

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO FACULTAD DE QUÍMICA

MAESTRÍA EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

Efecto del espesor de la película CdTe obtenida mediante erosión catódica sobre la eficiencia en ventanas fotovoltaicas

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de Maestro en ciencias de la energía

Presenta:

Diego Alberto Andrés Chavarría

Dirigido por:

Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco de Moure Flores

Presidente

Dr. José Santos Cruz

Secretario

Dr. Rufino Nava Mendoza

Vocal

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández

Suplente

M.C. Nicolás Enrique Vázquez Barragán

Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro. Fecha Jul. 2023

Contenido

Introduc	cción	12
Anteced	dentes	24
1.1	Inicio de las celdas solares y el efecto fotovoltaico	24
1.2	Celdas solares basadas en CdTe	25
Marco T	Teórico	30
1.3	Semiconductores	30
1.3.	.1 Estructura de bandas de sólidos	32
1.3.	2 Estructura de bandas de semiconductores	34
1.3.	3 Conductividad de materiales	36
1.3.	4 Efecto de la temperatura	37
1.3.	5 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos	37
1.3.	6 Ancho de banda directa e indirecta	39
1.4	Física de las celdas solares	40
1.4.	1 Estructura cristalina	40
1.4.	2 Estructura de bandas de energía	41
1.4.	3 Concentración de portadores en equilibrio	43
1.4.	4 Absorción de la luz	45
1.4.	5 Recombinación	46
1.4.	6 Transporte de portadores	47
1.4.	7 Electrostática de diodo de unión p-n	48
1.4.	8 Interpretación de la característica de la celda solar I –V	51
1.4.	9 Propiedades de una celda solar eficiente	53
1.4.	.10 Efectos de la resistencia parasitaria	55

	1.5	Cel	das solares basadas en CdTe	57
	1.5	.1	Propiedades	59
	1.5	.2	TCO	59
	1.5	.3	Capa ventana	61
	1.5	.4	Capa absorbente	62
	1.5	.5	Tratamiento térmico	64
	1.5	.6	Contacto posterior	67
	1.6	Téc	nica de depósito erosión catódica a radiofrecuencia	68
Н	lipótes	is		72
0	bjetivo	o Ge	neral	72
	1.7	Obj	etivos Específicos	73
V	1etodo	logía	a	73
	1.8	Lim	pieza de sustratos	73
	1.9	Met	todología para el crecimiento de las películas	74
	1.10	С	aracterización de las películas delgadas	75
	1.11	A	ctivación de las celdas solares	77
	1.12	D	epósito de contactos Cu/Au	79
	1.13	С	aracterización de la heteroestructura CdS/CdTe	79
R	esulta	dos		81
	1.14		ariación del tiempo de depósito de ZnO en la heteroestructura	
			e (primera serie)	
	1.1		Caracterización estructural	
		4.2 	Eficiencias	
	1.15 media		leteroestructura CdS/CdTe con distintos espesores de CdTe obtenido variación de flujo de depósito (segunda serie)	
	· · · · · · · · · · · · ·	a. 160	Tanadian do najo do dopodito (dogundo dono) iniminiminiminimi	∵ T

1.15.1	Caracterización estructural	84
1.15.2	Caracterización óptica	92
1.15.3	Eficiencias	94
1.16 He	eteroestructura CdS/CdTe con distintos espesores de CdTe	obtenidos
mediante v	rariación de tiempo de depósito (tercera serie)	96
1.16.1	Caracterización estructural	96
1.16.2	Caracterización óptica	104
1.16.3	Eficiencias	106
Conclusiones	5	109
Referencias I	Bibliográficas	111

Índice de Figuras

Figura 1.1. Crecimiento de la población mundial [2]	13
Figura 1.2. Porcentaje de consumo de energía por sectores [4]	14
Figura 1.3. Porcentaje por sector de emisión de GEI [6]	15
Figura 1.4. Proyección de producción de combustibles fósiles [8]	17
Figura 1.5. Porcentajes de demanda eléctrica por sector energético [11]	18
Figura 1.6. Eficiencia de celdas solares [13]	19
Figura 1.7. Mapa de potencial fotovoltaico [15]	20
Figura 1.8. GWh generados por fotovoltaicos [12].	21
Figura 2.1. Esquema de celda basada en CdS/CdTe [26]	26
Figura 2.2. Diagrama de bandas para celda solar CdS/CdTe/ZnTe [32]	28
Figura 3.1. Silicio como semiconductor intrínseco [37]	31
Figura 3.2. Semiconductor tipo-n de silicio con una impureza de antimonio [37].	32
Figura 3.3. División de bandas de energía y formación del ancho de banda [39].	33
Figura 3.4. Estructura de bandas del diamante [39].	34
Figura 3.5. Estructura de bandas de distintos materiales [39]	36
Figura 3.6. Flujo de electrones en un semiconductor intrínseco [39]	38
Figura 3.7. Estructura de banda de conducción y valencia [24]	42
Figura 3.8. Movimiento típico de un electrón dentro de un campo [24]	48
Figura 3.9. Estructura de un semiconductor p-n [24]	49
Figura 3.10. Representación básica de un circuito	51
Figura 3.11. Gráfica I-V de una celda de Si [24]	52
Figura 3.12. Eficiencia máxima teórica con respecto al ancho de banda prohibido	0
[24]	54
Figura 3.13. Efecto de la resistencia de derivación [24].	56
Figura 3.14. Efecto de resistencia en serie [24].	56
Figura 3.15. Celda solar CdTe en una configuración de superestrato [41]	57
Figura 3.16. Esquema del proceso de ionización por medio de un campo eléctric	0
[82]	70

Figura 3.17. Diagrama después del bombardeo iónico [82]	. 71
Figura 7.1. Espectro Raman de película de CdTe posterior al tratamiento térmico	٥.
	. 81
Figura 7.2. Difractogramas de películas de CdTe con y sin tratamiento térmico	. 82
Figura 7.3. Eficiencias de dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura	
ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con distintos tiempos y	
concentraciones de tratamiento térmico con MgCl ₂ .	. 84
Figura 7.4. Espectros Raman de CdS a distintos tiempos de depósito	. 85
Figura 7.5. Espectros Raman de películas delgadas de CdTe depositadas a	
distintos flujos	. 86
Figura 7.6. Espesores de CdTe obtenidos mediante distintas tasas de flujo de	
argón	. 87
Figura 7.7. Difractogramas de películas de CdTe depositadas con distintos flujos	3.
	. 88
Figura 7.8. Difractogramas de películas de CdTe depositadas a distintos flujos	
posterior al tratamiento térmico	. 90
Figura 7.9. Películas delgadas de CdTe posterior al tratamiento térmico con Mg0	Cl_2
depositadas a distintos flujos a) 2.5 SCCM b) 7.5 SCCM c) 10 SCCM d) 12.5	
SCCM	. 92
Figura 7.10. a) Espectro de transmitancia b) variación del ancho de banda	
prohibido de películas de CdTe preparadas a distintos flujos de ar	. 93
Figura 7.11. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura	
ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con vapores de CdCl ₂ con distin	itos
espesores de CdTe por medio de la variación del flujo	. 95
Figura 7.12. Espectros Raman de películas delgadas de CdTe depositadas a	
distintos tiempos	. 97
Figura 7.13. Difractogramas de películas delgadas de CdTe depositadas a	
distintos tiempos y a un flujo de 10 SCCM y una potencia de 80w	. 98
Figura 7.14. Difractogramas de películas delgadas de CdTe depositadas a	
distintos tiempos posterior al tratamiento térmico 1	100

Figura 7.15. Espesores de películas de CdTe depositadas a distintos tiempos con
una potencia de 80W102
Figura 7.16. SEM de películas delgadas de CdTe depositadas a diferentes
tiempos, sin tratamiento térmico a) 60 min b) 120 min c) 180 min d) 240 min 103
Figura 7.17. Imágenes SEM de películas delgadas de CdTe con tratamiento
térmico en vapores de CdCl ₂ a) 60 min b) 120 min
Figura 7.18. a) Espectro de transmitancia b) Variación del ancho de banda
prohibida de películas de CdTe preparadas a distintos tiempos 105
Figura 7.19. a) Espectro de transmitancia b) Variación del ancho de banda
prohibida de películas de CdTe preparadas a distintos tiempos posterior al
tratamiento térmico
Figura 7.20. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura
ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con vapores de CdCl ₂ 107
Figura 7.21. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con tratamiento térmico
con MgCl ₂
Índice de Tablas
Tabla 6.1. Parámetros de primera serie74
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie74
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie. 74 Tabla 6.3. Parámetros de tercera serie. 75 Tabla 6.4. Variación de tratamiento de activación para la primera serie 78
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie.74Tabla 6.3. Parámetros de tercera serie.75Tabla 6.4. Variación de tratamiento de activación para la primera serie78Tabla 6.5. Parámetros de tratamiento de activación para segunda serie78
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie.74Tabla 6.3. Parámetros de tercera serie.75Tabla 6.4. Variación de tratamiento de activación para la primera serie78Tabla 6.5. Parámetros de tratamiento de activación para segunda serie78Tabla 6.6. Parámetros de tratamiento de activación para tercera serie79
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie
Tabla 6.2. Parámetros de segunda serie

Tabla 7.3. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas con	distintos
flujos posterior al tratamiento térmico	91
Tabla 7.4. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas con	distintos
tiempos de depósito	98
Tabla 7.5. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas a di	stintos
tiempos posterior al tratamiento térmico	101

Declaración de Responsabilidad del Estudiante

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética, y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



Resumen

Las energías renovables han sido altamente estudiadas, especialmente la energía proveniente del sol, la cual es aprovechada mediante el uso de celdas fotovoltaicas. Estas celdas han evolucionado poco a poco a lo largo de los últimos 50 años y gracias a la disminución de su costo han sido aprovechadas cada vez más. Las celdas solares CdS/CdTe han sido los tipos de celdas más prometedoras de esta época debido a su bajo costo y la disponibilidad de material, ya que normalmente, en estos dispositivos la película de CdTe tiene un espesor alrededor de 10 µm, pero se ha comprobado que un espesor de 2 µm absorbe alrededor del 90% de los fotones incidentes. En este trabajo, se redujo el espesor de la película de CdTe por debajo de 2 µm mediante la técnica de erosión catódica a RF, donde se obtuvieron dispositivos con diferentes espesores de CdTe variando el flujo y el tiempo de depósito. Posteriormente, mediante caracterizaciones ópticas y estructurales, se determinaron los parámetros críticos de crecimiento de los dispositivos. Utilizando un simulador solar, se evaluó la eficiencia de cada dispositivo fotovoltaico. El objetivo adicional fue evaluar el efecto del espesor de la película de CdTe obtenida mediante erosión catódica a RF sobre la eficiencia de la celda solar basada en una heteroestructura CdS/CdTe, especialmente con intenciones a su aplicación en ventanas fotovoltaicas. Al disminuir el espesor de la película de CdTe, se obtuvieron celdas solares semitransparentes con un espesor de la capa absorbente de 520 nm con una orientación hacia el plano (111), una fase cúbica centrada en las caras, un tamaño de cristal casi alcanzando los 40 nm y un ancho de banda prohibida de 1.48 eV con una eficiencia máxima alcanzada de 4.12%, lo que abre la posibilidad de investigar su uso como ventanas fotovoltaicas, cuyo campo aún es poco estudiado."

Palabras clave: Erosión catódica, celdas solares, telururo de cadmio, ventanas fotovoltaicas.

Abstract

Renewable energies have been extensively studied, with a particular focus on solar energy harnessed through photovoltaic cells. Over the past 50 years, these cells, especially CdS/CdTe solar cells, have evolved gradually and become increasingly utilized due to the reduction in their production costs. Typically, the CdTe film in these devices has a thickness of around 10 µm; however, studies have shown that a thickness of 2 µm can absorb approximately 90% of incident photons. In the pursuit of advancing the field, our work delved into reducing the thickness of the CdTe film below 2 µm using the cathodic erosion technique. Various CdTe thicknesses were achieved by manipulating the deposition flow and time. Through subsequent optical and structural characterizations, critical growth parameters of the devices were determined. Utilizing a solar simulator, we evaluated the efficiency of each photovoltaic device. Notably, our objective centered around assessing the impact of the CdTe film thickness obtained through RF sputtering on the efficiency of the CdS/CdTe heterostructure solar cell. This investigation is specifically aimed at understanding the potential applications of these solar cells in the realm of transparent photovoltaic windows. By achieving a reduced CdTe film thickness, our study produced semi-transparent solar cells with a 520 nm absorbent layer thickness, oriented towards the (111) plane, featuring a face-centered cubic phase, a crystal size approaching 40 nm, and a bandgap of 1.48 eV. The maximum efficiency reached was 4.12%, opening exciting possibilities for the utilization of these cells in the realm of photovoltaic windows—a field that is still underexplored.

Keywords: RF sputtering, solar cells, cadmium telluride, photovoltaic windows.

Introducción

A lo largo de la historia, el uso de combustibles fósiles ha sido uno de los golpes más crueles que ha afectado la vida en la Tierra. No hace falta mencionar que el calentamiento global antropogénico es uno de los eventos que anuncian la llegada de un mundo sin precedentes y si continua no será posible retornar al cauce natural de la evolución de la Tierra. La quema excesiva de combustibles fósiles no ha sido más que un producto del incremento exponencial de la población mundial. De acuerdo con la ONU, cinco años después de su fundación, se estimó una población mundial de 2,600 millones de personas y desde entonces en 1987 se alcanzó una cifra de 5,000 millones y en 1999 se llegó a 6,000 millones, por lo que en ese tiempo se estimaba que para el año 2011, la población mundial alcanzara la cifra de 7,000 millones. Mediante simulaciones, se espera que en los próximos 30 años la población aumente 2,000 millones, llegando así a los 9,700 millones en el año 2050. Actualmente, se ha alcanzado una población mundial de 7,954 millones de habitantes con una tasa de crecimiento promedio de 1%, esto es un aumento de 795.4 millones de habitantes por año [1].

El constante aumento de la población mundial ha sido un tema de preocupación debido a las necesidades y demandas de recursos naturales como energéticos, ya que, como se muestra en la Figura 1.1 en un lapso de 1999-2021, la población ha crecido una alarmante cantidad de 4.6 veces [2].

La demanda energética es uno de los causantes principales del uso de combustibles fósiles y se incrementa por lo que las personas hacen en sus hogares, en el trabajo y en su vida cotidiana. Comprender el diseño de la demanda de energía incluye la investigación sobre las formas individuales de comportarse en relación con la energía, la construcción de la existencia diaria, cómo se secuencian las prácticas a lo largo del día y cómo cambia la demanda en la realidad [3].

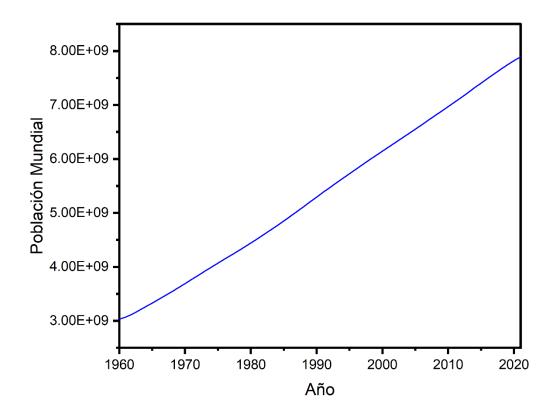


Figura 0.1. Crecimiento de la población mundial [2].

Actualmente, el consumo de energías altamente contaminantes como lo son el petróleo y el carbón, han provocado un impacto en la Tierra y esto, por consecuencia, produce desastres naturales de magnitud catastrófica, raíz del uso excesivo por parte del ser humano. Según Vaclav Smil y BP Statistical Review of World Energy, cuyos datos son mostrados en la Figura 1.2, en el año 2019 el consumo de carbón, petróleo y gas fueron de 25.3%, 30.93% y 22.67% respectivamente, lo cual significa que casi el 80% de las energías utilizadas es no renovables y también son los principales causantes del efecto invernadero y por consecuencia del calentamiento global [4].

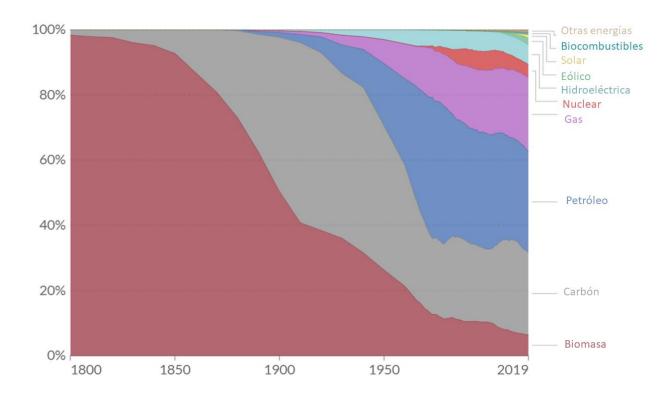


Figura 0.2. Porcentaje de consumo de energía por sectores [4].

Debido a la alta demanda de energía las reservas de combustibles fósiles son insuficientes para satisfacer las necesidades energéticas del mundo. Además, la quema de combustibles fósiles genera una cantidad excesiva de gases de efecto invernadero y, por lo tanto, conduce al calentamiento global [5].

Aunque los números de uso de combustibles fósiles aumentan anualmente, de acuerdo con la compañía inglesa Petróleos Británicos (BP, por sus siglas en inglés) asegura que restan alrededor de 53.3 años para que las reservas de petróleo se agoten, esto también significa que se tiene que realizar un cambio total a energías renovables. Aunque es evidente que cada día se encuentran nuevas reservas de petróleo, no significa que sea costeable, ya que dependiendo de la dificultad de extracción hace que los métodos sean costosos y pueden representar una amenaza al medio ambiente. Para evitar un cambio climático severo, es imperativo reducir rápidamente las emisiones globales de gases de efecto

invernadero. El mundo, actualmente, emite alrededor de 50 mil millones de toneladas de gases de efecto invernadero cada año [medido en equivalentes de dióxido de carbono (CO₂ eq) [6].

Como se observa en la Figura 1.3, para el año 2016, alrededor del 75% de emisiones de GEI (Gases de Efecto Invernadero) provienen del sector energético, haciéndolo el sector que produce la mayor cantidad mundialmente.

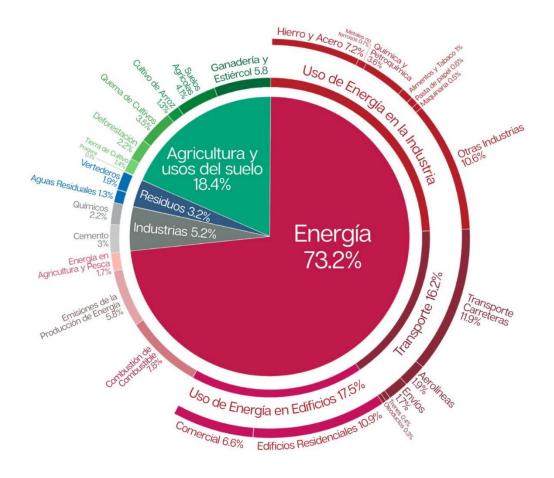


Figura 0.3. Porcentaje por sector de emisión de GEI [6].

La producción de estos GEI proviene principalmente de la quema de combustibles fósiles y como se mencionó anteriormente, la disminución del uso de éstos es necesaria para alcanzar los objetivos presentados en el Acuerdo de París y actualmente en el Acuerdo de Glasgow llevada a cabo en diciembre del 2021. En ambos acuerdos, los países involucrados se comprometieron a limitar el cambio de temperatura procedió por debajo de los 2°C en relación con la época preindustrial. Sin embargo, los combustibles fósiles continúan dominando el sistema energético global y se debe realizar una fuerte disminución en su uso. De acuerdo con Dan Welsby, *y colaboradore*, para poder obtener una probabilidad del 50% en no superar el límite acordado para el 2050 alrededor del 60% del petróleo y metano y el 90% del carbón, se deben mantener sin extraerse dentro del presupuesto de carbón de 1.5°C. En otras palabras, cada año la extracción de petróleo y gas debe disminuir en un 3% [7].

A pesar de conocer los datos y las terribles consecuencias que puede ocasionar la extracción excesiva de combustibles fósiles, los países, por el contrario, están planeando y proyectando un incremento promedio anual de un 2%, que para el 2030 resultaría más del doble de la producción consistente dentro de los límites anteriormente mencionados, tal como se muestra en la Figura 1.4 [8].

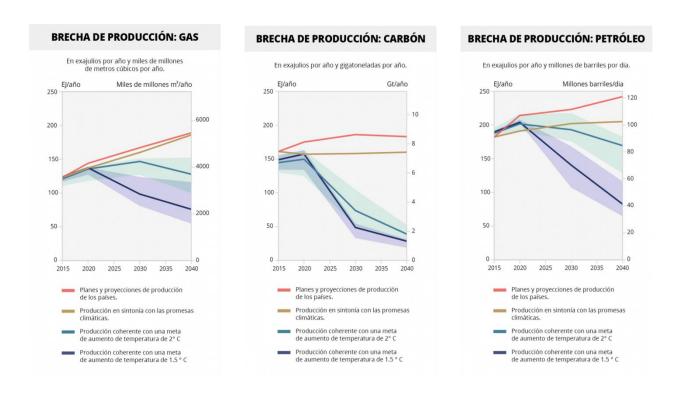


Figura 0.4. Proyección de producción de combustibles fósiles [8].

La pandemia causada por COVID-19 ha recordado la importancia de garantizar que la transición de los combustibles fósiles a fuentes de energía limpias sea justa y equitativa. Los países que dependen menos de la producción de combustibles fósiles y tienen capacidades financieras e instituciones más sólidas pueden acelerar el ritmo de la transición, mientras que los que son más dependientes y menos capaces requerirán más apoyo internacional [8].

Las energías limpias, normalmente llamadas renovables, provienen de fuentes naturales o procesos que constantemente se reabastece por sí mismo. Dentro de ellas se encuentran la energía solar, eólica, biomasa, geotérmica, mareomotriz y del hidrógeno [9]. En el caso de la energía solar, según el Laboratorio Nacional De Energías Renovables (NREL, por sus siglas en inglés), llega más energía del sol al planeta en una hora que lo que se utiliza por todo el mundo en un solo año. Existen muchas variedades de tecnologías que convierten la energía solar

a eléctrica en el que la tecnología solar fotovoltaica es la más utilizada en el mundo [10].

De acuerdo con datos extraídos de BP, Ember y la Agencia Internacional de Energía, la demanda eléctrica mundial en 2020 fue de 25,859.6 TWh, sin embargo, alrededor de un 60% de esta demanda proviene de fuentes de energías contaminantes, tal como se muestra en la Figura 1.5 [11][12].

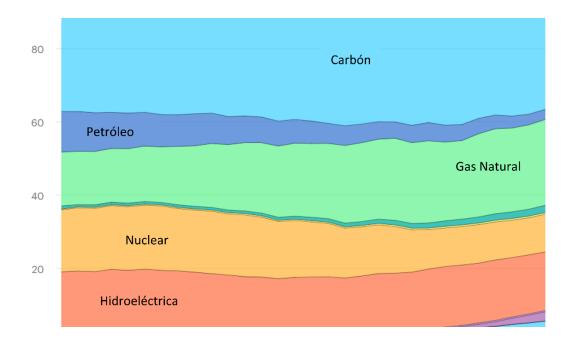


Figura 0.5. Porcentajes de demanda eléctrica por sector energético [11].

El Laboratorio Nacional de Energías Renovables ha compilado las eficiencias de las celdas solares obtenidas por distintas empresas clasificándolas por medio de su estructura como se observa en la Figura 1.6. Aunque se observa que las eficiencias más altas alcanzan casi el 50%, esta tecnología no es barata ya que debido a sus componentes y su alta eficiencia hace que tengan un elevado costo de fabricación. Por lo tanto, el interés de la investigación es obtener celdas solares semitransparentes con alta eficiencia y bajo costo con su posible aplicación como ventanas [13].

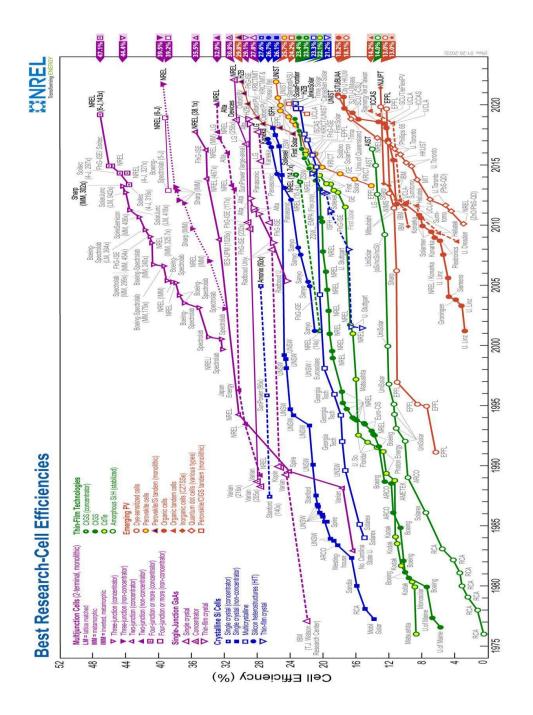


Figura 0.6. Eficiencia de celdas solares [13].

La eficiencia que se obtiene depende fuertemente de la irradiancia solar. La radiación solar, comúnmente conocida como luz solar, es un término general para

la radiación electromagnética emitida por el sol. La radiación solar se puede capturar y convertir en formas útiles de energía, como calor y electricidad, utilizando una variedad de tecnologías. Sin embargo, la viabilidad técnica y económica de estas tecnologías en un sitio en particular depende de la disponibilidad de energía solar [14].

El Banco Mundial junto con la Corporación Internacional de Finanzas, proporcionaron un Atlas Solar Global para respaldar la ampliación de la energía solar en todos los países. Como se muestra en la Figura 1.7, existe un gran potencial para su posible uso en casi todo el mundo por lo que la energía solar fotovoltaica la hace una excelente candidata para poco a poco realizar la transición a energías renovables limpias [15].

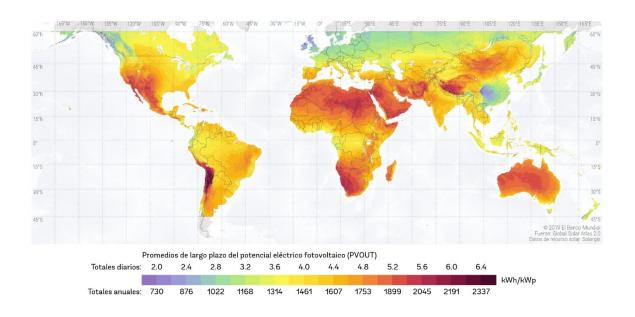


Figura 0.7. Mapa de potencial fotovoltaico [15].

Paulatinamente, la energía solar fotovoltaica ha tomado fuerza y se ha sumado a la batalla para combatir contra las energías sucias. En la Figura 1.8, se observa un comportamiento al alza de generación eléctrica por medio de paneles fotovoltaicos, alcanzando en el 2019 casi 700,000 GWh equivalente a un 2% de toda la generación eléctrica. Aunque parezca poco, es importante saber que el objetivo es complementar las energías generadas por petróleo, gas y carbón, por lo que, al contrario, existe un nicho de mercado totalmente abierto para que la energía fotovoltaica sustituya parte del 60% de generación eléctrica obtenida por las energías previamente mencionadas [12].

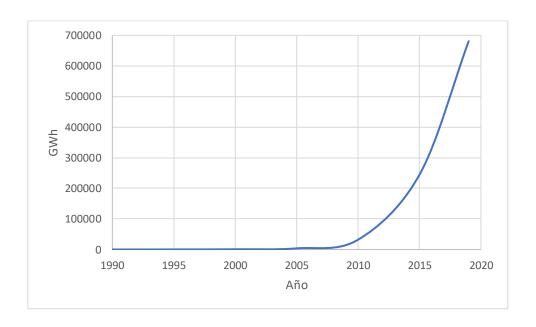


Figura 0.8. GWh generados por fotovoltaicos [12].

Debido a la necesidad de disminuir los porcentajes de generación eléctrica mediante fuentes de combustibles fósil y para llegar a la meta establecida dentro del Acuerdo de París, es necesario aumentar la cantidad de energía generada por energías limpias. El uso de paneles fotovoltaicos alrededor del mundo ha aumentado poco a poco, ya que esta tecnología cada vez se va abaratando y se

acerca más al precio competitivo de las energías de combustibles fósiles. Una de las alternativas para que las energías limpias compitan en el mercado, es aumentar la eficiencia de éstas, ya sea por medio de nuevas tecnologías o encontrar las condiciones óptimas de cierta tecnología para alcanzar su eficiencia máxima; esto, claramente, depende del beneficio-costo de dicha tecnología [16].

Las celdas solares de telururo de cadmio (CdTe) son un tipo de celda fotovoltaica (PV) que ha ganado mucha atención en los últimos años debido a su alta eficiencia, asequibilidad y bajo impacto ambiental. Las celdas solares CdTe están hechas de una fina capa de telururo de cadmio, un material semiconductor, que se encuentra entre dos electrodos. Cuando la capa de CdTe absorbe la luz solar, los electrones se excitan y generan un flujo de corriente que puede aprovecharse para producir electricidad [17].

Una de las principales ventajas de las celdas solares CdTe es su alta eficiencia en comparación con otros tipos de celdas fotovoltaicas, incluidas las celdas basadas en silicio. Las celdas de CdTe tienen un coeficiente de absorción más alto, lo que significa que pueden absorber más energía de la luz solar y convertirla en electricidad. Esto da como resultado una mayor potencia de salida y menores costos para la misma área de celdas fotovoltaicas [18].

Otra gran ventaja de las celdas solares CdTe es su asequibilidad. CdTe es un material relativamente económico en comparación con el silicio, que se utiliza en la mayoría de las celdas fotovoltaicas tradicionales. Esto hace que las celdas solares de CdTe sean más accesibles para una gama más amplia de consumidores, particularmente aquellos en países en desarrollo que tal vez no puedan pagar los altos costos de los sistemas fotovoltaicos tradicionales. Además de su alta eficiencia y asequibilidad, las celdas solares CdTe también tienen un impacto ambiental mucho menor en comparación con otros tipos de celdas fotovoltaicas. CdTe es un material no tóxico que está ampliamente disponible, y el proceso de producción de

las celdas CdTe consume mucha menos energía y genera menos desechos en comparación con otras tecnologías fotovoltaicas [19].

Estas ventajas hacen de las celdas solares CdTe una opción atractiva para una amplia gama de aplicaciones, incluidos los sistemas solares residenciales y comerciales, así como los sistemas de energía remotos y fuera de la red. Con los continuos avances en la tecnología, es probable que las celdas solares CdTe desempeñen un papel cada vez más importante en el futuro de la energía renovable.

Las ventanas fotovoltaicas son un tipo de tecnología fotovoltaica integrada en edificios (BIPV, por sus siglas en inglés) que ofrece una solución única para aprovechar la energía renovable al tiempo que sirve como una ventana funcional. Estas ventanas tienen una capa transparente de celdas fotovoltaicas que convierten la luz solar en electricidad, proporcionando energía para el edificio y permitiendo que entre la luz natural [20].

Uno de los beneficios clave de las ventanas fotovoltaicas es su capacidad para generar energía al mismo tiempo que sirven como ventana. Esto permite la integración de la producción de energía en el diseño del edificio, reduciendo la necesidad de paneles solares separados en el techo y liberando un valioso espacio en el techo. Esto también ayuda a reducir la huella de carbono del edificio al reducir la energía necesaria para iluminar y enfriar el edificio [21]. Las ventanas fotovoltaicas también son muy eficientes, con algunos de los últimos modelos capaces de convertir más del 15 % de la luz solar entrante en electricidad. Esta alta eficiencia significa que un área de superficie relativamente pequeña de ventanas fotovoltaicas puede generar cantidades significativas de energía, lo que las convierte en una solución rentable para reducir los costos de energía de un edificio.

Además de sus capacidades de generación de energía, las ventanas fotovoltaicas también ofrecen otros beneficios. Por ejemplo, pueden ayudar a reducir la cantidad de energía necesaria para iluminar y enfriar el edificio al permitir

la entrada de luz natural. Esto puede resultar en ahorros de energía significativos y reducir la huella de carbono del edificio [21].

Para que las celdas solares reciban el nombre de ventanas fotovoltaicas se requiere que permitan el paso de luz por lo que es necesario disminuir el espesor de la película de CdTe para que esto suceda. Una de las limitantes que impide disminuir el espesor según lo requerido es que puede existir corto circuito entre las películas depositadas al igual que al tener películas delgadas, al momento de realizar el tratamiento térmico, se corre el riesgo de que la película de CdTe se sublime. Por estas razones es necesario realizar una investigación sobre el efecto que tiene variar el espesor de la película de CdTe sobre la eficiencia de este tipo de celdas solares llamadas ventanas fotovoltaicas.

El uso de ventanas fotovoltaicas ofrece una solución única para aprovechar las energías renovables y, al mismo tiempo, servir como una ventana funcional. Estas ventanas ofrecen alta eficiencia, ahorro de energía y durabilidad duradera, lo que las convierte en una inversión rentable e inteligente para los propietarios de edificios [22].

Antecedentes

1.1 Inicio de las celdas solares y el efecto fotovoltaico

En el año 1839 Edmond Becquerel observó y descubrió por primera vez el efecto fotovoltaico, un proceso en el que, a partir de la exposición de luz o energía radiante, produce un voltaje o corriente eléctrica. Unos años después el neoyorquino Charles Fritts creó la primera celda solar recubriendo selenio con una capa delgada de oro. Según Fritts, reportó que logró una continua y constante corriente con fuerza considerable. Esta celda logró una conversión energética entre 1% y 2%. El mismo año, 1888, un científico ruso llamado Aleksandr Stoletov creó la primera celda solar basada en el efecto fotoeléctrico, este fenómeno fue observado por el físico alemán,

Heinrich Hertz. Él descubrió que se generaba más energía utilizando luz ultravioleta que luz visible [23].

Los dispositivos fotovoltaicos acababan de ser reconocidos con el avance del silicio de gran calidad para dispositivos semiconductores y la presentación principal de una celda solar de silicio en Bell Labs en 1954. Los dispositivos introductorios tenían una capacidad de generación del 6%, pero ésta mejoró rápidamente y colocó a las celdas como una fuente de energía para los satélites. El año 1973 fue vital para la era fotovoltaica, tanto en regiones especializadas como no técnicas. Durante este año, una gran mejora en el desempeño fue la "celda violeta" que tenía una respuesta de frecuencia corta superior que provocó una expansión relativa del 30% en la productividad sobre las celdas de Si de última generación [24].

Para 1980, las celdas basadas en silicio habían alcanzado una eficiencia del 16% y han seguido mejorando hasta el día de hoy con una eficiencia récord del 25% [25].

1.2 Celdas solares basadas en CdTe

Las celdas solares basadas en CdTe fueron presentadas por primera vez en 1972 por Bonnet y Rabenhorst, con una heterounión CdS/CdTe y con una eficiencia del 6%. A partir de ese momento, se crearon celdas solares basadas en CdTe de película delgada con este tipo de heterounión hasta que cambió drásticamente en los años posteriores [26].

Una progresión de avances en desarrollo presentados (entre ellos: alta temperatura del sustrato durante el depósito de CdTe, tratamiento de activación de CdCl₂, dopaje con cobre) llevó a factores de conversión por encima del 15%. Ferekides *y colaboradores* [27] mostraron una eficiencia del 15.8 %, seguida por el récord del 16.5 % obtenido en los Laboratorios Nacionales de Energía Renovable (NREL) por Wu *y colaboradores* [28].

La exploración de celdas solares de película delgada que emplean heteroestructuras de CdS/CdTe (tanto tipo n como tipo p) comenzó inicialmente en 1969 por Adirvih y sus colegas. En sus primeros intentos, lograron rendimientos por encima del 2% [29]. Esta investigación fue posteriormente continuada por Bonnet y Rabenhorst, quienes en 1972 crearon la primera célula solar basada en CdS/CdTe. Su estudio detalla una eficiencia en el intervalo del 5 al 6%. La Figura 2.1 muestra esta celda que se produjo a través de un proceso que abarca el depósito de CdTe en fase de vapor a altas temperaturas y la evaporación de CdS en condiciones de alto vacío [26].

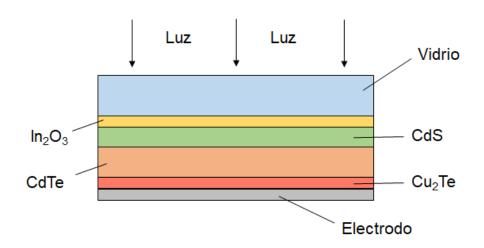


Figura 0.1. Esquema de celda basada en CdS/CdTe [26].

En 1977, Boubet y su equipo prosiguieron sus investigaciones en la heteroestructura CdS/CdTe, obteniendo un rendimiento del 8.4% [30]. En esta configuración, se concebía que, durante la formación del enlace, ocurría una difusión de donantes o cargas desde el CdS tipo n hacia el CdTe tipo p, dando lugar a una heteroestructura n-CdS/n-CdTe/p-CdTe, en la cual la capa de CdS funcionaba como unión al conectarse con la capa de CdTe. Se observó que un aumento en la

concentración de portadores en CdTe en el intervalo de 1x10¹⁷ redujo notablemente el efecto de las tasas de recombinación entre las fases. Las células solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe presentaban claras ventajas en términos de costos en comparación con las células solares de silicio monocristalino. Los esfuerzos para desarrollar métodos que incrementaran la eficiencia de conversión de las células solares se materializaron en la invención de Eastman Kodak, en la cual la disposición de capas adyacentes de CdS policristalino y CdTe policristalino logró una eficiencia de conversión del 10% en 1980 [30].

En 1987, la producción de celdas solares basadas en CdTe experimentó una revolución. Los intentos previos se habían enfocado en perfeccionar los procedimientos de deposición. En 1988, la investigación en células CdS/CdTe cambió su enfoque hacia la mejora del diseño del dispositivo y la creación de un contacto más sólido. Meyers y su equipo introdujeron una propuesta innovadora conocida como el diseño n-i-p, ilustrado en la Figura 2.2. Este diseño ofrecía múltiples ventajas en comparación con la generación anterior de dispositivos de heteroestructura CdS/CdTe, ya que buscaba combinar las propiedades intrínsecas de estos semiconductores. Las celdas de alto rendimiento basadas en CdTe solían ser de alta resistividad, lo que generalmente implicaba una mejor calidad en comparación con las películas de baja resistividad [31].

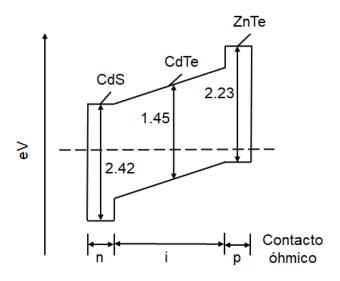


Figura 0.2. Diagrama de bandas para celda solar CdS/CdTe/ZnTe [32].

Debido al rápido avance en la eficiencia, el costo ha surgido como un factor crucial en la comercialización de celdas solares basadas en CdTe. El objetivo primordial de numerosos investigadores es lograr celdas solares de CdTe de alta eficiencia mediante un sistema de producción simple, eficaz y económico. No obstante, la complicación de fabricar películas de p-CdTe con baja resistencia y establecer conexiones sólidas y de baja resistencia con estas películas ha emergido como un desafío que ha captado considerable atención entre los investigadores. Años más adelante, en 1992, Chu y su equipo desarrollaron métodos para obtener superficies de CdS con alta adherencia, textura lisa y capacidad reflectante. Mediante estos métodos, lograron alcanzar una eficiencia del 14.6%, la cual se atribuyó a la reacción en la interfaz entre CdS y CdTe [33].

En el año 2000, las células solares basadas en CdS/CdTe exhibieron un rendimiento excepcional, logrando una eficiencia de conversión de aproximadamente el 16 %. Este logro posicionó a estos dispositivos como una fuente de energía sumamente exitosa y llena de promesas [24].

En los últimos cinco años, ha habido escasos avances significativos en la mejora del rendimiento de películas delgadas basadas en CdTe, con incrementos apenas notables en su eficiencia. Durante la última década, se ha invertido en investigación y desarrollo en la industria solar, lo que ha llevado a alcanzar eficiencias del 18.7%, 19.6%, 20.4% y 21.4%. Estos logros han allanado el camino para enfocarse en la comercialización de paneles solares. Para el año 2016, se había logrado un nivel de eficiencia del 22.1%. La empresa First Solar emplea un proceso de manufactura continuo para producir módulos solares completos en menos de 2.5 horas [34].

Marco Teórico

1.3 Semiconductores

Los semiconductores se definen usualmente, de una manera vaga como materiales con una resistividad de 10^{-2} - $10^{9}\,\Omega$ cm. Alternativamente, se puede definir como un material con un ancho de banda prohibida que recae en el intervalo de 0 a aproximadamente 4 electronvoltios (eV). Los materiales con un ancho de banda de cero son metálicos o semimetálicos, pero los materiales con una banda de frecuencia superior a 3 eV se conocen comúnmente como aislantes [35].

Cuando un semiconductor se encuentra en su estado original, se describe como estando en su forma pura o, más comúnmente, se le llama semiconductor intrínseco. Los semiconductores más comunes son el silicio y el germanio, aunque también hay otros elementos como el estaño y compuestos como el arseniuro de galio y el sulfuro de plomo que exhiben estas características [36].

Tomemos como ejemplo el silicio puro, el cual consiste en un conjunto de átomos enlazados mediante enlaces covalentes en una estructura cristalina. Cuando se introduce energía desde una fuente externa en forma de calor o voltaje, algunos electrones en las regiones externas ya no estarán firmemente unidos y podrán liberarse del átomo. A estos electrones se les denomina electrones libres. Naturalmente, si un electrón abandona un átomo, este quedará incompleto y tendrá una carga positiva neta debido a la pérdida de una carga negativa. También se puede describir esta situación como la formación de un "hueco", donde el hueco representa una carga positiva en el lugar que el electrón solía ocupar. Como se muestra en la Figura 3.1, los enlaces covalentes entre los átomos de silicio siguen la regla del octeto para completar la estructura. Para permitir el flujo de electrones, es necesario proporcionar energía para iniciar el movimiento de estos electrones [37].

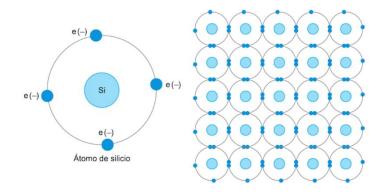


Figura 0.1. Silicio como semiconductor intrínseco [37].

Sin embargo, en los semiconductores intrínsecos, este proceso está asociado con un alto consumo de energía y una baja circulación de electrones. Para mejorar la conductividad eléctrica, los semiconductores deben someterse a dopaje o impurificación, es decir, introducir huecos o electrones en exceso en el cristal para realizar de manera más sencilla su circulación. El dopaje es la sustitución de átomos de silicio por átomos de otros elementos, cuya sustitución lleva el termino de impurezas. Según el tipo de impureza con la que esté dopado el semiconductor intrínseco, se forman los semiconductores tipo-n y tipo-p. Utilizando la Figura 3.2, en un semiconductor de tipo-n, cada átomo de un elemento del grupo V utiliza cuatro de los cinco electrones de valencia en enlaces covalentes con sus electrones vecinos, pero el quinto no participa en estos enlaces. A medida que aumenta la temperatura, se convierte fácilmente en una banda de conducción que proporciona conductividad sin crear pares electrón-hueco, ya que el enlace no se rompe. Estas impurezas se denominan contaminantes donantes, y los niveles de energía que producen se denominan niveles de donantes [37].

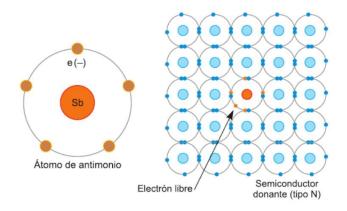


Figura 0.2. Semiconductor tipo-n de silicio con una impureza de antimonio [37].

En un semiconductor de tipo-p (aceptor), las impurezas son átomos que contienen tres electrones en su capa de valencia, cuando se introducen en la red, dejan un enlace incompleto. Esto conduce a la aparición de niveles de energía cercanos a la banda de valencia conocidos como niveles aceptores. A estos semiconductores impurificados se les denomina semiconductores extrínsecos. Según aumenta la temperatura, la conductividad aumenta por excitación térmica de los portadores de carga desde las impurezas a la banda más cercana o bien desde la banda de valencia hasta la de conducción. Al unir los semiconductores de tipo p y n, se forma un dispositivo en estado sólido comúnmente conocidos como diodos, que permiten que los electrones fluyan en una sola dirección [38].

1.3.1 Estructura de bandas de sólidos

La configuración de niveles energéticos que los electrones pueden o no ocupar, conocida como estructura de bandas, establece el comportamiento eléctrico de un material sólido, ya sea conductivo, semiconductor o aislante. [39].

Esta estructura se deriva del principio de exclusión de Pauli. Cuando dos átomos se enlazan, este principio se violaría si los niveles de energía de los electrones permanecieran sin cambios. Por tanto, estos niveles energéticos se

reorganizan, resultando en una "división" que origina nuevos niveles, como se ilustra en la Figura 3.3. Estos nuevos orbitales son ocupados por los electrones del átomo, comenzando por los niveles energéticos más bajos. A medida que se agrega más átomos, la cantidad de niveles energéticos también aumenta. Para cada orbital atómico, se genera un orbital nuevo con su propia energía. Con el incremento de átomos en un material sólido, las brechas de energía entre estos orbitales se vuelven más sutiles, dando origen a las conocidas bandas de energía.

Para poder conducir electricidad, los portadores de carga deben tener la capacidad de acelerar y aumentar su energía. La energía de un portador solo se puede aumentar si se dispone de un estado de energía vacante al que se pueda ocupar. Por lo tanto, la distribución específica de estados de energía en la estructura de bandas de un sólido afecta significativamente sus propiedades eléctricas y ópticas [39].

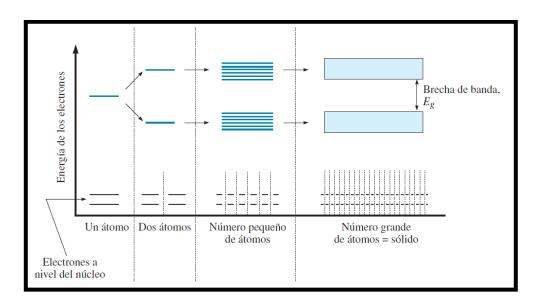


Figura 0.3. División de bandas de energía y formación del ancho de banda [39].

Cuando los electrones liberan energía, experimentan una excitación hacia niveles desocupados de mayor energía. El movimiento de los portadores hacia niveles energéticos superiores facilita la conducción eléctrica [39].

1.3.2 Estructura de bandas de semiconductores

Los elementos del grupo 4, como el diamante, el silicio, el germanio y el estaño, están unidos de manera covalente; por lo tanto, los electrones de las bandas s y p exteriores están estrechamente unidos a los átomos. Como se muestra en la Figura 3.4, los enlaces covalentes provocan cambios complejos en la estructura del enlace [39].

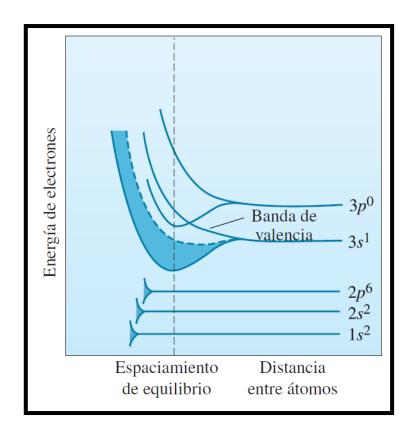


Figura 0.4. Estructura de bandas del diamante [39].

Cada banda híbrida tiene la capacidad de alojar hasta 4N electrones. Dado que la cantidad total de electrones disponibles es precisamente 4N, la banda más baja, también conocida como banda de valencia, se encuentra completamente ocupada, mientras que la banda superior, denominada banda de conducción, se halla vacía a una temperatura de 0 grados Kelvin (0 K). Un espacio de banda prohibida (E_g) separa las bandas de valencia y conducción. Muy pocos electrones tienen suficiente energía para saltar de la banda prohibida a la banda de conducción [39].

Al igual que el diamante, otros materiales unidos tienen una estructura de banda similar, pero son malos conductores eléctricos. La energía que necesitan los electrones para cerrar la brecha de energía se produce por un aumento de la temperatura [39].

A una temperatura de 0 Kelvin, un semiconductor exhibe una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía; en esta condición, el semiconductor carece de capacidad para conducir electricidad. Sin embargo, a medida que la energía térmica libera un incremento de electrones de los enlaces covalentes, volviéndolos disponibles para la conducción, la cantidad de electrones conductores aumenta de manera exponencial al elevarse la temperatura. Por lo tanto, es evidente que la resistencia de un semiconductor disminuye a medida que la temperatura aumenta [39].

La diferencia crucial entre los semiconductores y los metales radica en que la conductividad de los semiconductores aumenta al elevar la temperatura, ya que más electrones se desplazan desde la banda de valencia hacia la banda de conducción. En contraste, en la mayoría de los metales, la conductividad disminuye con el aumento de la temperatura. Esto se debe a que, con un mayor número de electrones disponibles en los metales, estos tienden a dispersarse en una extensión más amplia [39].

En general, como lo describe la Figura 3.5, se considera a los materiales con un ancho de banda mayor que 4.0 eV como aislantes, dieléctricos o no conductores; los materiales con un ancho de banda menor que 4.0 eV se consideran semiconductores [39].

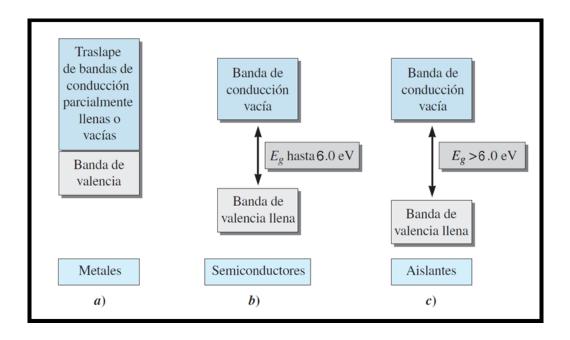


Figura 0.5. Estructura de bandas de distintos materiales [39].

1.3.3 Conductividad de materiales

La conductividad de un metal puro y sin defectos está determinada por la estructura electrónica de sus átomos, pero esta conductividad puede ser modificada al cambiar la movilidad de los portadores de carga. La rapidez con la que los portadores de carga se desplazan en la dirección indicada por el campo eléctrico aplicado se conoce como velocidad de deriva media (\bar{v}). Debido a la presencia de átomos en el sólido y las imperfecciones en la red, las trayectorias de los electrones son influenciadas por campos internos. Cuando estos campos internos afectan el recorrido de un electrón, la velocidad de deriva disminuye (lo que también resulta

en una disminución en la movilidad de los portadores de carga). El camino libre medio de los electrones (λ_e), definido en la Ecuación 3.1, se expresa como [39]:

$$\lambda_{\rho} = \tau \bar{\nu}$$
 3.1

El tiempo promedio o tiempo medio entre colisiones se representa como τ. La trayectoria libre media establece la distancia promedio entre colisiones; una trayectoria libre media prolongada posibilita mayores niveles de movilidad y, en consecuencia, conductividades más elevadas [39].

1.3.4 Efecto de la temperatura

La amplitud de las vibraciones de los átomos crece cuando la temperatura de un metal aumenta debido a la energía térmica. Los átomos y los defectos sirven como objetivos más grandes para las interacciones de electrones, que ocurren con mayor frecuencia. Por lo tanto, la trayectoria libre media y la movilidad de los electrones se reducen y la resistividad aumenta [39].

1.3.5 Semiconductores intrínsecos y extrínsecos

Un semiconductor que es intrínseco tiene características que son independientes de sus impurezas. Las características de un semiconductor extrínseco (tipo n o p), que pueden regularse mediante la producción de iones o la difusión de impurezas, conocidos como dopantes, son estables con respecto a la temperatura y se eligen para su uso en dispositivos. Algunos electrones tienen suficiente energía térmica para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción cuando aumenta la temperatura. Los niveles de energía vacantes de la banda de valencia, o huecos, son dejados atrás por los electrones excitados. Cuando se aplica un voltaje al material, los huecos de la banda de valencia viajan hacia la terminal negativa y los electrones de la banda de conducción son

conducidos hacia la terminal positiva. Un semiconductor que es intrínseco tiene características que son independientes de sus impurezas. Este fenómeno se presenta en la Figura 3.6 [39].

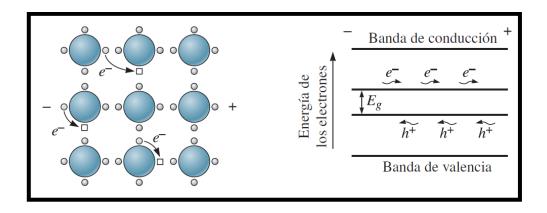


Figura 0.6. Flujo de electrones en un semiconductor intrínseco [39].

A medida que la temperatura aumenta, la probabilidad de que un nivel de energía en la banda de conducción sea ocupado también aumenta (al igual que la probabilidad de que un nivel en la banda de valencia se desocupe o que un hueco aparezca). El número de electrones en la banda de conducción, que es equivalente al número de huecos en la banda de valencia, se calcula mediante la Ecuación 3.2 [39]:

$$n = n_i = p_i = n_0 e^{(\frac{-E_g}{2k_BT})} 3.2$$

Se puede crear un semiconductor extrínseco introduciendo átomos de impurezas en el material (un proceso conocido como dopaje). En un intervalo específico de temperaturas, la conductividad del semiconductor extrínseco es independiente de la temperatura y depende principalmente de la cantidad de dopantes o átomos de impureza. Los semiconductores extrínsecos casi siempre se emplean para construir dispositivos debido a su conductividad adaptable que es independiente de la temperatura [39].

Semiconductores tipo n

Un electrón libre es "donado" por un dopante de tipo n por cada átomo de impureza agregado. Los electrones donantes penetran en la banda de conducción sin generar ningún hueco coincidente. Cuando la energía térmica impulsa a los electrones hacia la banda de conducción desde la banda de valencia, aún se forman pares electrón-hueco [39].

Semiconductores tipo p

La banda de valencia desarrolla un hueco que puede ser llenado por electrones de otras bandas. Los huecos sirven como "aceptores" de electrones. Estas posiciones de huecos producen un intervalo aceptable de energías de electrones potenciales justo por encima de la banda de valencia porque son un poco más energéticos de lo habitual [39].

1.3.6 Ancho de banda directa e indirecta

En un semiconductor con un ancho de banda prohibida directa, un electrón puede moverse de la banda de conducción a la banda de valencia sin perder su impulso. Los electrones y los huecos se unen para crear luz cuando el electrón excitado vuelve a la banda de valencia. Este proceso se llama recombinación radiante. Los materiales de banda prohibida directa se denominan ocasionalmente materiales optoelectrónicos porque permiten la creación de un efecto óptico utilizando una sustancia eléctrica [39].

En un semiconductor con banda prohibida indirecta, los electrones no pueden pasar de la banda de conducción a la banda de valencia sin perder impulso. La emisión de luz no es factible de lograr. En cambio, el calor creado por la combinación de electrones y huecos se disipa dentro del material. Este proceso se conoce como recombinación no radiante [39].

1.4 Física de las celdas solares

Las celdas solares, compuestas de semiconductores, constituyen dispositivos fundamentales. Los semiconductores tienen la capacidad de captar luz y transferir parte de la energía de los fotones absorbidos a los portadores de corriente eléctrica (electrones y huecos). Un diodo semiconductor se emplea para aislar, recolectar y canalizar los portadores, encaminando así la corriente eléctrica resultante en una dirección específica. En consecuencia, una celda solar no es más que un diodo semiconductor minuciosamente diseñado y construido para capturar y eficientemente convertir la energía solar en energía eléctrica [24].

Se puede pensar que la radiación electromagnética, como la luz solar, consiste en fotones, que contienen distintas cantidades de energía según las características espectrales de su origen. Los fotones también exhiben cualidades ondulatorias, y la longitud de onda (λ) está vinculada a la energía del fotón ($E\lambda$) de una manera específica tal como se describe en la Ecuación 3.3 [24].

$$E_{\lambda} = \frac{hc}{\lambda}$$
 3.3

Únicamente los fotones que posean suficiente energía para producir un par electrón-hueco, es decir, fotones con mayor energía que la banda prohibida (E_g) del semiconductor, participarán en la conversión de energía. Debido a esto, la composición del espectro de la luz solar es un factor crucial para tener en cuenta al diseñar celdas solares que sean efectivas [24].

1.4.1 Estructura cristalina

Los semiconductores de grado electrónico son materiales altamente purificados compuestos de estructuras cristalinas. Los átomos en estas estructuras están ordenados de manera periódica, lo que, combinado con las propiedades atómicas de los elementos que contienen, les da a los semiconductores sus valiosas propiedades electrónicas [24].

Ciertas propiedades de los semiconductores dependen de la orientación de la red cristalina, y representar la estructura cristalina usando una celda unitaria cúbica permite una identificación más fácil de la orientación usando los índices de Miller [24].

1.4.2 Estructura de bandas de energía

El movimiento de un electrón dentro de un material semiconductor puede compararse con el de una partícula restringida a una caja tridimensional que posee una estructura interna complicada. Esto se debe principalmente a los campos potenciales que rodean el núcleo del átomo constituyente y los electrones del núcleo fuertemente unidos. El comportamiento dinámico del electrón se puede determinar resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para obtener la función de onda del electrón, ψ [24].

Al resolver la ecuación de Schrödinger, se puede determinar la estructura de bandas de un semiconductor, que incluye las energías electrónicas permitidas y la conexión entre la energía y el momento de un electrón. El resultado notable es que el movimiento calculado del electrón dentro del cristal, como lo predice la mecánica cuántica, se parece mucho al de un electrón en el espacio libre cuando sustituimos su masa, m, por una masa efectiva m* en la segunda ley del movimiento de Newton, que es un concepto de la mecánica clásica [24].

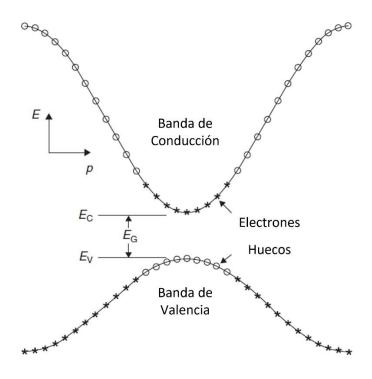


Figura 0.7. Estructura de banda de conducción y valencia [24].

Observando la Figura 3.7, en la porción superior de la banda de valencia, la masa efectiva de electrones es negativa. Los estados en la parte inferior están ocupados por electrones (*), mientras que los estados más cercanos a la parte superior están vacíos (°) porque algunos de los electrones han sido excitados a la banda de conducción por energía térmica. Estos estados vacantes pueden considerarse como portadores de corriente cargados positivamente conocidos como "huecos" con una masa efectiva positiva. Cuando el valor mínimo de la banda de conducción y el valor máximo de la banda de valencia se alinean en el mismo punto en el momento del cristal, el semiconductor se clasifica como un semiconductor de banda prohibida directa. Cuando no se alinean, el semiconductor se denomina semiconductor de banda prohibida indirecta. Esto es particularmente crucial al evaluar la absorción de luz de un semiconductor [24].

1.4.3 Concentración de portadores en equilibrio

En ausencia de cualquier inyección externa o generación de portadores, cuando el semiconductor se encuentra en un estado de equilibrio térmico (lo que significa que está a una temperatura uniforme), la relación entre los estados ocupados y los estados disponibles en cada nivel de energía está determinada por la función de Fermi, expresado en la Ecuación 3.4 [24]:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E - E_F)/kT}}$$
 3.4

La función de Fermi se calcula utilizando la constante de Boltzmann (k), la temperatura de Kelvin (T) y la energía de Fermi (E_F). Con el aumento de la temperatura, la excitación térmica hará que algunos estados queden desocupados por debajo de E_F , y el número de electrones excitados llenará los estados correspondientes por encima de E_F [24].

Cuando E_F, está suficientemente lejos de >3 kT de cualquier borde de carga, la concentración de portadores se puede aproximar, con un margen de error no mayor al 2% como se muestra en la Ecuación 3.5 [24]:

$$n_o = N_C e^{(E_F - E_C)/kT} 3.5$$

$$p_o = N_v e^{(E_v - E_F)/kT}$$

y se dice que el semiconductor es no degenerado, entonces el producto de las concentraciones de equilibrio de electrones y huecos no se ve afectado por la posición de la E_F y permanece constante. En otras palabras, el semiconductor se considera no degenerado si este producto es independiente de la ubicación de la energía de Fermi [24].

$$p_o n_o = n_i^2 = N_C N_V e^{(E_V - E_C)/kT} = N_C N_V e^{-E_G/kT}$$
 3.6

En un semiconductor intrínseco o no dopado que está en equilibrio térmico, el número de electrones en la banda de conducción y el número de huecos en la banda de valencia son iguales. Esta igualdad está representada por $n_o = p_o = n_i$, donde n_i denota la concentración intrínseca de portadores. La concentración de portador intrínseco se puede determinar utilizando la Ecuación 3.7. La conductividad del semiconductor y el número de electrones y huecos en sus respectivas bandas pueden modificarse introduciendo impurezas específicas, conocidas como donantes y aceptores [24].

$$n_i = \sqrt{N_C N_V} e^{(E_V - E_C)/2kT} = \sqrt{N_C N_V} e^{-E_G/2kT}$$
 3.7

Los donantes y aceptores, también conocidos como impurezas específicas o dopantes, pueden usarse para controlar la conductividad de los semiconductores alterando la cantidad de electrones y huecos en sus respectivas bandas [24].

Las impurezas, en su papel de donantes y aceptores, introducen estados electrónicos localizados adicionales en la estructura de bandas, generalmente entre la banda de conducción (E_C) y la banda de valencia (E_V). Si la energía del estado (E_V) introducido por un átomo donante se encuentra lo suficientemente cercana al límite de la banda de conducción (dentro de un intervalo de varios kT, donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura), la energía térmica disponible será capaz de llevar a un electrón adicional a ocupar dicho estado en la banda de conducción. Esto conlleva a que el estado donante se cargue positivamente, es decir, se ionice. Del mismo modo, la introducción de un átomo aceptor resulta en la creación de un estado ionizado de carga negativa.

A través de la introducción deliberada de impurezas, el semiconductor puede ser alterado para convertirse en un tipo n o un tipo p. En el caso de tipo n, los electrones se convierten en los portadores principales de corriente eléctrica debido a los donantes, mientras que en el caso de tipo p, los huecos se convierten en los portadores principales de corriente debido a los aceptores [24].

1.4.4 Absorción de la luz

Las celdas solares requieren la creación de pares electrón-hueco a través de la absorción de la luz solar. El proceso de excitación de un electrón desde la banda de valencia a la banda de conducción se conoce como absorción fundamental. La conservación de la energía y el impulso es importante durante este proceso. Debido a que la cantidad de movimiento de un fotón ($p\lambda = h/\lambda$) es mucho más pequeña que el intervalo de la cantidad de movimiento del cristal ($p = h/\lambda$), la cantidad de movimiento del electrón se conserva efectivamente durante la absorción del fotón [24].

Para semiconductores de banda prohibida directa como GaAs, GaInP, CdTe y Cu(InGa)Se₂ (CIGS), es necesaria la conservación de la energía y el impulso durante la transición. Cada estado de electrón en la banda de valencia con energía E_1 y momento cristalino p1 está vinculado a un estado correspondiente en la banda de conducción con energía E_2 y momento cristalino p_2 . Debido a la conservación del momento del electrón, el momento del cristal del estado final será igual al estado inicial, y $p_1 \approx p_2 = p$ [24].

En los semiconductores con un ancho de banda prohibida indirecta como el Si y el Ge, la conservación de la energía y el momento en el proceso de absorción de fotones requiere la participación de una partícula adicional, ya que el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción se producen en diferentes momentos del cristal. Los fonones, que son partículas que representan vibraciones reticulares en el semiconductor y tienen baja energía, pero un momento relativamente alto, son apropiados para este proceso [24].

Para permitir la absorción de luz en materiales de banda prohibida indirecta, se requieren tanto un fonón como un electrón, lo que significa que el coeficiente de absorción depende no solo de la densidad de los estados de electrones iniciales llenos y de los estados de electrones finales vacíos, sino también de la disponibilidad de fonones con el impulso requerido. En consecuencia, el coeficiente de absorción para las transiciones indirectas es relativamente pequeño en comparación con las transiciones directas. Por lo tanto, la luz puede penetrar más profundamente en los semiconductores de banda prohibida indirecta que en los semiconductores de banda prohibida directa [24].

Tanto en materiales de banda prohibida directa como indirecta, intervienen múltiples procesos de absorción de fotones, aunque los mecanismos antes mencionados son los principales. Sin embargo, una transición directa puede ocurrir en materiales de banda prohibida indirecta sin asistencia de fonones si la energía del fotón es lo suficientemente alta. En materiales de banda prohibida directa, la absorción asistida por fonones también es una posibilidad. Otros mecanismos pueden influir en la absorción óptica en los semiconductores, como la absorción bajo un campo eléctrico (efecto Franz-Keldysh), la absorción facilitada por estados localizados dentro del espacio prohibido y los efectos de degeneración cuando un número significativo de estados de la banda de conducción no están vacíos o tienen valencia [24].

1.4.5 Recombinación

Si un semiconductor pierde su estado térmico estable, por ejemplo, por la exposición a la luz o por la inyección de corriente, las concentraciones de electrones y huecos (n y p) volverán naturalmente a sus niveles de equilibrio. Este proceso se conoce como recombinación, donde un electrón se mueve de la banda de conducción a la banda de valencia, lo que resulta en la eliminación de un hueco en la banda de valencia [24].

Cuando ocurre la recombinación, se producen fotones con energías cercanas a la banda prohibida. Sin embargo, estos fotones pueden reabsorberse dentro del semiconductor, en lugar de abandonarlo. Al reciclar de manera eficiente estos fotones, una celda solar de banda prohibida directa que esté bien diseñada puede extender la vida útil efectiva de estos fotones y aumentar su utilidad [24].

1.4.6 Transporte de portadores

La deriva se refiere al movimiento de una partícula cargada en respuesta a un campo eléctrico. Si se aplica un campo eléctrico a un semiconductor dopado uniformemente, las bandas se doblarán hacia arriba en la dirección del campo aplicado. Los electrones con carga negativa en la banda de conducción se moverán en dirección opuesta al campo eléctrico, mientras que los huecos con carga positiva en la banda de valencia se moverán en la misma dirección que el campo. Esto hace que los electrones se hundan y los huecos floten. Este concepto se puede utilizar para analizar el movimiento de electrones y huecos en dispositivos semiconductores. La Figura 3.8 ilustra este fenómeno [24].

Si no hubiera obstáculos en su camino, los electrones y los huecos seguirían acelerándose indefinidamente. Sin embargo, el cristal semiconductor está lleno de objetos que hacen que los portadores se dispersen y choquen. Estos objetos incluyen los átomos que componen el cristal, los iones dopantes, los defectos del cristal e incluso otros electrones y huecos. A un nivel microscópico, los portadores se mueven de manera similar a una bola en una máquina de pinball, rebotando constantemente en los objetos del cristal, pero aun moviéndose generalmente en la dirección dictada por el campo eléctrico aplicado, $E = -\nabla \phi$, donde ϕ es el potencial electrostático. El resultado es que, a nivel macroscópico, los portadores parecen moverse a una velocidad constante, v_d , que se conoce como velocidad de deriva [24].

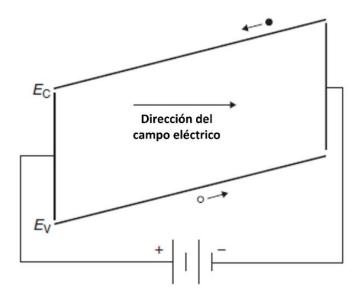


Figura 0.8. Movimiento típico de un electrón dentro de un campo [24].

Debido a su movimiento térmico aleatorio, los electrones y los huecos en los semiconductores tienden a moverse (difundirse) desde áreas de alta concentración a áreas de baja concentración [24].

1.4.7 Electrostática de diodo de unión p-n

Observando la Figura 3.9, Cuando un semiconductor de tipo n y otro de tipo p se ponen en contacto, se origina una unión p-n. En un estado de equilibrio térmico, no existe un flujo neto de corriente y la energía de Fermi se mantiene constante en toda la unión. Debido a las diferencias en las concentraciones de huecos y electrones entre los dos tipos de semiconductores, los huecos tienden a difundirse desde la región de tipo p hacia la región de tipo n, al mismo tiempo que los electrones se desplazan desde la región de tipo n hacia la región de tipo p. A medida que los portadores se difunden, las impurezas cargadas (aceptores ionizados en el material de tipo p y donantes ionizados en el material de tipo n) quedan descubiertas y ya no son filtradas por el portador mayoritario. Esto hace que se genere un campo

eléctrico o diferencia de potencial electrostático, que se opone a la difusión de los huecos y electrones. En el equilibrio térmico, las corrientes de difusión y deriva para cada tipo de portador están equilibradas, lo que da como resultado que no haya un flujo de corriente neto. El área entre los semiconductores de tipo n y tipo p se conoce como región de carga espacial o región de agotamiento, ya que se agota tanto en huecos como en electrones. Las áreas a ambos lados de la región de agotamiento se consideran de carga neutra (casi neutral) si las regiones de tipo p y tipo n son lo suficientemente gruesas. La diferencia de potencial electrostático que resulta de la formación de la unión se llama voltaje incorporado, V_{bi}. Este voltaje surge del campo eléctrico producido por la exposición de la carga espacial positiva y negativa en la región de agotamiento [24].

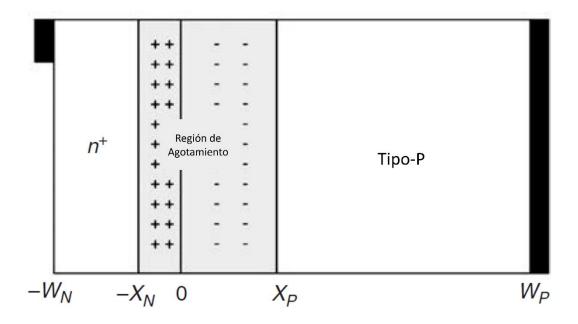


Figura 0.9. Estructura de un semiconductor p-n [24].

La estructura de la celda solar que se analiza es simple e implica la difusión de portadores libres a través de la unión, dejando atrás una región de agotamiento o carga espacial que carece de cargas libres o móviles. La región de agotamiento

tiene cargas fijas resultantes de donantes ionizados en el lado n y aceptores ionizados en el lado p. Si no hay cargas de interfaz en la unión metalúrgica, el campo eléctrico es continuo en este punto y el campo de desplazamiento (D = ϵ E) también es continuo, siendo ϵ independiente de la posición en este caso [24].

$$x_N N_D = x_P N_A 3.8$$

La Ecuación 3.8 simplemente significa que la carga total en cada lado de la región de agotamiento es igual y opuesta, lo que da como resultado que la región de agotamiento se extienda más hacia el lado menos dopado. Cuando el sistema no está en equilibrio térmico, la diferencia de potencial electrostático a través de la unión cambia debido al voltaje aplicado V, que es cero en equilibrio térmico [24].

La Figura 3.9 supone que en $x = -W_N$, el contacto frontal se comporta como un contacto óhmico ideal. Sin embargo, esta suposición no suele ser del todo precisa porque el contacto frontal suele ser una rejilla metálica que solo hace contacto con una pequeña parte de la superficie frontal del semiconductor. Por lo tanto, un enfoque más realista es modelar la superficie frontal usando una velocidad de recombinación superficial efectiva que tenga en cuenta tanto el contacto óhmico como la capa de pasivación antirreflejante (como el SiO_2 en las celdas solares de silicio). Por otro lado, el contacto posterior aún puede tratarse como un contacto óhmico ideal [24].

Las celdas solares suelen tener un campo de superficie posterior (BSF), que es una región delgada y fuertemente dopada ubicada en la parte posterior de la región base. Mediante el uso de un material semiconductor de banda prohibida más ancha en la parte posterior de la celda solar (una heterounión), se puede producir un BSF aún más eficiente. El BSF funciona evitando que los portadores minoritarios alcancen el contacto óhmico posterior y, en cambio, aumenta su probabilidad de ser recolectados. Se puede emplear una velocidad de recombinación de superficie efectiva, que es relativamente baja, para modelar el BSF [24].

Cuando no hay iluminación ni voltaje aplicado, y el sistema está en equilibrio, la energía de Fermi (EF) permanece constante independientemente de la posición. Sin embargo, cuando se introduce un voltaje de polarización, es útil usar la idea de energías cuasi-Fermi. En un estudio anterior_, se demostró que las concentraciones de portadores en el equilibrio se pueden relacionar con la energía de Fermi. En situaciones donde el sistema no está en equilibrio, todavía existen conexiones comparables [24].

1.4.8 Interpretación de la característica de la celda solar I –V

La Ecuación 3.9, es la expresión general para la corriente producida por una celda solar [24].

$$I = I_{sc} - I_{o1} \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) - I_{o2} \left(e^{\frac{qV}{2kT}} - 1 \right)$$
 3.9

Considerando el circuito, es evidente que una celda solar puede ser representada por una fuente de corriente ideal (I_{SC}) en conjunto con dos diodos. Uno de los diodos posee un factor de idealidad de 1, mientras que el otro tiene un factor de idealidad de 2 [24].

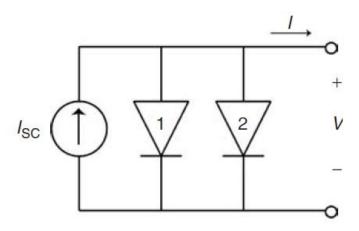


Figura 0.10. Representación básica de un circuito.

La Figura 3.10 muestra el atributo corriente-voltaje (I-V) de una celda solar de silicio estándar. Es importante tener en cuenta que el comportamiento de la celda solar está influenciado por sus propiedades de portador minoritario [24].

La gráfica de la Figura 3.11 muestra los indicadores clave de rendimiento de las celdas solares, los cuales son la corriente de cortocircuito, el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado. Con voltajes bajos aplicados, la corriente del diodo tiene un impacto insignificante y la corriente es equivalente a la corriente de cortocircuito (I_{SC}), como se muestra al establecer V en cero en la Ecuación 3.10. Cuando el voltaje aplicado es lo suficientemente alto, la corriente del diodo (corriente de recombinación) se vuelve significativa, provocando una rápida disminución de la corriente de la celda solar [24].

Cuando hay un circuito abierto (I = 0), toda la corriente I_{SC} generada por la luz fluye a través del diodo 1. Por lo tanto, el voltaje de circuito abierto se puede expresar de la siguiente manera:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{SC} + I_{O1}}{I_{O1}} \approx \ln \frac{I_{SC}}{I_{O1}}$$
 3.10

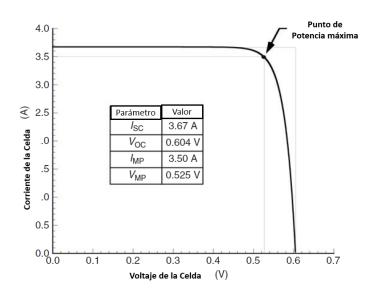


Figura 0.11. Gráfica I-V de una celda de Si [24].

El punto de máxima potencia, donde la potencia producida está en su punto más alto, es un punto crítico en la curva I-V. Este punto se denota por $V = V_{MP}$ e $I = I_{MP}$. Como se muestra en la Figura 3.11, el punto de máxima potencia representa un rectángulo, cuya área ($P_{MP} = V_{MP} * I_{MP}$) es la mayor entre todos los rectángulos que se pueden formar en cualquier punto de la curva I-V. El rectángulo definido por la tensión de circuito abierto (V_{OC}) y la corriente de cortocircuito (I_{SC}) suele utilizarse como referencia para definir el punto de máxima potencia. El factor de llenado (FF), que es una medida de la cuadratura de la característica I-V, siempre es menor que uno [24].

1.4.9 Propiedades de una celda solar eficiente

Es evidente que una celda solar de alto rendimiento tendrá una alta corriente de cortocircuito (I_{SC}), un alto voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y un factor de llenado (FF) lo más cercano posible a 1. La eficiencia de una celda solar depende de la banda prohibida, ya que solo los fotones con una energía mayor o igual a la energía de la banda prohibida ($hv \ge E_g$) pueden crear pares de huecos de electrones y contribuir a la potencia de salida de la celda solar. La Figura 3.12 ilustra esta relación para un espectro global AM1.5 y muestra que la celda solar tiene una eficiencia máxima del 48 % con una energía de banda prohibida de alrededor de 1.1 eV, que está cerca de la banda prohibida del silicio. Otras energías de banda prohibida entre 1.0 y 1.6 eV también tienen eficiencias ideales comparables [24].

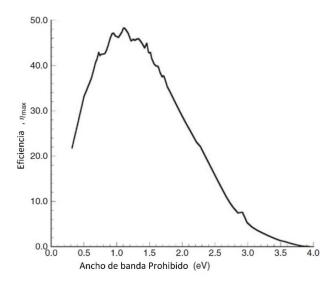


Figura 0.12. Eficiencia máxima teórica con respecto al ancho de banda prohibido [24].

Suponiendo que V_{OC} = $1/q^*\Delta E_G$ y FF = 1, que son claramente poco realistas, este cálculo establece un límite superior en la eficiencia de una celda solar de unión única. Además, se supone que se logra un atrapamiento de luz perfecto para que $I_{SC} = I_{inc}$, aunque esto es más realista. No obstante, esto sirve como punto de referencia para la máxima eficiencia alcanzable de dicha celda solar. Sin embargo, los sistemas fotovoltaicos multiunión tienen una mayor eficiencia ideal potencial [24].

La eficiencia del fotón η representa los fotones que se reflejan, se transmiten o no se absorben en la celda solar y la Ecuación 3.11 muestra cómo se puede escribir:

$$\eta_{fot\acute{o}n} = \frac{I_{gen}}{I_{inc}} = \frac{\eta_C^{ext}}{\eta_C^{int}}$$
 3.11

Para maximizar la eficiencia de una celda solar, el diseño debe minimizar el sombreado y la reflectancia de la rejilla, y ser lo suficientemente grueso ópticamente para absorber casi todos los fotones con energía mayor que la energía de banda

prohibida. La eficiencia teórica máxima, $\eta_{\text{fotón}}$, supone un atrapamiento perfecto de la luz, con toda la corriente generada igual a la corriente incidente. Esto sirve como un límite superior para la eficiencia de una celda solar de unión única, con sistemas de unión múltiple que tienen una eficiencia ideal más alta [24].

Las mejores celdas solares tienen un voltaje de circuito abierto que es aproximadamente 0.4~V menor que el voltaje de banda prohibida, según datos empíricos (sin concentración solar). Esto da como resultado una eficiencia de $\eta V = 0.643~p$ ara el silicio. El desafío en el desarrollo de celdas solares de próxima generación es acercarse lo más posible al voltaje de banda prohibida para maximizar el voltaje de circuito abierto. En circuito abierto, todos los pares electrónhueco deben recombinarse ya que no hay flujo de portadores fuera del dispositivo. La corriente de saturación inversa, que es la tasa de esta recombinación, limita el voltaje de circuito abierto. El voltaje de circuito abierto es logarítmicamente proporcional a la corriente de cortocircuito e inversamente proporcional a la corriente de saturación inversa, por lo que reducir la corriente de saturación puede aumentar el voltaje de circuito abierto [24].

1.4.10 Efectos de la resistencia parasitaria

Es importante considerar el efecto de las resistencias parásitas en la característica I-V de una celda solar. La resistencia en paralelo (R_{Sh}), mostrado en la Figura 3.13 no tiene efecto sobre la corriente de cortocircuito, pero reduce la tensión de circuito abierto. Por otro lado, la resistencia en serie (R_S), mostrado en la Figura 3.14 no tiene efecto sobre el voltaje de circuito abierto, pero reduce la corriente de cortocircuito. Los contactos metálicos, particularmente la rejilla frontal, y el flujo transversal de corriente en el emisor de la celda solar hacia la rejilla frontal son fuentes comunes de resistencia en serie [24].

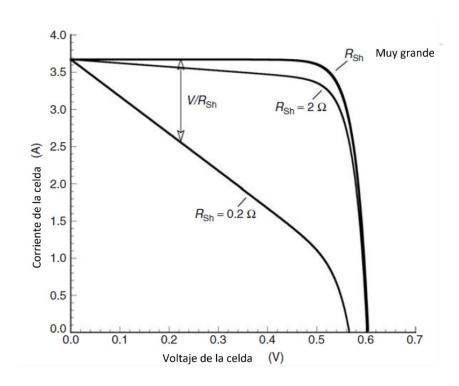


Figura 0.13. Efecto de la resistencia de derivación [24].

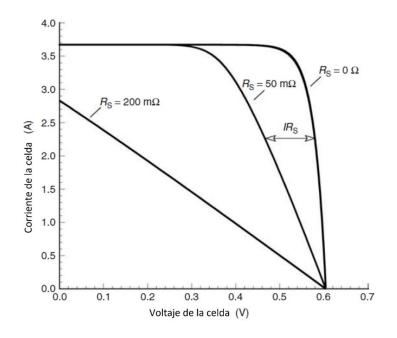


Figura 0.14. Efecto de resistencia en serie [24].

1.5 Celdas solares basadas en CdTe

Desde la década de 1960, se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre las celdas solares que utilizan CdTe, lo que ha dado lugar a dos enfoques en función de la conductividad del CdTe: tipo-n y tipo-p Inicialmente, se prestó mayor atención a la creación de dispositivos basados en CdTe de tipo-n. No obstante, debido a la limitada estabilidad de estos dispositivos y la carencia de conductores transparentes de tipo-p, el enfoque de la investigación ha cambiado hacia la implementación de estructuras que emplean CdTe de tipo-p en las celdas solares [24].

Al igual que muchas otras tecnologías de película delgada, las celdas solares de CdTe se pueden fabricar de manera que la luz del sol atraviese el vidrio de soporte o no, en el primer caso, la celda se fabrica en una configuración de superestrato, tal como se muestra en la Figura 3.15 [40].

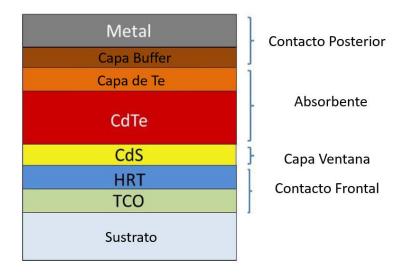


Figura 0.15. Celda solar CdTe en una configuración de superestrato [41].

Por el contrario, en una composición de sustrato, la primera capa que recubre el sustrato suele ser molibdeno, un metal estable que actúa en un contacto posterior efectivo al tiempo que evita que las impurezas se extiendan a las capas posteriores.

Una ventaja importante de esta composición es la posibilidad de utilizar sustratos opacos; Por lo tanto, en lugar de usar vidrio, se pueden aplicar materiales flexibles como láminas delgadas o polímeros y proporcionar un dispositivo flexible [40].

Sin embargo, para los dispositivos CdTe, la configuración de superestrato es la mejor opción en términos de eficiencia, principalmente porque esta estructura permite que el tratamiento térmico sea efectivo. En este caso, las capas de ventana y absorbente (CdS y CdTe, respectivamente) crecen en el contacto frontal, normalmente con una capa de óxido, definida como óxido conductor transparente (TCO) [41].

Las celdas solares de telururo de cadmio (CdTe) han surgido como una tecnología fotovoltaica (FV) popular en el mercado masivo. A pesar de que el silicio aún domina el mercado, CdTe ahora tiene una participación de mercado del 7% [42], lo que la convierte en la primera de la segunda generación de tecnologías de película delgada en lograr un despliegue generalizado. Con su ancho de banda prohibida directa de 1.5 eV, alta absorción óptica de alrededor de 1 x 10³ cm⁻¹ [43] y una química de fase binaria simple, el CdTe es conocido por su escalabilidad. Las eficiencias de los dispositivos a escala de laboratorio han superado el 22 %, y las eficiencias de los módulos alcanzan el 18,6 % [44], superando incluso a los módulos de silicio policristalino. CdTe también tiene la reputación de ser la tecnología más rentable en términos de costo por watt, menor tiempo de retorno de la energía y menor consumo de carbono durante la producción. Sin embargo, aún existen algunos desafíos tecnológicos que superar para mejorar aún más las eficiencias de conversión y acercarse al máximo teórico de >30 %. Este capítulo proporcionará una descripción general del estado actual de la tecnología de celdas solares CdTe, incluida una revisión de los avances clave de las celdas y una breve discusión sobre las áreas de enfoque para el desarrollo futuro.

1.5.1 Propiedades

Las celdas solares de CdTe se pueden formar en dos configuraciones: sustrato o superestrato. En la configuración de sustrato, la luz brilla en la parte superior del arreglo de la celda solar, mientras que, en la configuración de superestrato, la luz brilla a través del vidrio del sustrato. Ambas configuraciones han logrado altas eficiencias, pero la configuración de superestrato generalmente logra la mayor eficiencia. En este caso, las capas de CdTe/CdS crecen sobre sustratos de vidrio recubiertos con óxido conductor transparente (TCO). El sustrato de vidrio puede estar hecho de vidrio de cal sodada de bajo costo para temperaturas de crecimiento por debajo de 550°C, o vidrio libre de álcalis para procesos de alta temperatura (550-600°C). Se pueden utilizar diferentes tipos de contactos traseros en la configuración del sustrato, ya que no necesitan soportar las altas temperaturas del depósito sucesivo de capas. Por lo general, el molibdeno se usa como contacto posterior en sustratos de vidrio en la configuración de sustrato. Una ventaja de la configuración del sustrato es que permite separar el tratamiento térmico de la capa absorbente de la formación de la unión, lo que permite la activación y recristalización de la capa de CdTe sin afectar a la capa de CdS. Se proporcionarán más detalles en las secciones siguientes. Sin embargo, en la configuración del sustrato, el material sobre el que se depositan las películas no necesita ser transparente, lo que permite el uso de una variedad más amplia de sustratos como molibdeno, acero inoxidable o poliamida para el desarrollo de celdas solares flexibles [45]. La mayor eficiencia alcanzada en la configuración del sustrato es del 13,6 % en un sustrato de vidrio recubierto de Mo/MoO_x [46].

1.5.2 TCO

La elección del óxido conductor transparente (TCO) de contacto frontal para las celdas solares de CdTe requiere una cuidadosa consideración, ya que desempeña un papel crucial en la estructura del superestrato. Además de las consideraciones habituales de transparencia y conductividad [47], el TCO utilizado

en las celdas solares de CdTe también debe ser estable durante todos los procesos de depósito posteriores, ya que es la primera capa depositada.

Sin embargo, es imperativo que los óxidos conductores transparentes (TCO) mantengan una afinidad electrónica inferior a 4,5 eV para formar un contacto óhmico con la capa amortiguadora de CdS y evitar la formación de un contacto Schottky que dificultaría la movilidad de los electrones en el TCO/ Unión CdS. Lograr tanto una alta conductividad eléctrica como una transparencia óptica en un material intrínseco no es factible, lo que requiere métodos para mejorar la conductividad de los óxidos transparentes. Esto se puede lograr a través de dos enfoques: 1) introduciendo elementos donantes, o 2) alterando la estequiometría nativa. El primero implica sustituir un catión de mayor valencia con una impureza donante, como estaño o antimonio en óxido de indio, o flúor en TCO, para aumentar la concentración de electrones y lograr una conductividad de tipo n. Sin embargo, la conductividad eléctrica en los TCO está influenciada principalmente por las concentraciones de portadores más que por la movilidad, ya que la movilidad tiende a ser baja debido a la presencia de límites de grano. No obstante, los TCO suelen ser materiales semiconductores casi degenerados con concentraciones de portadores libres que oscilan entre 10¹⁸ cm⁻³ y 10²⁰ cm⁻³ [48].

Dos TCO comunes utilizados en PV de película delgada son SnO₂:In₂O₃ (ITO) y ZnO:Al (AZO), ambos conocidos por su baja resistencia superficial y alta transparencia óptica. Sin embargo, estos dos TCO pueden plantear desafíos en la fabricación de celdas de CdTe. AZO tiene una tendencia a descomponerse a temperaturas superiores a 400°C, lo que resulta en una pérdida de conductividad. De manera similar, ITO puede descomponer y difundir el indio, que es un dopante de tipo-n, en la capa de CdTe, lo que provoca efectos no deseados. Para altas temperaturas de depósito por encima de 500°C, la opción estándar es usar SnO₂:F (FTO) comercialmente disponible, que tiene una figura de mérito suficiente [5] y es altamente estable bajo tales condiciones. Aunque se han informado TCO alternativos a medida y de alto rendimiento, como el estannato de cadmio (Cd₂SnO₄)

para las celdas solares de CdTe [49], en general, existe una investigación limitada en esta área y FTO se ha convertido en el TCO de uso común para las celdas solares de CdTe. La consideración cuidadosa de las propiedades de TCO, como la estabilidad a altas temperaturas y la compatibilidad con los procesos de depósito de CdTe, es crucial para lograr un rendimiento y una confiabilidad óptimos en la fabricación de celdas solares de CdTe.

1.5.3 Capa ventana

Muchas celdas solares de CdTe utilizan CdS de tipo n como capa de ventana que está en contacto directo con la capa de CdTe. Existen varios métodos para depositar CdS de alta calidad, incluidos el depósito por baño químico, el depósito por pulverización catódica y el depósito físico por vapor, que pueden elegirse en función de su compatibilidad con otros procesos de fabricación. En general, se prefiere mantener la capa de CdS delgada para permitir una alta transmisión de fotones de longitud de onda corta (menos de 520 nm), aumentando así la eficiencia cuántica de longitud de onda corta (QE) y la densidad de corriente de cortocircuito (J_{SC}). Sin embargo, las capas de CdS excesivamente delgadas pueden provocar una disminución del voltaje de circuito abierto (V_{OC}). De hecho, las celdas de CdTe de película delgada sin una capa de CdS han mostrado un rendimiento deficiente, y se puede suponer que las celdas con capas de CdS ultradelgadas pueden tener regiones donde el CdTe está en contacto directo con la capa de óxido conductor transparente (TCO), que puede afectar negativamente el rendimiento de la celda [24].

La capa de CdTe en las celdas solares de CdTe generalmente se deposita sobre la capa de CdS, a menudo a temperaturas más altas que las de CdS, lo que da como resultado la recristalización del CdS [50] y la mezcla de las capas de CdS y CdTe para formar las fases CdS_{1-x}Te_x y CdS_yTe_{1-y} [51]. La estabilidad de la capa de CdS durante este proceso es importante para evitar la desintegración, pero en general, el proceso de entremezclado mejora el rendimiento al disminuir el desajuste

de la red y la tensión interfacial entre CdS y CdTe [52]. Aunque puede haber algunas pérdidas ópticas debido a la calidad semimetálica de las fases entremezcladas, son relativamente menores en comparación con la mejora general en la calidad de la unión. El grado de entremezclado está influenciado por varios factores, como los métodos de depósito y el procesamiento posterior al crecimiento, lo que hace que su optimización sea un desafío [53].

Sin embargo, CdS como capa de ventana en dispositivos CdTe tiene limitaciones inherentes. Debido a la naturaleza unilateral de la unión, con CdS más dopado que CdTe, solo los portadores generados en la capa de CdTe se recolectan de manera efectiva, lo que hace que la absorción óptica en la capa de CdS sea parasitaria y da como resultado una pérdida de rendimiento para longitudes de onda por debajo de 520 nm [54]. Para mitigar esto, la capa de CdS generalmente se hace lo más delgada posible, pero reducirla por debajo de los 100 nm puede generar pérdidas significativas en el factor de llenado y el voltaje de circuito abierto. Esto se debe a la formación de huecos o agujeros en la capa de CdS, lo que permite el contacto directo entre el CdTe y la capa de óxido subyacente, lo que debilita la calidad de la unión y reduce el rendimiento de la celda [55]. Un enfoque para superar esto es incorporar una capa "transparente altamente resistiva" entre las capas de CdS y TCO, utilizando materiales como ZnO o SnO₂, que se ha demostrado que permiten una mayor reducción del espesor de CdS sin comprometer el rendimiento. El papel exacto de la capa de buffer no está completamente establecido, pero puede ayudar a minimizar los efectos nocivos de los agujeros de CdS y mejorar la alineación de la banda entre el TCO y el CdS. Por lo tanto, una bicapa de óxido/CdS se ha convertido en una opción viable para abordar estos desafíos [56].

1.5.4 Capa absorbente

CdTe (telururo de cadmio) es una película delgada policristalina que se puede dopar como tipo-n o tipo-p. Sin embargo, las capas de CdTe depositadas tienden a ser de tipo-p y la concentración de portadores generalmente aumenta mediante

técnicas de procesamiento posterior al crecimiento, como el tratamiento con cloruro o el contacto posterior con cobre. La calidad de la capa absorbente de CdTe puede variar mucho según la técnica de depósito utilizada, con rutas de depósito a menor temperatura que dan como resultado granos más pequeños y un rendimiento más bajo, aunque los tratamientos posteriores, como el tratamiento con cloruro, pueden modificar significativamente la estructura del grano. Se han establecido varias delgadas de CdTe, películas técnicas de depósito para incluida electrodepósito[57], la erosión catódica, la evaporación térmica, el depósito de vapor químico metal-orgánico (MOCVD) y la sublimación de espacio cercano (CSS). Entre estas técnicas, CSS se ha utilizado con mayor frecuencia a nivel industrial, y muchas celdas solares CdTe de alto rendimiento recientes se han fabricado utilizando esta técnica [58].

El espesor de la capa de CdTe suele oscilar entre 1 y 8 μm. Las capas con un espesor inferior a 1 μm pueden mostrar un rendimiento reducido debido a la absorción óptica incompleta o al corto circuito en paralelo provocada por los huecos [58], mientras que las capas con un grosor superior a 8 μm pueden provocar una pérdida de rendimiento debido a la resistividad adicional del absorbente excesivamente grueso [59]. Esto contrasta con las celdas solares de silicio (Si), que suelen ser mucho más gruesas (>100 μm). El motivo de esta diferencia es que el CdTe tiene una vida útil baja de los portadores, normalmente menos de 10 ns, que es mucho más corta en comparación con el Si.[60] Determinar la vida útil exacta del portador de CdTe ha sido un desafío debido a la alta recombinación de la superficie, y las mediciones de fotoluminiscencia estándar de la superficie libre de CdTe pueden arrojar resultados inexactos dominados por la recombinación de la superficie. Las mediciones más precisas de la vida útil del portador en el intervalo de decenas de nanosegundos generalmente requieren técnicas de dos fotones [61].

Uno de los principales desafíos de las celdas solares CdTe es comprender el papel de los límites de grano en el funcionamiento de los dispositivos. Las películas delgadas de CdTe son policristalinas y se ha demostrado la desorientación entre los

granos vecinos mediante técnicas como la difracción de retrodispersión de electrones [62]. Se cree ampliamente que los límites de grano en CdTe actúan como centros de recombinación dominantes debido a la presencia de enlaces colgantes, lo que puede dar como resultado una vida útil reducida de los portadores y un rendimiento reducido del dispositivo. Sin embargo, se ha informado evidencia contradictoria utilizando técnicas como la corriente inducida por haz de electrones (EBIC). El papel de los límites de grano en las celdas solares de CdTe es un tema de investigación en curso y comprender su comportamiento es importante para mejorar el rendimiento de las celdas solares de película fina de CdTe. También es importante tener en cuenta que las capas de CdTe nunca se utilizan de forma aislada en las celdas solares, el rendimiento y el comportamiento general de las celdas solares de CdTe están influenciados por varios factores, incluidas las propiedades de otras capas e interfaces en la estructura del dispositivo [62].

1.5.5 Tratamiento térmico

Como se mencionó anteriormente, los procesos de depósito de CdTe generalmente se pueden clasificar como procesos de alta temperatura con temperaturas de sustrato superiores a 400 °C y procesos de baja temperatura con temperaturas de sustrato inferiores a 400 °C [63]. Las temperaturas más altas del sustrato dan como resultado un tamaño de grano más grande (hasta 10 µm) en comparación con el CdTe depositado a baja temperatura, donde el tamaño de grano suele ser de alrededor de 0.1-0.5 µm. Se acepta comúnmente que más límites de grano y un tamaño de grano más pequeño conducen a una recombinación mejorada, por lo que es preferible una morfología de grano más grande.

Los efectos del tratamiento de activación en las películas de CdTe son bien conocidos e incluyen crecimiento de grano, calidad cristalina mejorada y cambios en la concentración de portadoresy la pasivación de los límites de grano. Para los procesos de baja temperatura, el tratamiento de activación, que involucra el recocido posterior al depósito, promueve el crecimiento del grano, lo que da como

resultado un tamaño de grano similar al de los procesos de sustrato a mayor temperatura. Incluso en el caso de temperaturas de sustrato más altas, el paso de activación es necesario para reducir los defectos estructurales y neutralizar la actividad de los límites de grano, lo que conduce a una mayor concentración de aceptores [64].

El tratamiento con cloro se usa comúnmente durante el paso de activación, ya que las películas delgadas de CdTe muestran un rendimiento eléctrico deficiente sin él. Las celdas de CdTe/CdS normalmente se les da un tratamiento de recocido en un ambiente que contiene Cl a temperaturas entre 350 °C y 500 °C en una atmósfera de argón u oxígeno. La presencia de cloro mejora la calidad cristalina del CdTe al estimular la movilidad atómica. La reacción inducida por este tratamiento de recocido, con flujo de cloro en presencia de O₂ y CdTe, genera CdO y TeCl₂ en los límites de grano [65]. Esto da como resultado la recristalización a partir de la superficie de CdTe debido al aumento de la movilidad de los átomos de Cd y Te, lo que lleva a la pérdida de textura en las capas depositadas de CdTe a baja temperatura. Por el contrario, las capas de CdTe depositadas a alta temperatura muestran cambios cristalográficos mínimos después del tratamiento con CdCl₂ [64].

El cloro no es un verdadero dopante en el CdTe, pero se sabe que es una impureza donante poco profunda que puede compensar aceptores nativos (como las vacantes de Cd) y las impurezas aceptoras extrínsecas. Los estudios han demostrado que el aumento de la concentración de cloro en el CdTe monocristalino reduce el dopaje nativo debido a defectos intrínsecos y reduce la conductividad [66]. Sin embargo, el cloro tiene un efecto positivo en las propiedades electrónicas de CdTe al reducir la concentración de defectos y los centros de recombinación. Después del recocido, se observa segregación de Cl, Te y O a lo largo de la interfase CdS/CdTe y en los límites de grano de CdS debido a la baja solubilidad del Cl tanto en CdTe como en CdS, pero esta segregación está ausente en los casos de recocido sin oxígeno. La difusión y segregación de Cl y O dan como resultado una mayor recolección de fotoportadores y dopaje p en los límites de grano [67].

Además, el tratamiento de activación también aumenta la difusión de CdS/CdTe, lo que reduce los defectos del cristal en la región de unión causados por el desajuste de la red [68]. La mezcla de CdTe y CdS conduce a la formación de una capa de CdS_xTe_{1-x} en la interfaz, lo que reduce el desajuste de red entre CdS y CdTe. Normalmente, x no supera 0,06 según los diagramas de fase de CdTe/CdS, aunque también pueden crecer capas con mayor contenido de azufre en condiciones de desequilibrio [69]. Los parámetros de la red en el plano se pueden determinar con precisión mediante el método de trazado de Nelson-Taylor. Por ejemplo, el parámetro de red del CdTe depositado sobre CdS disminuye de 6,499 a 6,446 Å después del tratamiento con CdCl₂, debido a la relajación de la tensión de compresión generada por la red y al desajuste térmico entre CdTe y el sustrato subyacente. El impacto del tratamiento con CdCl₂ en la recristalización de la difusión de CdTe y CdS/CdTe es menos significativo para el CSS-CdTe más cristalizado y estable. El parámetro de red también puede disminuir debido a la mezcla de CdS/CdTe. Cuando se deposita CdTe sobre CdS que ha sido tratado con CdCl₂, el parámetro de red del CdTe depositado no es tan alto en comparación con cuando se deposita sobre CdS recocido al vacío. Después del tratamiento con CdCl2, el parámetro de red no disminuye significativamente, probablemente debido a cambios en la estructura de CdS, posiblemente causados por diferencias en las constantes de red de CdS recocido al vacío y/o tratado con CdCl₂ debido a la transformación de fase estructural cristalográfica [70].

De manera similar, el tratamiento con cloro de CdS promueve la recristalización de CdS y la difusión de S en CdTe, razón por la cual se usa comúnmente el tratamiento térmico de CdS antes de la depósito de CdTe, como se mencionó anteriormente. Se ha observado que el tratamiento con CdCl₂ reduce los estados de interfaz, cambiando el mecanismo de transporte de corriente eléctrica de tunelización/recombinación de interfaz a recombinación de unión [71], posiblemente debido tanto a la difusión de azufre como a la incorporación de cloro.

La difusión de azufre mueve la unión p-n desde la interfaz metalúrgica hacia el CdTe, lo que conduce a una disminución en el ancho de banda de CdTe [72].

1.5.6 Contacto posterior

La región superior representa el contacto posterior de CdTe, que consta de un contacto primario para CdTe, generalmente con una superficie p+ rica en telurio, y un contacto secundario que sirve como conductor de corriente. Sin embargo, al igual que otros semiconductores de tipo p de banda prohibida ancha, el CdTe también tiende a formar una barrera de Schottky con la mayoría de los metales, lo que dificulta lograr un contacto óhmico de baja resistencia. Un enfoque común es crear una superficie rica en Te mediante grabado químico selectivo, seguido de la aplicación de cobre o un material que contenga cobre [73]. El cobre reacciona con Te para formar una capa p+ que puede ponerse en contacto con un metal o grafito, y también actúa como un donante relativamente poco profundo en CdTe y puede difundirse en CdTe desde un material de contacto dopado [24].

Se ha llevado a cabo una amplia investigación para desarrollar métodos efectivos para formar contactos óhmicos entre CdTe y el metal. Un enfoque para superar este desafío es dopar fuertemente la capa de CdTe en la superficie posterior para crear una región "p+", formando un contacto pseudo-óhmico que permite que la carga atraviese la barrera de Schottky. Sin embargo, lograr altas densidades de huecos en CdTe es un desafío debido a los efectos de autocompensación y fijación del nivel de Fermi que limitan la introducción de aceptores en altas concentraciones. Las técnicas comunes incluyen la modificación de la interfaz CdTe-metal a través del grabado químico de la superficie de CdTe usando ácido nítrico fosfórico [74] o soluciones de metanol de bromo, que preferentemente eliminan los átomos de Cd en la superficie posterior, dejando una capa rica en telurio con un mayor carácter de tipo p [75]. El dopaje con cobre en el contacto posterior ha sido la técnica más exitosa, alcanzando densidades de huecos de 10¹⁵ cm⁻², pero también plantea problemas de estabilidad a largo plazo debido a la naturaleza de rápida difusión del

cobre, lo que puede resultar en la migración a lo largo de los límites de grano. y contribuir a la recombinación y menor rendimiento [76]. Se han utilizado capas adicionales como ZnTe para reducir la resistencia de contacto al formar contactos óhmicos con CdTe y las capas adyacentes, mejorando la estabilidad a costa de mantener bajas las densidades de dopaje para minimizar la migración de cobre. Otras capas de interfaz como Sb₂Te₃, FeS₂, MoO₃, NiP y As₂Te₃ también se han estudiado como posibles soluciones con diversos grados de éxito. Actualmente, el enfoque de vanguardia para contactar CdTe es usar una capa dopada con cobre de ZnTe o Te en combinación con un contacto de aluminio, que proporciona suficiente contacto óhmico y estabilidad para la producción de módulos con una vida útil deseada de 20+ años [77].

1.6 Técnica de depósito erosión catódica a radiofrecuencia

La erosión catódica es una técnica ampliamente utilizada para crear una película delgada sobre la superficie de un sustrato. Esta técnica se basa en el bombardeo iónico de materiales desde el blanco hacia el sustrato. El bombardeo de iones produce vapor como resultado de un proceso puramente físico, es decir, la eyección del material blanco. Esta técnica forma parte de una clase de técnicas de depósito física de vapor que incluyen la evaporación térmica y depósito por láser pulsado. El enfoque más común para erosionar el blanco es usar una fuente de magnetrón en la que los iones positivos presentes en el plasma se mejoran magnéticamente mediante una descarga luminosa que bombardea el blanco [78].

La producción de películas delgadas en esta tecnología involucra dos condiciones: crear un vacío dentro de la cámara y mantener una presión constante del gas de trabajo entre 10⁻⁵–10⁻³ torr. En segundo lugar, es necesario ionizar el gas de la cámara, generalmente argón, para obtener un flujo de iones significativo para el proceso de erosión. Este vacío juega un papel importante en la pureza de la película depositada [79].

La fuente de la erosión catódica puede ser un elemento, una aleación, una mezcla o un compuesto, y el material se vaporiza con la composición de masa del blanco. El blanco es una fuente permanente de vapor que se puede configurar para vaporizar en cualquier dirección. La presencia de plasma "activa" el gas reactivo ("plasma activado"), haciéndolo más reactivo químicamente [80].

La erosión catódica es más versátil que la evaporación y se usa más ampliamente en los procesos industriales porque los blancos y las fuentes de plasma se pueden moldear para adaptarse a diferentes configuraciones de revestimiento. Pueden ser redondos, rectangulares, cilíndricos u otras formas extrañas según sus necesidades. La erosión se puede dirigir hacia arriba, hacia abajo o incluso hacia los lados, mientras que la evaporación generalmente se limita a una configuración hacia arriba [81].

Si situamos la placa conductora debajo del blanco, es posible aplicar un voltaje positivo a dicha placa, generando así un campo eléctrico que se extiende en dirección opuesta a la placa conductora. Gracias a la intensidad del campo eléctrico, algunos átomos de argón se ionizarán, como se muestra en la Figura 3.16 [82].

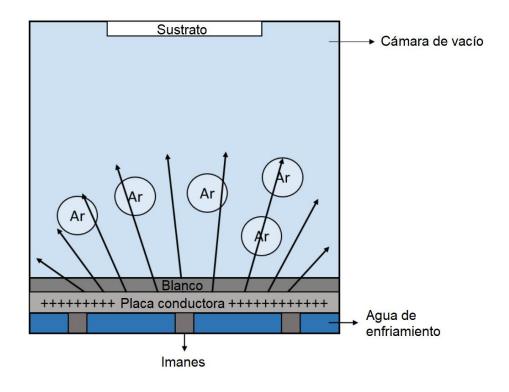


Figura 0.16. Esquema del proceso de ionización por medio de un campo eléctrico [82].

Al someterse a una polarización negativa, los iones de argón serán impulsados hacia la placa conductora, impactando en el objetivo y dando lugar a su erosión. Este proceso de bombardeo, que tiene una duración aproximada de 10^-7 segundos, llevará a la acumulación de una carga positiva en la superficie del objetivo. Esta carga positiva contrarrestará el potencial negativo aplicado en la placa conductora. Esto resulta en la finalización del bombardeo de iones de alta energía, durante el cual se habrán expulsado átomos del objetivo, se habrán liberado electrones libres y se habrán generado nuevos átomos de argón ionizados. Estos eventos se ilustran en la Figura 3.17 [82].

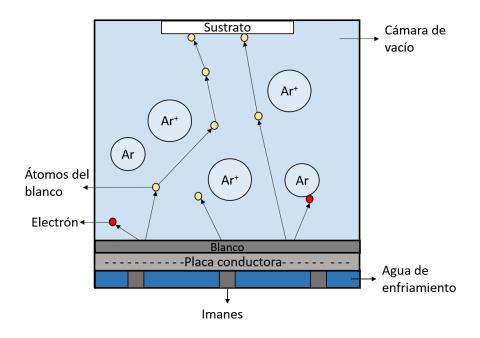


Figura 0.17. Diagrama después del bombardeo iónico [82].

En la mayoría de los cátodos, se coloca un imán detrás del objetivo para alterar la trayectoria de los electrones en el plasma. Esto concentra el plasma más cerca del objetivo, lo que da como resultado una mayor densidad de iones y una tasa de rechazo de chispas más rápida. Estos se llaman cátodo de imán [81].

La polaridad se revertirá nuevamente. Al aplicar un potencial positivo, los iones y electrones presentes en la superficie del objetivo serán repelidos. Los iones y electrones serán acelerados hacia la placa conductora, chocando con el objetivo y generando una carga negativa en su superficie. Esta carga negativa se neutralizará con el potencial positivo, dando fin al proceso de erosión. Si la energía suministrada es menor que el potencial de ionización, los electrones en órbita en el objetivo se elevarán a niveles de energía superiores y luego regresarán a su estado fundamental, emitiendo uno o más fotones de luz en el proceso. En el caso de que la energía suministrada sea mayor que el potencial de ionización, los electrones orbitales serán expulsados del átomo, convirtiéndose en electrones libres y dejando

atrás iones libres. Los electrones liberados se enfrentarán al mismo campo eléctrico y reaccionarán de manera similar a los otros electrones libres presentes. Cuando se generan una cantidad significativa de electrones libres durante el proceso de erosión e ionización, existe una alta probabilidad de que estas partículas colisionen con los átomos de argón. En tales colisiones, los electrones libres transferirán energía a uno o más electrones en los orbitales de los átomos de argón [82].

Las elevadas velocidades alcanzadas por los electrones en esta descarga y la rapidez de sus interacciones conducen a la formación temprana del primer conjunto de iones libres en conjunto con los electrones liberados, lo que da origen a los portadores de carga (electrones y iones libres). Este estado de equilibrio de la descarga se conoce como descarga luminosa o plasma [79] [83]. Una de las ventajas de depositar películas delgadas por este método es la buena adherencia entre el sustrato y la película debido a la alta energía cinética con la que los átomos o moléculas se acercan a la superficie del sustrato y controlan la buena composición química en las condiciones adecuadas [84].

Hipótesis

La variación del espesor de la película de CdTe permitirá modular la absorción de fotones en la interfaz CdS/CdTe lo que se verá reflejado en la eficiencia del dispositivo permitiendo la aplicación en ventanas fotovoltaicas.

Objetivo General

Evaluar el efecto del espesor de la película de CdTe obtenida mediante erosión catódica a RF sobre la eficiencia de la celda solar basada en una heteroestructura CdS/CdTe para aplicaciones en ventanas fotovoltaicas.

1.7 Objetivos Específicos

- Obtener películas delgadas de CdTe mediante la técnica de erosión catódica a RF variando los espesores de dicha película.
- Determinar los parámetros críticos de crecimiento de las películas de CdTe mediante perfilometría, espectroscopía UV-VIS, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.
- Evaluar las propiedades fotovoltaicas mediante simulador solar para determinar el efecto del espesor de las películas sobre la eficiencia de los dispositivos obtenidos.

Metodología

Materiales por utilizar para el crecimiento de las películas de ZnO, CdS y CdTe

- 1. Blanco de óxido de zinc en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de óxido de zinc de 99.9999% de pureza.
- 2. Blanco de sulfuro de cadmio en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de sulfuro de cadmio de 99.9999% de pureza.
- 3. Blanco de telururo de cadmio en forma de pastilla de 3 pulgadas de diámetro fabricados a partir de polvos de telururo de cadmio de 99.9999% de pureza.
- 4. Sustratos de vidrio con una capa de FTO TEC-10 de 10 x 10 cm.

1.8 Limpieza de sustratos

Se utilizó un sustrato con recubrimiento de FTO de 10 x 10 cm de tamaño. Primero, el sustrato se deja reposar en solución crómica durante 1 hora para eliminar cualquier tipo de suciedad. Posteriormente se limpiaron los residuos de la solución utilizando agua desionizada. A continuación, utilizando una solución de jabón de dextrán al 10% se sometió el sustrato a un baño ultrasónico durante 15 minutos, por duplicado. Los sustratos, posteriormente de la limpieza, se almacenaron en una bolsa de plástico previamente secados con gas nitrógeno. Esta

limpieza del sustrato se considera para eliminar cualquier tipo de impureza o suciedad que pueda afectar el crecimiento de la película [85] .

1.9 Metodología para el crecimiento de las películas

El crecimiento de las películas de ZnO, CdS y CdTe se realizaron mediante la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia.

A los sustratos previamente limpiados se les colocó una mascarilla, para que de esta manera se obtengan 9 películas por depósito.

Se utilizó la técnica de erosión catódica a RF para realizar tres series distintas, para la Tabla 6.1 se muestran las condiciones de depósito para ZnO, CdS y CdTe, en la cual la capa de ZnO se creció en 20 y 30 minutos, mientras que, para resto de los materiales involucrados, se mantuvieron fijos en la Tabla 6.2 se varió el flujo para CdTe desde 2.5 SCCM hasta 12.5 SCCM con un intervalo de 2.5 SCCM, mientras que el resto de los depósitos de mantuvieron en condiciones constantes y finalmente en la Tabla 6.3 se varió el tiempo de depósito de CdTe desde 1 a 4 horas con un intervalo de 1 hora, el resto de los depósitos se mantuvieron constantes.

Tabla 0.1. Parámetros de primera serie de depósitos por medio de erosión catódica a RF.

Compuesto	Potencia	Temperatura	Tiempo	Flujo
ZnO	50 W	300°C	20 min	
2.10	00 11		30 min	10 SCCM
CdS	30 W		120 min	
CdTe	50 W		240 min	12.5 SCCM

Tabla 0.2. Parámetros de segunda serie de depósitos por medio de erosión catódica a RF.

Compuesto	Potencia	Temperatura	Tiempo	Flujo	
-----------	----------	-------------	--------	-------	--

ZnO	50 W		30 min	10 SCCM
CdS	30 W		120 min	10 SCCIVI
		300°C		2.5 SCCM
				5 SCCM
CdTe	50 W		240 min	7.5 SCCM
				10 SCCM
				12.5 SCCM

Tabla 0.3. Parámetros de tercera serie de depósitos por medio de erosión catódica a RF.

Compuesto	Potencia	Temperatura	Variación del Tiempo	Flujo
ZnO	50 W		30 min	
CdS	30 W		120 min	
		300°C	60 min	10 SCCM
CdTe	80 W	300 C	120 min	10 SCCIVI
Cure	00 VV		180 min	
			240 min	

1.10 Caracterización de las películas delgadas

1. Por medio de difracción de rayos X (DRX) se busca conocer el tamaño de cristal y microestrés. Mediante el análisis de estos parámetros, podremos identificar las condiciones de crecimiento que conducen a la obtención de películas de CdTe con las mejores características estructurales, empleando las ecuaciones que se detallan a continuación:

Para determinar el tamaño de cristal de la capa de CdTe, se emplea la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \tag{6.1}$$

En donde λ es la longitud de onda de rayos x, β es el ancho medio a la altura media (FWHM siglas en inglés) en radianes, y θ es el ángulo de difracción. La difracción se realizará con un difractómetro marca XPERT-PRO, el cual utiliza la línea espectral CuK α de 1.5406 Å.

Y por último para cálculo del microestrés (ϵ) en el material es necesario emplear la siguiente fórmula:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4} \tag{6.2}$$

- 2. Se realizaron mediciones de espectroscopia Raman, ya que esta técnica permite identificar compuestos utilizando como principio el cambio de energía rotacional y vibracional de la molécula. Para ello, es utilizara un sistema micro Raman ThermoFisher DXR-3 mediante un láser de 533 nm.
- 3. Por medio de la espectrofotometría UV-Visible, se permite determinar la transmitancia y el ancho de banda prohibido por medio de la absorbancia en función de la longitud de onda ya que cada molécula se caracteriza por la capacidad de mostrar las bandas de absorción características de la misma. [86].

Para ello se utiliza un espectrofotómetro UV-vis ThermoFisher Genesis 10S con un intervalo de longitud de onda de 300 a 1100 nm.

A partir del espectro de transmitancia se calcula el coeficiente de absorción (α), empleando la siguiente ecuación:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha l)$$
 6.3

Donde T es la transmitancia, R es la reflectancia y I es el espesor de la película. Para poder interpretar los resultados se hará uso del método de Tauc, el cual es un método gráfico que relaciona (αhv)² vs hv para obtener un valor aproximado del ancho de banda prohibido de cada compuesto.

- 4. Se midió el espesor de las películas con un perfilómetro KLA Tencor D-100. La perfilometría, es una técnica de caracterización no destructiva que permite la obtención de espesores de una muestra con una resolución que puede llegar a las pocas decenas de nanómetros.
- 5. El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope, por sus siglas en inglés), es un equipo utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. SEM permite imágenes de alta resolución de la topografía de la superficie de una amplia gama de materiales. Proporciona información detallada sobre la estructura, la morfología y las características de la superficie de la muestra [87].

1.11 Activación de las celdas solares

De acuerdo con K. Gutierrez y *colaboradores* [85], el proceso con condiciones óptimas para este proyecto es utilizar el proceso de sublimación de espacio cercano mediante un tratamiento térmico con CdCl₂; de la misma manera se investigaron distintos parámetros mediante el tratamiento térmico utilizando MgCl₂ señalados en las Tablas 6.4, 6.5 y 6.6.

Para el tratamiento de activación con CdCl₂ se pesaron 0.9 g de CdCld₂ y se montó el sustrato Con disposición ZnO/CdS/CdTe sobre la chalupa permitiendo una distancia de separación de 2 mm entre ellos. El procedimiento es el siguiente: se realizó un vacío de 5x10⁻³ Torr durante 15 minutos. Posteriormente se aumentó la temperatura de la cámara a 200 °C y se esperó 1 minuto para estabilizar la temperatura, finalmente se aumenta la temperatura de la fuente a 380 °C y la temperatura del sustrato a 390 °C, una vez que alcanzó la temperatura indicada, se

variaron los tiempos entre 1 y 2 minutos. Después del tratamiento, las muestras se limpian con metanol a 65 °C por 10 minutos y secadas con nitrógeno [85].

Para la primera serie, el tratamiento de MgCl₂ se variaron 2 parámetros, el tiempo de inmersión en la solución de MgCl₂ y la concentración del ácido nitrofosfórico tal como lo muestra la Tabla 6.4.

Tabla 0.4. Variación de tratamiento de activación para la primera serie

Tiempo de inmersión	Tiempo en mufla	Concentración de		
en MgCl ₂		HNP:H ₂ O		
		1:5		
10 seg		1:6		
	1 min	1:7		
	1 111111	1:5		
12 seg		1:6		
		1:7		

Para la segunda serie se varió el tiempo en la mufla, tal como lo muestra la Tabla 6.5.

Tabla 0.5. Parámetros de tratamiento de activación para segunda serie.

Tiempo de inmersión en MgCl ₂	Tiempo en mufla	Concentración de HNP:H₂O
10 seg	1 min	
	2 min	1:6
12 seg	1 min	1.0
	2 min	

Para la tercera serie, de acuerdo con la Tabla 6.6 se optó por variar el tiempo en la mufla ya que mostraron una mejor adhesión.

Tabla 0.6. Parámetros de tratamiento de activación para tercera serie.

Tiempo de inmersión en MgCl ₂	Tiempo en mufla	Concentración de HNP:H₂O
	1 min	
10 sog	2 min	1:6
10 seg	4 min	1.0
	8 min	
Tiempo de depósito de la película	Tiempo en CSS	Temperatura de CSS
60 min		380 °C
60 min	1 min	390 °C
120 min		380 °C

1.12 Depósito de contactos Cu/Au

Para realizar el depósito de los contactos se utilizó la técnica de depósito físico de vapor (PVD, por sus siglas en inglés) con doble cámara. Para ambos depósitos se utilizaron chalupas de molibdeno Primero se pesan 0.07 g de oro, se monta sobre una chalupa y se corta una varilla de 1 cm de largo de cobre.

1.13 Caracterización de la heteroestructura CdS/CdTe

La caracterización de los dispositivos fotovoltaicos basados en las heteroestructuras CdS/CdTe se realizó mediante la utilización de un simulador solar

para determinar la eficiencia de conversión. Se efectúan comúnmente 150 pasos o mediciones de corriente a partir de un intervalo entre 0 y 1 volt de circuito abierto. Como resultado se obtendrá una gráfica I-V y con ello se podrá obtener la eficiencia del dispositivo solar de interés, la corriente de corto circuito (J_{sc}) , voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF). El simulador emplea una lámpara de arco de xenón, la cual irradia una potencia de 100 mW/cm², representando 1.5 AM que es el estándar de iluminación solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente 48°.

Resultados

1.14 Variación del tiempo de depósito de ZnO en la heteroestructura CdS/CdTe (primera serie)

1.14.1 Caracterización estructural

El espectro Raman, mostrado en la Figura 7.1, los modos vibracionales característicos de CdTe se encuentran en 162.5 cm⁻¹, 137.6 cm⁻¹ y 325 cm⁻¹. El modo centrado en 162.5 cm⁻¹ corresponde a modo vibracional longitudinal óptico fundamental del CdTe. El modo ubicado en 137.6 cm⁻¹ se traslapa con el modo vibracional transversal óptico de CdTe y la simetría E2g de telurio y finalmente el modo vibracional en 325 cm⁻¹ corresponde al segundo modo longitudinal óptico de CdTe. La presencia de los modos transversal óptico y longitudinal indican una conductividad eléctrica tipo-p. Por otro lado, los modos vibracionales característicos de Te se encuentran en 94 cm⁻¹ y 120 cm⁻¹. Es importante mencionar que tanto la alta intensidad en el modo a 120 cm⁻¹, cuyo valor es asociado a una presencia rica en Te sobre la película CdS/CdTe, así como el corrimiento de los modos vibracionales con respecto a la literatura es debido al procedimiento de activación de la película por el HNP [88], [89].

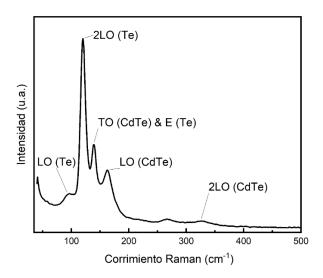


Figura 0.1. Espectro Raman de película de CdTe posterior al tratamiento térmico.

En la Figura 7.2 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas con y sin tratamiento térmico. Se puede apreciar una mejor cristalinidad debido al tratamiento térmico ya que se aprecia una disminución de ruido y una mejor definición en los picos del difractograma. Se observan picos característicos de CdTe con una estructura hexagonal tipo wurzita con una orientación preferencial en los planos (002) y (110) y una estructura cúbica tipo zincblenda con una orientación en los planos (111) y (220) dando como resultado una mezcla de fases de CdTe. En 27.07° identificado con un triángulo rojo para la película de CdTe con el tratamiento térmico se observa un pico relacionado con el plano (101) para el telurio, corroborando con el espectro Raman que muestra su modo vibracional.

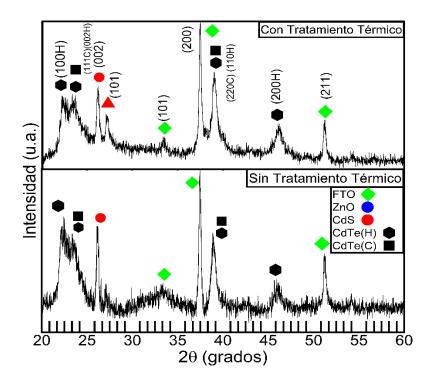


Figura 0.2. Difractogramas de películas de CdTe con y sin tratamiento térmico.

Tabla 0.1. Efecto del tratamiento térmico sobre propiedades estructurales de las películas delgadas de CdTe.

	Tamaño de cristal (nm)	Microestrés x10 ⁻³
Con tratamiento térmico	26.66	2.1
Sin tratamiento térmico	10.19	15.2

En cuanto a la Tabla 7.1 es evidente que el tratamiento térmico aumentó el tamaño de cristal y disminuyó el microestrés de las películas depositadas aumentando un poco más del doble de tamaño de cristal y disminuyendo 7.5 veces el microestrés.

1.14.2 Eficiencias

En la Figura 7.3 se muestran las gráficas J-V de las celdas con distintos tiempos y concentraciones del tratamiento de activación. Evidentemente la celda que mostró mejores propiedades eléctricas fue la celda cuyo tratamiento térmico se realizó sumergiendo el sustrato durante 10 segundos en MgCl₂ y con la preparación de una solución de HNP 1:6. De acuerdo con Burst J, Duenow J, Albin D y colaboradores [90] los valores en los que normalmente oscilan los voltajes de circuito abierto de las celdas solares de CdTe son entre 800 mV y 850 mV, el valor obtenido se encuentra dentro de lo mencionado [90].

Por otro lado, la densidad de corriente normalmente oscila entre 20 y 30 mA cm⁻², siendo 31 mA el límite teórico calculado de acuerdo con el límite Shockley-Queisser. Claramente no se encuentra cerca de los valores mencionados [91].

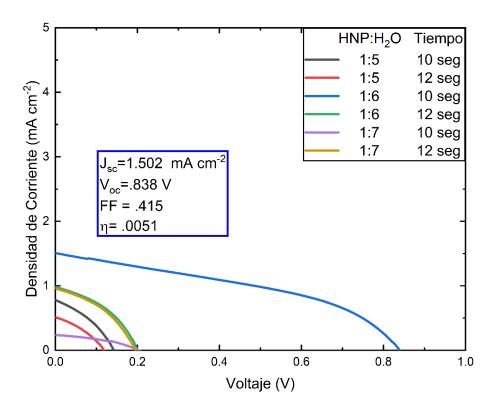


Figura 0.3. Eficiencias de dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con distintos tiempos y concentraciones de tratamiento térmico con MgCl₂.

Con estos resultados obtenidos se optó por elegir las condiciones de 1:6 de solución de HNP y un tiempo de inmersión de 10 segundos en MgCl₂ para la siguiente serie de pruebas.

1.15 Heteroestructura CdS/CdTe con distintos espesores de CdTe obtenidos mediante variación de flujo de depósito (segunda serie)

1.15.1 Caracterización estructural

El efecto del tiempo de depósito de CdS se observa en la Figura 7.4. Se encontraron tres modos vibracionales en 299 cm⁻¹, 598 cm⁻¹ y 903 cm⁻¹ correspondientes a los modos de fonones ópticos longitudinales fundamentales (LO, 2LO, 3LO, respectivamente). Se puede observar que conforme se aumenta el tiempo, no existe variación significativa [92].

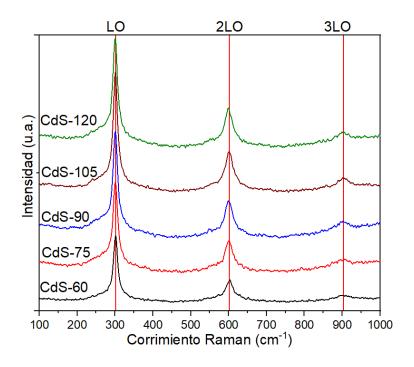


Figura 0.4. Espectros Raman de CdS a distintos tiempos de depósito.

En la Figura 7.5. se muestran los espectros Raman de las películas de CdTe obtenidas a distintos flujos de depósito. En la espectroscopía Raman, los modos vibracionales de CdTe son 162.5 cm⁻¹ y 325 cm⁻¹. El pico centrado en 162.5 cm⁻¹ corresponde a modo vibracional longitudinal óptico fundamental del CdTe (LO) y el modo vibracional en 325 cm⁻¹ muestra el segundo modo longitudinal óptico de CdTe (2LO). Por otro lado, los modos vibracionales característicos de Te se encuentran en 96 cm⁻¹ (LO) y 121 cm⁻¹ (2LO).[89]

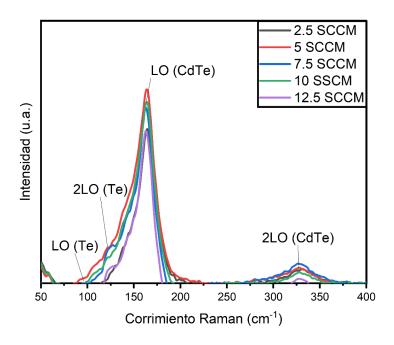


Figura 0.5. Espectros Raman de películas delgadas de CdTe depositadas a distintos flujos.

La variación del espesor de las películas delgadas de CdTe en función del flujo de trabajo se muestra en la Figura 7.6. El espesor de la película disminuye de 1288 nm a 700 nm al aumentar el flujo del gas de 2.5 SCCM a 12.5 SCCM. En el proceso de erosión catódica a RF la tasa de crecimiento de las películas depende principalmente de la variación de parámetros tales como el tipo de gas utilizado, la potencia de operación, presión de trabajo y el flujo del gas de trabajo, etc. Según la teoría, al aumentar el flujo de gas, disminuye el espesor de la película, principalmente debido al camino libre medio (CLM). El CLM de un átomo es el promedio de la distancia que el átomo puede trasladarse antes de colisionar con otro átomo. Según la ecuación 7.2, el CLM depende del número de moléculas por unidad de volumen (N_A) por lo tanto, entre mayor número de átomos confinados, menor el CLM y por consecuencia menor tasa de depósito.



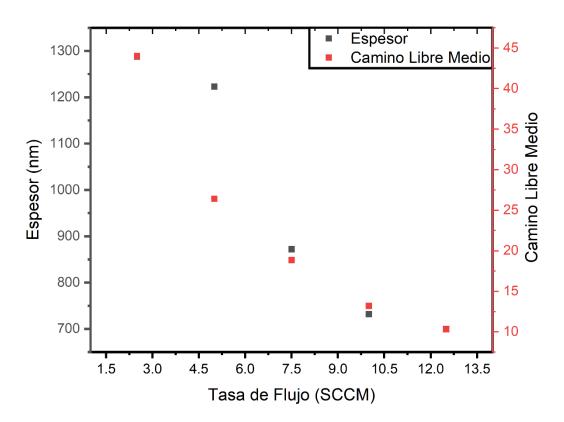


Figura 0.6. Espesores de CdTe obtenidos mediante distintas tasas de flujo de argón.

En la Figura 7.7 se presentan los difractogramas de rayos X de los sustratos con CdTe a distintos flujos de depósito y se observan picos representativos de planos para FTO, ZnO, CdS, CdTe siendo la figura de diamante para FTO, hexagonal para CdTe hexagonal, cuadrado para CdTe con fase cúbica y circular para CdS.

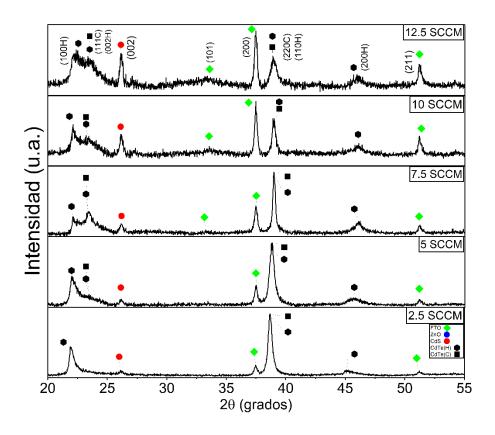


Figura 0.7. Difractogramas de películas de CdTe depositadas con distintos flujos.

Los planos (002), (110) y (200) están alineados con la estructura cristalina hexagonal de CdTe, mientras que (111C) y (220C) corresponden a la estructura cúbica de CdTe mostrándose en todas las variaciones de flujo (2.5 a 12.5 SCCM). Se observa que al aumentar el flujo la intensidad de los picos aumenta ya que cuando el espesor del material aumenta, hay más volumen de material presente en la dirección de difracción. Esto significa que hay más átomos o moléculas disponibles para interactuar con los rayos X incidentes y contribuir a la difracción. Como resultado, la intensidad de los picos de DRX tiende a aumentar con un mayor espesor, ya que hay más partículas difractantes en la muestra [93].

Tabla 0.2. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas con distintos flujos.

Flujo (SCCM)	Tamaño de cristal (nm)	Microestrés x10 ⁻³
2.5	10	13.1
5	11	17.3
7.5	16	17.8
10	14	11.6
12.5	9	15.2

Observando la Tabla 7.2, el flujo que muestra las mejores propiedades estructurales es de 10 SCCM con 14 nm de tamaño de cristal y un valor de microestrés de 11.6x10⁻³. Se pude inferir que con este flujo hay un arreglo atómico, que favorece una relajación de la red, lo cual se traduce en mayor tamaño de cristal y un menor microestrés.

Realizando el mismo análisis a los sustratos posterior al tratamiento térmico y tratamiento de difusión, en la Figura 7.8 se observa una mayor intensidad en los picos indicativos de una mayor cristalinidad y un mayor tamaño de cristal. Se realizaron pruebas de tratamiento térmico con CdCl₂ por medio de CSS para observar si existen cambios en propiedades estructurales. Se aprecia un aumento considerable en la intensidad del pico situado en 22° para 10 SCCM en CSS y tratamiento con MgCl₂. Esto es debido a que el tratamiento térmico promueve un aumento de tamaño de cristal. También se observa un cambio de estructura predominante antes siendo hexagonal y posteriormente al tratamiento con vapores de CdCl₂ la estructura predominante cambia a cúbica.

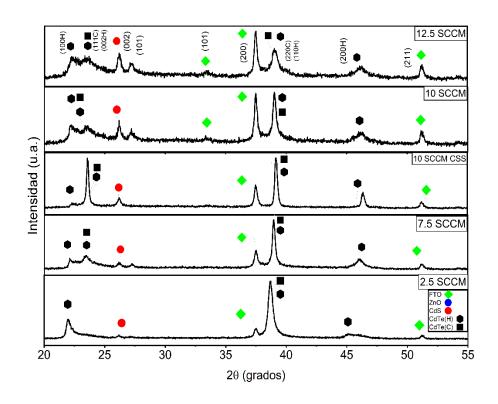


Figura 0.8. Difractogramas de películas de CdTe depositadas a distintos flujos posterior al tratamiento térmico.

Los datos mostrados en la Tabla 7.3 para muestras con flujos de Ar (2.5 a 12.5 SCCM) después del tratamiento térmico. Muestran alta variación en los tamaños de cristal, pero se encuentra una ligera tendencia para el microestrés. Es evidente que el tratamiento térmico sí funciona y está disminuyendo el microestrés y aumentando el tamaño de cristal. El MgCl₂ tanto como el CdCl₂ ayuda al crecimiento del tamaño de los cristales de CdTe actuando como un donante de cloro. El cloro es un elemento que forma vacancias, lo que significa que puede ocupar un sitio en la red cristalina que normalmente está vacío. Esto puede dar lugar a la formación de granos más grandes, ya que los átomos de cloro pueden ayudar a unir los diferentes dominios cristalinos. Además, el MgCl₂ también puede ayudar a reducir la energía superficial de la película de CdTe. Esto se debe a que los iones Mg₂+ en el MgCl₂ son más electropositivos que los iones Cd₂+ en el CdTe. Esta

diferencia de electronegatividad crea un dipolo en la superficie de la película, lo que ayuda a reducir la energía superficial [94].

Tabla 0.3. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas con distintos flujos posterior al tratamiento térmico.

Flujo	Tratamiento térmico	Tamaño de cristal	Microestrés
(SCCM)	utilizado	(nm)	x10 ⁻³
2.5	MgCl ₂	13.38	10.4
7.5	MgCl ₂	16.6	10.6
10	MgCl ₂	14.4	1.8
12.5	MgCl ₂	11.3	12.4
10	CdCl ₂	25	6.8

En la Figura 7.9 se muestran los resultados de análisis SEM de las películas de CdTe posterior al tratamiento térmico utilizando MgCl₂. La Figura 7.9a) muestra la película depositada a 2.5 SCCM. Es evidente que el tamaño de grano es muy pequeño en comparación con el resto de las muestras ya que tiene un tamaño menor a las 100 nm, asimismo se observa que no se observa una formación correcta de los granos. Este tipo de granos con estructura columnar se debe al flujo bajo porque los átomos no pueden difundirse correctamente a sitios de menor energía ya que son enterrados por los átomos eyectados subsecuentes a éste. La Figura 7.9b) se observa el cambio de morfología con un poco de mayor definición en granos con mayor tamaño, pero no logran superar los 100 nm. La Figura 7.9c) representa el depósito a 10 SCCM y se observa que existen aglomeraciones en los

granos. Finalmente, el depósito llevado a cabo a 12.5 SCCM muestran cavidades entre los granos y una definición entre las fronteras de los granos.

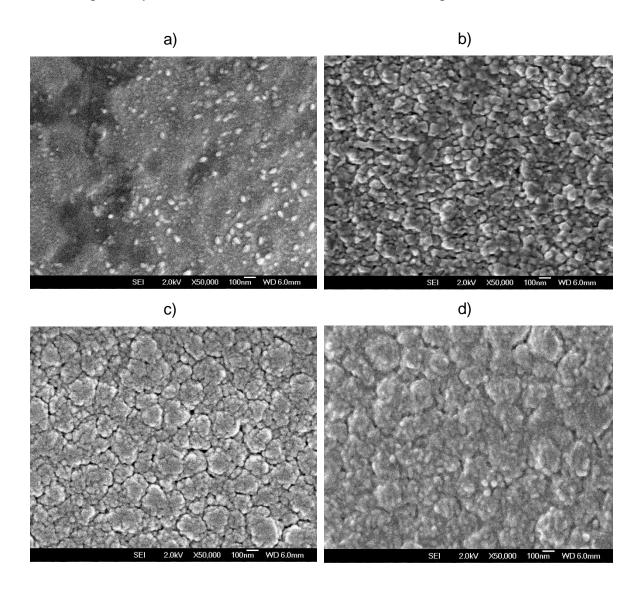


Figura 0.9. Películas delgadas de CdTe posterior al tratamiento térmico con MgCl₂ depositadas a distintos flujos a) 2.5 SCCM b) 7.5 SCCM c) 10 SCCM d) 12.5 SCCM.

1.15.2 Caracterización óptica

Las propiedades ópticas de las películas de CdTe se han deducido a partir de los espectros de transmisión (T) de las películas depositadas de acuerdo a los parámetros de la segunda serie utilizando un espectrofotómetro UV-Vis en una

región de trabajo desde 300 a 1100 nm. La Fig. 7.10a) muestra las curvas de transmitancia de películas delgadas de CdTe preparadas a diferentes flujos de Ar en el intervalo de 2.5-12.5 SCCM. La Figura 7.10b) muestra la variación del ancho de banda prohibida al aumentar el flujo de Ar.

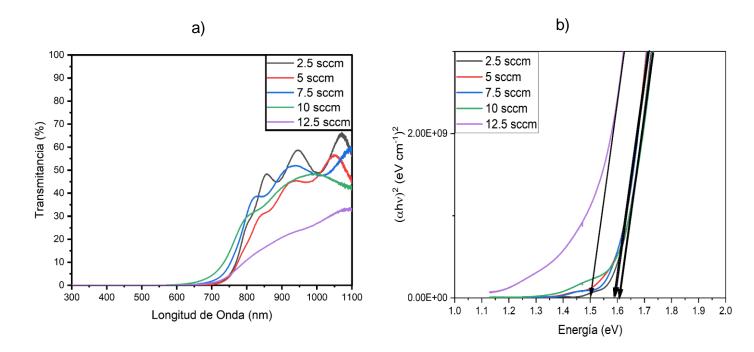


Figura 0.10. a) Espectro de transmitancia b) variación del ancho de banda prohibido de películas de CdTe preparadas a distintos flujos de ar.

La presencia de patrones de interferencia en los espectros de transmitancia de las películas indica una morfología homogénea. La transmisión depende en gran medida de la estructura de la película, que está determinada por los métodos de preparación, el espesor y las condiciones de depósito. Se puede apreciar, en la Figura 7.10, que conforme disminuye el flujo del gas, el borde de absorción se recorre hacia la derecha, esto es debido a que, entre mayor espesor (Figura 7.6), la capa de CdTe absorbe mayor cantidad de fotones y la fuerte caída en el borde de absorción es una indicador de una buena cristalinidad de CdTe en las películas.

Como el CdTe es un semiconductor de ancho de banda prohibida directa, el ancho de banda (E_g) está relacionado con el coeficiente de absorción óptico (α) mediante la Ecuación 7.3, donde:

$$(\alpha E)^{1/2} = B^{1/2} (E - E_{ont})$$
 7.3

Donde α es el coeficiente de absorción, B es la estado de densidad óptica y E es la energía del fotón. El coeficiente de absorción (α) se puede calcular a partir de la transmitancia de las películas con la fórmula que se muestra en la Ecuación 7.4:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \tag{7.4}$$

Donde d es el espesor de la película y T la transmitancia. Por lo tanto, el ancho de banda prohibida se puede obtener extrapolando tangencialmente la línea a la energía del fotón como eje en la gráfica de (αhν) como función de hν. La variación del ancho de banda prohibida como función del flujo del gas trabajo se muestra en la Figura 7.10b. Se observa que al aumentar el flujo disminuye ligeramente el ancho de banda prohibida. De acuerdo con reportes el valor de ancho de banda prohibida de 1.6 eV corresponde a la fase hexagonal de CdTe y 1.54 eV para la fase cúbica de CdTe [95].

1.15.3 Eficiencias

En la Figura 7.11 se muestran las gráficas J-V para las muestras con películas de CdTe depositadas a distintos flujos. De acuerdo con reportes, los resultados presentados suelen ser para dispositivos que no recibieron tratamiento térmico y se muestra un desempeño pobre ya que su tamaño de cristal es muy pequeño y el microestrés muy alto, así como de acuerdo con las imágenes SEM (Figura 7.9) los granos que se observan para todas las muestras son muy pequeños y es aún más evidente que existen gran cantidad de fronteras de grano. Una posibilidad de que

se presenten estos resultados puede ser debido a la temperatura y tiempo del proceso de tratamiento. La temperatura utilizada normalmente es de 400°C con un tiempo de 10 min en adelante cuando se tratan espesores de alrededor 10 µm, pero como las muestras estudiadas tienen un espesor máximo de 1,288 nm es un impedimento largos tiempos y alta temperatura ya que se corre el riesgo de la sublimación de CdTe.

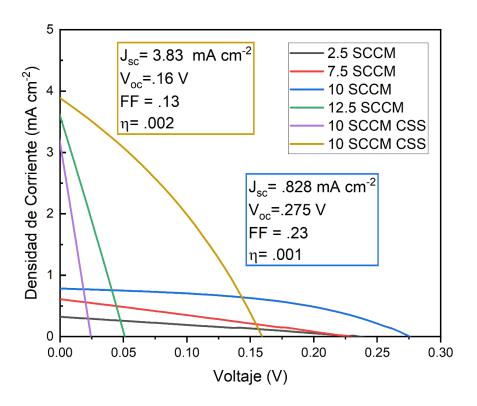


Figura 0.11. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con vapores de CdCl₂ con distintos espesores de CdTe por medio de la variación del flujo.

Como se pudo observar en la Figura 7.11 el flujo con el que se obtuvo tanto un espesor ideal para el uso de ventanas fotovoltaicas como mejores eficiencias fue el de 10 SCCM. Asimismo, el tratamiento térmico que presentó mejores resultados en los dispositivos fotovoltaicos fue por medio de CdCl₂ por medio del proceso de CSS con respecto al uso de MgCl₂, por lo que en la siguiente experimentación se

optó por realizar más pruebas con vapores de CdCl₂ y fijar el flujo de depósito de erosión catódica en 10 SCCM.

1.16 Heteroestructura CdS/CdTe con distintos espesores de CdTe obtenidos mediante variación de tiempo de depósito (tercera serie)

1.16.1 Caracterización estructural

En la Figura 7.12 se observan los espectros Raman de películas delgadas de CdTe depositadas a distintos tiempos desde 60 a 240 min. En todas las muestras, se presentan 2 picos intensos y uno de ellos está solapado con otro pico resultando así tres picos, en 142 cm⁻¹, 163 cm⁻¹ y 326 cm⁻¹.

Este análisis cualitativo nos permite observar en todas las muestras una buena cristalinidad de CdTe, obteniendo la mayor intensidad y un pico más pronunciado para la muestra depositada a 60 minutos. Los tres picos corresponden a modos vibracionales asociados a CdTe; el pico solapado centrado en 142 cm⁻¹ corresponde al modo longitudinal acústico (LA), en 163 cm⁻¹ corresponde al modo óptico longitudinal (LO) y finalmente en 326 cm⁻¹ corresponde al segundo modo óptico longitudinal (2LO) [89].

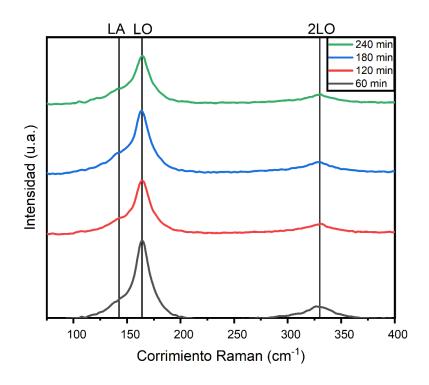


Figura 0.12. Espectros Raman de películas delgadas de CdTe depositadas a distintos tiempos.

En la Figura 7.13 se muestran los difractogramas para la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe con distintos tiempos de depósito de CdTe. Es evidente que, al aumentar el tiempo, también disminuye el ruido, esto es debido a que las películas con mayor espesor son FTO y CdTe disminuyendo así las señales de los otros compuestos. Se observa un pico de alta intensidad en 23.7° correspondiente a CdTe atribuido al plano (110) para CdTe hexagonal y (111) para CdTe cúbico. También se observan más señales de ambas estructuras, indicativo que existe una mezcla de fases en la película de CdTe.

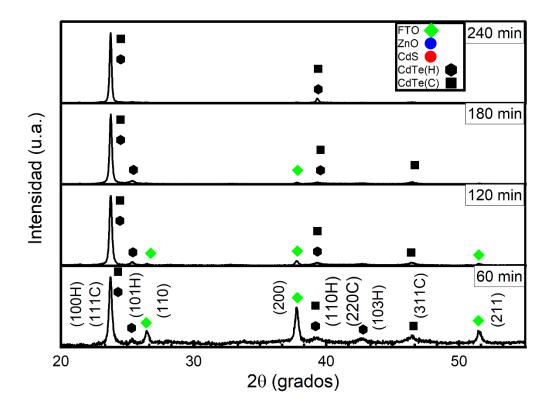


Figura 0.13. Difractogramas de películas delgadas de CdTe depositadas a distintos tiempos y a un flujo de 10 SCCM y una potencia de 80w.

La Tabla 7.4 muestra las propiedades estructurales de las películas analizadas en la Figura 7.13. Es evidente una tendencia en el tamaño de cristal que conforme aumenta el espesor (Figura 7.15) aumenta el tamaño de cristal, esto es debido a que, con tiempos de depósito más largos, se depositan más átomos de CdTe sobre el sustrato, lo que permite que crezcan los cristalitos iniciales. La mayor disponibilidad de átomos de CdTe proporciona más material para que los cristalitos crezcan lateralmente y se unan, lo que lleva a un aumento en el tamaño del cristalito.

Tabla 0.4. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas con distintos tiempos de depósito.

Tiempo de	Tamaño de cristal	Microestrés
depósito		
	(nm)	х10 ⁻³

(minutos)		
60	19.5	50.3
120	22.7	4.8
180	21.6	36.2
240	46.4	14.2

En la Figura 7.14 se muestran los difractogramas para la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe con distintos tiempos de depósito de CdTe posterior al tratamiento de activación. Como se ha mencionado anteriormente, el proceso de tratamiento térmico además de mejorar las propiedades de la película de CdTe, también modifica la estructura cristalina a una fase más estable. En este caso, el cambio de fase fue a la fase cúbica centrada en las caras. También es evidente una mejor definición en los picos más intensos correspondientes a los planos (111) y (220) de CdTe asociados a una mejor cristalinidad de la película.

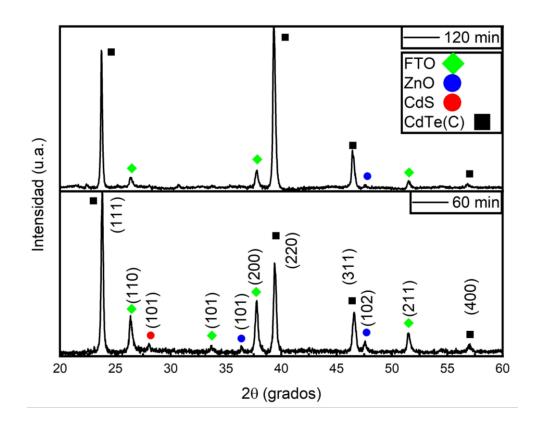


Figura 0.14. Difractogramas de películas delgadas de CdTe depositadas a distintos tiempos posterior al tratamiento térmico.

En la Tabla 7.5 se muestran los tamaños de cristal y microestrés de las películas analizadas en la Figura 7.14. Se observa un aumento en tamaño de cristal y disminución del microestrés. El tratamiento con CdCl₂ favorece la recristalización y el crecimiento de los cristalitos de CdTe presentes en la película. Durante el tratamiento, el CdCl₂ se difunde en la estructura del CdTe y actúa como un agente de recristalización, promoviendo la formación de cristalitos de mayor tamaño. Esta recristalización puede ayudar a mejorar la calidad cristalina de la película, reducir los defectos y mejorar las propiedades eléctricas. En cuanto al microestrés, puede originarse debido a diferentes factores, como la diferencia en coeficientes de expansión térmica entre la película y el sustrato, defectos de crecimiento o la tensión inherente en la estructura cristalina. El tratamiento con CdCl₂, al favorecer la recristalización, puede ayudar a reducir este microestrés al permitir una relajación de la red cristalina de CdTe.

Tabla 0.5. Propiedades estructurales de películas de CdTe obtenidas a distintos tiempos posterior al tratamiento térmico.

Tiempo de depósito	Tamaño de cristal	Microestrés
(minutos)	(nm)	х10 ⁻³
60 @ 390°C	36.3	8.7
120 @ 380°C	39.1	2.8

La película depositada durante 60 minutos mostró un tamaño de cristal de 36 nm, mientras que la película depositada durante 120 minutos tenía un tamaño de cristal de 39 nm. El tratamiento térmico indujo un mayor crecimiento de grano, lo que llevó a un aumento en el tamaño promedio del cristal.

En la Figura 7.15 se muestran los espesores obtenidos para las películas de CdTe a distintos tiempos de depósito. Tal como se observa, es evidente la tendencia que al aumentar el tiempo de depósito también aumenta el espesor porque hay más tiempo en que las partículas pueden erosionar del blanco hacia el sustrato y al eyectar más partículas, el espesor aumenta.

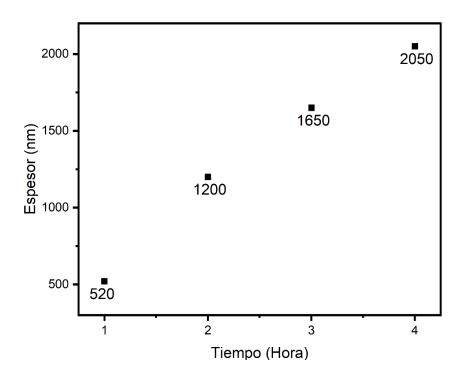


Figura 0.15. Espesores de películas de CdTe depositadas a distintos tiempos con una potencia de 80W

Para observar la morfología de las películas de CdTe antes del tratamiento térmico con MgCl₂ se realizó un análisis SEM, mostrado en la Figura 7.16. La Figura 7.16a) muestra la película delgada de CdTe a un tiempo de depósito de 60 minutos antes del tratamiento térmico y es evidente que la estructura granular tiene apariencia no homogénea y se observa un tamaño de grano no mayor a 100 nanómetros de largo con algunas cavidades entre la estructura. La Figura 7.16b) es la película de CdTe depositada a 120 min y no tienen ningún grano formado, se observa una estructura distinta al resto de las películas. La Figura 7.16c) muestra un grano más uniforme y desarrollado, pero no presento homogeneidad en el tamaño de grano, debido a que algunas de ellos superan los 100 nm mientras algunos otros no. Finalmente, la Figura 7.16d) muestra granos mucho más compactados que aquellos de las muestras anteriores y granos de menor tamaño con una forma de coliflor.

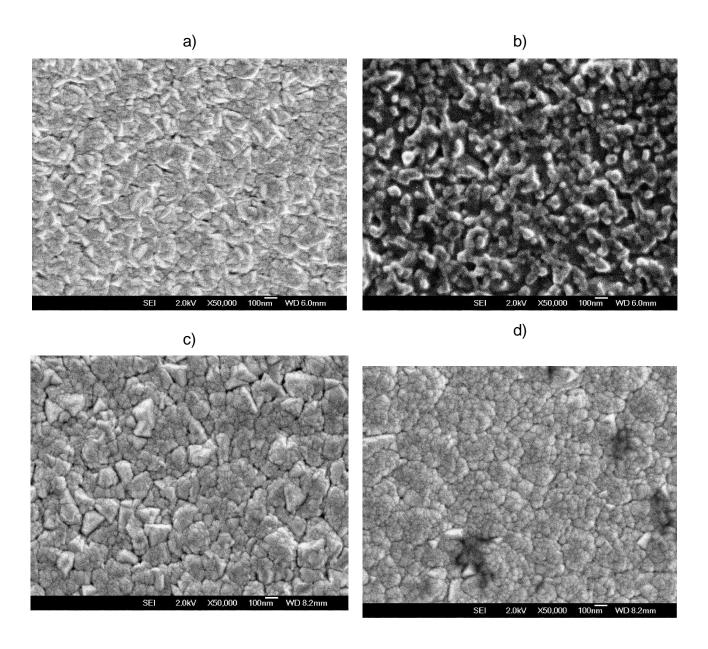


Figura 0.16. SEM de películas delgadas de CdTe depositadas a diferentes tiempos, sin tratamiento térmico a) 60 min b) 120 min c) 180 min d) 240 min

La Figura 7.17 muestra las imágenes SEM para las películas de CdTe depositadas a diferentes tiempos con tratamiento térmico en vapores de CdCl₂. La Figura 7.17a) representa la película depositada a 60 minutos y la Figura 7.17b) representa el depósito realizado durante 120 minutos. Es evidente que existe un cambio estructural para ambas películas, el tamaño de grano aumenta drásticamente, disminuyen las fronteras de grano y define una mejor estructura

granular, pero la que presenta mejor morfología es la película depositada a 60 minutos.

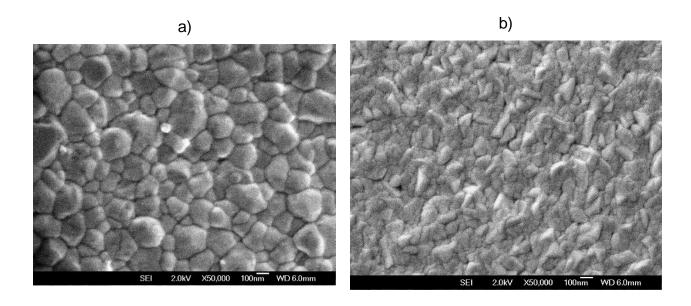


Figura 0.17. Imágenes SEM de películas delgadas de CdTe con tratamiento térmico en vapores de CdCl₂ a) 60 min b) 120 min

1.16.2 Caracterización óptica

En la Figura 7.18a) se muestran las transmitancias de las películas de CdTe depositadas a distintos tiempos. Todas las películas muestran patrones de interferencia relacionados con una película homogénea. También se observa que, al aumentar el tiempo de depósito, la transmitancia disminuye y esto es debido al aumento del espesor de las películas. Por ser un depósito homogéneo, también se observa una buena definición del borde de absorción para todas las muestras. Por otro lado, la Figura 7.18b) muestra el ancho de banda prohibido por medio del método de Tauc para las muestras a diferentes tiempo de depósito. La obtención de una acho de banda de entre 1.49 eV a 1.53 eV es un indicador de que se obtuvo una fase hexagonal para el CdTe, de acuerdo a lo reportado. De esta manera se podría sugerir que los picos obtenidos en tal figura tal corresponden a la fase hexagonal

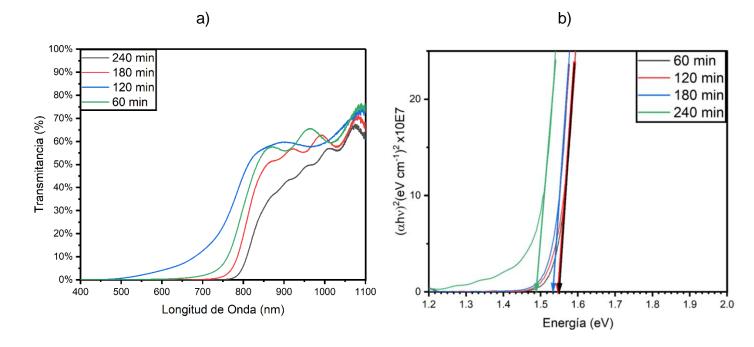


Figura 0.18. a) Espectro de transmitancia b) Variación del ancho de banda prohibida de películas de CdTe preparadas a distintos tiempos

Se realizó un análisis UV-Vis posterior al tratamiento de activación para calcular el cambio en el ancho de banda prohibida de CdTe; los espectros se presentan en la Figura 7.19a). La absorción del borde de todas las muestras se desplazó hacia energías más bajas (desplazamiento al rojo) después del tratamiento térmico, lo que indica una disminución en la energía de la banda prohibida. La energía del ancho de banda prohibida se puede estimar a partir del borde de absorción utilizando el método de Tauc.

El cambio en la energía de la banda prohibida se puede explicar por la modificación en la estructura electrónica debido a la transición de fase. En la fase hexagonal, la energía de la banda prohibida es mayor (1.53 eV) en comparación con la fase cúbica (1.49 eV). Este cambio se puede atribuir a las diferentes disposiciones atómicas y características de enlace en las dos fases. La fase hexagonal tiene una estructura en capas, mientras que la fase cúbica tiene una

disposición más compacta y simétrica. Esta diferencia estructural afecta la estructura electrónica de bandas y, en consecuencia, el ancho de banda prohibida [95].

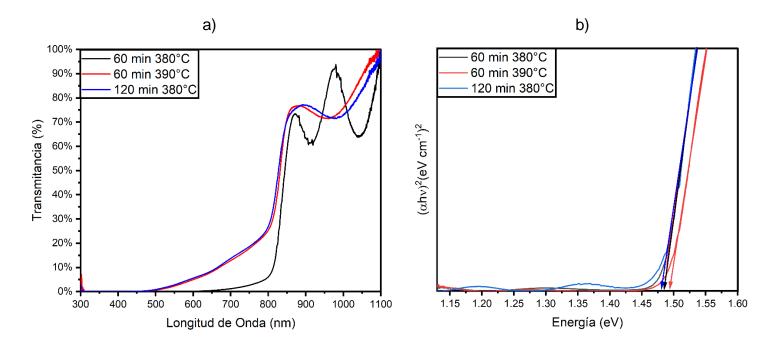


Figura 0.19. a) Espectro de transmitancia b) Variación del ancho de banda prohibida de películas de CdTe preparadas a distintos tiempos posterior al tratamiento térmico.

1.16.3 Eficiencias

Posterior a las pruebas de los tratamientos térmicos, se obtuvieron las eficiencias mostradas en las Figuras 7.20 y 7.21. La Figura 7.20 muestra los resultados para las pruebas de tratamiento de activación con vapores de CdCl₂ por medio de CSS variando la temperatura 380°C y 390°C para la heteroestructura CdS/CdTe con la película de CdTe depositada durante 60 minutos y 380°C para la heteroestructura CdS/CdTe con la película de CdTe depositada durante 120 minutos y en la Figura 7.21 se muestran los resultados con las pruebas realizadas en la mufla con MgCl₂ variando el tiempo de calentamiento de 1,2,4 y 8 minutos.

La celda con una capa de CdTe depositada a 60 min, tratada con vapores de $CdCl_2$, empleando un temperatura en la fuentes de 390 °C obtuvo la eficiencia máxima de 4.12%, un FF de 0.52 una R_{serie} de 15.12 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ y una R_{paralelo} de 3,875 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. El aumento de la eficiencia sobre el resto de las celdas fabricadas puede ser principalmente debido al tratamiento de activación ya que éste permite tanto aumentar el tamaño de grano como disminuir las fronteras entre ellos.

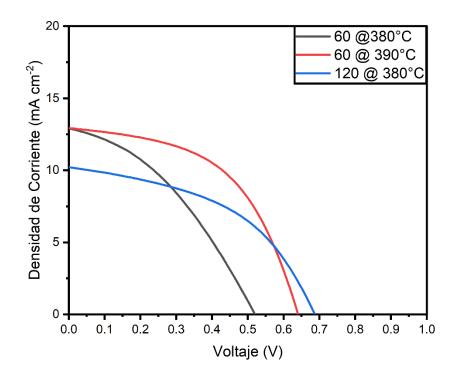


Figura 0.20. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con heteroestructura ZnO/CdS/CdTe posterior al tratamiento térmico con vapores de CdCl₂

La película depositada a 180 minutos alcanzó la eficiencia máxima para las películas a las que se les realizó un tratamiento térmico con MgCl₂. Es claro que el tratamiento en el que se utilizaron vapores de CdCl₂ presenta mejores valores que los resultados obtenidos para el tratamiento térmico con la mufla utilizando MgCl₂. Una de las posibles razones es que el uso de vapores de CdCl₂ es un método de más preciso y controlado que MgCl₂. Esto se debe a que el tratamiento se realiza por medio de CSS y esto permite el control preciso de la temperatura y de la atmósfera en la que se lleva a cabo ya que al realizarse en vacío puede evitar la

introducción de impurezas a la película. Esto puede conducir a mejores resultados en términos de calidad y uniformidad del material [94].

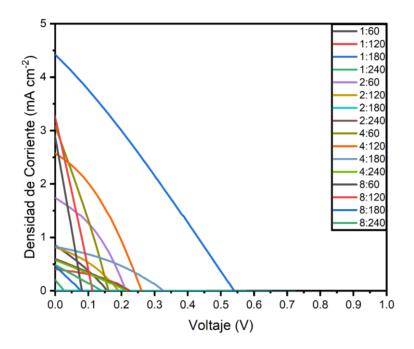


Figura 0.21. Eficiencias para los dispositivos fotovoltaicos con tratamiento térmico con $MgCl_2$

Conclusiones

Se procesaron celdas solares basadas en la heteroestructura FTO/ZnO/CdS/CdTe empleando la técnica de erosión catódica a radiofrecuencia. Primero se variaron las condiciones de crecimiento para la película de ZnO, posteriormente se obtuvieron películas delgadas de CdTe variando el flujo y el tiempo de depósito.

La evaluación estructural de las películas de CdTe depositadas bajo distintos flujos de argón reveló que estas películas tenían una estructura policristalina. Antes del tratamiento de activación, mostraban una configuración hexagonal con un crecimiento preferencial en el plano (002), mientras que después del tratamiento, la estructura cambiaba a una forma cúbica con un crecimiento preferente en el plano (111). Al analizar los espectros Raman de las muestras de CdTe, se identificaron dos modos vibracionales a 163 cm⁻¹ y 326 cm⁻¹. En ambos casos, estos modos mostraron un desplazamiento de una unidad, indicando la existencia de tensiones de compresión en la red cristalina.

La transmitancia de las películas de CdTe evidenció una transición abrupta en la absorción, lo que sugiere una elevada calidad cristalina en dichas películas. Mediante la microscopía electrónica de barrido se demostró que, antes del tratamiento de activación, los tamaños de grano en las películas de CdTe eran menores a 100 nm. Esta particularidad es previsible al utilizar la técnica de erosión catódica de radiofrecuencia. Sin embargo, tras someter las películas al tratamiento de activación mediante vapores de CdCl2, los tamaños de grano aumentaron significativamente, superando los 100 nm e incluso alcanzando cerca de 200 nm.

La caracterización óptica indicó que las películas delgadas de CdTe muestran un borde de absorción alrededor de los 810 nm. Al emplear la aproximación de bandas parabólicas y el modelo de Tauc, se estimó que el ancho de la banda prohibida era aproximadamente 1.53 eV antes del tratamiento de activación. Después del tratamiento, el valor disminuyó a 1.48 eV debido a la transición de la fase hexagonal a la cúbica inducida por el proceso de activación.

Mediante la caracterización estructural y óptica, se logró definir las condiciones críticas para el crecimiento óptimo de películas de CdTe: una fuente de radiofrecuencia de 80 W, una temperatura de sustrato de 300 °C, un flujo de Ar de 10 SCCM y un tiempo de depósito de 60 minutos, lo cual resultó en un espesor de 520 nm. Asimismo, se identificaron las condiciones adecuadas para el tratamiento de activación de tales películas, consistente en un recocido con CdCl2 a 390 °C durante 1 minuto.

Para evaluar el impacto de reducir el espesor de la película de CdTe en las celdas solares, se elaboraron celdas con la heteroestructura ZnO/CdS/CdTe siguiendo las condiciones mencionadas anteriormente. Como resultado, se obtuvo una eficiencia máxima de 4.12%. Este estudio de investigación señala que reducir el grosor de las películas de CdTe en las celdas solares basadas en CdTe es una alternativa viable para producir ventanas fotovoltaicas. Sin embargo, también resalta la importancia de realizar un análisis exhaustivo del impacto del tratamiento térmico en la eficiencia de estos dispositivos.

Referencias Bibliográficas

- [1] "Población | Naciones Unidas." https://www.un.org/es/global-issues/population (accessed May 16, 2022).
- [2] United Nations Population Division, "Population by country, available from 1800 to 2021," Oct. 08, 2021.
- [3] M. J. Lőrincz and J. Torriti, "Structural analysis of energy demand," Handbook of Energy Economics and Policy, pp. 67–107, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-814712-2.00002-6.
- [4] "Energy Production and Consumption Our World in Data." https://ourworldindata.org/energy-production-consumption (accessed May 16, 2022).
- [5] A. Mutalikdesai and S. K. Ramasesha, "Solution process for fabrication of thin film CdS/CdTe photovoltaic cell for building integration," 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2017.04.036.
- [6] H. Ritchie, "Sector by sector: where do global greenhouse gas emissions come from? - Our World in Data," Sep. 18, 18AD. https://ourworldindata.org/ghg-emissions-by-sector (accessed Apr. 02, 2022).
- [7] D. Welsby, J. Price, S. Pye, and P. Ekins, "Unextractable fossil fuels in a 1.5 °C world," *Nature 2021 597:7875*, vol. 597, no. 7875, pp. 230–234, Sep. 2021, doi: 10.1038/s41586-021-03821-8.
- [8] "2020 Report Production Gap," 2021. https://productiongap.org/2020report/ (accessed Apr. 02, 2022).
- [9] L. Shinn, "Renewable Energy Definition and Types of Renewable Energy Sources | NRDC," Jun. 15, 2018. https://www.nrdc.org/stories/renewable-energy-clean-facts (accessed Apr. 02, 2022).

- [10] "Solar Photovoltaic Technology Basics | NREL." https://www.nrel.gov/research/re-photovoltaics.html (accessed Apr. 02, 2022).
- [11] "Electricity demand, 2000 to 2020," 2022. https://ourworldindata.org/grapher/electricity-demand?tab=chart&country=~OWID_WRL (accessed Apr. 02, 2022).
- [12] "Electricity Fuels & Technologies IEA." https://www.iea.org/fuels-and-technologies/electricity (accessed Apr. 02, 2022).
- [13] "Best Research-Cell Efficiency Chart | Photovoltaic Research | NREL." https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html (accessed May 16, 2022).
- [14] "Solar Radiation Basics | Department of Energy." https://www.energy.gov/eere/solar/solar-radiation-basics (accessed Apr. 02, 2022).
- [15] "Global Solar Atlas." https://globalsolaratlas.info/download/world (accessed Apr. 02, 2022).
- [16] Z. F. Li and K. Sumathy, "Technology development in the solar absorption air-conditioning systems", Accessed: Apr. 02, 2022. [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/rser
- [17] G. Richhariya, A. Kumar, and Samsher, "Solar cell technologies," *Photovoltaic Solar Energy Conversion*, pp. 27–50, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-819610-6.00002-8.
- [18] A. Gupta, I. Matulionis, J. Drayton, and A. D. Compaan, "Effect of CdTe thickness reduction in high efficiency CdS/CdTe solar cells," MRS Proceedings, vol. 668, p. H6.4, Mar. 2001, doi: 10.1557/PROC-668-H6.4.

- [19] T. Baines, T. P. Shalvey, and J. D. Major, "CdTe Solar Cells," in *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*, Elsevier, 2018, pp. 215–232. doi: 10.1016/b978-0-12-811479-7.00010-5.
- [20] C. Doroody et al., "A comprehensive comparative study of CdTe thin films grown on ultra-thin glass substrates by close-spaced sublimation and RF magnetron sputtering," Mater Lett, vol. 293, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2021.129655.
- [21] H. Samir and N. A. Ali, "Applying Building-integrated Photovoltaics (BIPV) in Existing Buildings, Opportunities and Constrains in Egypt," *Procedia Environ Sci*, vol. 37, pp. 614–625, Jan. 2017, doi: 10.1016/J.PROENV.2017.03.048.
- [22] M. R. Cibi and S. Manikandan, "Concise overview of BIPV systems and its future scope," *IOP Conf Ser Mater Sci Eng*, vol. 1130, no. 1, p. 012033, Apr. 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1130/1/012033.
- [23] "A Brief History of Solar Panels | Sponsored | Smithsonian Magazine." https://www.smithsonianmag.com/sponsored/brief-history-solar-panels-180972006/ (accessed Apr. 27, 2022).
- [24] A. Luque and S. Hegedus, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering," *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Jan. 2011, doi: 10.1002/0470014008.
- [25] "Materials Challenges Inorganic Photovoltaic Solar Energy", Accessed: Apr. 27, 2022. [Online]. Available: www.rsc.org/books
- [26] D. Bonnet and H. Rabenhorst, "New results on the development of a thin film p-CdTe–n-CdS heterojunction solar cell," *In Proceedings of the 9th Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 129–131, 1972.

- [27] J. Britt and C. Ferekides, "Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency," *Appl Phys Lett*, vol. 62, no. 22, p. 2851, Jun. 1998, doi: 10.1063/1.109629.
- [28] X. Wu *et al.*, "High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells: Preprint," 2001, Accessed: Apr. 27, 2022. [Online]. Available: http://www.osti.gov/bridge
- [29] E. I. Adieovich, Y. M. Yuabov, and G. R. Yagudaev, "Investigation of n-CdSp-CdTe Thin Film Heterojunctions," *physica status solidi (a)*, vol. 6, no. 1, pp. 311–322, Jul. 1971, doi: 10.1002/PSSA.2210060136.
- [30] A. Supekar et al., "Cadmium Telluride/Cadmium Sulfide Thin Films Solar Cells: A Review," ES Energy & Environment, 2020, doi: 10.30919/ESEE8C706.
- [31] P. v. Meyers, "Design of a thin film CdTe solar cell," *Solar Cells*, vol. 23, no. 1–2, pp. 59–67, Jan. 1988, doi: 10.1016/0379-6787(88)90007-5.
- [32] T. D. Lee and A. U. Ebong, "A review of thin film solar cell technologies and challenges," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 70, pp. 1286–1297, Apr. 2017, doi: 10.1016/J.RSER.2016.12.028.
- [33] T. L. Chu *et al.*, "14.6% Efficient Thin-Film Cadmium Telluride Heterojunction Solar Cells," *IEEE Electron Device Letters*, vol. 13, no. 5, pp. 303–304, 1992, doi: 10.1109/55.145061.
- [34] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and X. Hao, "Solar cell efficiency tables (version 59)," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 30, no. 1, pp. 3–12, Jan. 2022, doi: 10.1002/PIP.3506.
- [35] P. Y. Yu and M. Cardona, "Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties, 4th Edition".

- [36] S. O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, 3era ed. New York: McGraw Hill, 2006.
- [37] J. L. Crespo, *Fundamentos de Electrónica*, 1ra Ed. Madrid, España: Paraninfo, 2015.
- [38] S. Burbano de Ercilla, E. Burbano García, and C. Gracia Muñoz, *Física general*. España: Editorial Tebar Flores, 2003.
- [39] D. R. Askeland and W. J. Wright, *Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición*. 2016.
- [40] X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo, and A. N. Tiwari, "CdTe/CdS solar cells on flexible substrates," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 831–838, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.SOLENER.2004.06.020.
- [41] A. Romeo and E. Artegiani, "Cdte-based thin film solar cells: Past, present and future," *Energies (Basel)*, vol. 14, no. 6, Mar. 2021, doi: 10.3390/en14061684.
- [42] S. Philipps, F. Ise, W. Warmuth, and P. Projects GmbH, "Photovoltaics Report", Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: www.ise.fraunhofer.de
- [43] O. Madelung, "Semiconductors: Data Handbook," *Semiconductors:* Data Handbook, 2004, doi: 10.1007/978-3-642-18865-7.
- [44] M. A. Green et al., "Solar cell efficiency tables (version 50)," Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 25, no. 7, pp. 668–676, Jul. 2017, doi: 10.1002/PIP.2909.
- [45] X. Mathew, J. P. Enriquez, A. Romeo, and A. N. Tiwari, "CdTe/CdS solar cells on flexible substrates," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 831–838, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.SOLENER.2004.06.020.

- [46] L. Kranz *et al.*, "Doping of polycrystalline CdTe for high-efficiency solar cells on flexible metal foil," *Nature Communications 2013 4:1*, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Aug. 2013, doi: 10.1038/ncomms3306.
- [47] C. G. Granqvist, "Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 91, no. 17, pp. 1529–1598, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2007.04.031.
- [48] A. Romeo, "CdTe solar cells," in *McEvoy's Handbook of Photovoltaics:*Fundamentals and Applications, Elsevier Inc., 2018, pp. 309–369. doi: 10.1016/B978-0-12-809921-6.00009-4.
- [49] X. Wu, "High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells," *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 803–814, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.SOLENER.2004.06.006.
- [50] Z. Bai, L. Wan, Z. Hou, and D. Wang, "Effect of CdCl₂ annealing treatment on CdS thin films and CdTe/CdS thin film solar cells," *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, vol. 8, no. 2, pp. 628–630, Feb. 2011, doi: 10.1002/PSSC.201000445.
- [51] A. A. Taylor *et al.*, "A comparative study of microstructural stability and sulphur diffusion in CdS/CdTe photovoltaic devices," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 141, pp. 341–349, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2015.06.010.
- [52] R. Castro-Rodríguez, A. Martel, J. Mendez-Gamboa, and J. L. Peña, "Nucleation and growth mechanism of CdTe cluster grown on CdS films," *J Cryst Growth*, vol. 306, no. 2, pp. 249–253, Aug. 2007, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2007.05.002.
- [53] J. R. Sites, "Quantification of losses in thin-film polycrystalline solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 75, no. 1–2, pp. 243–251, Jan. 2003, doi: 10.1016/S0927-0248(02)00166-6.

- [54] R. Dhere *et al.*, "Influence of CdS/CdTe Interface Properties on the Device Properties," 1997.
- [55] M. D. Archbold *et al.*, "Development of low temperature approaches to device quality CdS: A modified geometry for solution growth of thin films and their characterisation," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 5, pp. 2954– 2957, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.TSF.2006.09.005.
- [56] G. T. Koishiyev and J. R. Sites, "Effect of weak diodes on the performance of CdTe thin-film modules," *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, pp. 1978–1981, Dec. 2009, doi: 10.1109/PVSC.2009.5411519.
- [57] D. Kim, S. Pozder, Y. Zhu, and J. U. Trefny, "Polycrystalline thin film CdTe solar cells fabricated by electrodeposition," *Conference Record of* the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, vol. 1, pp. 334–337, 1994, Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: https://pure.korea.ac.kr/en/publications/polycrystalline-thin-film-cdtesolar-cells-fabricated-by-electrod
- [58] N. R. Paudel, K. A. Wieland, and A. D. Compaan, "Improvements in ultra-thin CdS/CdTe solar cells," Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference, pp. 002784–002786, 2011, doi: 10.1109/PVSC.2011.6186524.
- [59] J. D. Major et al., "P3HT as a pinhole blocking back contact for CdTe thin film solar cells," Solar Energy Materials and Solar Cells, vol. 172, pp. 1–10, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2017.07.005.
- [60] A. Kanevce, D. H. Levi, and D. Kuciauskas, "The role of drift, diffusion, and recombination in time-resolved photoluminescence of CdTe solar cells determined through numerical simulation," *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 22, no. 11, pp. 1138–1146, Nov. 2014, doi: 10.1002/PIP.2369.

- [61] A. Kanevce, D. Kuciauskas, T. A. Gessert, D. H. Levi, and D. S. Albin, "Impact of Interface Recombination on Time Resolved Photoluminescence (TRPL) Decays in CdTe Solar Cells (Numerical Simulation Analysis) Preprint Impact of Interface Recombination on Time Resolved Photoluminescence (TRPL) Decays in CdTe solar cells (Numerical Simulation Analysis)," 2012, Accessed: Apr. 16, 2023. [Online]. Available: http://www.osti.gov/bridge
- [62] J. D. Major, "Grain boundaries in CdTe thin film solar cells: a review," *Semicond Sci Technol*, vol. 31, no. 9, p. 093001, Jul. 2016, doi: 10.1088/0268-1242/31/9/093001.
- [63] A. Salavei, I. Rimmaudo, F. Piccinelli, and A. Romeo, "Influence of CdTe thickness on structural and electrical properties of CdTe/CdS solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, pp. 257–260, May 2013, doi: 10.1016/J.TSF.2012.11.121.
- [64] H. R. Moutinho *et al.*, "Studies of Recrystallization of CdTe Thin Films After CdCl Treatment 2," 1997.
- [65] B. E. McCandless, "Thermochemical and Kinetic Aspects of Cadmium Telluride Solar Cell Processing," *MRS Online Proceedings Library* (*OPL*), vol. 668, p. H1.6, 2001, doi: 10.1557/PROC-668-H1.6.
- [66] V. D. Popovych et al., "The effect of chlorine doping concentration on the quality of CdTe single crystals grown by the modified physical vapor transport method," J Cryst Growth, vol. 308, no. 1, pp. 63–70, Oct. 2007, doi: 10.1016/J.JCRYSGRO.2007.07.041.
- [67] V. Consonni, N. Baier, S. Renet, A. Brambilla, and G. Feuillet, "Compensation and defect passivation processes in polycrystalline CdTe: Cl layers," *physica status solidi c*, vol. 3, no. 4, pp. 807–811, Mar. 2006, doi: 10.1002/PSSC.200564671.

- [68] M. Terheggen et al., "Structural and chemical interface characterization of CdTe solar cells by transmission electron microscopy," Thin Solid Films, vol. 431–432, pp. 262–266, May 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00268-2.
- [69] D. W. Lane et al., "Sulphur diffusion in CdTe and the phase diagram of the CdS–CdTe pseudo-binary alloy," J Cryst Growth, vol. 197, no. 3, pp. 743–748, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0022-0248(98)00813-6.
- [70] A. Romeo, D. L. Bätzner, H. Zogg, C. Vignali, and A. N. Tiwari, "Influence of CdS growth process on structural and photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 67, no. 1–4, pp. 311–321, Mar. 2001, doi: 10.1016/S0927-0248(00)00297-X.
- [71] B. E. McCandless, M. G. Engelmann, and R. W. Birkmire, "Interdiffusion of CdS/CdTe thin films: Modeling x-ray diffraction line profiles," *J Appl Phys*, vol. 89, no. 2, pp. 988–994, Jan. 2001, doi: 10.1063/1.1330245.
- [72] D. W. Lane, K. D. Rogers, J. D. Painter, D. A. Wood, and M. E. Ozsan, "Structural dynamics in CdS–CdTe thin films," *Thin Solid Films*, vol. 361–362, pp. 1–8, Feb. 2000, doi: 10.1016/S0040-6090(99)00827-5.
- [73] X. Liu, "A Dissertation entitled Photoluminescence and Extended X-ray Absorption Fine Structure Studies on CdTe Material," 2006.
- [74] Y. Yan, K. M. Jones, X. Wu, and M. M. Al-Jassim, "Microstructure of CdTe thin films after mixed nitric and phosphoric acids etching and (HgTe, CuTe)-graphite pasting," *Thin Solid Films*, vol. 472, no. 1–2, pp. 291–296, Jan. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2004.07.002.
- [75] H. R. Moutinho, R. G. Dhere, C. S. Jiang, M. M. Al-Jassim, and L. L. Kazmerski, "Electrical properties of CdTe/CdS solar cells investigated

- with conductive atomic force microscopy," *Thin Solid Films*, vol. 514, no. 1–2, pp. 150–155, Aug. 2006, doi: 10.1016/J.TSF.2006.03.003.
- [76] C. R. Corwine, A. O. Pudov, M. Gloeckler, S. H. Demtsu, and J. R. Sites, "Copper inclusion and migration from the back contact in CdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 82, no. 4, pp. 481– 489, May 2004, doi: 10.1016/J.SOLMAT.2004.02.005.
- [77] T. A. Gessert *et al.*, "Studies of ZnTe Back Contacts to CdS/CdTe Solar Cells," 1997.
- [78] D. Depla, S. Mahieu, and J. E. Greene, "Sputter Deposition Processes," Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, pp. 253–296, Jan. 2010, doi: 10.1016/B978-0-8155-2031-3.00005-3.
- [79] C. E. Prados, "Sistemas Magnéticos Artificiales obtenidos mediante Pulverización Catódica: películas Delgadas Amorfas de TbFe y Multicapas de Ni/Co," Universidad Complutense de Madrid, 1995.
- [80] D. M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing. Elsevier Inc., 2010.
- [81] A. Sarangan, "Nanofabrication," Fundamentals and Applications of Nanophotonics, pp. 149–184, Jan. 2016, doi: 10.1016/B978-1-78242-464-2.00005-1.
- [82] E. Vázquez, "Obtención y Estudio De Películas Semiconductoras de ZnTe Para Aplicaciones Fotovoltaicas Basadas en la Heteroestructura CdS/CdTe," Universidad Autónoma de Querétaro, Santiago de Querétaro, 2020.
- [83] R. v. Stuart, "Vacuum technology, thin films, and sputtering: an introduction," p. 151, 1983.

- [84] Jorge Estrada Martinez, "Caracterización estructural y morfológica de películas delgadas de TiO2 depositadas por RF-Sputtering sobre acero inoxidable 304," Instituti Politécnico Nacional, Mexico, 2008.
- [85] K. Gutierrez Z-B et al., "Development of a CdCl₂ thermal treatment process for improving CdS/CdTe ultrathin solar cells," Journal of Materials Science: Materials in Electronics, vol. 30, no. 18, pp. 16932– 16938, Sep. 2019, doi: 10.1007/S10854-019-01694-2.
- [86] K. E. Nieto-Zepeda *et al.*, "Optoelectronic properties of Cl and F doped CdS thin films grown by chemical bath deposition," *Optik (Stuttg)*, vol. 226, p. 166004, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.IJLEO.2020.166004.
- [87] H. D. Young and R. A. Freedman, *Fisica Universitaria*, 13th ed., vol. 2. Pearson, 2013.
- [88] G. Zeng, P. Harrison, A. Kidman, A. Al-Mebir, L. Feng, and J. Wu, "Nondestructive investigation of heterojunction interfacial properties using two-wavelength raman spectroscopy on thin-film CdS/CdTe solar cells," *Appl Spectrosc*, vol. 70, no. 9, pp. 1555–1560, Sep. 2016, doi: 10.1177/0003702816643545.
- [89] R. Kulkarni *et al.*, "Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering," *Energy Procedia*, vol. 110, pp. 188–195, Mar. 2017, doi: 10.1016/J.EGYPRO.2017.03.126.
- [90] J. M. Burst *et al.*, "CdTe solar cells with open-circuit voltage breaking the 1 V barrier," *Nature Energy 2016 1:3*, vol. 1, no. 3, pp. 1–8, Feb. 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.15.
- [91] R. M. Geisthardt, M. Topič, and J. R. Sites, "Status and Potential of CdTe Solar-Cell Efficiency," *IEEE J Photovolt*, vol. 5, no. 4, pp. 1217–1221, Jul. 2015, doi: 10.1109/JPHOTOV.2015.2434594.

- [92] K. K. Nanda, S. N. Sarangi, S. N. Sahu, S. K. Deb, and S. N. Behera, "Raman spectroscopy of CdS nanocrystalline semiconductors," *Physica B Condens Matter*, vol. 262, no. 1–2, pp. 31–39, Feb. 1999, doi: 10.1016/S0921-4526(98)00474-8.
- [93] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, "X-Ray Diffraction Crystallography," *X-Ray Diffraction Crystallography*, 2011, doi: 10.1007/978-3-642-16635-8.
- [94] R. Mis-Fernández *et al.*, "Deep study of MgCl₂ as activator in CdS/CdTe solar cells," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 620–626, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.06.061.
- [95] S. K. Pandey *et al.*, "Growth of cubic and hexagonal CdTe thin films by pulsed laser deposition," *Thin Solid Films*, vol. 473, no. 1, pp. 54–57, Feb. 2005, doi: 10.1016/J.TSF.2004.06.157.