabilidad que sea recolectado es mucho mayor.

 Voltaje de circuito abierto: Voltaje máximo entregado por la celda en condiciones determinadas de radicación y temperatura cuando los contactos de la misma están en circuito abierto.

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

9

El voltaje de circuito abierto depende de la corriente de saturación de la celda solar. La corriente de corto circuito disminuye con el incremento de la energía de gap mientras que el voltaje aumenta.

 Factor de llenado: Es el cociente entre la potencia máxima entregada por la celda y el producto entre la corriente de corto circuito y el voltaje de circuito abierto

$$Ff = \frac{P_{max}}{I_{cc}V_{ca}}$$

10

- Potencia máxima: Es el punto de la gráfica donde la corriente y el voltaje adquieren sus puntos máximos bajo condiciones de temperatura y radiación determinadas, ésta es la que determina cuanta energía puede transformar una celda respecto a la energía que recibe.
- 2.1.5.2 Respuesta Espectral.



Figura 17 Respuesta Espectral de una celda solar de Silicio.

En una celda solar ideal, cada fotón, con energía $E \ge E_g$ genera un par electrónhueco, pero en aplicaciones reales esto no sucede. Un método adecuado para resolver este problema es la medición de la respuesta espectral, esto es, medir la Jsc (densidad de corriente en corto circuito) en función de la longitud de onda (λ) o bien de la energía del fotón (E).

La respuesta espectral tiene por unidades Amperes/Watts (A/W) y se encuentra relacionada con la eficiencia cuantica Q_E , la cual mide la resolucion espectral de la fotocorriente a corto circuito (Honsberg & Bowden, s.f.).

$$R_{a}(\lambda) = eQ_{E}(\lambda)\frac{\lambda}{hc}$$

11



Figura 18 Equipo de Respuesta Espectral

2.1.5.3 Eficiencia Quántica.

La eficiencia Quántica es la cantidad de corriente que se producen por una onda de luz cargada de fotones. Existen dos tipos de eficiencia quántica.

• Eficiencia Quántica Externa

Esta eficiencia está determinada por la siguiente ecuación matemática:

$$EQE = \frac{electrons/sec}{photons/sec}$$

12

Como se puede apreciar en la fórmula matemática los electrones dependen de la cantidad de fotones (Honsberg & Bowden, s.f.).

2.2 Celdas de CdS/CdTe

Estas celdas presentan muchas ventajas sobre las celdas de primera generación, una de ellas es el grosor de la celda, esto implica una menor cantidad de materiales involucrados en la fabricación, otro factor importante es que las celdas de película delgada tienen una energía de gap ideal para la absorción de fotones del espectro de luz visible. Las celdas de Silicio son 10 veces más caras que las celdas de película delgada y esto se debe entre otras causas principalmente a la cantidad de Silicio necesario para poder tener un buen aprovechamiento de la radiación del espectro solar debido a su bajo coeficiente de absorción.

Un elemento que resulta atractivo para la industria es que las celdas de película delgada se crecen en sustratos de vidrio, esto permite que la producción en masa sea mucho mayor al compararla con las celdas de silicio monocristalino, "Una sola línea de producción de celdas de película delgada puede llegar a producir 300MW al año, mientras que de silicio puede llegar a producir 25MW al año" (Mattson, 2014).

La compañía Siva Power afirma que el costo de producción de celdas de película delgada ronda los \$0.50/W a \$1/W producido. En la figura siguiente se puede observar la eficiencia de las celdas solares, en ella se ve que la eficiencia de las celdas de silicio cristalino no dista tanto de la eficiencia de las celdas de película delgada.



Figura 19 Grafica de Eficiencias de Celdas Solares

Las celdas de segunda generación empezaron a desarrollarse en los 60's con la finalidad de disminuir los costos de fabricación, uno de los materiales más prometedores fue el CdTe, este material es un semiconductor del grupo II-VI, tiene una energía de gap directo de 1.44 eV y una alta absorción óptica. Una celda de CdTe está compuesta de la siguiente forma (Honsberg & Bowden, s.f.):



Figura 20 Estructura de una celda solar de CdTE

- Sustrato, Es la base de la celda solar puesto que sobre este se iniciara el crecimiento de todas las películas que conformarán la celda solar. El sustrato debe ser estable (químicamente y físicamente) con la variación de la temperatura, la superficie del sustrato debe ser lisa y no debe reaccionar con los materiales que se depositarán.
- Oxido conductor transparente (TCO por sus siglas en ingles), sirve como contacto del circuito de la celda solar, debe ser transparente y tener una resistencia eléctrica muy baja, lo más utilizados son ITO y AZO, el primero está conformado por Indio (74%), Oxigeno (18%) y Estaño (8%), el segundo está conformado por Aluminio, Zinc y Oxigeno.
- Capa Buffer; Capa que tiene como objetivo evitar la difusión hacia el TCO .
- Capa Ventana; Esta capa es la encargada de pasar la mayor radiación posible, el material utilizado en celdas de CdTe es el CdS, este último es un semiconductor tipo-n y se caracteriza por tener una energía de gap de 2.42 eV.

La mejor técnica de crecimiento para el CdS es rf-sputtering, depositando el material en una atmosfera de Argón.

- Capa absorbente; Capa en donde se encuentra el CdTe, este es un semiconductor que tiene una energía de gap de 1.45 eV, esta capa es la encargada de la captar la mayor cantidad de los fotones que serán utilizados para la generación de portadores de carga. La técnica de crecimiento más utilizada es "Close Space Sublimation" (Sublimación en espacio cerrado) el deposito se realiza a temperaturas superiores de los 500 °C (N. Abbas Shah, 2005).
- Contacto posterior; Contacto metálico utilizado para el cerrar el circuito de una celda.

2.2.1 Técnicas de Crecimiento

Las técnicas de crecimiento que se explicaran en este apartado son aquellas con las que se crecerán las películas de las celdas solares que se utilizarán en esta investigación.

• Sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés)

Esta técnica permite un rango elevado de depósito, por lo que permite producir películas uniformes con granos grandes, esta técnica puede escalarse fácilmente a procesos industriales (Xianwu Zeng). En esta técnica se manejan temperaturas para poder evaporar los materiales, se caracteriza por la distancia entre el sustrato y la fuente, la cual suele ser de milímetros o menos. La fuente juega un papel sumamente importante puesto que afecta los parámetros a controlar como es el grosor deseado de la capa (Wagner Anacleto Pinheiro, 2006).



Figura 21 Campana de sublimación

El sistema que compone a la CSS (Close Space Sublimation) por sus siglas en inglés, son una campana que por lo general es de cuarzo, ésta debe soportar presiones muy bajas, dos bombas de vacío (una mecánica de vacío y una turbo molecular), así como también de un reactor, este alberga la fuente (CdS o CdTe) y un sustrato separados por milímetros, una arriba y la otra abajo respectivamente, ambas se encuentran en contenedores de grafito a los cuales se monitorea la temperatura, ésta debe ser diferente para la fuente y para el sustrato. Para el incremento de la temperatura de las fuentes se utilizan lámparas de alógeno. En esta técnica los parámetros que afectan el crecimiento de las películas son la distancia entre la fuente y el sustrato, la temperatura, presión y el gas que se encuentre en la atmosfera de la cámara (C.S. Ferekides, 2000).



Figura 22 Esquema de Sistema CSS

CSS con rotación

Esta técnica usa los mismos principios que la CSS sin rotación, la peculiaridad es que tanto la fuente como el sustrato rotan, esta siempre es en direcciones opuestas, uno de los puntos más fuertes de esta técnica es que permite una mejor distribución de los átomos y uniformidad en el espesor, granos y rugosidad de la película.



Figura 23 CSS con rotación

• Depósito en ángulo oblicuo (OAD por sus siglas en inglés)

Esta técnica consiste en crecer películas inclinando el sustrato que se encuentra en contra rotación con la fuente. Esta técnica permite controlar la distancia de separación entre la fuente de rotación y el substrato, la velocidad de rotación de la fuente y del substrato, así como el ángulo de inclinación del mismo.

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



Figura 24 Crecimiento por OAD: a) Vapor incidente en un ángulo α; b) crecimiento de centros de nucleación y sombras en la superficie del substrato; c) Desarrollo de columnas y extinción de columnas; d) crecimiento de columnas a un ángulo de inclinación.

La geometría en la formación de estas depende de criterios como el sombreado entre las columnas, el material utilizado, la temperatura, el rango y la presión de depósito (M. & M., 2014).



Figura 25 Nanoestrucutras por OAD

• Sputtering

El proceso de sputtering consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. Ésta técnica es de ataque, por lo que frecuentemente es utilizado

para la limpieza de superficies y para el depósito de películas (AJA International INC, 2012). En la figura 30 podemos observar un sistema de Sputtering.



Figura 26 Sputtering

El sputtering por Radio Frecuencia provoca que el gas se ionice, estos se aceleran a través del target con la finalidad de bombardear los átomos de la superficie y arrancarlos en forma de vapor para después condensarse en la superficie del sustrato, formando de esta forma una película.

El gas inerte que se utiliza en esta técnica debe contener un peso atómico cercano al peso atómico del target. El gas más utilizado suele ser Argón, mientras que Neón suele utilizarse para elementos ligeros, mientras que Kriptón y Xenón se utilizan para elementos pesados (C.S. Ferekides, 2000).



Figura 27 RF-Sputtering, FIUADY

Capítulo 3, Metodología

En el presente capítulo presentamos los métodos de crecimiento de las películas delgada para la fabricación de celdas solar de CdS/CdTe así como el estudio correspondiente para dichas capas.

3.1 Fabricación de celdas solares.

La metodología para la preparación de las celdas solares de CdTe/CdS de película delgada es:

- Utilizamos sustratos de vidrios con ITO (200-220 nm) como oxido conductor transparente (TCO por sus siglas en inglés") comerciales de la empresa Delta. Limpiamos el mismo para garantizar que no tenga partículas que afecten el crecimiento de las películas, de acuerdo al siguiente tratamiento:
 - a. Ácido acético: sumergido durante 2 a 3 horas.
 - b. Tallar el sustrato con acetona por medio de un algodón.
 - c. Sumergir el sustrato en alcohol isopropilico y aplicar un tratamiento ultrasónico por 5 minutos con la finalidad de remover todas las partículas restantes.
 - d. Por medio de una pistola de Argón secar a presión el sustrato.
- Crecimiento de ZnO (capa "buffer") a una presión de vacío de 10⁻⁵ mbar logrando un espesor mínimo de 400 nm y una resistividad en el rango de 10²-10⁴Ω-cm.
- 3. Mediante la técnica sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés) depositamos 200 nm de CdS, por medio del siguiente procedimiento:
 - a. . Utilizando una lámpara de 50 W precalentamos el sustrato.
 - b. Contra rotación de fuente de erosión rotatoria a 20 rpm, y sustrato a 55 rpm.

- c. Presión parcial de 3x10⁻² torr, la sublimación comenzó a una temperatura de 650°C,
- d. Tiempo de crecimiento 55 segundos.
- 4. Posteriormente utilizando la misma técnica, crecimos la capa de CdTe con la finalidad de lograr un grosor de 3-4µm, para esta capa se utilizó el siguiente procedimiento:
 - a. El sustrato lo precalentamos con una lámpara de 50 W.
 - b. Contra rotación de fuente de erosión rotatoria a 39 rpm y sustrato giró a 55 rpm.
 - c. Presión parcial de 1×10^{-5} torr, la sublimación comienza a los 550 °C.
 - d. Tiempo de crecimiento 2 minutos con 30 segundos.
- 5. La capa de Sb₂Te₃ se depositó por CSS, de igual forma que en las capas anteriores (Cds y CdTe) el sustrato giró a 55 rpm, el crecimiento lo realizamos a una presión de 3x10⁻² torr obtuvimos una película aproximadamente de 200 nm. Para el crecimiento de esta capa se siguió este procedimiento:
 - a. El crecimiento lo realizamos en dos etapas: primero el Teluro, sublimado a una temperatura aproximada a 353 °C.
 - b. Posteriormente sublimamos el Antimonuro a una temperatura cercana a los 463 °C.
- Para el contacto metálico utilizamos Molibdeno y lo crecimos mediante la técnica de RF Sputtering a una presión de 1x10⁻³ mtorr, el tiempo de depósito fue de 6 minutos logrando un espesor de 100nm.
- Finalmente realizamos el baño de luz en condiciones de un sol a una temperatura de 85°C durante 10 minutos.

3.2 Técnicas de caracterización

Para la caracterización de las películas se midieron las propiedades ópticas y eléctricas a través de las siguientes técnicas:

• Curva IV

Para obtener la curva IV se utilizó un simulador solar, este equipo como su nombre indica tiene como función simular el sol y están clasificados en categorías, las cuales son irradiancia espacial, inestabilidad temporal y macheo espectral, estás categorías se clasifican en A, B o C, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 1	ASTM	class	specifications

Classification	Spectral Match (each interval)	Irradiance Spatial Non-Uniformity	Temporal Instability
Class A	0.75-1.25	2%	2%
Class B	0.6-1.4	5%	5%
Class C	0.4-2.0	10%	10%

El equipo utilizado en la universidad Autónoma de Yucatán es un equipo marca Oriel y sus características pueden observarse en las imágenes siguiente.



Figura 28 Simulador Solar

Para realizar esta prueba la Universidad Autónoma de Yucatán cuenta con un simulador solar ABA marca Oriel con las siguientes características:

Model	94042A
Simulator Type	Class ABA Solar Simulator
Beam Size	4 x 4 in. (101.6 x 101.6 mm)
Typical Power Output	100mW/cm ² (1 Sun) ±20% Adjustable
Lamp Wattage	450 W
Working Distance	3.0 ±0.5 in.
Spectral Match	A (IEC 60904-9 2007) A (JIS C 8912) A
Classification	(ASTM E927 - 05)
Uniformity Classification	B (IEC 60904-9 2007) B (JIS C 8912) B
	(ASTM E927 - 05)
Temporal Instability	A (IEC 60904-9 2007) A (JIS C 8912) A
Classification	(ASTM E927 - 05)
Collimation Angle	(half angle) <±4 °
Туре	CW
Light Ripple	<1 % rms
Line Regulation	0.01 %
Lamp Type	Xenon
Beam Uniformity	<2 %

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



Figura 29 Simulador Solar

• Respuesta Espectral.

Para medir la respuesta espectral realizamos el montaje experimental y la puesta a punto de un sistema como se muestra en la figura 34, que consta de una lámpara de xenón (hasta 450 W), un monocromador a red de difracción que operamos en un rango de 200 nm a 1200 nm en longitud de onda, un chopper secuenciando la radiación de luz a frecuencia de 100 Hz, un amplificador Lock-in para medir la corriente generada y usamos un programa en LabView para el control del sistema y registro de los datos de las mediciones mediante el uso de una pc.



Figura 30 Equipo de Respuesta Espectral

• Perfilometría.

Técnica utilizada para la medición de espesores de películas delgadas planas, altura de cráteres e inclusive para detalles topográficos en la superficie. La técnica consiste en registrar la variación vertical de la superficie por medio de una punta que barre la superficie a una fuerza constante, de esta forma determina los cambios del espesor, tanto el área de barrido como la magnitud de la fuerza pueden ajustarse. Para las mediciones se utilizó un perfilómetro Dektak 8 Stylus Profiler.



Figura 31 Funcionamiento de Perfilómetro

• Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés)

Técnica que utiliza un haz de electrones para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Esta técnica revela información sobre la morfología externa y orientación de los materiales de la muestra. La técnica de microscopía electrónica de barrido requiere acelerar los electrones en un campo eléctrico, estos electrones acelerados salen del cañón y al alcanzar la superficie de la muestra se generan electrones retrodispersados y secundarios, además de generarse rayos x. Dentro del microscopio se encuentran sensores de electrones secundarios con los cuales se obtienen imágenes de alta resolución, mientras que con los sensores de electrones retrodispersados se logran imágenes de menor resolución, pero nos muestra la topografía de la superficie (Centro de Investigación en Materiales Avanzados, 2012), en la figura 36 se puede apreciar la estructura de un microscopio electrónico de barrido.



Figura 32 Estructura de SEM

3.3 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos x es una técnica que caracteriza la estructura de los sólidos y ésta se produce por la interacción entre el haz de rayos X y los electrones del entorno ordenado de un cristal debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra (Universidad de Alicante, 2012), en la figura podemos observar el esquema de ésta técnica.



Figura 33 Esquema de difracción de rayos X

El fenómeno de la difracción puede describirse por medio de la ley de bragg, ésta predice la dirección en la que se da la interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados por el sólido:

$$n\lambda = 2dsen\theta$$

13

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

3.4 Transmitancia Óptica

La transmitancia óptica es una técnica que consiste en medir los porcentajes de luz que una muestra absorbe, refleja y transmite, esta información es de gran utilidad puesto que nos muestra el comportamiento de la estructura de las banda de energía de un material. Para el cálculo del valor de transmitancia óptica parte de la ley de Beer-Lambert:

$$I=I_0e^{-\alpha d}$$

14

Esta fórmula se utiliza para determinar la intensidad de luz que se absorbe al pasar por un objeto, donde *I* es la intensidad de la luz transmitida por el material, mientras que I_0 es la luz incidente, α es el coeficiente de absorción y d es el espesor de la muestra.

La medición de las propiedades ópticas las obtuvimos por medio de un espectrofotómetro UV-VIS Agilent 8453. Los datos obtenidos deben procesarse para poder interpretar, graficar y de esta forma medir el porcentaje de transmitancia, absorbancia y reflectancia de la muestra, para lograr el cálculo trazamos un rectángulo del espectro de transmitancia normalizado como se puede apreciar en la figura 38, donde el eje Y va de 0 a 1, mientras que el eje X es la longitud de onda donde comienza a transmitir la muestra. En ésta figura podemos apreciar que se encuentran tres regiones, la primera es la zona de absorción, zona que se encuentra delimitada por el borde de absorción, mientras que la zona que se encuentra debajo de la curva del espectro es la transmitancia y por último, la zona que se encuentra sobre la transmitancia se le conoce como reflectancia.



Figura 34 Transmitancia óptica

El coeficiente de absorción determina hasta qué punto un haz de luz de una longitud de onda en particular penetrará en un material antes de ser absorbido. Este coeficiente depende de la longitud de onda así como también de las propiedades del material en el que el haz de luz incida. Para calcular el coeficiente de absorción de las películas se utilizan los datos de transmitancia y reflectancia, este coeficiente está dado por la ecuación 14:

$$\alpha(l) = \frac{1}{t} \ln\left[\frac{(1-R_0)^2}{T}\right]$$

Donde t es el espesor, T la transmitancia y R₀ la reflectancia.

En semiconductores de gap directo, se considera lo siguiente:

$$\alpha = \begin{cases} 0 \text{ si } hv < E_g \\ \neq 0 \text{ si } hv \ge E_g \end{cases}$$

Donde hv es la energía del fotón incidente, por lo tanto por medio de los datos obtenidos de las mediciones, podemos calcular el valor de la energía del gap:

15

16

$$(\alpha h v)^2 = (h v - E_g)$$

Por lo tanto se puede observar que la energía del gap es igual a la energía del fotón incidente cuando el coeficiente de absorción es cero, como se muestra en la figura 39:



Figura 35 Espectro de absorción de un semiconductor de gap directo

17

Capítulo 4. Conclusión y Resultados

Durante la presente investigación crecimos distintas capas (CdS, CdTe y SbTe) con el objetivo de lograr una celda solar de CdS/CdTe y SbTe como contacto posterior, con la peculiaridad de evitar el uso de gas freón y prolongar la vida útil de la misma en comparación con las celdas que utilizan cobre como contacto metálico. En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de dichas capas, así como también la caracterización de la celda solar.

4.1 Estudios Previos

Para lograr los crecimientos de las películas calibramos los equipos así como también se encontraron los parámetros óptimos de crecimiento de las películas, por lo tanto, crecimos distintas capas de CdS variando el ángulo de inclinación del sustrato, el tiempo de crecimiento y la velocidad de rotación.

El ángulo de inclinación del substrato lo optimizamos por medio de la variación del mismo, el cual fue de 0° hasta los 80° aumentando cada 10° en el depósito a una distancia de substrato-fuente de 6 cm y a una velocidad constante de rotación del substrato de 55 rpm mientras que la fuente a 20 rpm



Figura 36 Valores de peso óptico solar para películas de CdS en función del ángulo de inclicnación del substrato

En la figura 40 mostramos el comportamiento de la parametrización del ángulo de crecimiento, en ella se puede observar que el valor de porcentaje de transmitancia (SWT por sus siglas en inglés) varía desde el 65% a 92.5%, todos las muestras con ángulos de 70° y 80° tienen los porcentajes más elevados de SWT (91.7 % y 92.4% respectivamente), por lo tanto el ángulo de inclinación del substrato seleccionado es el de 80°

En la siguiente tabla se detallan los parámetros óptimos de crecimiento para las películas de CdS:

Distancia de fuente-substrato	6 cm
Velocidad de la fuente	20 rpm
Velocidad del sustrato	55 rpm
Tiempo de crecimiento	1 Min

Tabla 3 Parámetros óptimos de crecimiento para películas de CdS

4.2 Películas de CdS

Las películas de CdS las crecimos por medio de la técnica de CSS estático, CSS en rotación y ángulo fijo (0°) y CSS con ángulo de inclinación (80°) con el objetivo de poder hacer un análisis comparativo y poder seleccionar la mejor.

En la siguiente figura mostramos una comparativa de las películas.



Figura 37 Películas de CdS depositadas por a) CSS estáticos, b) CSS en contra rotación con a=0 y c) CSS-OAD a=80°

En la figura 41 se puede apreciar a simple vista que la muestra A no tiene crecimiento uniforme, mientras que en las otras muestras el crecimiento y la tonalidades son similares.

Realizamos pruebas de transmitancia sobre las muestras crecidas por medio de la técnica de CCS-OAD (0°-80°) con la finalidad de medir el porcentaje de transmitancia, la absorbancia y la reflectancia, esta prueba nos permite calcular la energía de gap así como también el índice de refracción.

En la figura 42 podemos apreciar una relación entre la transmitancia y el ángulo de inclinación del substrato, conforme este último aumenta las películas tiene un mayor porcentaje de transmitancia, siendo las muestras crecidas con ángulo de inclinación de 70° y 80° las que tienen el porcentaje más alto de transmitancia (95.26% y 95.71% respectivamente).



Figura 38 Transmitancia óptica en función de la longitud de onda para películas de CdS depositadas con distintos ángulos de inclinación

Todas las películas presentan un gap promedio de 2.42 eV, siendo este valor el estándar de las películas de CdS (Honsberg & Bowden, s.f.) (Carrillo, 2015). En la figura 43 se muestra la energía de gap de la película crecida a 80°, de igual forma calculamos la energía de gap para las demás muestras, los resultados se pueden observar en la tabla 5.



Figura 39 Cálculo de energía de Gap para muestra depositada a 80°

El índice de refracción lo calculamos por medio de la siguiente ecuación:

$$n = \frac{1+R}{1-R} + \sqrt{\frac{4R}{(1-R)^2} - k^2}$$

Siendo R la reflectancia y k el coeficiente de extinción.

En la figura 44 podemos observar índice de refracción de las muestras respecto a dos magnitudes la longitud de onda y respecto al ángulo de inclinación, las muestreas que tiene un comportamiento distinto son las crecidas a un ángulo de 70° y 80°. El índice de refracción varía de los 1.4 a 3.



Figura 40 Índice de refracción de películas de CdS

Inclinación (°)	T (%)	A(%)	R(%)	n	Eg(eV)
0	70.04	2.81	27.15	3	2.41
10	74.78	1.93	23.29	2.7	2.42
20	72.81	2.34	24.85	2.8	2.43
30	74.06	1.91	24.03	2.7	2.43
40	75.61	2.67	21.72	2.7	2.46
50	77.51	3.90	18.59	2.5	2.45

Tabla 4 Constantes Ópticas para películas de CdS

60	73.82	1.56	24.62	2.7	2.41
70	95.26	0.87	3.87	1.5	2.43
80	95.71	0.67	3.62	1.4	2.45

La prueba de rayos X la realizamos para determinar las características estructurales de las muestras de 0°, 20° y 80°. En la figura 45 podemos observar que tiene el pico característico de CdS:



Figura 41 Difractoarama para películas de CdS depositadas a 0°, 20° y 80° Realizamos mediciones SEM para una muestra crecida sobre vidrio/ITO con los parámetros descritos en la tabla 4 con ángulo de inclinación de 80° para determinar la morfología de las películas con una amplificación de 10⁵ X como se muestra en la figura 46. En los resultados observamos que el depositó de CdS es uniforme, además de mostrar una alta densidad de nano estructuras, las cuales son columnas verticales de una altura promedio de 90nm y un diámetro de 30nm.



Figura 42 SEM para película de CdS con parámetros óptimos

4.2 Película de CdTe

El crecimiento de las películas de CdTe lo efectuamos sobre vidrio con ITO. La técnica de perfilometría arrojó los siguientes resultados para una de las muestras, la cual tuvo un espesor de 750 nm, esto se debe al tiempo de crecimiento, el cual inicialmente fue de 5 minutos, el crecimiento se realizó con la finalidad de estudiar la estructura de la película. En la figura 47 se puede observar el escalón de la perfilometría de la primera muestra.



Figura 43 Perfilometría de muestra 1

De igual forma se realizó la prueba SEM y la morfología de la película se muestra en la figura 48, como se puede apreciar en la imagen la frontera de grano es considerable mientras que el tamaño de los granos es uniforme.



Figura 44 SEM de la superficie de la muestra 1

4.2 Celda Solar CdS/CdTe

Después del estudio de las películas y haber encontrado una optimización de los parámetros de las mismas, crecimos celdas solares y procedimos a la caracterización para estudiar el desempeño de las mismas. En total se crecieron 5 celdas, de las cuales dos tuvieron problemas de adherencia en las capas y no fue posible crecerles Molibdeno. Las otras tres celdas si fueron caracterizadas, los resultados se presentan a continuación.

4.2.1 Celda M01 y M02

Las primeras celdas se crecieron con los datos obtenidos durante la investigación con la peculiaridad del uso de Cobre como contacto metálico. El crecimiento lo realizamos por sputtering a presión de Argón de 2 mTorr, una potencia de 50 W por un tiempo de 40 s y 60 s (M01 Y M02 respectivamente).

El Molibdeno es necesario para aumentar el grosor del contacto metálico, este se crecería por la técnica de sputtering sin embargo al momento de colocar la máscara para realizar el crecimiento, las películas (CdS y CdTe) de la celda solar se levantaron, por lo tanto las primeras dos celdas se descartaron como se puede apreciar en la figura 49, este tipo de problemas se debe principalmente a una mala adherencia de las películas y esto se debe al tiempo que transcurrió entre el crecimiento de las capas ventana, absorbente y el contacto metálico.



Figura 45 Problemas de adherencia

4.2.2 Celda M04 y M05 y M06

La siguiente serie de celdas las crecimos como está especificado en el capítulo de la metodología y con un ángulo de inclinación de 80°, las distancias de crecimiento fueron contantes para cada capa: ZnO 5 cm, CdS 6cm y CdTe 6cm. Todas las celdas se crecieron sobre ITO comercial, los tiempos de crecimiento se muestran en la tabla 6.

Muestra	M04	M05	M06
Película:	Tiempo de crecimiento (minutos)		
ZnO	14	14	15
CdS	1:10	40s	40s
		(precalentamiento)	(precalentamiento)
		1:30	1:00
CdTe	2:00	2:00	2:00
SbTe	9:20	9:20	9:20

Tabla 5 Tiempos de crecimiento para muestras M04, M05 y M06

Las celdas crecidas se muestran en la figura 50, a estás celdas se le hicieron pruebas de SEM y los resultados obtenidos se muestran en las siguientes figuras 51,52 y 53.



Figura 46 Celdas Solares de CdS/CdTe



Figura 47 SEM de la muestra M04

En la figura 51 se puede observar las alturas de las capas, como era de esperarse, la capa más grande es la de CdTe la cual representa el 70% de la altura total de las capas, la capa ventana (CdS) es alrededor de 11 veces más pequeña que la capa absorbente.



Figura 48 SEM muestra M05

La altura total de las capas de la muestra M05 (3.178 µm) es menor que la altura de la muestra M04, la capa absorbente es alrededor de 13 veces más grande que la capa ventana, la figura 52 nos muestra la imagen SEM de la celda M05. En la figura 53 podemos apreciar la imagen SEM de la celda M06, sus capas suman una altura total de 3.487 µm siendo similar a la altura de la celda M04, la capa absorbente es alrededor de 13 veces más grande que la capa ventana, siendo este resultado similar al de la muestra M05. De igual forma en las imágenes se nota con claridad las distintas capas que conforman a las celdas, y se observa un crecimiento columnar en todas las figuras, por lo que el crecimiento con contra rotación de sustrato fue exitoso.



Figura 49 SEM muestra M06

Las celdas fueron sometidas a 0.95 soles con la finalidad de comprobar si tenían efecto fotovoltaico, en la figura 54 observamos el resultado de la prueba, la curva IV nos muestra que las celdas no tuvieron efecto fotovoltaico.



Figura 50 Curva IV de celda M04

Uno de los problemas que nos enfrentamos fue colocar los contactos en las celdas, el área destinada para uno de ellos (el contacto que va sobre el ITO) estaba muy reducida y existía el riesgo de que la pintura de plata hiciera corto circuito, para descartar el corto circuito se procedió a rallar la celda con la finalidad de evitar un posible corto, sin

embargo el resultado fue el mismo. En la figura 55 podemos apreciar el esquema del espacio para la colocación de los contactos de la celda, mientras que en la figura 56 se muestra la celda con los contactos colocados.



Figura 51 Esquema de mascara para contacto sobre ITO



Figura 52 Colocación de contactos

Realizamos la prueba de respuesta espectral a la celda M04, esto para determinar el comportamiento de la celda en el espectro de luz de 390 a 900 nm. El resultado de la prueba nos mostró ruido, al momento de medir continuidad en los contactos de la celda, uno de ellos no lo presentó, al medir continuidad sobre la muestra M05 presento un corto entre los contactos de la celda. Las muestras no pudieron recuperarse debido a que ya se había realizado el proceso de encapsulamiento.

4.3 Conclusiones y Recomendaciones

Las películas de CdS tienen la estructura correcta para poder ser utilizadas en celdas solares, los resultados muestran el comportamiento típico de una capa ventana, sin embargo hubo problemas de adherencia al momento de crecer CdTe.

Las celdas solares estudiadas no tuvieron efecto fotovoltaico, al realizar el análisis de las celdas se encontró problemas de continuidad entre los contactos instalados y los contactos en la celda. Los contactos se colocaron con pintura de plata y posteriormente se encapsulo la celda. Tanto la capa ventana como la absorbente fueron caracterizadas de forma independiente, por lo que se descarta que estas capas sean la raíz del problema. Se utilizó Sb₃Te₂ para evitar el proceso de activación por medio de Cloro y para aumentar la durabilidad de la celda solar ya que al usar Cobre se corre el riesgo de que se difunda con el CdTe. Se recomienda utilizar una máscara más grande al momento de crecer CdS y CdTe de tal forma que el área en la cual se pueda colocar el contacto con la capa de ITO no sea tan reducida y de esta forma evitar posibles cortos circuitos.

La prueba de eficiencia cuántica en las muestras M04 y M05 arrojaron ruido, por lo que no se pudo obtener información fiable, mientras que la muestra M06 tuvo respuesta espectral en longitudes de onda cercanas al infra-rojo como se puede observar en la siguiente figura.



Figura 53 Respuesta Espectral Celda M05

Referencias

- AJA International INC. (2012). AJA International INC. Obtenido de http://www.ajaint.com/what-is-sputtering.html
- C.S. Ferekides, D. M. (2000). High efficiency CSS CdTe Solar Cells. *Thin Solid Films*, 520-526.
- Carrillo, M. A. (2015). Depósito de películaas delgadas de sulfuro de cadmio por la técnica de substrato en ángulo oblicuo. Mérida, Yucatán.
- Castillo-Alvarado, F., Inoue-Chávez, J., Vigil-Galán, O., Sánchez-Meza, E., López-Chávez, E., & Contreras-Puente., G. (2010). C-V calculations in CdS/CdTE thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 1796-1798.
- Construcción. (Diciembre de 2012). *Patología, rehabilitación, contrucción*. Obtenido de http://www.patologiasconstruccion.net/2012/12/la-microscopia-electronica-de-barrido-sem-i-concepto-y-usos/
- European Photovoltaic Industry Association. (2014). *Global Market Outlook.* Brussels Belgium: EPIA.
- European Renewable Energy Council. (2010). *Renewable Energy in Europe.* Londres: Earthscan.
- García, E. R. (2010). Photovoltaic Industry in Mexico. *Revista Universitaria Digital de Ciencias Sociales*.
- Honsberg, C., & Bowden, S. (s.f.). *PVEducation.org*. Obtenido de http://pveducation.org
- Hurley, P. (2000). *Build Your Own Solar Panel.* Wheelock VT: Wheelock Mountain Publications.
- José, G., Calero, R., Colmenar, A., Castro, M., & Collado, E. (2013). *Centrales de Energía Renovables.* Madrid: UNED.
- Lynn, P. A. (2010). *Electricity from Sunlight: An introduction to photovoltaics.* United Kingdom: Jhon Wiley & Sons.
- M., T., & M., H. M. (2014). Glancing Angle Deposition of Thin Films: Engineering the Nanoscale. Estados Unidos: John Wiley & Sons Inc. .
- Mattson, B. (8 de Julio de 2014). *Siva Power.* Obtenido de http://www.renewableenergyworld.com/articles/2014/07/7-reasons-thin-film-isalive-and-set-to-win-in-solar.html
- N. Abbas Shah, A. A. (2005). Properties of Te-rich cadmium telluride thin films fabricated by closed space sublimation technique. *Crystal Growth*, 477-485.

- Pool, A. d. (2014). Degradacion de celdas de CdTe/CdS a través de intemrperismo acelerado. Merída.
- Semilab. (2014). SEMILAB. Obtenido de http://www.semilab.hu/technologies/pvi/lightbeam-induced-current
- Solar Energy Industries Association. (2015). Solar Energy Industries Association. Obtenido de http://www.seia.org/policy/solar-technology/photovoltaic-solarelectric
- U.S Energy Information Administration . (25 de July de 2013). *EIA*. Obtenido de www.eia.gov
- Universidad de Alicante. (2012). Universidad de Alicante. Obtenido de Servicios Técnicos de Investigación: https://sstti.ua.es/es/instrumentacioncientifica/unidad-de-rayos-x-de-monocristal-y-espectroscopias-vibracional-yoptica/difraccion-de-rayos-x-de-monocristal.html
- Vega, C., & Ramírez, S. (2014). *Fuentes de energía Renovable y no renovables.* Alfaomega.
- Wagner Anacleto Pinheiro, V. D. (2006). Comparative Study of CdTe Sources Used for Deposition of CdTe Thin Films by Close Spaced Sublimation Technique. *Materials Research*, 47-49.
- Xianwu Zeng, Y. X. (s.f.). Nanocomposites for Photovoltaic Energy Conversion. Toledo, Toledo, United States of North America: College of Engineering, University of Toledo.
- Zeghbroeck, V. (2014). *Electrical, Computer & Energy Engineering*. Obtenido de Carrier generation and recombination: http://ecee.colorado.edu/~bart/book/recomb.htm