



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

División de investigación y posgrado

Doctorado en Ciencias de la Energía



“Desarrollo de celdas solares TCO/CdS/CdTe/Cu-Au mediante un proceso de activación no tóxico con $MgCl_2$ ”

TESIS

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta:

MCE. RAFAEL OLVERA RIVAS

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

CU, Santiago de Querétaro, Qro. Noviembre 2021



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultades de Ciencias Química e Ingeniería



Doctorado en Ciencias de la Energía

“Desarrollo de celdas solares TCO/CdS/CdTe/Cu-Au mediante un proceso de activación no tóxico con $MgCl_2$ ”

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias de la Energía

Presenta:

MCE. RAFAEL OLVERA RIVAS

Dirigido por:

Dr. José Santos Cruz

Dr. José Santos Cruz
Presidente

Firma

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Secretario

Firma

Dra. Sandra A. Mayén Hernández
Vocal

Firma

Dr. José Guadalupe Quiñones Galván
Suplente

Firma

Dr. Gonzalo Macías Bobadilla
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Directora de la Facultad

Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Noviembre 2021

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	V
ÍNDICE DE TABLAS.....	VIII
Resumen.....	IX
Abstract.....	X
Agradecimientos.....	XI
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES	3
2.1 Energía Renovable	3
2.1.1 Energía Renovable en México	3
2.2 Radiación solar.....	4
2.2.1 Espectro solar	5
2.3 Semiconductores	7
2.3.1 Estructura de bandas.....	7
2.3.2 Semiconductores intrínsecos.....	9
2.3.3 Semiconductores extrínsecos.....	12
2.3.4 Unión n-p	14
2.3.5 Unión metal semiconductor	16
2.4 Teoría de celdas solares o Fotovoltaicas (CPV)	18
2.4.1 Tecnologías fotovoltaicas	19
2.4.1.1 Celdas solares de primera generación: Celdas de Silicio.....	19
2.4.1.2 Celdas solares de segunda generación: Celdas solares de película delgada....	20
2.4.1.3 Celdas solares de tercera generación.....	22
2.4.2 Estructura de la celda solar.....	28
2.4.2.1 Óxido conductor transparente (OCT)	28
2.4.2.2 Sulfuro de cadmio (CdS)	30
2.4.2.3 Teluro de cadmio (CdTe).....	32
2.4.2.4 Dicloruro de cadmio (CdCl ₂)	34
2.4.2.5 Dicloruro de magnesio (MgCl ₂).....	35
2.4.2.6 Contacto de cobre-oro (Cu-Au)	35
2.5 Métodos para la caracterización de películas delgadas	36
2.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).....	37
2.5.2 Difracción de rayos X	37

2.5.3 Espectroscopia Raman.....	39
2.5.4 Microscopia electrónica de barrido.....	41
2.5.5 Método Van der Pauw.....	42
2.5.6 Curvas corriente-voltaje (I-V).....	44
3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA.....	46
4. HIPÓTESIS.....	47
5. OBJETIVOS.....	48
Objetivo general.....	48
Objetivos particulares.....	48
6. JUSTIFICACIÓN.....	49
7. METODOLÓGIA.....	50
7.1 Sustratos de vidrio recubiertos con óxido transparente conductor.....	50
7.2 Películas de CdS dopadas con In.....	51
7.3 Películas de CdTe.....	52
7.4 Proceso de activación con MgCl ₂	53
7.5 Aplicación de contactos.....	54
8. RESULTADOS.....	56
8.1 Elaboración de películas de CdS dopadas con indio, CdS:In.....	56
8.1.1 Caracterización óptica.....	56
8.1.2 Caracterización estructural.....	58
8.1.3 Caracterización eléctrica.....	61
8.1.4 Caracterización morfológica.....	62
8.2 Tratamiento de activación con MgCl ₂	63
8.2.1 Ataque con ácido nítrico-fosfórico (NP).....	63
8.2.2 Temperatura de recocido.....	64
8.2.3 Pre ataque con ácido NP.....	65
8.2.4 Caracterización morfológica.....	66
8.3 Fabricación de celdas solares FTO/CdS/CdTe/Cu-Au.....	68
8.3.1 Caracterización eléctrica J-V.....	68
8.3.2 Caracterización de eficiencia cuántica externa (EQE).....	70
8.3.3 Caracterización de capacitancia-voltaje (C-V).....	72
8.3.4 Simulación con SCAPS-1D.....	76
9. CONCLUSIONES.....	80

10. REFERENCIAS	82
-----------------------	----

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Potencial de energía fotovoltaica en México (The World Bank, 2017),.....	4
Figura 2. Espectro de radiación de un cuerpo negro a 6000K, espectro AM0 y AM1.5 (Lynn, 2010).....	5
Figura 3. Longitud del camino de la luz solar a través de la atmósfera (Riordan and Hulstron, 1990).	6
Figura 4. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) Cadenas de 4, 6 y N átomos, (c) Densidad de estados de energía (DEE) (Candal et al., 2001).	8
Figura 5. Estructura de bandas a 0 K para a) conductor, b) semiconductor, c) aislante.	9
Figura 6. Bandas prohibidas para materiales semiconductores (Si y Ge) (Farrera, 2010.).....	10
Figura 7. Movimiento de huecos en un semiconductor (Farrera, 2010).	11
Figura 8. Semiconductor intrínseco de Si (Nave, 2017).	11
Figura 9. Impureza de antimonio dentro de un cristal de silicio (Nave, 2017).....	12
Figura 10. Impureza de boro dentro de un cristal de silicio (Nave, 2017).	13
Figura 11. Desplazamiento del nivel de Fermi en un semiconductor a) tipo N y b) tipo P (Nave, 2017).	14
Figura 12. Representación del flujo de portadores en la unión n-p (Lynn, 2010)...	15
Figura 13. Diagrama de energía de bandas de la unión n-p en equilibrio (Neamen, 2012).....	16
Figura 14. Diagrama de bandas a) antes de la unión metal – semiconductor tipo n, b) después de la unión (Neamen, 2012).	17
Figura 15. Diagrama de bandas a) antes de la unión metal – semiconductor tipo p, b) después de la unión (Neamen, 2012).	18
Figura 16. Eficiencias máximas alcanzadas de acuerdo con la tecnología de la celda solar (NREL, 2021).	27

Figura 17. Esquema de la celda solar fabricada.	28
Figura 18. Estructura cristalina de CdS (a) cúbica (b) hexagonal (Antony, n.d.) . .	32
Figura 19. Estructura cristalina de esfalerita que adopta el CdTe (Triboulet and Siffert, 2010).	33
Figura 20. Representación esquemática de la difracción de ondas de los diferentes planos. El vector n es la normal del plano y θ representa la dirección del ángulo de Bragg (Jenkins, 2006).....	39
Figura 21. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopia Raman por transformada de Fourier (Pérez et al).	40
Figura 22. Diagrama esquemático de un microscopio. electrónico de barrido.	41
Figura 23. Arreglo típico de la medición de resistividad por método Van der Pauw.	43
Figura 24. Curva genérica de I-V de una celda solar bajo iluminación (Paranthaman et al., 2016).....	44
Figura 25. Equipo de sublimación en espacio cerrado (CSS) (Shah, 2010).....	53
Figura 26. Sistema de evaporación física de vapor (PVD).....	55
Figura 27. Espectros de transmitancia UV-visible de a) películas de CdS y b) En películas delgadas de CdS dopadas.	56
Figura 28. Ancho de banda prohibida de las películas de CdS frente a la concentración de indio.	57
Figura 29. Patrón XRD de a) películas de CdS sin dopar a diferentes temperaturas y b) películas de CdS dopadas con indio.	59
Figura 30. Distancia interplanar $d_{(1\ 1\ 1)}$ y relación del tamaño de cristal en función del indio en % at.	60
Figura 31. Espectro Raman de películas delgadas de CdS dopadas con indio.....	61
Figura 32. Variación de la concentración, resistividad y movilidad del portador frente a la concentración de indio.....	62
Figura 33. Imágenes SEM de películas de CdS dopadas y no dopadas.	63
Figura 34. Rendimiento de la celda como función del tiempo de ataque con ácido NP, las muestras H1 (10 s), F1 (20 s) y A1 (30 s) fueron recocidas a 430 °C.....	64

Figura 35. Rendimiento de la celda como función del tiempo de pre ataque con ácido NP, muestras G3 (0 s) C1 (3s), B2 (15s) recocidas a 400 °C.	66
Figura 36. Imágenes SEM superficiales de las películas de CdTe a) como es depositada, b) tratada con MgCl ₂	67
Figura 37. Imagen SEM de la sección transversal de la celda solar activada con MgCl ₂	68
Figura 38. Curvas J-V de las celdas solares CdS/CdTe, no activadas, activadas con CdCl ₂ , y usando MgCl ₂	69
Figura 39. Curvas de eficiencia cuántica externa de celdas no activadas, activada con CdCl ₂ y MgCl ₂	72
Figura 40. Curva C-V característica de las celdas basadas en CdS/CdTe, b) Gráfico Mott-Schottky, c) Perfiles de concentración de portadores a partir de los datos de C-V medidos a 100 kHz y d) Diagrama esquemático de la celda solar CdS/CdTe en la región A y B en la película CdTe.....	74
Figura 41. Perfiles de concentración de portadores simulados para celdas FTO/CdS/CdTe/Cu-Au activadas con MgCl ₂ , CdCl ₂ y no activadas.	78

Dirección General de Bibliotecas UAQ

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Desarrollo histórico de la eficiencia de celdas solares y sus características de acuerdo a su tecnología (IRENEA, 2012).....	26
Tabla 2. Comparación de propiedades ópticas y eléctricas de diferentes TCOs (Vladimir, 2017).....	30
Tabla 3. Variables de condiciones de depósito de películas delgadas de CdS.	52
Tabla 4. Condiciones experimentales para el proceso de activación.	54
Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V de todas las celdas fabricadas.	70
Tabla 6. Concentración de portadores en diferentes zonas.	75
Tabla 7. Parámetros usados en los materiales para la simulación (Anwar et al., 2017; Nykyruy et al., 2019).	78
Tabla 8. Parámetros variados en la simulación con SCAPS-1D de la celda solar activada con MgCl ₂ , CdCl ₂ y no activada.	79

Dirección General de Bibliotecas UAQ

Resumen

La demanda de energía eléctrica en el mundo es cada vez mayor, y para producirla en la actualidad dependemos aún en gran medida de los combustibles fósiles para satisfacer estos requerimientos. Sin embargo, este tipo de producción genera una alta contaminación en el planeta que afecta a todos los seres vivos. Este trabajo de investigación se basa en el estudio de las celdas solares de CdS/CdTe y su proceso de optimización basado en la activación con MgCl₂. En una primera parte se desarrollaron películas delgadas de CdS dopadas con indio. La incorporación de indio se realizó en las primeras etapas del proceso de baño químico. Los estudios de XRD mostraron una fase cúbica para todas las muestras y que los iones In³⁺ se incorporaron a la red de manera sustitucional a baja concentración e intersticialmente a alta concentración. Las mediciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) revelaron que la morfología de las películas no se vio afectada significativamente por el dopaje con indio. La transmitancia de las películas dopadas con In fue superior al 70 % para todas las muestras y el intervalo de banda prohibida calculado entre 2.32 - 2.44 eV. Las propiedades eléctricas muestran un incremento en la concentración de portadores de $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ a $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y una disminución en la resistividad de $330 \Omega \cdot \text{cm}$ a $15 \Omega \cdot \text{cm}$ debido a la incorporación de indio. Por otra parte, se analizó el tratamiento de activación alterno y no contaminante con MgCl₂ para las celdas fabricadas a base CdS/CdTe. Los dispositivos fueron analizados por SEM, y se observa el cambio en la morfología de los granos después del tratamiento de activación. La caracterización J-V mostró una mejora en los parámetros como V_{OC}, J_{SC} y FF. La eficiencia de 4.4 % del dispositivo sin activación aumentó a 11.92 % cuando se utilizó MgCl₂ y a 7.42 % con CdCl₂. El análisis de eficiencia cuántica (EQE) corroboró una mayor eficiencia con el dispositivo activado con el compuesto de MgCl₂ no tóxico respecto a los otros dos dispositivos comparados. Los perfiles C-V mostraron el impacto en la concentración de portadores, que es mayor en el nuevo dispositivo. Adicionalmente, la simulación en SCAPS-1D demostró un comportamiento similar en el perfil de concentración de portadores al obtenido experimentalmente. El dispositivo activado con MgCl₂ obtuvo una eficiencia máxima de 11.92 %; con características de Voc, J_{SC} y FF de 760 mV, 27.02 mA /cm² y 0.58, respectivamente.

(Palabras clave: Celda solar; CdS, CdTe, MgCl₂, película delgada; baño químico, evaporación en espacio cercano)

DECLARACION DE RESPONSABILIDAD DE 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 estas 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.

Abstract

The demand for electrical energy in the world is increasing, and to produce it today we still depend heavily of fossil fuels to meet these requirements. However, this type of production generates high pollution on the planet that affects all living beings. This research work is based on the study of CdS/CdTe solar cells and their optimization process based on MgCl₂ activation. In a first part, Indium-doped CdS thin films were developed. Indium incorporation was carried out in the early stages of the chemical bath process. The XRD studies showed a cubic phase for all samples and that In³⁺ ions were incorporated into the network substitutionally at low concentration and interstitially at high concentration. Scanning electron microscopy (SEM) measurements revealed that film morphology was not significantly affected by indium doping. The transmittance of the In-doped films was greater than 70 % for all samples and the band gap interval calculated between 2.32 - 2.44 eV. The electrical properties show an increase in carrier concentration from 1.3x10¹⁵ cm⁻³ a 2x10¹⁶ cm⁻³ and a decrease in resistivity from 330 Ω·cm to 15 Ω·cm due to the incorporation of indium. On the other hand, the alternative and non-contaminating activation treatment with MgCl₂ was analyzed for the cells made from CdS CdTe. The devices were analyzed by SEM, and the change in the morphology of the grains was observed after the activation treatment. The J-V characterization showed an improvement in parameters such as VOC, JSC and FF. The 4.4 % efficiency of the device without activation increased to 11.92 % when MgCl₂ was used and to 7.42 % with CdCl₂. The quantum efficiency analysis (EQE) corroborated a higher efficiency with the device activated with the non-toxic MgCl₂ compound respect to the other two devices compared. The C-V profiles showed the impact on the concentration of carriers, which is greater in the new device. In addition, the simulation in SCAPS-1D demonstrated a similar behavior in the carrier concentration profile to that obtained experimentally. The device activated with MgCl₂ obtained a maximum efficiency of 11.92 %; with Voc, Jsc y FF characteristics of 760 mV, 27.02 mA /cm² y 0.58, respectively.

(Keywords: Solar cell; CdS, CdTe, MgCl₂, thin film; chemical bath, close spaced sublimation)

Agradecimientos

A mis padres y hermanas que siempre me han apoyado en todas mis decisiones tanto personales como académicas y que, sin su constante apoyo y consejos no habría llegado hasta esta meta en mi vida.

A mi esposa que me impulsó y apoyó en todos los momentos de mis estudios en el doctorado, y que siempre encuentro en ella la fortaleza para continuar con nuevos proyectos.

A mis asesores que me han sabido dar el apoyo necesario académico y personal para concluir esta etapa de mi vida, y que les tengo gran aprecio.

A todos los amigos y compañeros de estudio que sin lugar a dudas hicieron que esta etapa fuera muy agradable.

Por el apoyo financiero otorgado durante todo el plan de estudio, se agradece al FONDO SECTORIAL CONACyT-SENER Sustentabilidad Energética.

A la Universidad Autónoma de Querétaro que ha sido la institución que me abrió las puertas para poder llegar al nivel académico donde ahora me encuentro.

1. INTRODUCCIÓN

El constante aumento poblacional junto con sus necesidades básicas ha fomentado el crecimiento industrial y tecnológico del mundo, sin embargo, este crecimiento requiere grandes cantidades de energía eléctrica para poder llevarse a cabo. La revolución industrial permitió avances tecnológicos que requirieron grandes cantidades de energía la cual se obtuvo mediante la oxidación de un combustible de origen biológico como el carbón. Posteriormente se desarrollaron máquinas que utilizan combustibles fósiles, y así se generó un cambio más drástico en la forma de vida de los habitantes de diversos países.

En la actualidad gran parte de la energía eléctrica que se requiere en el mundo es generada mediante combustibles fósiles y cada día su consumo está en aumento. El uso de este tipo de recursos genera altas emisiones de CO₂ y como consecuencia se ha observado un incremento del efecto invernadero, que actualmente es un problema a nivel mundial. Otro de los problemas de la dependencia de combustibles fósiles es la inestabilidad del precio del petróleo que está regido por la oferta y la demanda con tendencia al alza. Además de los yacimientos de petróleo, que de acuerdo con algunas estimaciones para el año 2050 se agotarán creando con esto un caos a nivel mundial, si no se hace algo a tiempo, para evitar el desabasto de combustibles.

Por los anteriores factores y problemas socio-políticos relacionados con la localización de fuentes energéticas tradicionales, es imperativo y necesario encontrar nuevas fuentes de creación de energía, dando origen a las energías renovables las cuales se caracterizan por ser inagotables (Velasco, 2009).

El desarrollo de recursos de energía limpia como alternativa a los combustibles fósiles se ha convertido en una de las tareas más importantes asignadas a los investigadores de la ciencia moderna y la tecnología en el siglo XXI. Dentro de la amplia variedad de fuentes de energía renovables, la energía solar es la mejor alternativa para satisfacer la demanda energética de la sociedad moderna. Con el fin de promover el uso de dispositivos fotovoltaicos, es necesario desarrollar

celdas solares de bajo costo, alta eficiencia, cuya producción y disposición tengan el menor impacto posible hacia el medio ambiente (Shinde et al., 2012).

La energía solar está disponible en casi todo el mundo, puede contribuir a la reducción de la dependencia de las importaciones energéticas que, como no plantea riesgos de precio de combustible o limitaciones, sino que también mejora la seguridad del suministro. La energía solar aumenta la diversidad energética y coberturas contra volatilidad de los precios de los combustibles fósiles, los costos de estabilización, por lo tanto, de la generación de electricidad en el largo plazo se plantea como una opción rentable (Shinde et al., 2012).

La generación a través de dispositivos fotovoltaicos implica la no generación de gases de efecto invernadero (GEI) durante la operación, no emite otros contaminantes (como los óxidos de azufre y nitrógeno); además, consume muy poca o ninguna cantidad de agua. Dado que la contaminación del aire local y además un amplio uso de agua dulce para la refrigeración de las centrales térmicas se están convirtiendo en serias preocupaciones en regiones cálidas o secas, pone de manifiesto los beneficios de la energía solar fotovoltaica como una alternativa cada vez más importante (Workshops: Solar Electricity Roadmap Workshop, 2014).

2. ANTECEDENTES

2.1 Energía Renovable

Algunos de los conceptos más aplicados a este tipo de energía son: “energía que se obtiene a partir de corrientes de energía continuas y recurrentes en el mundo natural”, “flujo energético que se restablece al mismo ritmo que se utiliza” (Velasco, 2009). Las fuentes donde se originan estas energías renovables son el Sol, la gravedad, la rotación de la Tierra, y el calor interno de la Tierra. Este tipo de energías generadas las conocemos comúnmente como energía eólica, solar, geotérmica, hidráulica, biomasa y térmica.

2.1.1 Energía Renovable en México

Según datos de la Secretaría de Energía, la generación de energía eléctrica en el país considerando la generación bruta de la CFE, y la recibida (neta) de los diferentes permisionarios, a través de fuentes renovables durante el año 2018 fue de 16 %, equivalente a 53019 GWh y la capacidad instalada en fuentes renovables del mismo año fue de 28.9 % de un total de 70053 MW. De la generación de energía renovable la hidroeléctrica representa 61.17 %, biogás 1.13 %, fotovoltaica 4.10 %, eólica 23.45 % y la geotérmica 10.13 % (SENER, 2019).

Dentro de las energías renovables que más crecimiento han tenido en cuanto a la generación de energía se encuentran la fotovoltaica, del año 2016 a 2017 en México aumentó 1440 % su capacidad de generación, sin embargo, fue durante el año 2018 donde se registró el mayor incremento en el crecimiento de este tipo de fuente de energía (SENER, 2019). El combustible de la energía renovable es el sol, mediante su radiación solar. En lo referente a la radiación solar, México tiene un gran índice de radiación solar por año y esto hace que tenga un potencial de generación de energía fotovoltaica como se muestra en la Figura 1.

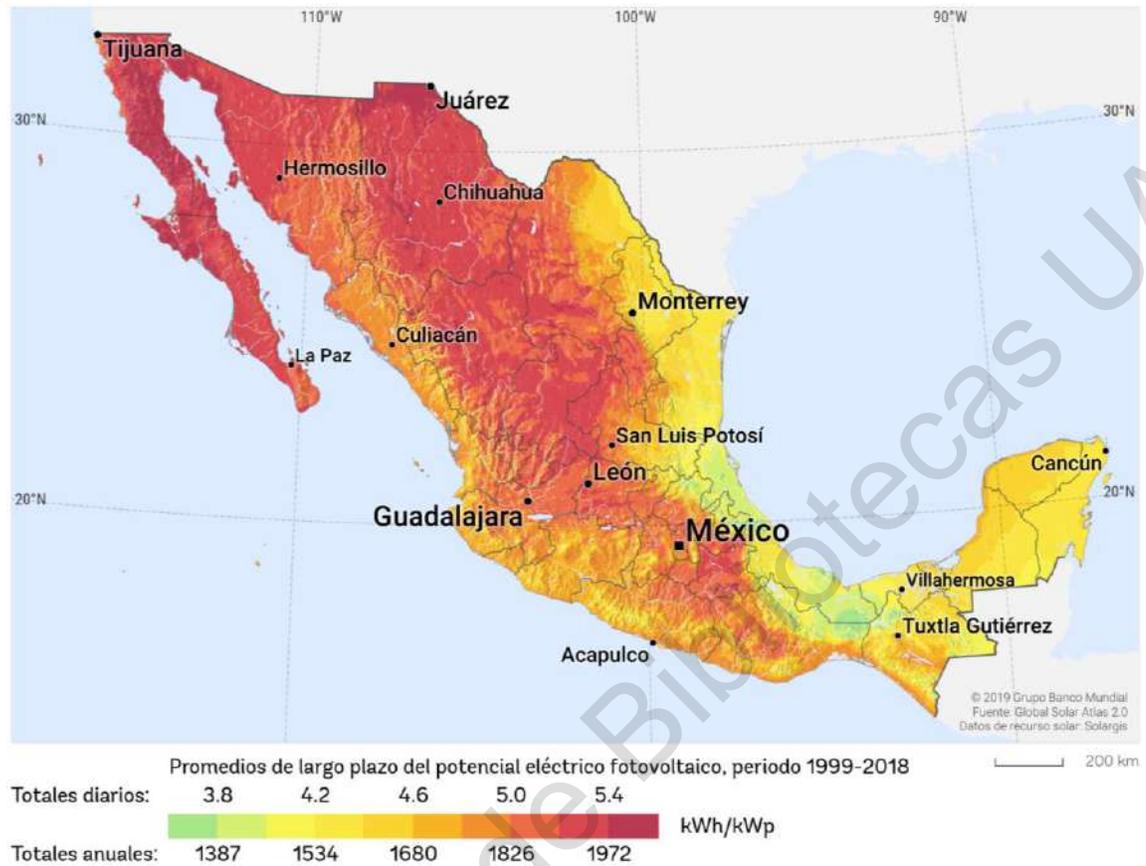


Figura 1. Potencial de energía fotovoltaica en México (The World Bank, 2017),

2.2 Radiación solar

El sol proporciona una cantidad de energía al planeta tierra de alrededor de 10^{17} W, esto equivale a la producción de millones de centrales nucleares o de combustibles fósiles. Esto quiere decir que en aproximadamente una hora el sol proporciona toda la energía requerida de un año para la población. Sin embargo, no toda esa energía se puede aprovechar porque la mayoría cae sobre los océanos, otra es interrumpida por las nubes y también es reflejada por la atmósfera (Lynn, 2010).

La densidad de potencia del sol (conocida como potencia por unida de área normal a sus rayos) justo por encima de la atmósfera de la Tierra se conoce como la constante solar y es igual a 1.353 kW/m^2 . Esta se reduce alrededor de un 30 % a medida que atraviesa la atmósfera, dando una insolación en la superficie de la tierra

de alrededor de 1000 W/m^2 al nivel del mar. Este valor es el estándar utilizado para probar, calibrar celdas y sistemas fotovoltaicos (Lynn, 2010).

2.2.1 Espectro solar

El sol tiene una temperatura superficial de 5762 K y su espectro de radiación se aproxima a la de un cuerpo negro a esa temperatura. Este espectro solar emite en casi todas las longitudes de onda de la luz visible, e incluso algunas que no puede percibir el ojo humano como son los rayos X, y rayos Gama, ultravioleta (UV), visible e infrarroja. En la Figura 2 se puede observar el espectro de radiación de un cuerpo negro a 6000 K , el espectro AM0 y el AM1.5, así como las regiones del espectro solar (Lynn, 2010).

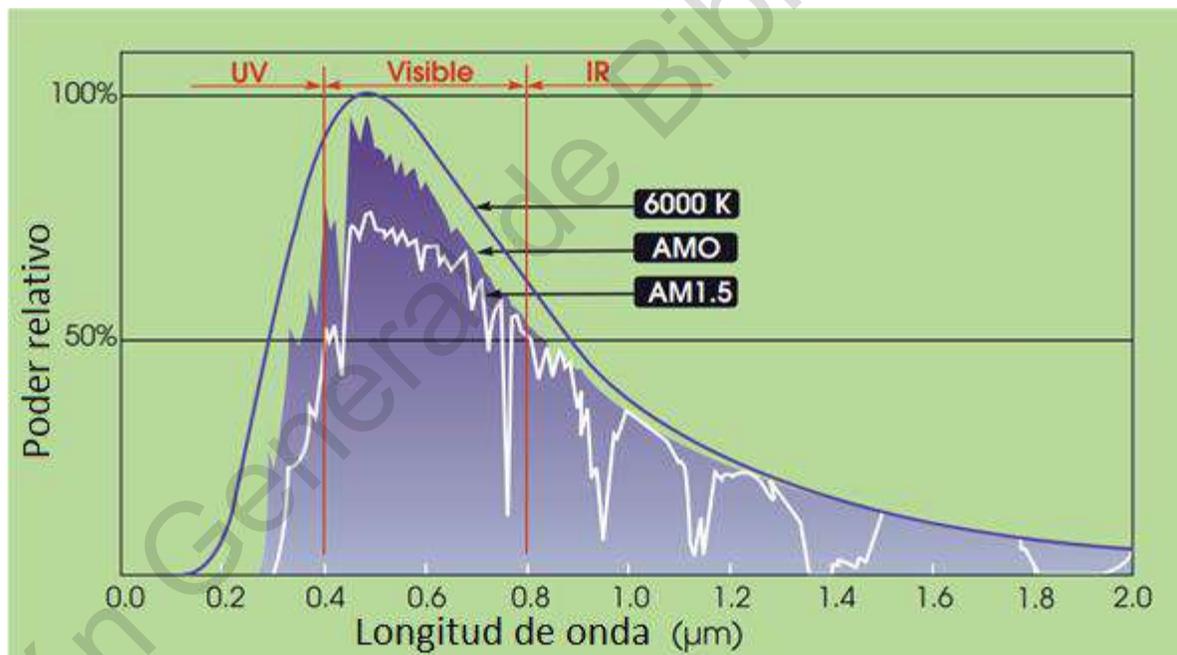


Figura 2. Espectro de radiación de un cuerpo negro a 6000 K , espectro AM0 y AM1.5 (Lynn, 2010).

La distribución espectral que arriba a la Tierra justo por encima de la atmósfera se denomina espectro de radiación de masa de aire cero (AM0). Esta distribución espectral es usada en la investigación fotovoltaica en aplicaciones espaciales como son los satélites. Para aplicaciones fotovoltaicas terrestres se utiliza el espectro AM1.5 que se toma como estándar para comparar el rendimiento

de las celdas solares, este estándar está normalizado a una densidad de potencia de 1 kW/m². La masa de aire se define como la longitud de la trayectoria del rayo de sol directo a través de la atmósfera expresada como una relación con el sol en el zenith (un zenith es un punto imaginario directamente encima de una ubicación particular) sobre una ubicación al nivel del mar, este número está dado por

$$\text{Masa de Aire} = \frac{1}{\cos\theta} \quad (1)$$

donde θ es el ángulo de incidencia y es 0 cuando el sol incide de forma perpendicular a la Tierra. El estándar AM1.0 corresponde al espectro de radiación sobre la superficie de la Tierra cuando el sol está sobre la tierra $\theta=0$ (Bauer, 2011). Ejemplos de cómo es la relación AM se muestran en la Figura 3.

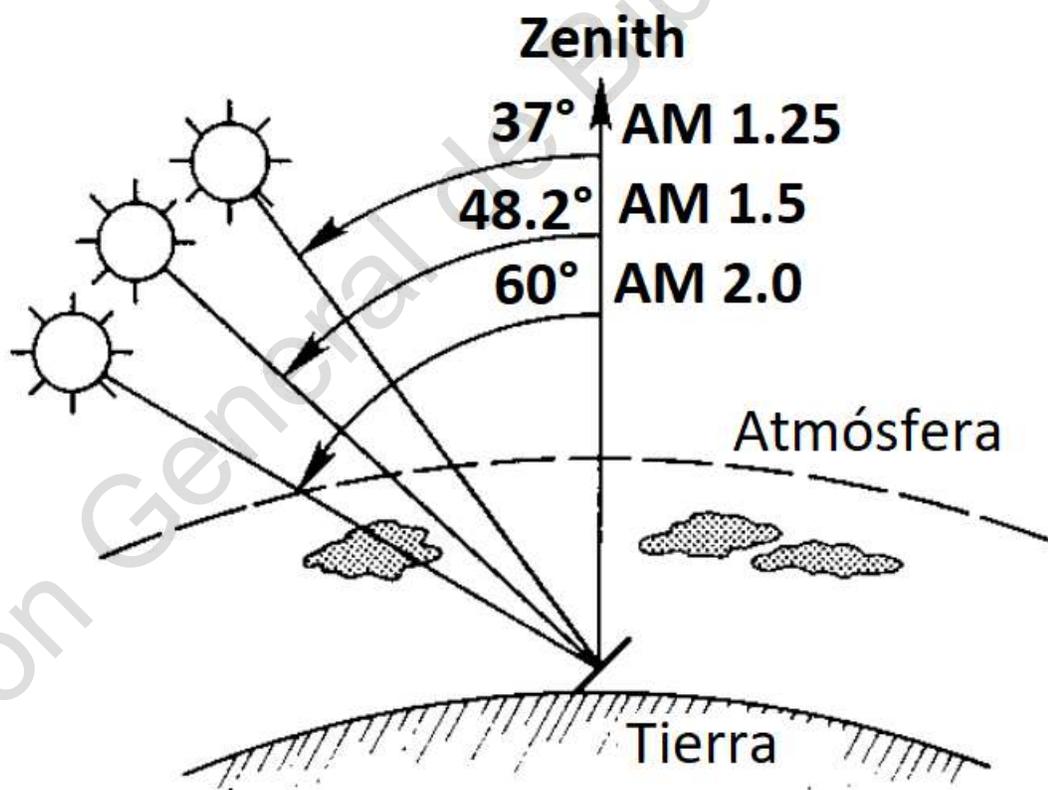


Figura 3. Longitud del camino de la luz solar a través de la atmósfera (Riordan and Hulstron, 1990).

2.3 Semiconductores

Los semiconductores constituyen una amplia clase de materiales cuya conductividad eléctrica aumenta con la temperatura y es significativamente menor que la de los metales, además, se comportan como conductor o aislante dependiendo del campo eléctrico en el que se encuentra. Para comprender de una mejor forma porque algunos de los materiales en estado sólido se clasifican en semiconductores es necesario conocer la teoría que les confiere esta característica (Li, 2006).

2.3.1 Estructura de bandas

En átomos aislados, los electrones se encuentran en estados definidos separados por estados no permitidos. Si se considera que en un sólido el número de átomos es tan elevado y constituyen una red tridimensional infinita que los niveles de energía de esos átomos forman bandas continuas de energía. El solapamiento de los orbitales atómicos va más allá de los primeros vecinos, extendiéndose por toda la red; resulta entonces una configuración de estados deslocalizados muy próximos entre sí, que forman bandas de estados electrónicos permitidos. Como se muestra en la Figura 4 entre las bandas, hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida”, E_g (Phillips, 2012).

Para un semiconductor o aislante, la banda ocupada más externa es la banda de valencia (B_v) y está completamente llena a 0 K. Por encima de esta está la banda de conducción (B_c) y está completamente desocupada a 0 K. La energía de Fermi E_F coincide a 0 K con el potencial químico de los electrones. A temperaturas mayores, la excitación térmica promueve electrones a niveles por encima de B_v y la fracción de estados ocupados se extiende hasta $E_F + k_B T$ (k_B es la constante de Boltzmann y T la temperatura) (Candal et al., 2001; Gurevich and Melendez, 2010).

La E_g y la E_F determinan cuando un material es un semiconductor o aislante. En la Figura 5 se esquematizan los diagramas de bandas para metales, semiconductores o aislantes. La posición de E_F con respecto a las bandas de valencia y de conducción distingue a los metales de los semiconductores y aislantes. Para los primeros, E_F cae dentro de la banda de conducción mientras que, para semiconductores y aislantes, cae en la banda de energía prohibida. La diferencia entre un semiconductor y un aislante está dada por el ancho de la banda de energía prohibida, E_g . Para los semiconductores E_g es suficientemente pequeño como para que sea posible excitar (térmicamente, con luz o con descargas eléctricas) electrones de la banda de valencia a la de conducción (Kittel, 1995).

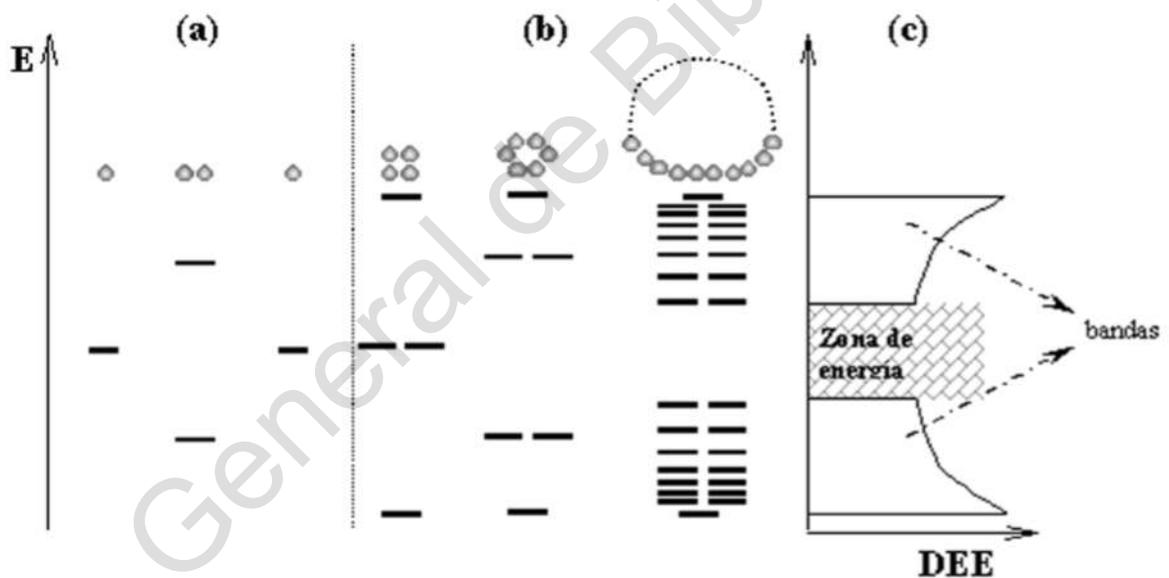


Figura 4. Niveles electrónicos resultantes del enlace entre átomos idénticos. (a) Orbitales moleculares resultantes del solapamiento de dos átomos, cada uno con un único orbital atómico; (b) Cadenas de 4, 6 y N átomos, (c) Densidad de estados de energía (DEE) (Candal et al., 2001).

La conductividad de un material está directamente relacionada con la existencia de portadores de carga. En los metales, los portadores son los electrones en la banda de conducción parcialmente llena (Figura 5 a), en los semiconductores los portadores son los electrones en la banda de conducción y los huecos en la

banda de valencia tienen cargas opuestas y, por lo tanto, son acelerados en direcciones opuestas en presencia de un campo eléctrico. Por convención, la energía de las cargas negativas (electrones) aumenta hacia arriba; consecuentemente, la energía de los huecos (cargas positivas) aumenta hacia abajo (Candal et al., 2001).

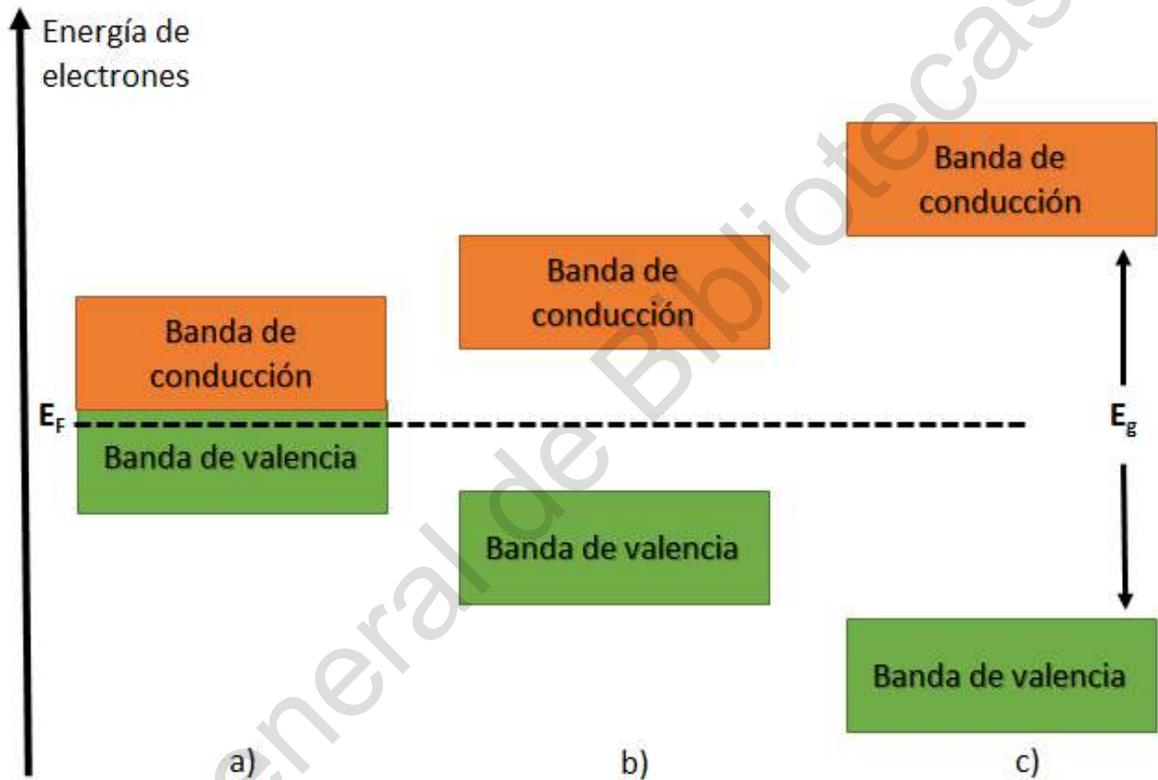


Figura 5. Estructura de bandas a 0 K para a) conductor, b) semiconductor, c) aislante.

2.3.2 Semiconductores intrínsecos

Los semiconductores se encuentran situados, por lo que hace a su resistencia, entre los conductores y los aislantes, ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen la corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes, pero, al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Estos formados por un único tipo de

átomo son conocidos como intrínsecos, en ellos, las bandas de conducción y valencia se encuentran separadas por una barrera de energía (banda prohibida) más pequeña (comparada con la del diamante), de aproximadamente 1 eV (1.1 eV para el Si y 0.7 eV para el Ge) como se muestra en la Figura 6 (Farrera, 2010).

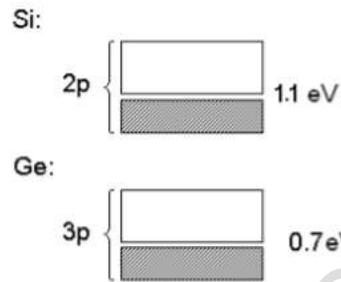


Figura 6. Bandas prohibidas para materiales semiconductores (Si y Ge) (Farrera, 2010.)

En este tipo de materiales, cuando se transfiere un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, se crea un hueco que actúa como un transportador de carga positiva, fenómeno que eventualmente puede crear una corriente positiva (Farrera, 2010).

Para entender el movimiento relativo de los huecos, podemos imaginar a los electrones como esferas que se mueven por un tubo Figura 7, (a) Cuando una esfera (electrón) se disloca, deja un espacio vacío (hueco positivo), el cual es ocupado inmediatamente por la esfera (electrón) adyacente, (b) y (c). El desplazamiento se repite hasta que la última esfera (electrón) se mueve, dejando un último espacio vacío (hueco), (d). El movimiento de las esferas hacia la izquierda genera un movimiento aparente de los espacios vacíos hacia la derecha. De la misma manera, puede entenderse el movimiento, en sentidos opuestos, de los electrones (negativos) y huecos positivos, en un semiconductor (Farrera, 2010).

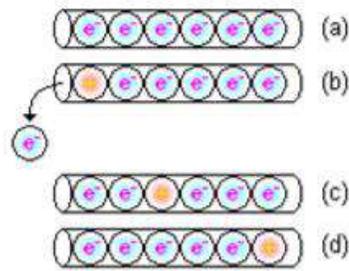


Figura 7. Movimiento de huecos en un semiconductor (Farrera, 2010).

En los semiconductores intrínsecos, el número de electrones disponibles para la conducción y los correspondientes huecos formados, se encuentran en igual número como se muestra en la Figura 8 donde debido a que es un cristal puro su configuración electrónica está completa y no hay electrones o huecos de sobra (Nave, 2017).

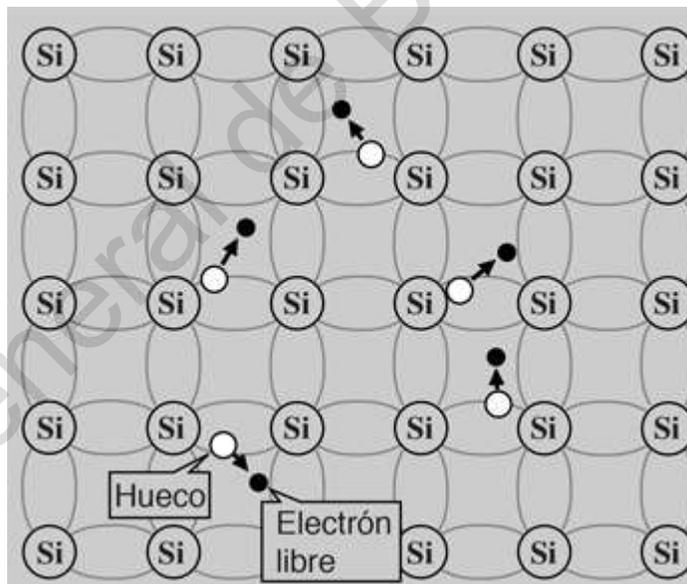


Figura 8. Semiconductor intrínseco de Si (Nave, 2017).

2.3.3 Semiconductores extrínsecos

El número de electrones y huecos en sus respectivas bandas y, por tanto, la conductividad del semiconductor, se puede controlar mediante la introducción de ciertas impurezas específicas, o dopantes, denominados donantes y aceptores. Por ejemplo, cuando el silicio semiconductor se dopa con antimonio, se dona un electrón a la banda de conducción por cada átomo de antimonio introducido Figura 9. El silicio tiene cuatro electrones de valencia y el antimonio cinco, los cuatro electrones del antimonio se utilizan para formar el enlace covalente con el silicio, de tal forma que queda un electrón libre para llenar un estado vacío en la banda de conducción (Nave, 2017).

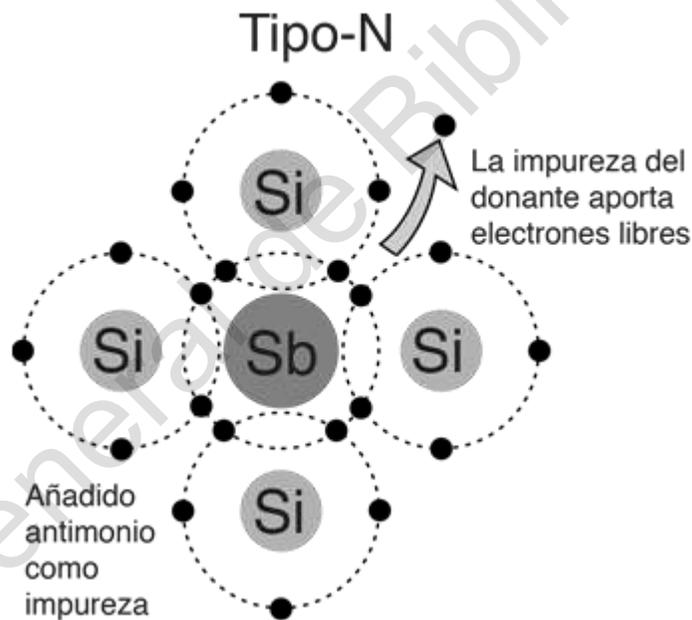


Figura 9. Impureza de antimonio dentro de un cristal de silicio (Nave, 2017).

Los semiconductores dopados con átomos que transfieran un donador se les conoce como semiconductor tipo N. Si la energía donadora del estado, E_D , introducida por un átomo donante está lo suficientemente cerca de la conducción y el borde, habrá suficiente energía térmica para permitir que el electrón extra ocupe un estado en la banda de conducción. El estado donante se cargará positivamente (ionizado) (Luque and Hegedus, 2003).

El caso contrario son los semiconductores tipo P en el cual una impureza trivalente se adiciona a un cristal de silicio por lo tanto se crean unas deficiencias de electrones de valencia llamadas huecos o aceptores (ver Figura 10) esto es que un átomo aceptor introducirá un estado cargado negativamente (ionizado) en la energía aceptora E_A (Nave, 2017).

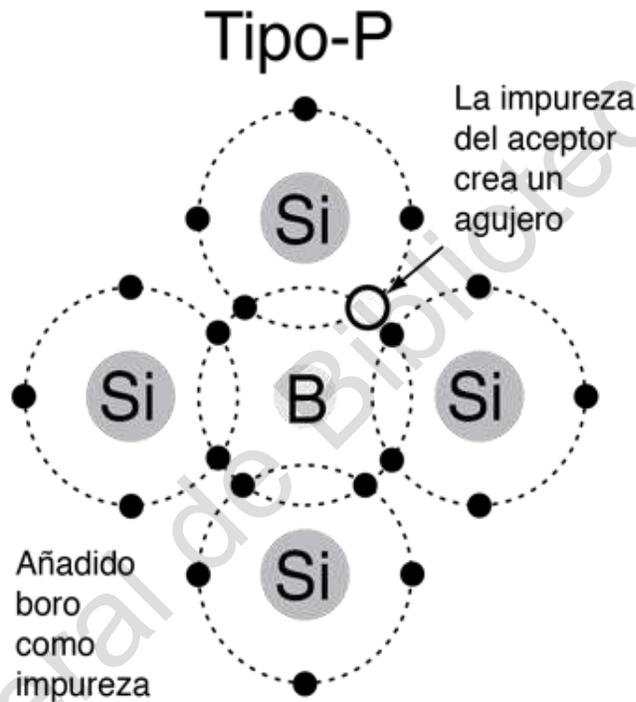


Figura 10. Impureza de boro dentro de un cristal de silicio (Nave, 2017).

La impurificación con aceptores o donadores modifica el nivel de energía de Fermi (E_F) en el semiconductor, si los E_D están ubicados cerca de la banda de conducción como se ve en la Figura 11 a), son capaces de donar huecos haciendo que los electrones sean el portador mayoritario lo que desplaza el nivel de fermi entre E_D y la banda de conducción. Si el estado de E_A está cerca de la banda de valencia Figura 11b), el nivel de fermi se desplaza entre la E_A y la banda de valencia (Lynn, 2010).

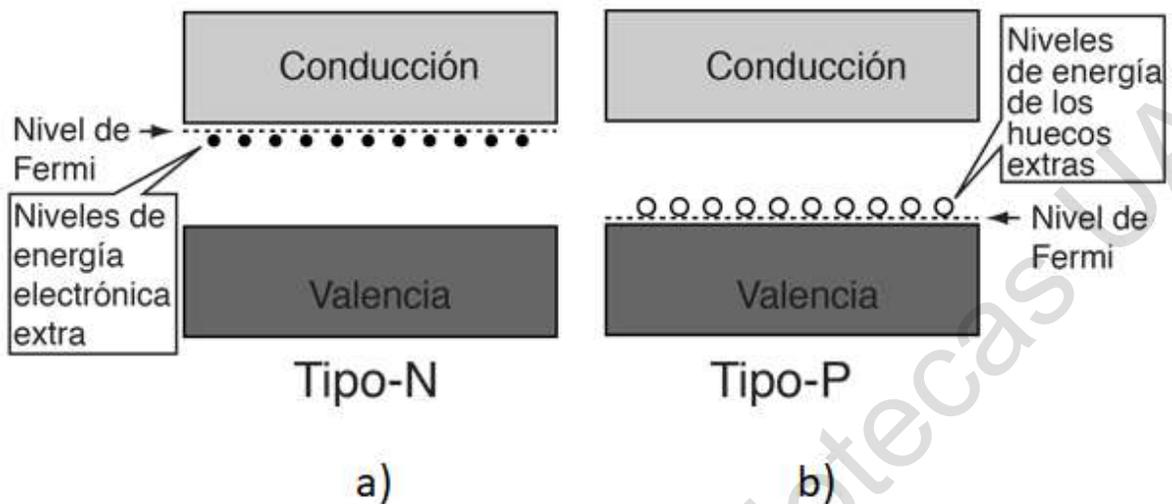


Figura 11. Desplazamiento del nivel de Fermi en un semiconductor a) tipo N y b) tipo P (Nave, 2017).

2.3.4 Unión n-p

Uno de los aspectos fundamentales para la operación de las celdas solares son las uniones n-p, ya que proporcionan el mecanismo de fuerza a los electrones y huecos generados por la luz solar a realizar un trabajo útil en un circuito externo. La unión n-p se forman al entrar en contacto un semiconductor tipo n con uno tipo p. En el equilibrio térmico no hay flujo de corriente neta y además por definición la energía de fermi debe ser independiente de la posición. Debido a que hay una diferencia de concentración de huecos y electrones, los huecos comienzan a difundirse cerca de la interface del material tipo n dejando una capa que está cargada positivamente debido a la presencia de átomos fijos de Boro (del ejemplo anterior), y de manera similar los electrones realizan el mismo procedimiento de difundirse en el material tipo p dejando una capa que está cargada negativamente por los átomos fijos de antimonio (del ejemplo anterior). A medida que se va desarrollando la difusión de los portadores de carga, se produce un campo eléctrico que limita la difusión de los electrones y huecos con una barrera de potencial. Al llegar al equilibrio térmico el flujo de electrones y huecos se detiene. La región de la interface entre los semiconductores se denomina región de agotamiento o región de

depleción convirtiendo la unión en un diodo, Figura 12 (Luque and Hegedus, 2003; Lynn, 2010; Neamen, 2012; Singh, 1997).

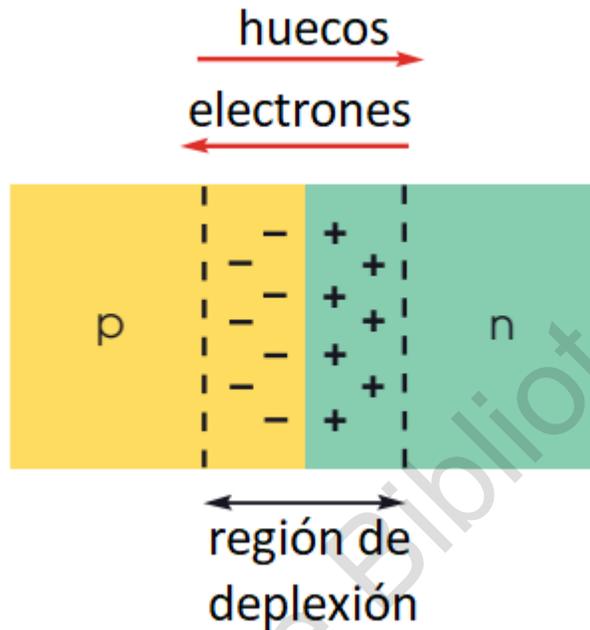


Figura 12. Representación del flujo de portadores en la unión n-p (Lynn, 2010).

Además, otro fenómeno que ocurre es el desplazamiento de las bandas de conducción y de valencia, cuando la unión ya se encuentra en equilibrio térmico y libre de cualquier polarización el nivel de energía de Fermi es constante en todo el sistema, por lo que las bandas de conducción y de valencia deben curvarse mientras se recorre la región de carga espacial, debido a que la posición de las bandas de conducción y de valencia cambia respecto a la energía de Fermi como se muestra en la Figura 13 (Neamen, 2012).

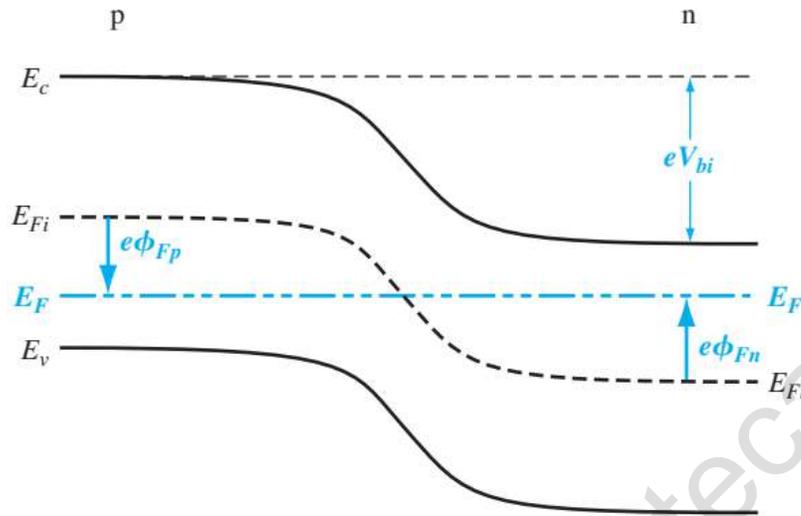


Figura 13. Diagrama de energía de bandas de la unión n-p en equilibrio (Neamen, 2012).

2.3.5 Unión metal semiconductor

Aun cuando se haya formado exitosamente la unión n-p de nada sirve si no hay forma de conectar esa unión a un sistema específico, para esto esa conexión se hace a través de uniones semiconductoras de metal no rectificables o contactos óhmicos. El contacto óhmico se puede definir como una unión de muy baja resistencia que permite la conducción de corriente en ambas direcciones. Una de las uniones más comunes en los semiconductores son los contactos rectificantes o diodos Schottky que se realizan en semiconductores tipo n (Li, 2006; Neamen, 2012).

Para comprender un poco como ocurre esta unión y las implicaciones que tiene, en la Figura 14 a) se muestra el diagrama de bandas del metal y del semiconductor tipo n antes de ser unidos. Se observan diferentes elementos como la función trabajo del metal (ϕ_m), la función trabajo que es la energía necesaria para extraer un electrón hacia el nivel de vacío, también se observa la función trabajo semiconductor (ϕ_s) y X que es conocida como la afinidad electrónica. En este punto se supone que $\phi_m > \phi_s$. Posteriormente cuando se genera la unión entre los materiales Figura 14 b) los niveles de Fermi y de vacío deben ser los mismos en

ambos lados, para que esto suceda los electrones del semiconductor fluyen hacia los estados de menor energía en el metal, sin embargo, los átomos donantes cargados positivamente permanecen en el semiconductor, creando una región de carga espacial parecida a la de la unión n-p (Li, 2006; Neamen, 2012).

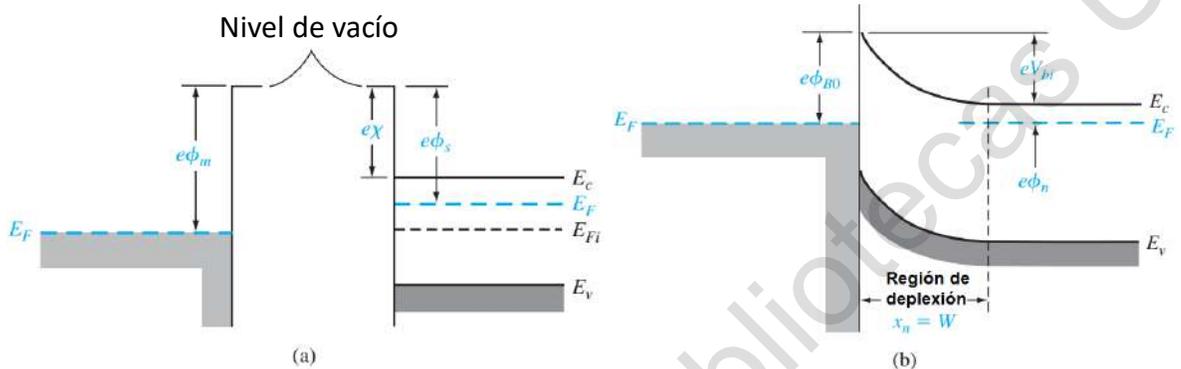


Figura 14. Diagrama de bandas a) antes de la unión metal – semiconductor tipo n, b) después de la unión (Neamen, 2012).

El parámetro ϕ_{B0} es la altura de barrera ideal del contacto del semiconductor, la barrera de potencial vista por los electrones en el metal que intentan moverse hacia el semiconductor. Esta barrera se conoce como barrera de Schottky y está dada, idealmente, por:

$$\phi_{B0} = (\varphi_m - X) \quad (2)$$

Mientras que, en el lado del semiconductor, V_{bi} es la barrera de potencial incorporada y está dada por:

$$V_{bi} = \phi_{B0} - \phi_n \quad (3)$$

Esta barrera es la que ven los electrones cuando intentan moverse hacia el metal (Li, 2006; Neamen, 2012; Rhoderick et al., 1988; Singh, 1997).

De manera similar ocurre para los semiconductores tipo p cuando se unen a un metal con $\phi_m < \phi_s$ como se muestra en la Figura 15 a). Al unirse una vez más las bandas se doblan para mantener el nivel de Fermi y el de vacío en equilibrio, y se crea una barrera para el transporte de huecos (ϕ_{BP}) Figura 15 b) que viene dada por (Li, 2006; Neamen, 2012):

$$\phi_{bp} = E_g - (\phi_m - X) \quad (4)$$

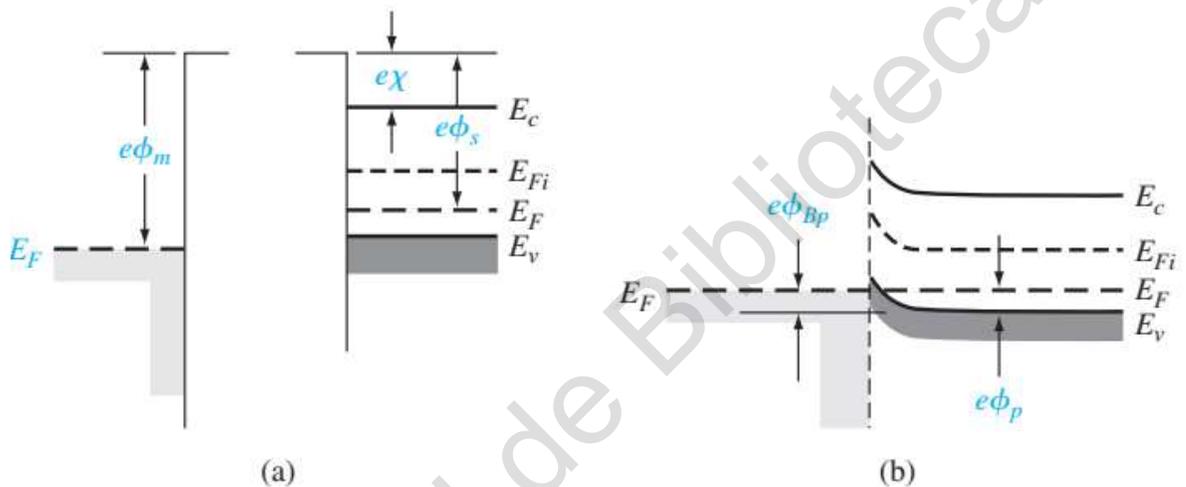


Figura 15. Diagrama de bandas a) antes de la unión metal – semiconductor tipo p, b) después de la unión (Neamen, 2012).

2.4 Teoría de celdas solares o Fotovoltaicas (CPV)

Las celdas solares, también llamadas celdas fotovoltaicas (CPV), convierten la luz solar directamente en electricidad. Las CPV reciben su nombre por el proceso de convertir la luz (fotones) en electricidad (voltaje), que se llama el efecto fotovoltaico. El efecto fotovoltaico es producido en las celdas solares por los semiconductores que la conforman. Cuando inciden los rayos del sol en un semiconductor, los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y así pasan a la banda de conducción en donde pueden ser transportados a un circuito externo, generando de esta manera una corriente eléctrica. El efecto fotovoltaico fue descubierto en 1839 por el físico Edmund Becquerel cuando efectuaba experimentos con una pila electrolítica con electrodos de platino, cuando

comprobó que la corriente aumentaba en uno de los electrodos cuanto este se exponía al sol (Singh, 2013; Soto, 2005).

2.4.1 Tecnologías fotovoltaicas

Las celdas solares tradicionales están fabricadas de silicio (primera generación), son por lo general de placa plana y son los más eficientes. Las celdas solares de segunda generación se llaman celdas solares de película delgada ya que están fabricadas a partir de materiales de silicio amorfo o cristalino, tales como el telururo de cadmio. Las celdas solares de película delgada utilizan capas de materiales semiconductores con unas cuantas micras de espesor. Debido a su flexibilidad, las celdas solares de película delgada pueden funcionar como tejas en azoteas, fachadas de edificios o los cristales de tragaluces (Singh, 2013).

Las celdas solares de tercera generación están siendo fabricadas de una variedad de nuevos materiales, que además de silicio, incluyen tintas solares utilizando tecnologías convencionales de impresión a presión, colorantes solares y plásticos conductores. Algunas de las nuevas celdas solares utilizan lentes de plástico o espejos para concentrar la luz solar en una pequeña pieza de material fotovoltaico de alta eficiencia. Los sistemas fotovoltaicos son costosos comparados con otros métodos de generación de energía a través de combustibles fósiles, porque su uso aun es poco empleado, sin embargo, estos sistemas se están volviendo rentables para el uso de los servicios públicos y la industria. Adicionalmente, debido a que las lentes deben ser orientadas al sol, el uso de colectores de concentración se limita a las zonas más soleadas del mundo (Gurevich and Melendez, 2010).

2.4.1.1 Celdas solares de primera generación: Celdas de Silicio

El silicio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Se trata de un material semiconductor adecuado para aplicaciones fotovoltaicas, con banda prohibida de 1.1 eV. Las celdas y módulos fotovoltaicos de silicio

cristalino son los más utilizados; la celda de oblea basada en c-Si domina el mercado actual. Esta es una tecnología madura que utiliza la base de conocimiento acumulado desarrollado dentro de la industria electrónica. Este tipo de celda solar está en producción en masa y las empresas individuales pronto estarán produciendo a razón de varios cientos de MW al año e incluso en la escala GW. El proceso de manufactura de módulos fotovoltaicos de silicio basados en obleas consta de cuatro pasos:

- 1) Producción de poli-silicio
- 2) Producción de lingote/oblea
- 3) Producción de celdas
- 4) Ensamble del módulo

Las celdas de silicio cristalino se clasifican en tres tipos principales dependiendo de cómo se hacen las obleas. Estas celdas son:

- **Monocristalino** (mono c-Si) a veces también llamado un solo cristal (sc-Si).
- **Policristalino** (Poli c-Si), a veces referido como multi-cristalino (mc-Si).
- **EFG silicio en cinta** y crecimiento de la película de silicio definida por el sustrato (EFG hoja de cinta c-Si).

Las tecnologías de silicio cristalino representaron alrededor del 87 % de las ventas globales de PV en 2010 (SCHOTT North America, 2014). La eficiencia de los módulos de silicio cristalino varía del 14 al 19 %. Mientras más se investigue y se diversifique su uso, las continuas reducciones de costos son posibles a través de mejoras en los materiales y procesos de fabricación, permitiendo un número de fabricantes de gran volumen a emerger (IRENA, 2012).

2.4.1.2 Celdas solares de segunda generación: Celdas solares de película delgada

Las celdas de película delgada pueden potencialmente proveer electricidad a bajo costo más que las de primera generación. Las celdas de película delgada

tienen un espesor de 1 a 4 μm . Las celdas son depositadas sobre un sustrato barato como vidrio conductor, polímero o metal. Como consecuencia requiere una menor cantidad de material semiconductor para su producción (hasta un 99 % menos material que las celdas solares cristalinas) y puede absorber la misma cantidad de luz, además, las películas delgadas pueden ser empaquetadas en estructuras flexibles y ligeras, las cuales pueden ser fácilmente integradas dentro de componentes de construcción. Los tres principales tipos primarios de celdas solares de película delgada que han sido comercialmente desarrolladas son (Lee and Ebong, 2017):

- Silicio amorfo (a-Si y a-Si/ $\mu\text{c-Si}$).
- Teluro de cadmio (CdTe).
- Seleniuro de cobre-indio (CIS) y diseleniuro de cobre-indio-galio (CIGS).

2.4.1.2.1 Celdas solares de silicio amorfo

El silicio amorfo puede ser depositado en un sustrato (de hasta 5.7 m² de vidrio) basado en una técnica continua de depósito, esto reduce considerablemente los costos de producción. Algunas compañías están desarrollando módulos ligeros y flexibles de a-Si perfectamente adecuados para superficies planas y curvas, como techos y fachadas. Actualmente los módulos PV de silicio amorfo tienen eficiencias que están en el intervalo del 4 % al 8 %. Las celdas muy pequeñas fabricadas en laboratorio tienen eficiencias de 12.2 % (Mehta, 2010). La principal desventaja de las celdas solares de silicio amorfo es que sufren de una reducción significativa en la potencia de salida con el tiempo (15 a 35 %), debido a que el sol degrada su rendimiento. Incluso capas más delgadas podrían aumentar la intensidad de campo eléctrico a través del material y proporcionar una mejor estabilidad y menor reducción en la potencia de salida, pero esto reduce la absorción de la luz y por lo tanto la eficiencia de la celda. Adicionalmente las celdas fotovoltaicas de película delgada de CdTe son las más desarrolladas (Parida et al., 2011).

Una notable variante de las celdas de silicio amorfo es la película de multi-unión de silicio, la cual consiste en una celda a-Si con capas adicionales de a-Si y silicio microcristalino ($\mu\text{-Si}$) aplicado sobre un sustrato. La ventaja de la capa $\mu\text{-Si}$ consiste en que absorbe más luz desde la parte infrarroja de color rojo, aumentando así la eficiencia hasta el 10 % (Lee and Ebong, 2017; Parida et al., 2011).

2.4.1.2.2 Celdas solares de telururo de cadmio

Las celdas solares de película delgada tienen menores costos de producción y eficiencias más altas (hasta el 22.1 % (Martin, 2016)) que otras tecnologías. Esta combinación hace a las películas delgadas de CdTe más económicas y disponibles en la actualidad, con los costos de fabricación de menos de USD 0.59/W (Mark Osborne, 2013). Las dos principales materias primas son el cadmio y telurio. El cadmio es un subproducto de la minería de zinc y telurio es un subproducto de la elaboración del cobre.

2.4.1.2.3 Celdas solares de seleniuro de cobre-indio-selenio (CIS) y diseleniuro de cobre-indio-galio

Estas celdas fotovoltaicas ofrecen las más altas eficiencias de todas las tecnologías fotovoltaicas de película delgada. Las eficiencias actuales de un módulo están en el intervalo de 7 a 16 %, pero eficiencias de hasta el 20.3 % se han obtenido en laboratorio, muy cerca de la de las celdas c-Si (ZSW, 2010 y Green et al, 2011). El desafío está ahora en aumentar la eficiencia de los módulos comerciales (IRENA, 2012).

2.4.1.3 Celdas solares de tercera generación

Las tecnologías PV de tercera generación están en la etapa pre-comercial y varían de tecnologías bajo demostración a nuevos conceptos aún en investigación y desarrollo básico (por ejemplo, celdas fotovoltaicas cuánticas-estructuradas). Algunas tecnologías fotovoltaicas de tercera generación están empezando a comercializarse, pero queda por ver cuán exitosas serán en la toma de participación

en el mercado de las tecnologías existentes. Hay cuatro tipos de tecnologías fotovoltaicas de tercera generación (Yan and Saunders, 2014):

- Concentración fotovoltaica (CPV).
- Celdas solares de colorante sensibilizadas (DSSC).
- Las celdas solares orgánicas.
- Conceptos nuevos y emergentes de celdas solares.

2.4.1.3.1 Tecnología de concentración fotovoltaica (CPV)

Los sistemas de concentración fotovoltaica (CPV) utilizan dispositivos ópticos, tales como lentes o espejos para concentrar la radiación solar directa sobre las celdas solares muy pequeñas de alta eficiencia multi-unión hechas de un material semiconductor. El factor de concentración de la luz solar varía de 2 a 100 soles (baja a media-concentración) hasta 1000 soles (alta concentración). Para ser eficaces, las lentes deben ser orientadas permanentemente hacia el sol, utilizando un sistema de seguimiento de simple o doble eje para concentraciones bajas y altas, respectivamente. Se necesitan sistemas de enfriamiento (activos o pasivos) para algunos diseños de concentración fotovoltaica, mientras que otros enfoques novedosos pueden eludir esta necesidad (IRENA, 2012).

Los sistemas de baja a media concentración (hasta 100 soles) se pueden combinar con celdas solares de silicio, pero las temperaturas más altas reducirán su eficiencia, mientras que los sistemas de alta concentración (más allá de 500 soles) generalmente están asociados con celdas solares multi-unión hechas por compuestos semiconductores de los grupos III y V de la tabla periódica (por ejemplo, arseniuro de galio), que ofrecen la más alta eficiencia de conversión fotovoltaica. Las celdas multi-unión (ya sea "tándem" o "triple" unión) constan de un apilamiento de capas de materiales semiconductores p-n, cada una hecha de un conjunto distinto de semiconductores, con diferente espacio de banda prohibida y la absorción espectral para absorber la mayor cantidad de energía solar del espectro como sea posible. Los materiales más empleados comúnmente son Ge (0.67 eV),

GaAs o InGaAs (1.4 eV), y InGaP (1.85 eV). Una celda de triple unión con intervalos de ancho de banda prohibida de 0.74, 1.2 y 1.8 eV alcanzaría una eficiencia teórica del 59 %. Dada su complejidad y costos, múltiples uniones se utilizan para las celdas solares en áreas pequeñas con alta concentración de la luz solar o en las aplicaciones espaciales (Nature Photonics, 2010).

2.4.1.3.2 Celdas solares sensibilizadas por colorantes

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) utilizan celdas solares foto-electroquímicas, las cuales se basan en estructuras de semiconductores formados entre un ánodo foto-sensibilizado y un electrolito. En un típico DSSC, los nanocristales semiconductores actúan como antenas que recolectan la luz del sol (fotones) y la molécula de colorante es responsable de la separación de la carga (fotocorriente). Este proceso es único, ya que imita la fotosíntesis natural (O'Regan, Grätzel, 1991). Estas celdas son atractivas debido a que utilizan materiales de bajo costo y son fáciles de fabricar. Ellas liberan electrones desde, por ejemplo, dióxido de titanio cubierto por un pigmento absorbente de luz. Sin embargo, su rendimiento puede degradarse con el tiempo con la exposición a la luz UV y el uso de un electrolito líquido puede ser problemático cuando hay un riesgo de congelación.

La eficiencia alcanzada en laboratorio es del orden del 12 %, sin embargo, las eficiencias comerciales son bajas, típicamente por debajo del 4 % al 5 %. La razón principal de la baja eficiencia se debe a que hay muy pocos colorantes que pueden absorber una amplia gama espectral. Un área interesante de investigación es el uso de semiconductores nanocristalinos que puedan permitir que las DSSCs tengan un amplio espectro de cobertura. Se han estudiado y probado miles de colorantes orgánicos con el fin de diseñar, sintetizar y ensamblar materiales nanoestructurados que permitan eficiencias de conversión de mayor potencia para DSSCs (IRENA, 2012).

2.4.1.3.3 Celdas solares orgánicas

Este tipo de celdas solares están formadas de materiales orgánicos o polímeros (tales como polímeros o moléculas orgánicas pequeñas). Son baratos, pero no son muy eficientes. Estas celdas representan un nicho tecnológico, pero su desarrollo futuro no está claro. Su éxito en los últimos años se ha debido a muchas mejoras importantes que han llevado a una mayor eficiencia. Las eficiencias de los módulos fotovoltaicos orgánicos se encuentran hasta ahora, en el intervalo de 4 a 5 % para los sistemas comerciales y de 6 a 8 % en laboratorio (OrgaPVnet, 2009).

2.4.1.3.4 Conceptos nuevos y emergentes sobre celdas solares

Además de las tecnologías de tercera generación antes mencionadas, hay una serie de nuevas tecnologías de celdas solares en fase de desarrollo que se basan en el uso de puntos cuánticos/cables, pozos cuánticos, o tecnologías de súper enrejado (Nozik, 2011 y Raffaele, 2011). Estas tecnologías son susceptibles de ser utilizadas en la concentración de tecnologías fotovoltaicas donde podrían alcanzar eficiencias muy altas mediante la superación de las limitaciones termodinámicas de las celdas convencionales (cristalinas). Sin embargo, estos enfoques de alta eficiencia están en la fase de investigación de materiales fundamentales. Más alejadas del mercado son los nuevos conceptos, a menudo incorporando tecnologías facilitadoras como la nanotecnología, que pretenden modificar la capa activa para adaptarse mejor el espectro solar (Leung, 2011). La Tabla 1 y la Figura 16 muestran el desarrollo histórico de la eficiencia máxima de distintos tipos de celdas solares.

Tabla 1. Desarrollo histórico de la eficiencia de celdas solares y sus características de acuerdo a su tecnología (IRENEA, 2012).

Tecnología	Unidades	1° Generación PV		2° Generación PV			3° Generación PV		
		Silicio monocristalino (sc-Si)	Silicio policristalino (pc-Si)	Silicio amorfo (a-Si)	Diselenuro de Cobre Indio Galio (CIS/CIGS)	Celda solar de telururo de cadmio	Compuestos de III-V multiuniones, PV concentrado (CPV)	Colorantes sensibilizados (DSSC)	Orgánicas o Polímeros (OPV)
Eficiencia de la mejor investigación para la celda solar a AM1.5*	%	24.7		10.4 Unión simple 13.2 Tándem	20.3	16.5	43.5	11.1	11.1
Eficiencia solar confirmada a AM1.5*	%	20-24	14-18	6-8	10-12	8-10	36-41	8.8	8.3
Eficiencia de modulo PV comercial a AM1.5*	%	15-19	13-15	5-8	7-11	8-11	25-30	1.5	1
Máxima eficiencia confirmada para un modulo PV	%	23	16	7.1 / 10.0	12.1	11.2	25	-	-
Costo actual de un modulo PV	USD/W	<1.4	<1.4	0.8	0.9	0.9	-	-	-
Participación en el mercado en 2009	%	83	3	1	13		-	-	-
Participación en el mercado en 2010	%	87	2	2	9		-	-	-
Máximo poder de salida en el modulo PV	W	320	320	300	120	120	120	-	-
Tamaño del modulo PV	m ²	2	1.4-2.5	1.4	0.6-1.0	0.72	-	-	-
Área necesaria por kW	m ²	7	8	15	10	11	-	-	-
Estado de comercialización		Maduro con larga escala en producción	Maduro con larga escala en producción	Primera fase de desarrollo, escala de producción media	Primera fase de desarrollo, escala de producción media	Primera fase de desarrollo, escala de producción baja	Inicio de comercialización, pequeña escala de producción	Fase de investigación	Fase de investigación

* Condiciones estándar de prueba, temperatura 25 ° C, intensidad luminosa 1000 W/m², masa de aire 1.5.

Best Research-Cell Efficiencies

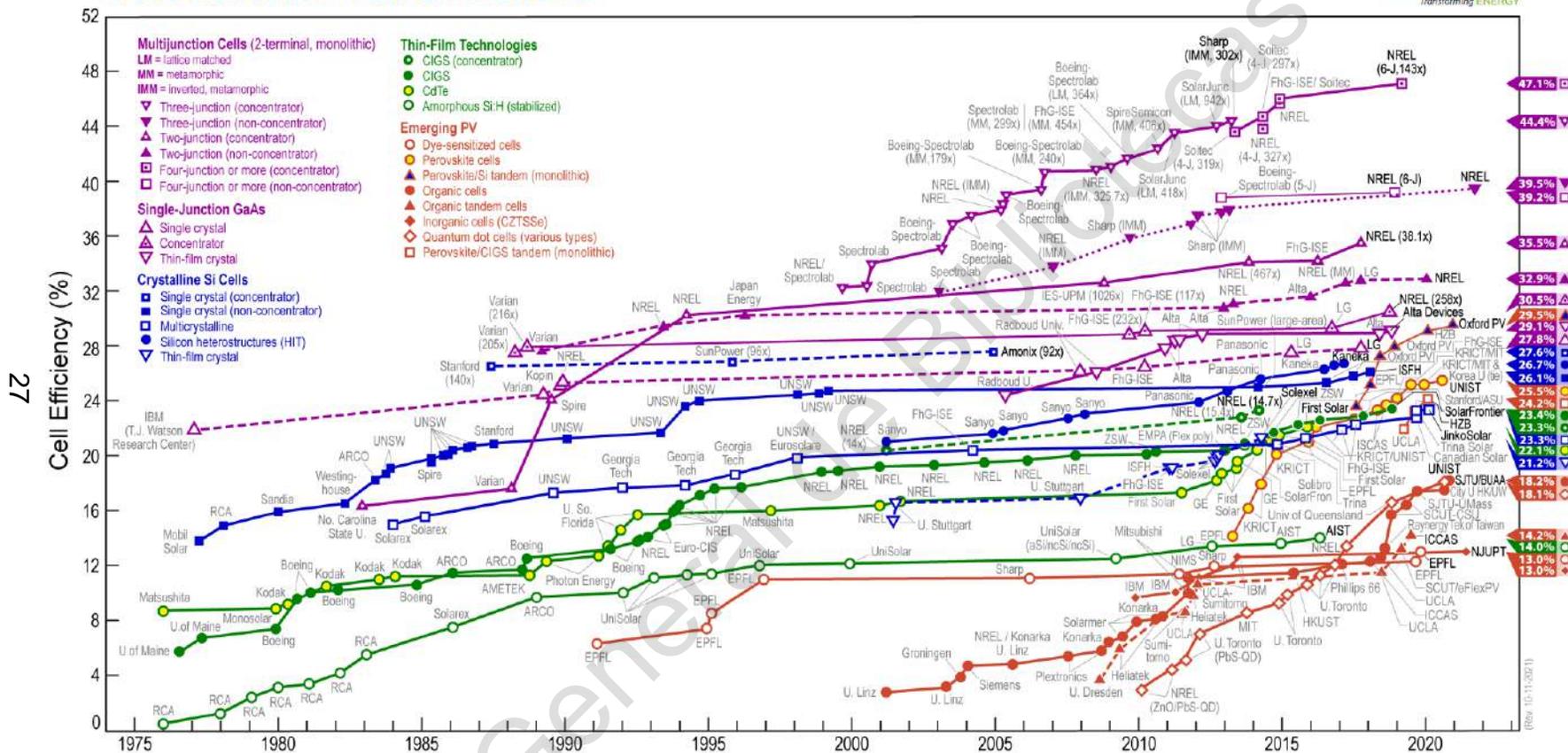


Figura 16. Eficiencias máximas alcanzadas de acuerdo con la tecnología de la celda solar (NREL, 2021).

Dirección General de Investigación Científica y Tecnológica

2.4.2 Estructura de la celda solar

La celda solar que se elaboró en esta investigación es conocida como de película delgada, están conformadas bajo el siguiente esquema.

TCO/CdS/CdTe/Cu-Au - una capa de óxido transparente conductor (TCO) el cual actúa como contacto frontal, después una capa que es llamada ventana, corresponde al CdS la cual es un semiconductor tipo n, posteriormente una capa de CdTe que es un semiconductor tipo p que es llamada capa absorbente, y finalmente se deposita sobre la capa de CdTe un contacto formado por una capa de cobre-oro (Morales-Acevedo, 2006). La Figura 17, muestra el esquema de la celda solar que se fabricó

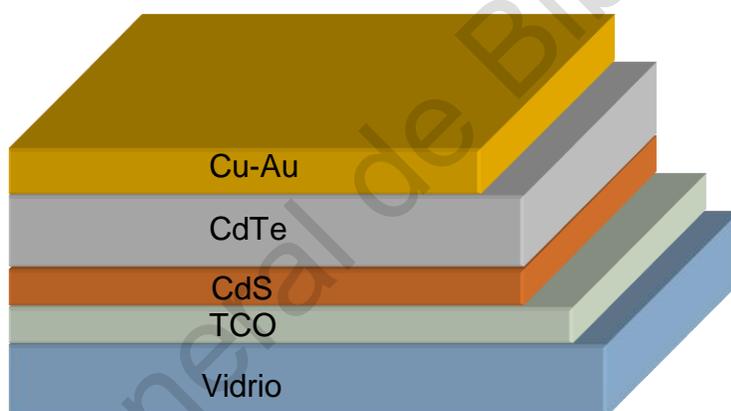


Figura 17. Esquema de la celda solar fabricada.

2.4.2.1 Óxido conductor transparente (OCT)

En la mayoría de las celdas solares de bajo costo se emplean óxidos conductores transparentes (OCT) como una parte integral en la construcción de su estructura. Cada tecnología fotovoltaica tiene diferentes requerimientos de capas de OCT, haciendo que la adecuada selección mejore la eficiencia de la celda solar (Fortunato et al., 2007). Algunos de los óxidos conductores más comúnmente empleados son el de óxido de estaño dopado con indio (ITO), el óxido de estaño dopado con flúor (FTO) y el óxido de zinc dopado con indio (IZO) (Boscarino et al.,

2014). Los OCT regularmente son depositados sobre sustratos de vidrio, sin embargo ha despertado un interés en sustratos flexibles de PET o PES para celdas solares de tercera generación (Cho et al., 2008; Park et al., 2009). Existen diversos métodos de fabricación para los OCT entre los que se encuentran el depósito físico de vapor, depósito por láser pulsado, magnetron sputtering, RF erosión catódica, sol gel, spray pirólisis, evaporación térmica (Alfaro Cruz et al., 2018; Bruncko et al., 2019; Das and Mondal, 2016; Girtan, 2012; Qin et al., 2013)

Dentro de las características que deben cumplir estos materiales que regularmente son depositados sobre sustratos de vidrio, es que deben tener una resistividad en el orden de 10^{-4} a 10^{-5} Ωcm y su transmitancia promedio es alrededor del 80-85 % en el intervalo visible, así, los OCT adecuados para uso de película delgada deben tener una concentración de portadores del orden de 10^{20} cm^{-3} o mayor y un ancho de banda prohibida de aproximadamente 3 eV o superior (Minami, 2005).

Existen otros óxidos conductores que también son empleados en dispositivos fotovoltaicos, entre ellos se encuentran el óxido de zinc dopado con galio (GZO) y el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) (Gonçalves et al., 2007). Para la fabricación de los TCOs se emplean diversas técnicas y cada una de ellas le confiere valores diferentes en sus propiedades eléctricas y ópticas como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Comparación de propiedades ópticas y eléctricas de diferentes TCOs (Vladimir, 2017).

Material	Método de preparación	Resistividad $10^{-4}\Omega\text{-cm}$	Transmitancia a 550nm, %
ITO	Comercial	~1	>85
	Sputtering	~1.2	>80
	Sol-gel	23	>90
FTO	Spray pyrolysis	~4	>85
GZO	MBE	~1	>90
	CVD	27	>90
AZO	CVD	~1	>90
	Sputtering	~6	>90
	Spray pyrolysis	~10	>90
	Sol-gel	14-200	>90

2.4.2.2 Sulfuro de cadmio (CdS)

Existen diversos materiales que son utilizados en las celdas solares como películas ventana, estos materiales pueden ser CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, ZnTe y ZnO. Sin embargo, en esta sección se hace énfasis al solo CdS debido a que es uno de los materiales usados en el desarrollo de esta investigación (Wang et al., 2018).

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor binario de la familia II-VI ampliamente utilizado como capa de ventana en celdas solares de película delgada a base de telururo de cadmio (CdTe), además de sulfuro de cobre, indio, galio y diselenuro (CIGS o CIGSe), sulfuro de cobre, zinc y estaño (CZTS) y disulfuro de molibdeno MoS_2 como películas absorbentes (Amin and Rahman, 2017; Lisco et al., 2015; Mendoza-Pérez et al., 2009; Meysing et al., 2015; Shah et al., 2012). Esto se debe a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas, como una E_g directo de

2.42 eV (Chu and Chu, 1993; Saleem et al., 2017), una transparencia mayor al 80 % (Maticiuc et al., 2015), un coeficiente de absorción de $4 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ (Altiokka and Yildirim, 2018), por lo que solo se requieren 100 nm de espesor para absorber aproximadamente 63 % de la radiación incidente (Chu and Chu, 1993).

Existen varias técnicas utilizadas para el depósito de películas delgadas de CdS, como spray pirólisis, pulverización catódica de radiofrecuencia y directa, depósito electroquímico, sublimación en espacio cercano, depósito por láser pulsado y sol-gel (Altiokka and Yildirim, 2018; Perna et al., 2004; Shah et al., 2012; Su and Choy, 2000). Se ha observado que cada proceso de depósito produce diferentes propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de las películas delgadas de CdS. Sin embargo, uno de los métodos más sencillos para preparar películas de CdS a baja temperatura, con resultados económicos, competitivos y cubriendo grandes áreas, casi de cualquier forma y tipo de sustrato (conductor o no conductor) respectivamente, es el depósito en baño químico (Chen et al., 2017; Khallaf et al., 2008; Wu et al., 2015).

El CdS existe principalmente en dos fases la cúbica y hexagonal, estas estructuras están influenciadas por el método, tecnología de depósito, temperatura de obtención, y es posible hacer el crecimiento en ambas faces (Enríquez, 2003). Para obtener y controlar una estructura específica mediante el crecimiento de estas películas por medio del CDB se ha reportado que depende de los precursores utilizados se ha controlado la obtención de una u otra fase. Así que para obtener una fase cúbica (Figura 18 a) por CDB se han preparado soluciones a partir de cloruro de cadmio, hidróxido de potasio, nitrato de amonio y tiourea, a una temperatura de 75 °C en el baño químico (Oliva, 2001). En el caso de estructuras hexagonales (Figura 18 b) los precursores del baño químico han sido nitrato de cadmio, citrato de sodio, amonio en solución acuosa y tiourea, con una temperatura del baño de 60 °C (George et al., 1996; Rakhshani and Al-Azab, 2000).

Se han realizado diversos trabajos de investigación y se han identificado algunos de los factores que causan reducción en la eficiencia de las celdas solares

de CdS/CdTe. Uno de los factores identificados es la formación de hoyos o burbujas. La falta de uniformidad de la capa de ventana de CdS puede conducir a la formación de hoyos después del recocido. Esta no uniformidad se experimenta principalmente cuando la capa de CdS es muy delgada ~ (40-80) nm, se recomienda una película mayor a 200 nm (Olusola et al., 2017). Una desventaja importante de capas de CdS grueso es que hace que la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) se reduzca bajo iluminación (Ferekides et al., 2005). Para evitar la degradación adicional de los parámetros de celdas solares tales como el J_{sc} , el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de llenado (FF) mediante el uso de una capa de CdS muy delgada, se necesita una capa buffer con E_g mayor que la de CdS como capa intermedia entre el sustrato conductor y la capa ventana CdS y así se puede usar una capa menor a 200 nm (Major and Durose, 2013).

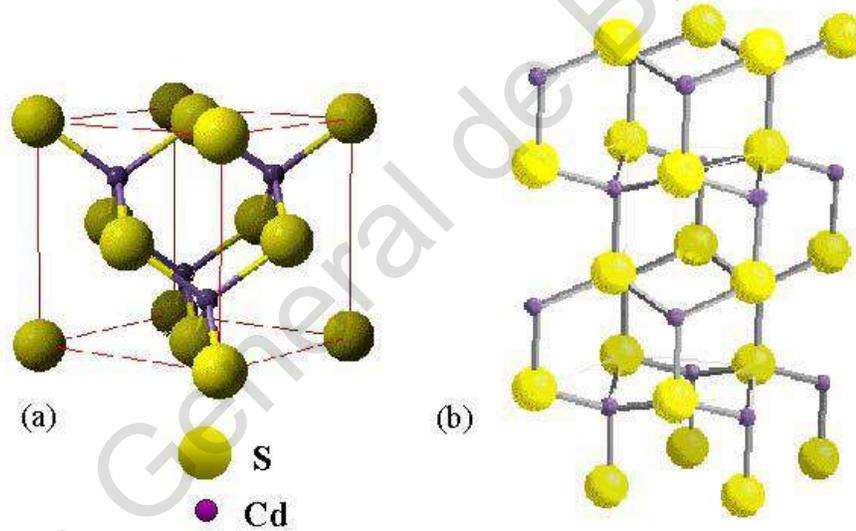


Figura 18. Estructura cristalina de CdS (a) cúbica (b) hexagonal (Antony, n.d.) .

2.4.2.3 Teluro de cadmio (CdTe)

El CdTe es un compuesto semiconductor del grupo II-VI, este compuesto ha sido reconocido como uno de los materiales más prometedores para la creación de dispositivos fotovoltaicos de película delgada junto con el CdS, esto debido a que presenta un E_g directo casi óptimo de 1.44 eV y un coeficiente de absorción alto,

superior a 10^5 /cm. Por lo tanto el CdTe absorbe casi el 90 % de los fotones disponibles en 1 μm de espesor, lo que significa que solo 1-3 μm de espesor son suficiente para la elaboración de celdas solares (Amin and Rahman, 2017, 2017; Britt and Ferekides, 1993; Pinheiro et al., 2006).

La estructura del CdTe depositado usualmente tiene la forma esfalerita (cúbica) (Figura 19) y en raras ocasiones la forma wurtzita (hexagonal). La forma esfalerita es formada por los dos tipos de átomos forman dos redes cúbicas interpenetradas centradas en la cara (Triboulet and Siffert, 2010).

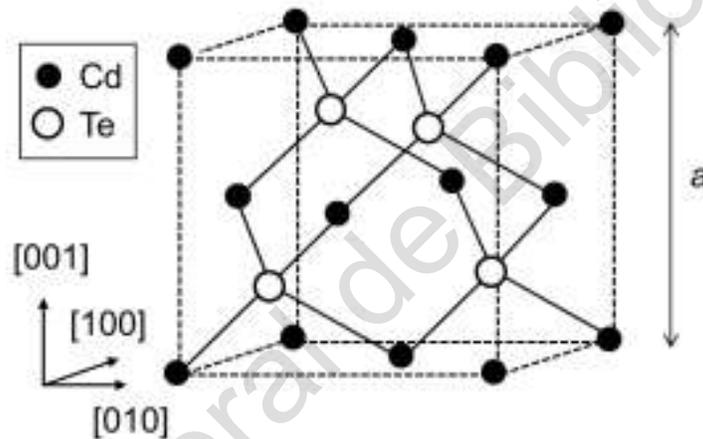


Figura 19. Estructura cristalina de esfalerita que adopta el CdTe (Triboulet and Siffert, 2010).

El CdTe es un material semiconductor tipo p en el dispositivo fotovoltaico CdS/CdTe. Para su uso solo se requiere una capa de de 3-7 μm y contactos metálicos posteriores (Bonnet, 2000). El CdTe puede presentar conductividad tipo p y también tipo n, esta característica es debido al cambio de la estequiometría de Cd y Te, para el caso de la conductividad tipo p es deseable un exceso de Te (Luque and Hegedus, 2003).

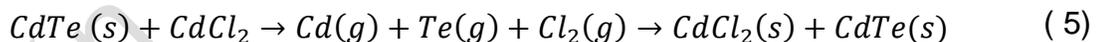
Una amplia variedad de técnicas están disponibles para la fabricación de películas delgadas de este compuesto, sin embargo el proceso de sublimación en espacio cercano (CSS por sus siglas en inglés) ofrece las ventajas de un depósito

no complicado, sin necesidad de usar equipos de alto vacío y trabajar con temperaturas moderadas (Britt and Ferekides, 1993; Ferekides et al., 2000).

2.4.2.4 Dicloruro de cadmio (CdCl_2)

El dicloruro de cadmio CdCl_2 ha sido utilizado ampliamente para activar dispositivos solares y obtener celdas solares de alta eficiencia basadas en la heterounión de CdS/CdTe , lo anterior se realiza mediante dos procesos muy conocidos, vía húmeda y seca, ambos mediante un tratamiento térmico de activación, en el cual se ha demostrado que mejora la corriente en corto circuito, y el voltaje en circuito abierto debido a la recrystalización, reorientación y mejora de tamaño de grano (Shah et al., 2017).

El tratamiento con CdCl_2 se ha realizado desde 1976, este proceso ha sido usado en numerosas investigaciones modificando el método de aplicación para lograr la mejora en la eficiencia de las celdas tipo CdS/CdTe , este proceso mejora las eficiencias de la celda desde 1 % hasta 5 %. La activación de las celdas solares de CdS/CdTe es necesario e independiente del método que se utilice para depositar el CdTe . Durante este proceso de activación la presencia de Cl_2 podría favorecer el crecimiento cristalino de CdTe mediante un transporte local en fase vapor. (Romeo et al., 2004) De esta forma desaparecen los granos pequeños y se reorganiza la interfaz CdS / CdTe . La reacción mediante este proceso de activación se puede describir como sigue:



Sin embargo, aunque se ha realizado un gran esfuerzo para comprender la ciencia detrás de este paso de procesamiento, aún no se tiene completo conocimiento de las reacciones intermedias que este tratamiento provoca (Dharmadasa, 2014).

Un ejemplo del proceso de activación con CdCl_2 consiste en depositar una película de 300 a 400 nm de este material en la superficie de CdTe y posteriormente

realizar un recocido a 400 °C durante 15 a 20 minutos en una atmósfera de aire o inerte, como argón (Angeles-Ordóñez et al., 2017a).

2.4.2.5 Dicloruro de magnesio ($MgCl_2$)

Los procesos de activación de las celdas solares basadas en la Heterounión CdS/CdTe consisten en el uso de $CdCl_2$, el cual es un compuesto altamente contaminante. Las nuevas investigaciones han tratado de usar diferentes compuestos alternativos con Cl como HCl, NH_4Cl , NaCl, KCl, $MnCl_2$, $(ZnCl_2)$ y $MnZnCl_4$, sin embargo, las mejoras que ofrecen no son competitivas respecto al $CdCl_2$ (Morales-Acevedo, 2006).

El $MgCl_2$ se ha comenzado a usar para sustituir al $CdCl_2$ ya que se ha demostrado que puede ser competitivo en la mejora de las eficiencias de las celdas solares, además de ser no tóxico y 95 % más económico. El $MgCl_2$ puede aplicarse por diversos métodos, en solución o en vapores (Major et al., 2014).

2.4.2.6 Contacto de cobre-oro (Cu-Au)

Para conseguir dispositivos semiconductores de alto rendimiento, es importante la captación eficiente de los portadores de carga eléctrica. Esta función se realiza mediante contactos metálicos con una estructura semiconductor. Deben tener propiedades óhmicas, no rectificantes, es decir, una característica de voltaje de corriente lineal y baja resistencia eléctrica. Estas condiciones se cumplen en la formación de una región de contacto cercano en el lado semiconductor, enriquecida con portadores de carga mayoritarios (Solovan et al., 2017).

Una de las principales barreras para la obtención de celdas de CdTe de mayor eficiencia es el contacto resistivo y/o inestable con el CdTe tipo p ya que debe usarse un metal con una función de trabajo mayor a la del CdTe (5.7 eV) (Paudel et al., 2015). Varios investigadores han obtenido eficiencias altas de dispositivos fotovoltaicos utilizando películas metálicas de Au-Cu para formar el contacto óhmico con el CdTe. El cobre desempeña un papel importante en los contactos anteriores,

actuando como un aceptor sustitutivo de Cd, aumentando así la concentración de dopaje cerca de la superficie de CdTe tipo p para formar un buen contacto óhmico. Sin embargo se sabe que el Cu se difunde rápidamente en el CdTe generando degradación de las celdas CdS/CdTe (Chou et al., 1995; Paudel et al., 2015).

Durante el depósito de Cu se forma una capa Cu_xTe en la superficie del CdTe. Cuando el coeficiente x es inferior a 1.4, la capa de Cu_xTe se considera un contacto óhmico bueno y estable para el CdTe (Romeo et al., 2014).

2.5 Métodos para la caracterización de películas delgadas

En este trabajo de investigación se utilizaron diversas técnicas para la caracterización de los materiales que fueron parte de una celda solar, y también para el dispositivo terminado, cabe destacar que cada una de las técnicas, proporciona información detallada respecto a alguna propiedad del material, de acuerdo a su aplicación. Las técnicas y parámetros que se tomaron en cuenta para el análisis de las películas delgadas y de la celda solar son:

- El estudio óptico de las películas, mediante espectroscopia UV-Vis.
- El estudio estructural de las películas mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
- El estudio morfológico mediante microscopia electrónica de barrido.
- Las características eléctricas por el método de Van del Pauw (resistividad y efecto Hall).
- Las características eléctricas del dispositivo mediante curvas I-V y espectroscopia de impedancia.

A continuación, se mencionan algunos de los puntos más importantes de cada una de las técnicas utilizadas en la investigación.

2.5.1 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Dentro de la gama general de radiación electromagnética que es de interés para los químicos, la espectroscopia UV-Vis ocupa sólo una frecuencia muy estrecha o de la región de número de onda. Sin embargo, este intervalo es de extrema importancia, ya que las diferencias de energía corresponden a las de los estados electrónicos de los átomos y moléculas; por lo tanto, el concepto de "espectroscopia electrónica". Por otra parte, en la región espectral visible las interacciones entre la materia y la radiación electromagnética se manifiestan como color. Esto llevó a los investigadores a principios de los métodos de medida, los principios básicos de los cuales todavía se aplican hoy en día (Perkampus, 1992).

La espectroscopia UV-Vis se basa en el principio de la transición electrónica en los átomos o moléculas, en la absorción de energía adecuada a partir de una luz incidente sobre la muestra que permite a los electrones excitarse desde un estado de energía más bajo a estado de energía excitado superior. Mientras que, la interacción con la luz infrarroja provoca que las moléculas se sometan a las transiciones vibratorias, la longitud de onda más corta con altas radiaciones de energía en el UV (200-400 nm) y el intervalo visible (400-700 nm) del espectro electromagnético hace que muchos átomos y/o moléculas se sometan a transiciones electrónicas. Dado que el espectro de absorción de revela información sobre transición electrónica, el inicio de la absorción es considerado como el intervalo de banda semiconductor de o polímeros conjugados. Muchos también consideran que el pico del espectro de absorción como el ancho de banda prohibida (Perkampus, 1992).

2.5.2 Difracción de rayos X

El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único llamado patrón de difracción. Así, pueden compararse un diagrama de una muestra

desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad y composición química (Skoog and West, 1980).

Un patrón de difracción contiene una gran cantidad de información de las cuales tres parámetros son de especial interés:

- La posición de la difracción máxima.
- Las intensidades de los picos.
- La distribución de intensidad como una función del ángulo de difracción.

Las tres piezas de información pueden, en principio, ser utilizados para identificar y cuantificar el contenido de la muestra, así como para calcular el tamaño de los cristalitas del material y la distribución, la cristalinidad, el estrés y la tensión. (Jenkins, 2006).

Los rayos X se llevan a cabo generalmente bombardeando un metal con electrones de menor energía y producen son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. Poseen una energía mayor que la radiación UV y menor que la de los rayos gama, el intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm (Skoog and West, 1980).

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de

la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica, todo esto se representa en la Figura 20 (Jenkins, 2006).

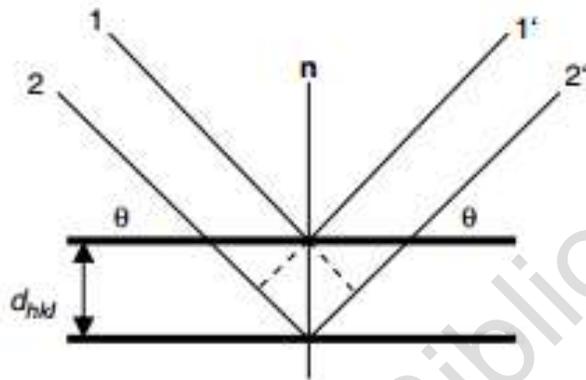


Figura 20. Representación esquemática de la difracción de ondas de los diferentes planos. El vector n es la normal del plano y θ representa la dirección del ángulo de Bragg (Jenkins, 2006).

2.5.3 Espectroscopia Raman

Actualmente existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas muy utilizadas cotidianamente en el quehacer científico. La espectroscopia Raman convencional mide la intensidad de la radiación como una función de la frecuencia (o del número de onda). Por otro lado, los instrumentos de transformada de Fourier (FT) miden la intensidad de la luz de muchas longitudes de onda simultáneamente. Este espectro se convierte en uno convencional por medio de una transformada de Fourier. La forma de la onda en el experimento FT-Raman se ilustra en la Figura 21. La Figura 21 b) muestra la transformada de Fourier, la cual produce un modo a una frecuencia ω . En la Figura 21 c) se representa la suma de dos ondas de diferente frecuencia. El resultado de la transformada de Fourier da (Figura 21 d) un espectro con dos modos: uno en ω_0 y el otro en $10 \omega_0$, donde la frecuencia más baja es la misma que la de la Figura 21 b) y la otra es diez veces más grande. La característica esencial de la técnica FT es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo

tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal-ruido (S/R) sobre la espectroscopia Raman convencional (Pérez et al).

Tanto los instrumentos Raman por transformada de Fourier (FT-R) como los instrumentos infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR) miden luz absorbida o emitida por una muestra; esta medida provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado.

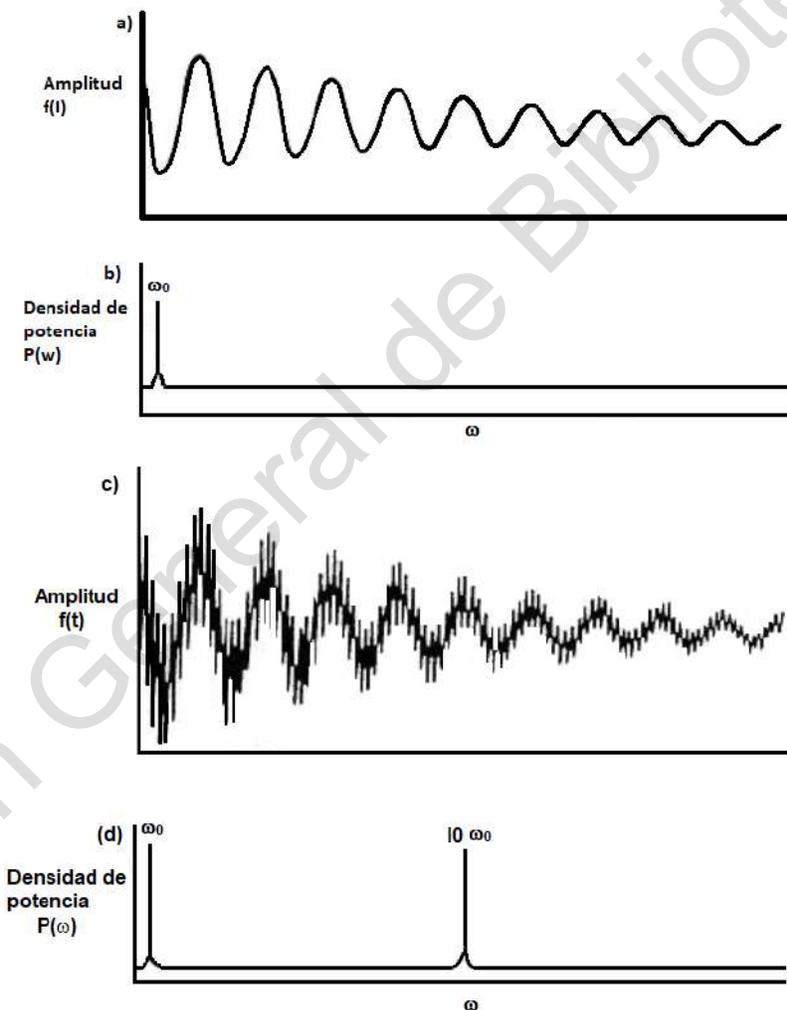


Figura 21. Ilustración del funcionamiento de la espectroscopia Raman por transformada de Fourier (Pérez et al).

2.5.4 Microscopia electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido permite la observación directa de todo tipo de superficies además extiende el intervalo de resolución de las imágenes hasta una escala manométrica. Además de esto, también proporciona información sobre la topografía y la estructura cristalográfica de todo tipo de materiales estructurales. Si a este microscopio está equipado con un espectrómetro de rayos X, este podrá obtener información cualitativa y cuantitativa. La Figura 22 muestra un esquema del microscopio electrónico de barrido, el cual dirige un haz de electrones enfocado a un punto de la superficie de una muestra a analizar, después recolecta las señales electrónicas emitidas por la dicha muestra (Smith et al., 2006).

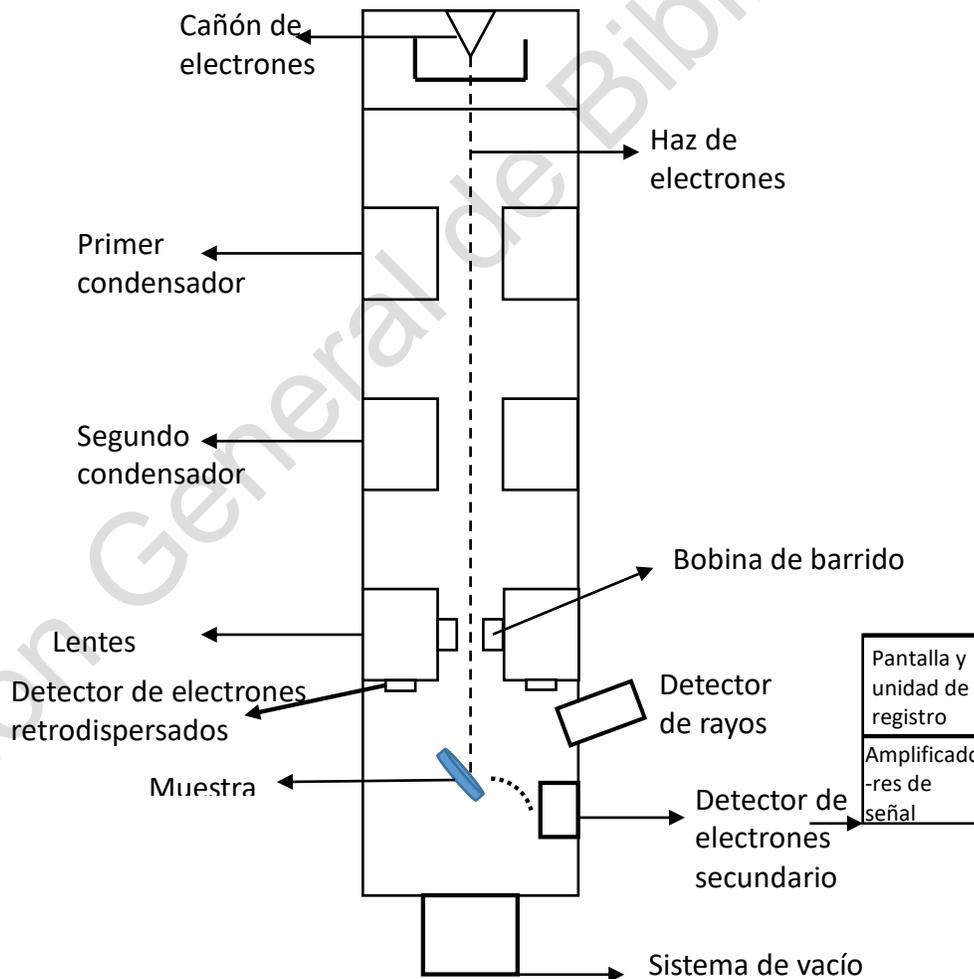


Figura 22. Diagrama esquemático de un microscopio.

Con la incorporación de un detector de estado sólido de Si (Li) al microscopio electrónico de barrido se abre la posibilidad de realizar análisis cualitativo y cuantitativo de los elementos presentes en la muestra por medio de la espectroscopia en energía, EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy). De esta manera puede obtenerse información topográfica y composicional rápida, eficiente y simultáneamente de la misma área. La señal que se estudia es la correspondiente al espectro de emisión de rayos X. Los rayos X generados por bombardeo electrónico, pueden ser utilizados para identificar los elementos presentes en la muestra (Skoog et al., 2007).

2.5.5 Método Van der Pauw

El efecto Hall es una valiosa herramienta en la caracterización eléctrica de semiconductores ya que además de permitir determinar si un semiconductor presenta una conductividad tipo p o n, si se mide la conductividad, esta técnica proporciona información de movilidad y concentración de portadores que permiten el análisis de las propiedades de transporte de los semiconductores en función de los mecanismos de obtención (Oliveira et al., 2020).

La resistividad es una propiedad básica de los materiales que cuantifica la oposición del material al flujo de corriente y se mide en ohms por metro ($\Omega \cdot m$). Está directamente relacionada con las vibraciones de las partículas internas, la composición atómica, y otras variables microscópicas (Oliveira et al., 2020).

Para medir la resistividad (ρ) y el efecto Hall de una muestra se puede determinar mediante el método de Van der Pauw que consiste en aplicar corriente y medir el voltaje en 4 puntos en la circunferencia de una muestra plana con forma arbitraria, pero grosor uniforme. Un ejemplo en la Figura 23 para este método consiste en hacer pasar corriente entre A y B (I_{AB}) y se mide V_{CD} , y después se hace pasar una corriente entre B y C (I_{BC}) y se mide V_{DA} . Y se obtiene la resistividad (Ramadan et al., 1994):

$$\rho = \frac{\pi d}{0.69} \left(\frac{R_{ABCD} + R_{BCDA}}{2} \right) f \left(\frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \right) \quad (6)$$

donde d es el espesor de la muestra y

$$R_{ABCD} = V_{CD}/I_{AB} \quad (7)$$

$$R_{BCDA} = V_{DA}/I_{BC} \quad (8)$$

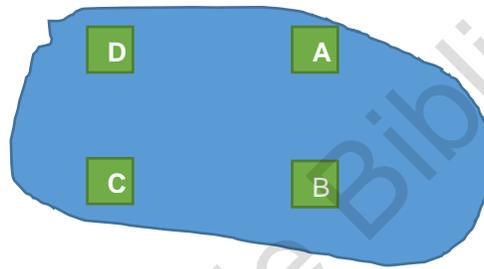


Figura 23. Arreglo típico de la medición de resistividad por método Van der Pauw.

La $f(x)$ está dada por

$$f(x) = 1 - 0.62520 A^2 + 0.92126 A^4 - 0.95809 A^6 \quad (9)$$

donde

$$A = \left(\frac{x-1}{x+1} \right) \text{ y } x = \frac{R_{ABCD}}{R_{BCDA}} \quad (10)$$

Para determinar la constante Hall (R_H) se hace pasar una corriente entre A y C y se mide el aumento de voltaje entre B y D, cuando se aplica el campo de inducción magnética B (Ramadan et al., 1994):

$$\Delta V_{BD} = R_H \frac{I_{AC} B}{d} \quad (11)$$

2.5.6 Curvas corriente-voltaje (I-V)

Las curvas I-V son un parámetro ampliamente utilizado para conocer características de rendimiento de las celdas solares, estas curvas proporcionan una gran cantidad de información como la corriente de cortocircuito, I_{sc} , el voltaje de circuito abierto, V_{oc} , la corriente I_{max} y el voltaje V_{max} en el punto de máxima potencia P_{max} , el factor de llenado (FF) y la potencia eficiencia de conversión de la celda, η . Todos estos parámetros se muestran en la Figura 24 (Neamen, 2012).

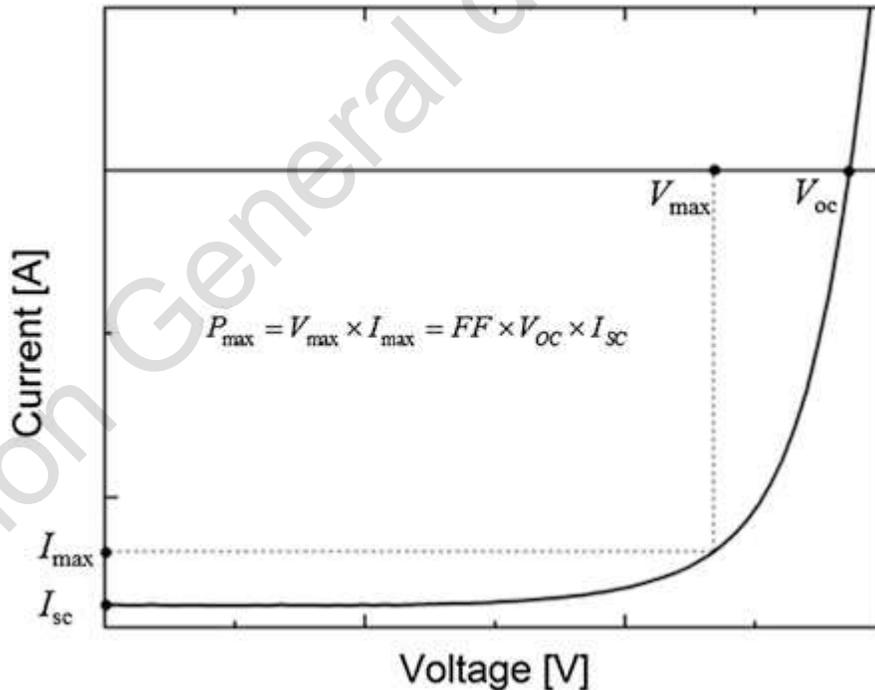


Figura 24. Curva genérica de I-V de una celda solar bajo iluminación (Paranthaman et al., 2016).

Las ecuaciones que rigen los resultados de las mediciones obtenidas se muestran a continuación:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100 \% = \frac{(I_{sc}/A)V_{oc}FF}{P_{in}} \times 100 \% \quad (12)$$

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}} \quad (13)$$

donde A es el área frontal total de contactos y P_{in} es la potencia incidente o de entrada igual a 1000 Wm^{-2} .

El FF es una indicación de pérdidas internas que se comunica visualmente por cuánto se desvía la curva característica I–V de la forma rectangular.

Como se había mencionado en temas anteriores, un espectro de referencia estándar (RSC) utilizado para realizar las mediciones en laboratorio es el AM1.5, con una irradiación de 1000 W/m^{-2} , a temperatura de funcionamiento del dispositivo especificada por SRC es de 25° C (Paranthaman et al., 2016).

3. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

El auge en el desarrollo de celdas solares para aprovechar la energía solar como fuente de energía inagotable, es de los temas más importantes en la actualidad, dado diversos factores sociales, económicos y ambientales. Por lo tanto, se buscan soluciones para obtener energía eléctrica a bajo costo y de fácil acceso a través del uso de dispositivos fotovoltaicos, para no depender de los combustibles fósiles.

El problema que representa la creación de celdas solares de eficiencia competitiva, es el alto costo de producción debido a que las celdas que presentan una eficiencia superior al 30 %, están formadas por varias capas de materiales semiconductores, con procesos altamente complicados y costosos. Otro de los inconvenientes en la elaboración de celdas solares de CdTe es que utilizan procesos de activación con compuestos altamente tóxicos como el CdCl_2 , y por último cabe destacar que en México las eficiencias aún siguen siendo bajas y el desarrollo continúa con métodos aún no estandarizados.

4. HIPÓTESIS

El uso del semiconductor CdS dopado con In mejorará la corriente en corto circuito al incrementar la densidad de portadores, y la activación de la celda solar utilizando MgCl_2 dará propiedades eléctricas del dispositivo competitivas con eficiencia mínima del 10 % en conversión fotovoltaica, además de un menor impacto ambiental y económico a la sociedad.

5. OBJETIVOS

Objetivo general

Desarrollar celdas solares del tipo: TCO/CdS/CdTe/Cu-Au con un tratamiento alternativo de activación utilizando $MgCl_2$.

Objetivos particulares

- Obtener películas de CdS impurificadas con indio por la técnica de baño químico (CBD) variando la razón $[CdS]/[In]$, y el tiempo de depósito.
- Caracterizar óptica, estructural, morfológica y eléctricamente las películas obtenidas tipo n.
- Obtener películas delgadas tipo p de CdTe por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS).
- Caracterizar morfológicamente las películas obtenidas tipo p.
- Realizar la heterounión TCO/CdS/CdTe/Cu-Au.
- Desarrollar tratamientos de activación convencionales con $CdCl_2$ y con $MgCl_2$.
- Desarrollar contactos no rectificantes de Cu-Au.
- Caracterizar las celdas solares para conocer la eficiencia

6. JUSTIFICACIÓN

La creciente demanda de energía eléctrica debida al aumento de los dispositivos electrónicos de uso diario incrementa la contaminación hacia la atmósfera, debido a que gran parte de esta energía eléctrica es generada por medio de combustibles fósiles que no son renovables y están en proceso de agotarse. Se han buscado soluciones para no depender de los combustibles fósiles en la generación de energía eléctrica y se han encontrado soluciones como son las energías renovables en las que se aprovecha el viento, aguas termales, mareas marítimas y el sol. Bajo este contexto, con el sol podemos generar energía eléctrica por medio de paneles fotovoltaicos que aprovechan la energía de la luz. Sin embargo, para no depender de combustibles fósiles es necesario que los costos de generación de energía a través de dispositivos fotovoltaicos sean menores.

Se han desarrollado diferentes materiales fotovoltaicos entre ellos celdas solares de CdS/CdTe que tienen una eficiencia del 22.1 %, sin embargo, en la activación de esta celda solar se utiliza CdCl_2 que es altamente contaminante, por lo que se utilizó un compuesto alternativo como el MgCl_2 que recientemente está siendo investigado para sustituir al CdCl_2 en el proceso de activación.

7. METODOLÓGIA

En el trabajo de investigación se desarrollaron diferentes metodologías para el depósito de películas delgadas que formaron las heterouniones de los semiconductores. El orden en el que se desarrolló la presente investigación fue la siguiente:

- Se obtuvieron los sustratos comerciales de vidrio recubierto con óxido conductor transparente FTO y se prepararon para su uso.
- Se desarrollaron películas delgadas de CdS:In mediante la técnica de baño químico sobre los sustratos de vidrio. Además se realizó la caracterización de las películas de CdS:In.
- Se desarrollaron películas delgadas de CdTe sobre los sustratos previamente recubiertos de la película de CdS para formar la heterounión CdS/CdTe.
- Se aplicaron tratamientos de activación de CdCl₂ y MgCl₂ en las heterouniones.
- Se aplicaron los contactos metálicos y se analizaron los parámetros de rendimiento de las celdas solares mediante las curvas I-V.

7.1 Sustratos de vidrio recubiertos con óxido transparente conductor

Los sustratos que se utilizaron son vidrios recubiertos con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), de un tamaño de 20 mm x 15 mm x 2.2 mm, el espesor del recubrimiento es de 500 nm, los cuales presentan una resistividad de $12-14 \pm 0.16 \Omega\text{-cm}$, así como una función de trabajo de 4.4 eV - 4.7 eV.

Antes de realizar el depósito del semiconductor sobre los sustratos, se realizó proceso de limpieza de los mismos de acuerdo a la siguiente metodología:

1. Se lavaron con jabón neutro extrán con ayuda de una esponja.
2. Se enjuagaron con agua corriente, posteriormente se enjuagaron con agua destilada.
3. Los sustratos se colocaron en una caja coplin donde fueron tratados con mezcla crómica por 1.5 horas.

4. Se retiró la mezcla crómica y el residuo se enjuagó con agua desionizada.
5. Se secaron con nitrógeno gaseoso y se almacenaron en un recipiente cerrado hasta su uso.

Para la investigación del depósito de CdS:In se utilizaron portaobjetos de vidrio y se aplicó el mismo tratamiento de limpieza, sin embargo después del punto 4 se realizó ataque químico con una solución de HNO₃: H₂O al 10 % por 1 hora y posteriormente se continuó el punto 5.

7.2 Películas de CdS dopadas con In

El sulfuro de cadmio (CdS) se obtuvo por la técnica de baño químico (CBD), el cual ha sido considerado como los de mejor rendimiento en superficies grandes (Wu et al., 2015).

El proceso de CBD se llevó a cabo en un reactor de vidrio, los portaobjetos de vidrio previamente lavados utilizados como sustrato, se colocaron sobre una base de PTFE verticalmente dentro del reactor, luego se agregaron 150 ml de agua desionizada y se comenzó a calentar hasta 40 °C, posteriormente se añadieron las soluciones de CdCl₂ (0.03 M), NH₄Cl (0.075 M) y Tiourea (0.05 M). En todo el proceso, la solución se mantuvo con agitación magnética a 3 Hz.

Se analizaron tres temperaturas de depósito diferentes (70, 80 y 90 °C). Cuando se alcanzó cada temperatura deseada para el proceso, se agregaron 10 ml de NH₄OH, y posteriormente se añadieron al reactor soluciones de InCl₃ con porcentajes atómicos 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y 1 en cada caso, el calentamiento y la agitación se mantuvieron constantes, el tiempo de depósito se varió de 15 a 60 min en incrementos de 15 min. Una vez finalizado el proceso de reacción del baño químico, los portaobjetos se retiraron del reactor e inmediatamente se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con gas nitrógeno (N₂) de alta pureza.

Un resumen de las variables que se contemplaron en la fabricación de las películas de CdS se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Variables de condiciones de depósito de películas delgadas de CdS.

Tiempo de depósito (min)	Temperatura de depósito (°C)	% Atómico de In
15	70	0.2
20	80	0.4
30	90	0.6
45		0.8
60		1

7.3 Películas de CdTe

El CdTe es un semiconductor tipo p, que se obtuvo mediante la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS), que ha demostrado ser una de las más sencillas sin utilizar equipos sofisticados y con muy buenos resultados (Britt and Ferekides, 1993).

El proceso de depósito por la técnica de CSS se realizó en el equipo que se encuentra en la Universidad Autónoma de Querétaro, en el laboratorio de Materiales Avanzados, esta técnica consiste en colocar sobre una placa de grafito un crisol también de grafito que contiene el compuesto a sublimar en este caso CdTe, y sobre este recipiente colocar un sustrato de vidrio para que se deposite el compuesto sublimado, es importante controlar la distancia de la fuente-sustrato, finalmente sobre el vidrio se colocó otra placa de grafito, todo este proceso se llevó a cabo en una cámara de vacío como se muestra en la Figura 25. El CdTe se depositó sobre la estructura de vidrio/FTO/CdS mediante sublimación de espacio cerrado (CSS) con un espesor de 7 μm . Un crisol de grafito se llenó con CdTe 99.99 % Sigma Aldrich y se calienta a las temperaturas de la fuente y del sustrato a 605 °C y 500 °C respectivamente con una presión de 13 Torr durante todo el proceso.

Un parámetro que siempre se debe considerar es que la temperatura de placa 1 (tf) siempre debe ser mayor a la placa 2 (ts).

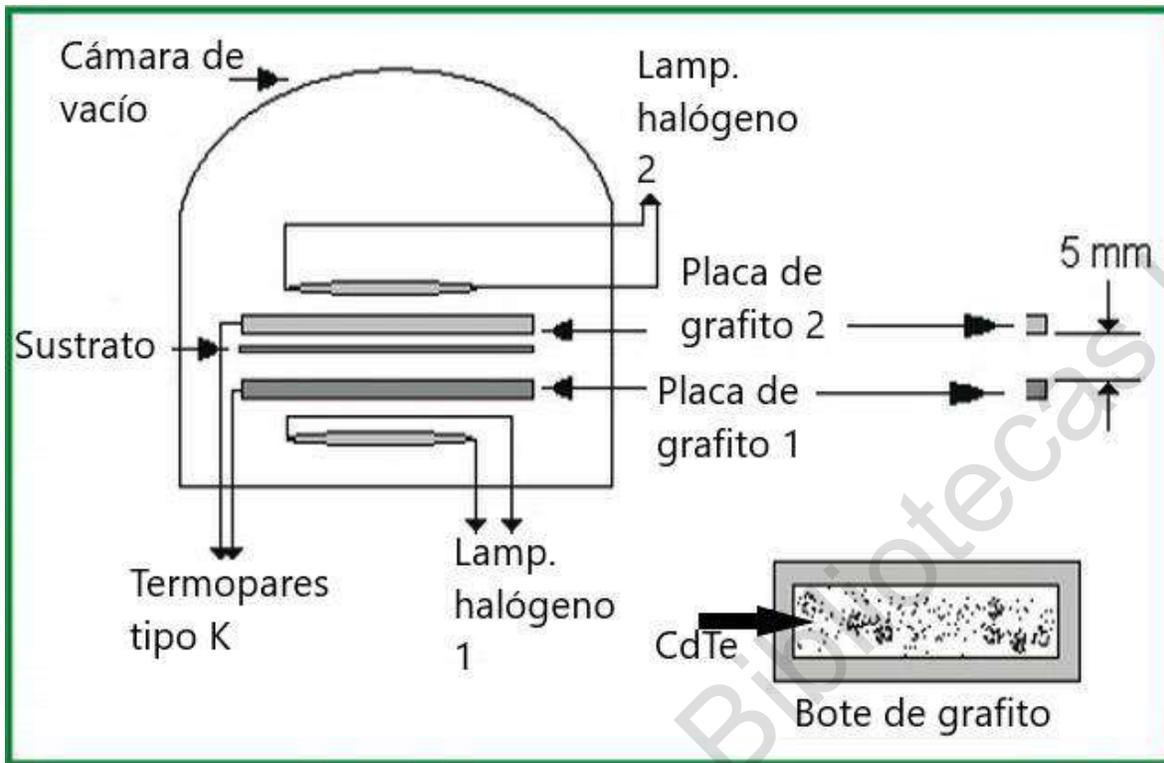


Figura 25. Equipo de sublimación en espacio cerrado (CSS) (Shah, 2010).

7.4 Proceso de activación con $MgCl_2$

Una vez lograda la heterounión del CdS/CdTe se aplicó un tratamiento de activación empleando $MgCl_2$, para sustituir al actualmente usado ($CdCl_2$) que es altamente tóxico, este tratamiento se realizó por inmersión en solución líquida (Angeles-Ordóñez et al., 2017a).

Después de del depósito de CdTe, las muestras se sumergieron en una solución para un preataque con ácido nítrico-fosfórico (NP), esto con la finalidad de limpiar la superficie ya que se obtuvo una capa rica en Cd formada por el proceso CSS que no permite la difusión adecuada del cloro dentro del CdTe (Major et al., 2011). Se realizaron variaciones en el tiempo de pre ataque desde 0 a 15 s. Posteriormente, la muestra ya pre atacada se enjuaga con agua desionizada y luego se sumergió en una solución saturada de $MgCl_2$ en metanol durante 60 s, se dio un tratamiento de recocido en aire durante 30 min a temperaturas de 400 y 430 °C.

Finalmente cuando la muestra ya estaba a temperatura ambiente, se hizo otra inmersión con tiempos de 0 a 30 s en la solución de ácido NP para limpiar la superficie de CdTe y promover la formación de una capa p⁺ rica en Te para poder formar un buen contacto óhmico (Major et al., 2015; Menossi et al., 2017). La Tabla 4 muestra un resumen de todas las celdas que se fabricarán para análisis los efectos de cada condición, solo se muestran los mejores resultados.

Tabla 4. Condiciones experimentales para el proceso de activación.

Muestra	Tiempo de preataque con NP (s)	Tiempo de inmersión (s)	Temperatura de recocido °C	Tiempo de ataque con NP (s)
A1	15	60	430	30
B1	10	60	430	30
A2	5	60	430	30
F1	15	60	430	20
H1	15	60	430	10
G3	0	60	400	30
C1	3	60	400	30
B2	15	60	400	30
X 8.3 (No activada)	-	-	400	-
R1 (activada con CdCl ₂)	-	-	430	Limpieza con metanol

7.5 Aplicación de contactos

El proceso de depósito de los contactos de Cu-Au se realizó mediante la técnica de depósito de vapores físicos en un equipo de evaporación térmica (PVD) Figura 26. Este proceso se desarrolla en una cámara de vacío en la cual al interior se coloca un material en estado sólido sobre una chalupa de tungsteno, la chalupa sus extremos está colocada sobre unos electrodos que hacen pasar una corriente a través de la misma, el paso de la corriente genera calor que se transmite al material sólido y este se sublima o evapora. Las variables que se controlaron en este proceso fue el tiempo y corriente de evaporación.

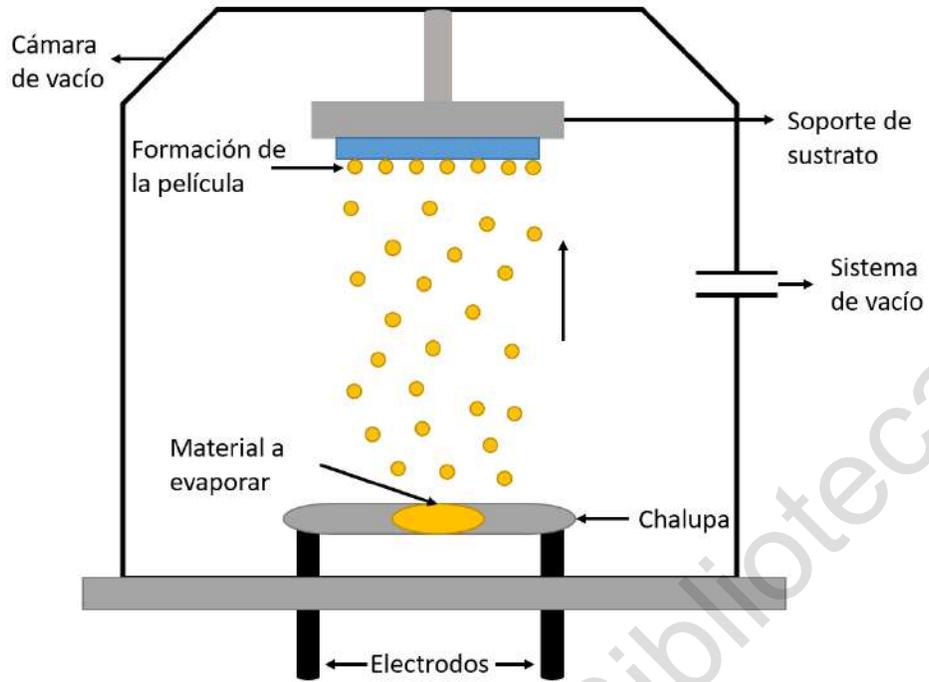


Figura 26. Sistema de evaporación física de vapor (PVD).

Dirección General de Bibliotecas UAQ

8. RESULTADOS

8.1 Elaboración de películas de CdS dopadas con indio, CdS:In

8.1.1 Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia de las películas delgadas de CdS:In se midieron para estudiar el efecto de la temperatura y la concentración de indio en las propiedades ópticas de las películas delgadas de CdS. En la Figura 27 Se muestra los espectros de transmitancia óptica para longitudes de onda que van desde 300 a 1000 nm. La Figura 27 a) corresponde a películas no dopadas producidas con diferentes temperaturas de proceso, de estos resultados se observa que las mejores propiedades ópticas son para una temperatura de 90°C por lo cual, se utilizó esta temperatura a 90 °C, la Figura 27. b) muestra espectros para películas delgadas de CdS dopadas a una temperatura constante de 90° C y variando la concentración de indio.

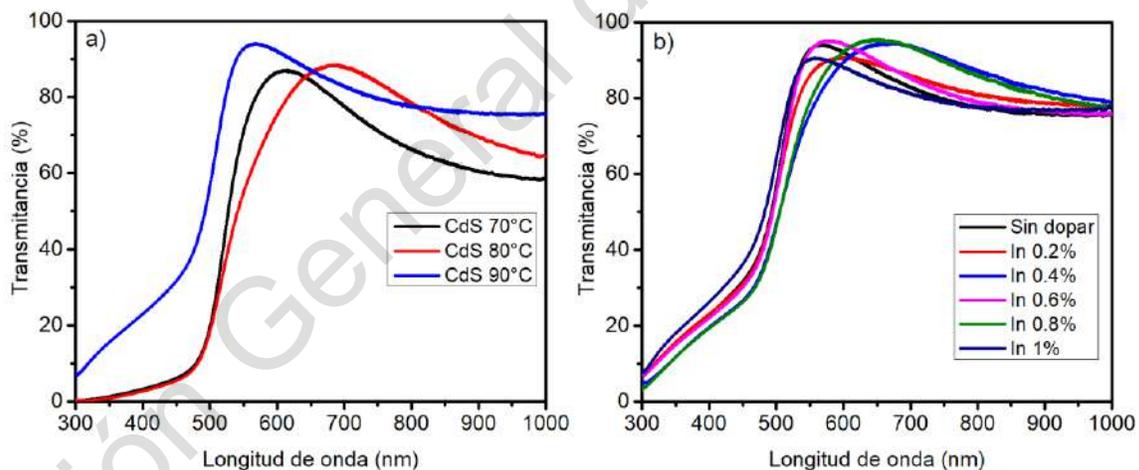


Figura 27. Espectros de transmitancia UV-visible de a) películas de CdS y b) En películas delgadas de CdS dopadas.

La transmitancia de todas las películas es superior al 70 %, deseable para su uso como películas ventana; sin embargo, se puede observar que cuando se agregó el dopante (In) aumentó la transmitancia promedio en la región visible. La

razón de que esto suceda se debe a que cuando se agrega el In al CdS el crecimiento de la cristalización del CdS fue moderado para formar una superficie más suave y esa superficie mejoró la transmitancia óptica al reducir la dispersión óptica (Lee and Park, 2003; Tsay et al., 2008).

Es bien sabido que las películas delgadas de CdS tienen transiciones directas. La banda prohibida de energía óptica, se calculó según el modelo Tauc (Hossain et al., 2012; Praus et al., 2011):

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (14)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, A es una constante y E_g es la banda prohibida, respectivamente. El E_g se puede obtener extrapolando $(\alpha h\nu)^2$ vs energía del fotón ($h\nu$). Se encontró que los valores de E_g están en el rango de 2.32 - 2.44 eV como se muestra en la Figura 28. Cuando la concentración de indio continúa aumentando a un valor más alto del 1 %, el E_g aumenta con la concentración de indio excepto para un 0.8 %. El efecto de ensanchamiento de la banda prohibida óptica con el dopaje con indio puede describirse mediante el efecto Burstein-Moss (Cebulla et al., 1998; Moss, 1954). El efecto Burstein-Moss se presenta debido a la contribución del portador de los iones In^{3+} en los sitios de sustitución de los iones Cd^{2+} . Además, los átomos intersticiales de indio aumentan la concentración del portador, y la banda prohibida del material

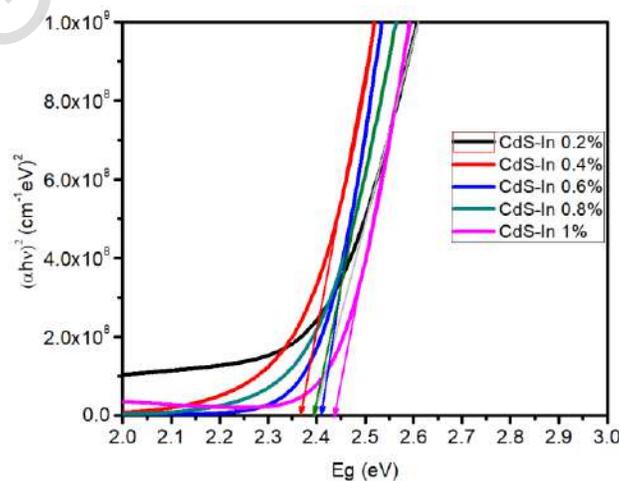


Figura 28. Ancho de banda prohibida de las películas de CdS frente a la concentración de indio.

dopado aumenta debido a que el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de conducción.

8.1.2 Caracterización estructural

La estructura cristalina, la calidad y fase del cristal se determinaron utilizando un difractor de rayos X Panalitical Empyrean (XRD) con radiación $\text{Cu } k\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y un espectrómetro Thermo Scientific DRX2 Raman con una longitud de onda láser de 532 nm.

Las muestras preparadas por CBD presentaron un color verde-amarillento uniforme, transparente y con buena adherencia al sustrato. Los patrones de XRD de las películas delgadas de CdS no dopadas y dopadas se muestran en la Figura 29. En todas las muestras solo aparece un plano de difracción a $2\theta = 26.45^\circ$ que corresponde al plano (111) de CdS cúbico (PDF # 65-2887). El CdS cúbico es una fase metaestable a temperatura ambiente. No se aplicó recocido térmico a las muestras, por lo que se descarta la fase hexagonal.

Como se muestra en la Figura 29 b), no se detectaron planos de difracción de In o In_2S_3 , lo que indica que la incorporación de iones In^{3+} no forma compuestos secundarios como In_2S_3 . La distancia interplanar media (1 1 1) $d_{(1\ 1\ 1)}$ se calculó mediante la fórmula:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (15)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5406 \AA) y θ es el ángulo de Bragg. El tamaño de cristal se calculó utilizando la fórmula de Debye-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (16)$$

donde β es la anchura a media altura (FWHM) del pico preferencial y θ es el ángulo de Bragg.

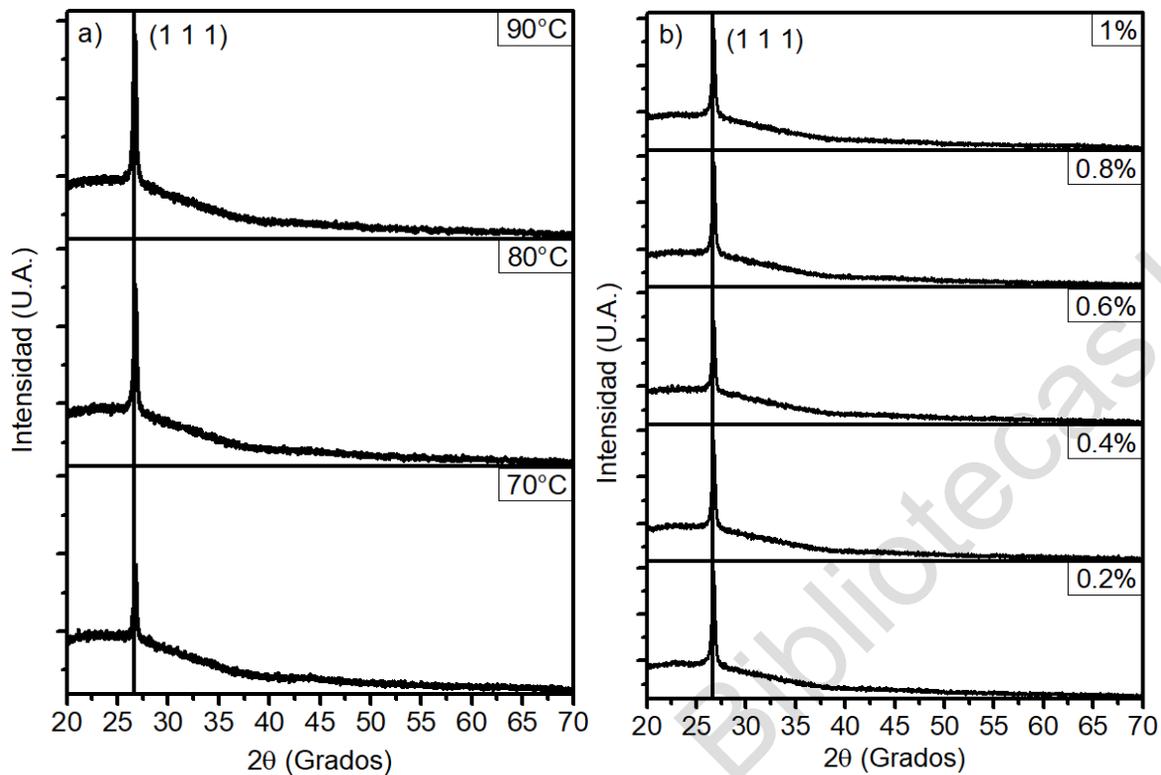


Figura 29. Patrón XRD de a) películas de CdS sin dopar a diferentes temperaturas y b) películas de CdS dopadas con indio.

Como se muestra en la Figura 30, a medida que aumenta el % de indio, el espacio entre los planos (1 1 1) disminuye por debajo del de las películas no dopadas hasta que alcanza un mínimo en 0.6 % at., luego, para en 1 % at. aumenta. Teniendo en cuenta que el radio iónico In^{3+} (0.81 Å) es más pequeño que el de Cd^{2+} (0.97 Å) (Huheey, 1983), se sugiere que los iones In^{3+} reemplacen a los iones Cd^{2+} en la red por sustitución, lo que da como resultado valores $d_{(1\ 1\ 1)}$ más pequeños que el de la película CdS sin dopar. Sin embargo, la distancia interplanar se mantiene en 0.6 % at. a esta concentración, los iones In^{3+} comienzan a entrar en la red tanto de forma sustitutiva como intersticial lo que provocó que los valores de $d_{(1\ 1\ 1)}$ volvieran a aumentar y que se observa que para la concentración del 1 % at. hay un aumento en la distancia.

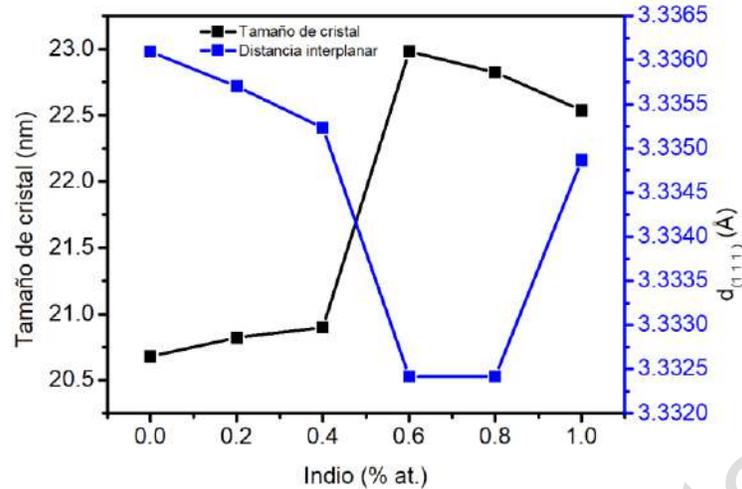


Figura 30. Distancia interplanar $d_{(111)}$ y relación del tamaño de cristal en función del indio en % at.

Por otro lado, se puede observar que el tamaño de cristal aumenta al aumentar la concentración de indio, para una concentración de indio del 0.6 %, el tamaño de cristal comienza a disminuir. Esta disminución en el tamaño del cristalito podría causar deformación reticular por la incorporación del indio de manera sustitucional e intersticial como una tensión de compresión o estrés por tensión (Olvera-Rivas et al., 2020).

Los resultados del análisis Raman para películas dopadas se muestran en la Figura 31. Los espectros Raman de películas de CdS dopadas muestran modos vibracionales asimétricos y una línea bien resuelta aproximadamente a 290 cm^{-1} , correspondiente a la dispersión de primer orden del modo óptico longitudinal (LO) del phonon para CdS. La dispersión de segundo orden del fonón LO también es visible a aproximadamente 608 cm^{-1} . Se puede ver que el modo vibracional asimétrico de 1LO aumenta a medida que aumenta el porcentaje de indio, esto se debe al efecto del estrés inducido por la incorporación del indio a la red cristalina además del resultado de la alta densidad de fallas de apilamiento durante el proceso de crecimiento en el reactor de CBD (Oladeji et al., 2000).

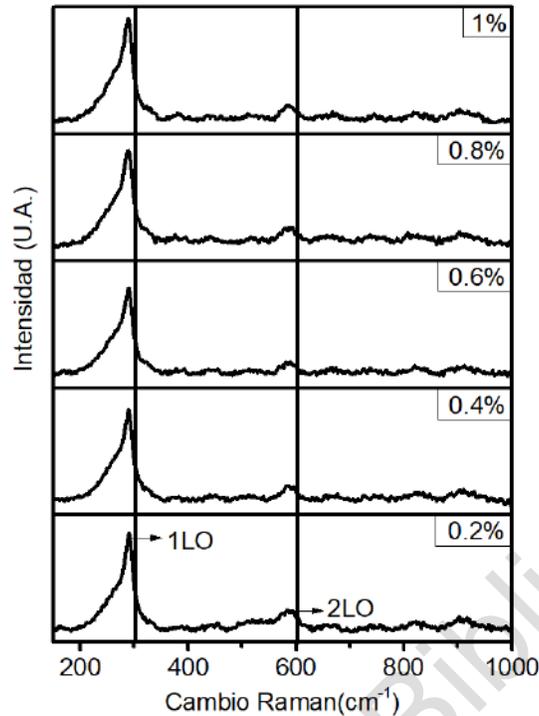


Figura 31. Espectro Raman de películas delgadas de CdS dopadas con indio.

8.1.3 Caracterización eléctrica

La resistividad, la movilidad y la concentración de portadores de las películas dopadas se midieron usando el sistema de efecto Hall Ecopia HMS-3000.

Se realizaron mediciones de Hall para determinar las propiedades eléctricas en función del contenido de indio. Los resultados se muestran en la Figura 32. La concentración de portadores (CP) marcados con una línea negra, para la película no dopada tiene la CP más baja, alrededor de $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y a medida que aumenta el contenido de indio en la película, la CP también aumenta hasta un máximo de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Con respecto a la línea azul de resistividad, a medida que aumenta el contenido de indio, la resistividad disminuye. Esto se atribuye al aumento de portadores adicionales para los iones In^{3+} que reemplazan los sitios Cd^{2+} y redujeron la barrera potencial del límite de grano de CdS (Chen et al., 2017), sin embargo, a 0.6 % se observa un ligero aumento en la resistividad porque, como

se mencionó anteriormente, los iones comienzan a entrar en la red tanto de manera sustitucional como intersticial. Los iones intersticiales In^{3+} actuarán como centros de recombinación disminuyendo la CP y aumentando la resistividad (Akintunde, 2000). La movilidad (línea roja), como resultado del incremento de CP, también aumenta a medida que se incorpora el indio.

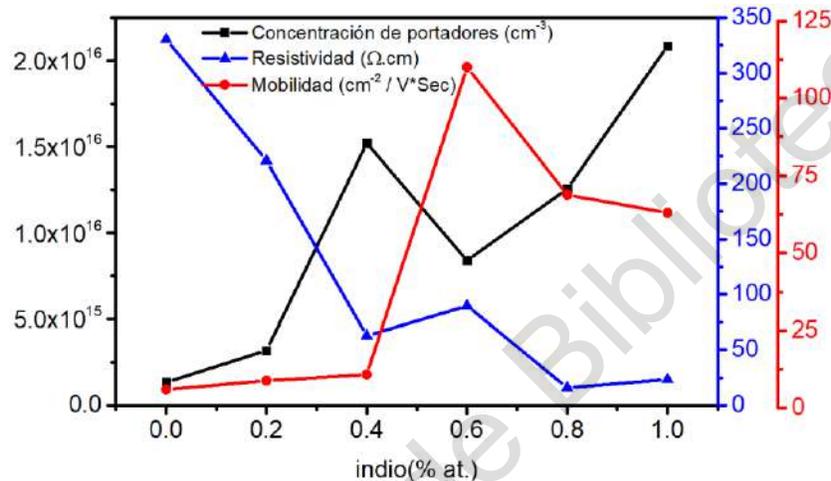


Figura 32. Variación de la concentración, resistividad y movilidad del portador frente a la concentración de indio.

8.1.4 Caracterización morfológica

La morfología superficial de las películas se estudió mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con 20 kV de electrones de alta tensión utilizando el instrumento Tescan Mira 3 FEG-SEM. La Figura 33 muestra las imágenes SEM para CdS dopado y no dopado. Todas las películas tienen un espesor entre 120 nm y 150 nm determinado por perfilometría. Las imágenes muestran una gran densidad de granos más pequeños y una pequeña densidad de granos grandes en todos los casos, esto indica que el dopaje con indio no tuvo un efecto significativo en la morfología de la película de CdS, todas las películas son poco rugosas, continuas y uniformes.

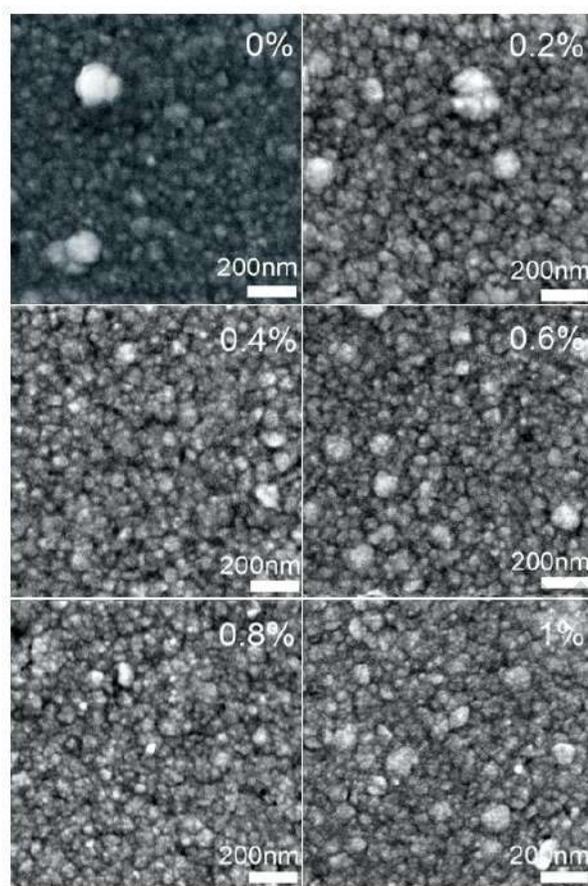


Figura 33. Imágenes SEM de películas de CdS dopadas y no dopadas.

8.2 Tratamiento de activación con $MgCl_2$

8.2.1 Ataque con ácido nítrico-fosfórico (NP)

El ataque con ácido nítrico-fosfórico se realizó a los sustratos en los que previamente se había depositado una película de CdTe sobre el CdS para formar la heterounión n-p, el depósito de la película de CdTe se realizó con condiciones encontradas de anteriores trabajos realizados por el grupo de trabajo.

Para el proceso de activación con $MgCl_2$, en primer lugar, se analizaron bajo condiciones de iluminación AM1.5 los tiempos de ataque con ácido NP post tratamiento con $MgCl_2$ cuando se utilizó una temperatura de recocido de 430 °C. La Figura 34 muestra los parámetros de rendimiento del dispositivo, la eficiencia (η), el factor de llenado (FF), el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y la densidad de corriente

de cortocircuito (J_{sc}) para todas las celdas en función del tiempo de ataque (H1 para 10 s, F1 para 20 s y A1 para 30 s). Como se puede observar en todos los casos existe una tendencia al aumento de las propiedades eléctricas cuando el tiempo de ataque es alto, esto se debe a que se genera la capa p^+Te y promueve buenos contactos óhmicos y la heterounión p-n no se ve afectada durante este paso.

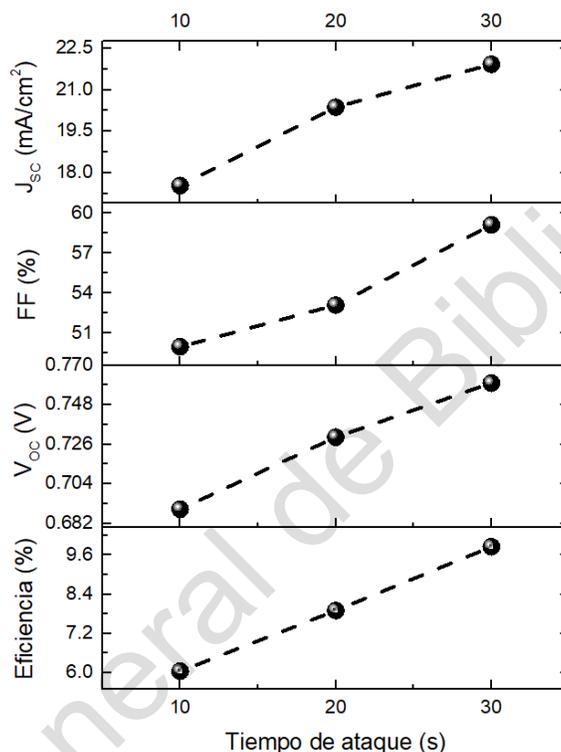


Figura 34. Rendimiento de la celda como función del tiempo de ataque con ácido NP, las muestras H1 (10 s), F1 (20 s) y A1 (30 s) fueron recocidas a 430 °C.

8.2.2 Temperatura de recocido

Otro factor a considerar es la temperatura de recocido. Durante este trabajo de investigación, se observó que algunas de las muestras tratadas a 430 °C presentaban defectos visibles en la película de CdS debido al estrés térmico del recocido que se realizó posterior a la inmersión de la muestra en la solución de $MgCl_2$. El problema se resolvió manteniendo una temperatura de 400 °C que no

afectó a la película de CdS y permitió la difusión de Cl en la película de CdTe y así mejorar las propiedades eléctricas descritas anteriormente.

8.2.3 Pre ataque con ácido NP

El tiempo de pre ataque con ácido NP para las muestras tratadas a 400 °C mostró el mejor resultado para todos los dispositivos, con tiempos menores a 5 s (muestras G3, C1 y B2) Figura 35. Algunos autores refieren que se debe realizar una limpieza (pre ataque) para remover el exceso de Cd después del proceso de sublimación de CdTe (Major et al., 2015, 2011), sin embargo en este proceso de depósito de CdTe se observa que no es necesario realizar este paso, ya que cuanto más tiempo utiliza para limpiar con la solución de ácido NP los valores de los parámetros eléctricos se ven afectados y reducen la eficiencia de las celdas, esto puede deberse a huecos en la película de CdTe y que durante la limpieza, el ácido ataca la interfaz de la unión CdS/CdTe y posiblemente la película CdS. Si no se limpia la película de CdTe y aunque probablemente existan huecos, es posible que durante el recocido en el proceso de activación con $MgCl_2$ estos huecos se cubran debido a la recristalización, crecimiento de granos, interdifusión entre CdS y CdTe, y reordenamiento de granos que ocurre en el proceso de activación (Ikhmayies, 2016; McCandless et al., 1997; Xu et al., 2015).

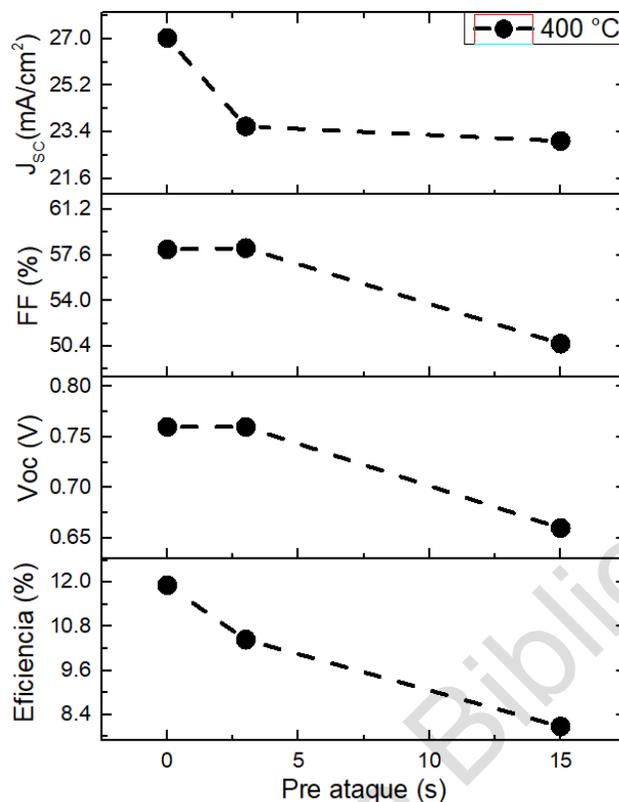


Figura 35. Rendimiento de la celda como función del tiempo de pre ataque con ácido NP, muestras G3 (0 s) C1 (3s), B2 (15s) recocidas a 400 °C.

8.2.4 Caracterización morfológica

La morfología superficial de las películas se estudió mediante un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con 20 kV de electrones de alta tensión utilizando el instrumento Tescan Mira 3 FEG-SEM.

Para analizar el impacto en la superficie del CdTe al ser tratado con $MgCl_2$, se realizó una comparación con una muestra no activada contra una tratada con $MgCl_2$ que se presenta en la Figura 36. Las imágenes SEM muestran la vista superficial de las películas de CdTe en los dispositivos fotovoltaicos sin activación a) y activadas con $MgCl_2$ b), en ambos casos se realizó el recocido a 400 °C durante 20 min y la muestra activada al final se atacó con la solución de ácido NP. En a) no se observan grietas ni huecos, con granos distribuidos al azar de manera compacta y con facetas hexagonales, lo cual es típico cuando se deposita por CSS

(Hernández-Rodríguez et al., 2014), además los límites de grano están bien definidos. Por otro lado, la película de CdTe activada con $MgCl_2$ también muestra una superficie compacta y libre de huecos, el tamaño de grano no mostró un cambio considerable, sin embargo, se observa coalescencia de los granos más pequeños, se observan granos con facetas grandes, pero muestra evidencia de la recristalización. Estos cambios en la forma del grano y la coalescencia son producto del inicio de la recristalización donde el tratamiento con $MgCl_2$ se comporta como un flujo en la capa absorbente de CdTe que da lugar a granos más grandes con límites de grano más bajos.

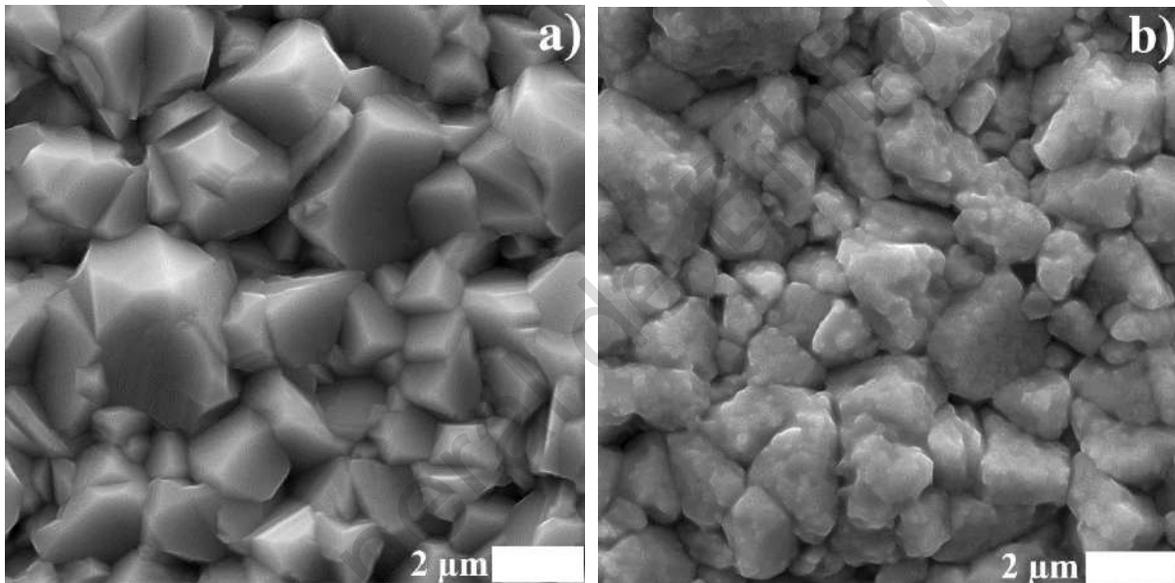


Figura 36. Imágenes SEM superficiales de las películas de CdTe a) como es depositada, b) tratada con $MgCl_2$.

Por otra parte, se puede observar en la Figura 37 la micrografía SEM de la sección transversal de la celda solar activada, donde la película de CdTe se distingue fácilmente con espesor del orden de $5 \mu m$. La morfología se observa compacta libre de huecos o poros, seguida por una zona gris ligeramente más oscura que se debe a la película de CdS y la interfaz con el CdTe. No se observa desprendimiento de la película de CdS en el FTO o huecos en toda la sección.

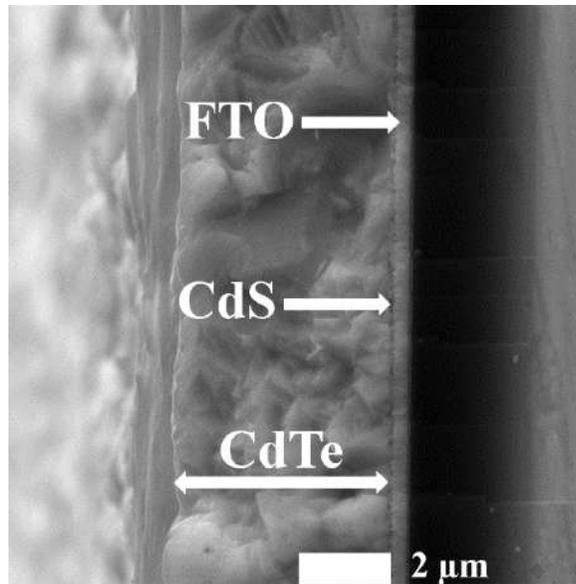


Figura 37. Imagen SEM de la sección transversal de la celda solar activada con $MgCl_2$.

8.3 Fabricación de celdas solares FTO/CdS/CdTe/Cu-Au

8.3.1 Caracterización eléctrica J-V

Las propiedades eléctricas se estudiaron con los datos obtenidos de las mediciones J-V, EQE y C-V. Las mediciones de J-V se llevaron a cabo en oscuridad y también bajo una iluminación AM1.5 de 100 mW/cm^2 en un simulador solar LCS-ORIEL. El sistema J-V se calibró utilizando una celda de referencia Oriel certificada (91150 V).

Para conocer el efecto y verificar los cambios morfológicos del proceso de activación de celdas solares basadas en CdS/CdTe, se muestran tres dispositivos en los que uno de ellos se activó con $MgCl_2$ y el otro se activó con $CdCl_2$, finalmente la última celda no tuvo un proceso de activación. La Figura 38 muestra las curvas J-V para cada uno de los dispositivos mencionados bajo el estándar AM1.5. La celda solar sin el proceso de activación tuvo la eficiencia más baja con solo un 4.44 % de conversión, esto se debió a un J_{sc} bajo (11.86 mA/cm^2). El proceso de activación genera una mejora en la eficiencia de las celdas solares aumentando todos los parámetros como J_{sc} , V_{oc} y FF, el mejor resultado con J_{sc} (27.02 mA/cm^2), V_{oc}

(760 mV) y FF (58.04 %) fue obtenido utilizando MgCl_2 para la activación en la muestra G3. La muestra activada con CdCl_2 tiene mayor eficiencia que la no activada, sin embargo los valores de V_{OC} y FF son menores, esto se puede explicar porque probablemente la activación con CdCl_2 no fue tan eficiente y no hubo pasivación de los límites de grano, dejando estos de un tamaño menor que los demás, se ha demostrado que cuando existe un tamaño de grano pequeño esto favorece la difusión del Cu hacia la interface de la unión de CdS/CdTe afectando el desempeño principalmente en la resistencia en paralelo (R_{sh}) y el efecto de pérdidas debido a la recombinación de los portadores de carga, lo que provoca una caída en el V_{OC} , J_{SC} y FF (Chou et al., 1996; Paul et al., 2020).

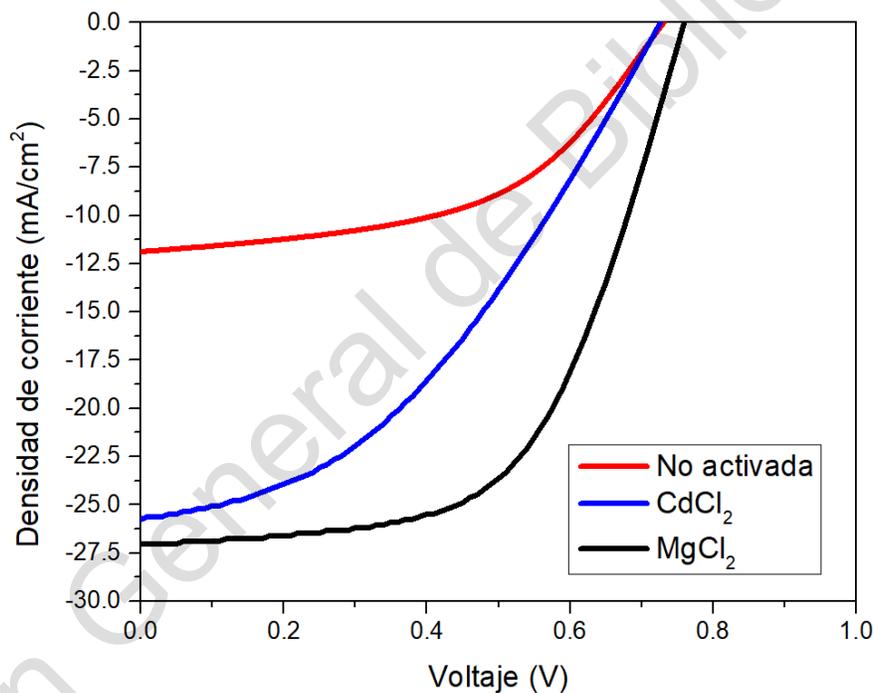


Figura 38. Curvas J-V de las celdas solares CdS/CdTe, no activadas, activadas con CdCl_2 , y usando MgCl_2 .

Independientemente de los dos compuestos utilizados para el proceso de activación, como lo indican varios autores y se mencionó anteriormente, el tratamiento de activación genera cambios físicos y químicos principalmente en la unión PN debido a que la activación promueve la difusión del azufre en CdTe para formar la aleación $\text{CdS}_x\text{Te}_{1-x}$ cerca de la interfaz, también pasiva los límites de los

granos y reduce los centros de recombinación no radiativa (Chander and Dhaka, 2017). Pero en este caso la activación con $MgCl_2$ muestra mejores resultados, sin embargo, no lo fue en todos los casos ya que, dependiendo del tiempo del tratamiento de difusión, el tiempo de inmersión en la solución de $MgCl_2$, el ataque con ácido NP antes y después de la activación, provoca que todas las propiedades eléctricas de las celdas cambien. En la Tabla 5 se muestran todos los parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V de todas las celdas fabricadas en esta investigación.

Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos extraídos de las curvas J-V de todas las celdas fabricadas.

Muestra	$V_{oc}(mV)$	$J_{sc} (mA/cm^2)$	FF (%)	Efic. (%)
A1	760	21.92	59.12	9.85
B1	720	23.48	51.16	8.65
A2	780	22.35	61.14	10.66
F1	730	20.37	53.1	7.9
H1	690	17.54	49.98	6.05
G3	760	27.02	58.04	11.92
C1	760	23.62	58.15	10.44
B2	660	23.06	53.08	8.08
X8.3 (no act.)	740	11.86	50.59	4.44
$CdCl_2$	720	25.74	40.03	7.42

8.3.2 Caracterización de eficiencia cuántica externa (EQE)

El espectro EQE se registró utilizando un equipo ORIEL QEPVSI-B equipado con una lámpara de arco de xenón de 500 W como fuente de luz. La intensidad de la luz a diferentes longitudes de onda se calibró utilizando un fotodetector de Si calibrado con UV 71889 (Newport).

Las medidas de eficiencia cuántica se tomaron en el intervalo de longitud de onda de 300 a 900 nm. La Figura 39 muestra las diferencias de EQE entre tres celdas solares activadas con $MgCl_2$, $CdCl_2$, y no activadas. El área entre 400 y 520

nm corresponde solo al aporte de la película de CdS. Se puede observar que las celdas activadas tienen una EQE mayor debido al adelgazamiento del espesor de la película de CdS como resultado de la difusión de S desde el CdS a CdTe. Esta difusión promueve como ya se ha mencionado la formación de una capa $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$, esta capa se genera a altas temperaturas durante el depósito de CdTe que en este caso por el método CSS, y/o durante el tratamiento de activación (Ikhmayies, 2016; Lane, 2006). Otra característica que indica la formación de este compuesto se puede observar al final del borde de absorción cercano a 850 nm, los valores de ancho de banda prohibida para el compuesto $\text{CdS}_y\text{Te}_{1-y}$ son menores que los del CdTe cuando $0.05 < y < 0.5$. Esta aleación modifica la respuesta espectral de la celda solar y también reduce el desajuste de la red en la unión CdS/CdTe (Birkmire et al., 1992).

Por otro lado, la difusión de Te puede formar la aleación $\text{CdS}_{1-x}\text{Te}_x$ en la interfaz CdS/CdTe. Algunas de las características de esta aleación es que disminuye la tasa de recombinación del portador alrededor de la unión CdS/CdTe desplazando la unión eléctrica lejos de la interfaz de alta recombinación entre el CdS y la capa de interdifusión (Huang and Chuang, 2015). Pero también reduce la transmisión óptica de longitud de onda corta de la capa de ventana porque esta aleación tiene un intervalo de banda ligeramente más bajo que el CdS, y por lo tanto da como resultado una respuesta espectral deficiente en esa región de longitud de onda (500-650 nm) (Angeles-Ordóñez et al., 2017b; Teyou Ngoupo et al., 2015).

Una vez mencionado lo anterior, se comprueba que la activación con MgCl_2 y CdCl_2 provoca la difusión tanto de Te como de S sobre la unión CdS/CdTe. Finalmente, la celda activada con CdCl_2 presenta menor eficiencia cuántica que la activada con MgCl_2 y también una pendiente descendente después de 650 nm, esto se debe a la presencia de un contacto no óhmico y a la formación de una barrera de Schottky. La baja eficiencia en toda la celda probablemente se atribuya a una colección más pequeña de portadores generados en la masa por fotones de alta longitud de onda, lo que indica una mayor tasa de recombinación en la capa absorbente (Mis-Fernández et al., 2017), posiblemente como se mencionó

anteriormente en el análisis J-V debido a una mala recrystalización del grano en el proceso de activación, además de una mayor difusión del cobre hacia la parte profunda del CdTe que reduce la eficiencia.

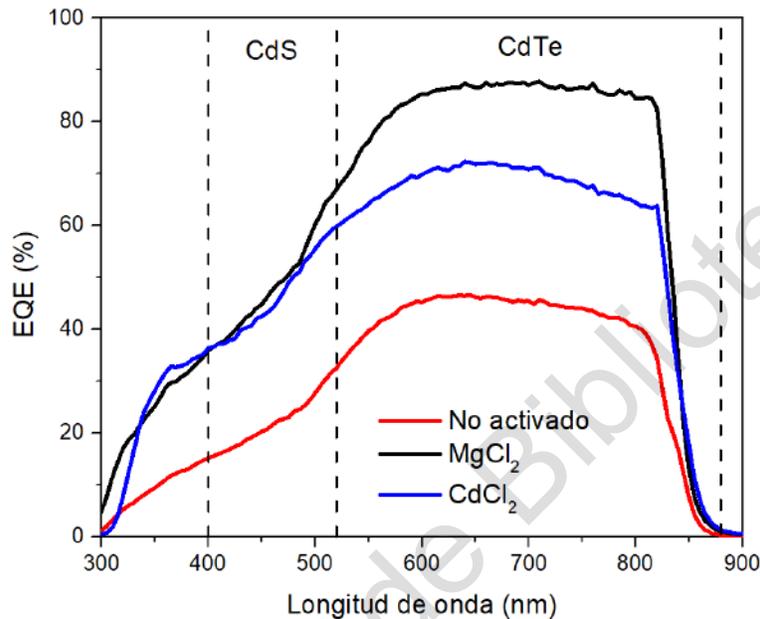


Figura 39. Curvas de eficiencia cuántica externa de celdas no activadas, activada con CdCl₂ y MgCl₂.

8.3.3 Caracterización de capacitancia-voltaje (C-V)

Para comprender mejor cómo actúa el efecto de la activación con MgCl₂ sobre las propiedades electrónicas de la celda solar, se realizó un estudio de la capacitancia-voltaje (C-V) en ambas celdas activadas y la no activada. Las medidas de C-V se realizaron a 100 kHz utilizando un potencióstato Gamry Interface 1000 aplicando una modulación de CA de 10 mV. Se utilizó una caja metálica conectada a tierra, que aísla la muestra del ruido electrónico y de la luz ambiental para contener las muestras durante las mediciones. La concentración total de aceptores ($N_A - N_D$) se puede obtener utilizando las siguientes ecuaciones:

$$N_A - N_D = - \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_r \frac{d(\frac{A^2}{C^2})}{dV}} \quad (17)$$

$$W = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{C} \quad (18)$$

donde W es el ancho de la zona de agotamiento, ϵ_0 es la permisividad del espacio libre (8.85×10^{-12} F/m), ϵ_r la permisividad relativa de CdTe que se toma como 10 (Reyes-Banda et al., 2019), q es la carga elemental (1.602×10^{-19} C), A el área de contacto, C la capacitancia medida y V polarización aplicada.

La Figura 40 a) muestra la curva C-V y b) la gráfica de Mott-Schottky de los dispositivos, como se puede ver en la Figura 40 a) el dispositivo activado con $MgCl_2$ bajo polarización inversa tiene una capacitancia mayor que los otros dispositivos, sin embargo, el comportamiento es similar. Cuando se aplica una polarización directa, la capacitancia del dispositivo activado aumenta significativamente, llegando a $V > 0.5$ el dispositivo muestra un pico (**p1**) que se atribuye a la capacitancia de la heterounión CdS/CdTe y está directamente relacionado con el dopaje de CdTe en la proximidad del contacto trasero (Burgelman et al., 1999; Li et al., 2012).

En la polarización directa alta, el dispositivo no activado muestra un aumento en la capacitancia sin observar realmente un pico, este aumento en la capacitancia debido a la unión Schottky en el contacto trasero se vuelve relevante y actúa como un capacitor dependiente del voltaje en serie con la unión principal (Niemegheers and Burgelman, 1997). En base en la Figura 40 a) se puede inferir que el dispositivo activado con $MgCl_2$ tiene mayor densidad de portadores en ambas regiones, sin embargo, en la región del contacto posterior puede tener en el dispositivo no activado una concentración similar a la del activado con $CdCl_2$.

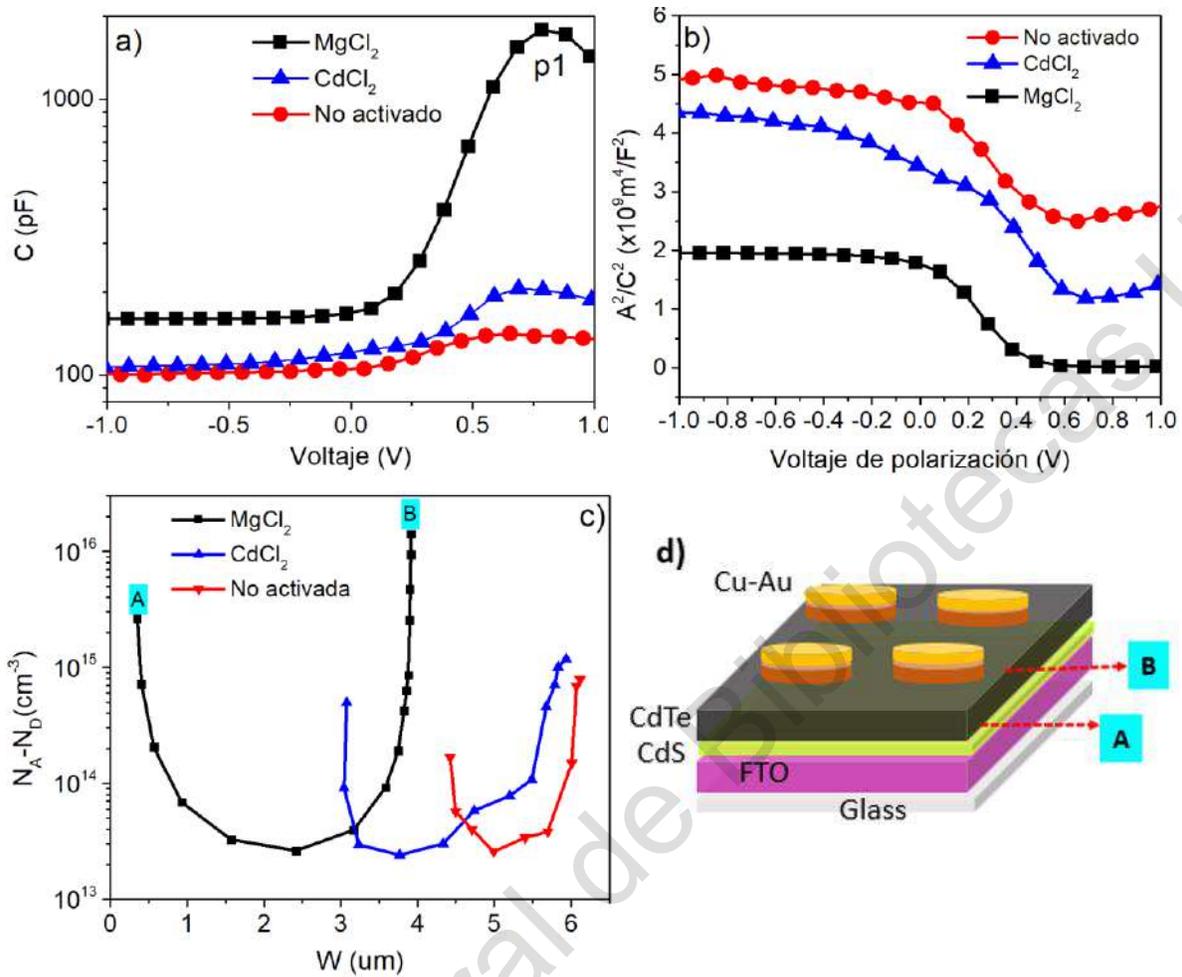


Figura 40. Curva C-V característica de las celdas basadas en CdS/CdTe, b) Gráfico Mott-Schottky, c) Perfiles de concentración de portadores a partir de los datos de C-V medidos a 100 kHz y d) Diagrama esquemático de la celda solar CdS/CdTe en la región A y B en la película CdTe.

Las gráficas de Mott-Schottky Figura 40 b), permiten estimar la densidad neta de portadores en la capa de CdTe, en la vecindad de la región de la unión CdS/CdTe y también en la región del contacto posterior. Esto se logra porque presenta dos pendientes deducidas de A^2/C^2 vs. V , la alta polarización inversa esta asociada con el dopaje masivo, y la polarización directa baja corresponde a la región cercana a la interfaz CdS/CdTe, y V_{bi} puede derivarse de la intersección de la curva A^2/C^2 en el eje de voltaje (Martinez et al., 2015), los valores calculados a partir del gráfico están en la Tabla 6. Como se puede observar en la región de polarización

inversa a medida que el voltaje disminuye, la capacitancia aumenta, esto sugiere que no hay una concentración de dopaje uniforme.

Tabla 6. Concentración de portadores en diferentes zonas.

Muestra	V_{bi} (V)	$N_A - N_D$ (cm ⁻³)		
		Región A, interface CdTe/CdS	Región de CdTe	Región B, contacto posterior
No activada	1.05	1.01×10^{14}	2.61×10^{13}	7.79×10^{14}
MgCl ₂	0.47	2.64×10^{15}	3.29×10^{13}	1.46×10^{16}
CdCl ₂	0.84	5.07×10^{14}	2.36×10^{13}	1.19×10^{15}

Los perfiles de concentración neta de portadores de los dispositivos PV con diferente activación se presenta en la Figura 40 c). La forma de todos los gráficos se asemeja a la curva característica en forma de U para las celdas solares de CdS/CdTe de película delgada. La rama izquierda corresponde a la condición de polarización directa que es asociada con la interfaz CdS/CdTe (A), mientras que el lado derecho corresponde a la polarización inversa, ésta polarización se asocia con la interfaz del CdTe con el contacto trasero (B), indicado en la Figura 40 d), finalmente la zona inferior corresponde a la densidad de portadores en la mayor parte de la capa absorbente (Martinez et al., 2015). La forma de U de los gráficos indica que la concentración de portadores no es uniforme en la región de agotamiento (Reyes-Banda et al., 2019; Sanchez et al., 2019). El perfil C-V muestra que todas las muestras exhiben el mismo orden de magnitud de densidades de dopaje en la región CdTe ($\sim 2-3 \times 10^{13}$ cm⁻³). Sin embargo, el dispositivo activado con MgCl₂ presenta una mayor densidad de concentración de portadores desde la zona de CdTe a la región de contacto posterior (B). Este aumento es beneficioso para el rendimiento del dispositivo, por un lado, el aumento en la región del contacto posterior indica un mayor dopaje en esas zona, esto se debe a la difusión de Cu hacia el CdTe y esto promueve una reducción en el alcance del comportamiento de Schottky (Major et al., 2014). Finalmente, el aumento en la rama izquierda en el dispositivo activado con MgCl₂ corresponde a la interfaz CdS/CdTe y puede indicar una distribución de carga real en la interfaz o indicar una densidad de portadora no

uniforme en su vecindad debido a factores como la mezcla Te/S, así como la extensión de la región de agotamiento en la interfaz frontal (CdTe/CdS)/ITO, donde existe la posibilidad de una alta concentración de niveles de defectos y/o la presencia de Cu difundido desde el contacto posterior, lo que resulta en un aparente aumento de densidad de portadores bajo una polarización directa (Li et al., 2012). Teniendo en cuenta lo anterior, se observa que en el dispositivo no activado la densidad de portadores es aparente ligeramente menor en toda la zona de CdTe que en los dispositivos activados, lo que en este caso se debe a defectos y presencia de Cu proveniente del contacto trasero, porque no hay otro elemento como Mg u O que agregue portadores. Además, en los perfiles de dopaje estimados a partir de C-V se muestran tres efectos importantes (Figura 40 c), i) las disminuciones en el inicio y final de la U de las tres muestras, ii) la reducción de la U (ancho de agotamiento) y iii) el perfil de portadores se desplaza en su conjunto hacia la derecha a lo largo del eje W, todo esto cuando N_A-N_D disminuye. Por lo tanto, para comprender mejor el efecto del proceso de activación en el rendimiento de la celda, se realizó una simulación numérica basada en el software SCAPS-1D para investigar el efecto de la concentración de dopaje de la capa absorbente de CdTe en el rendimiento de la celda.

8.3.4 Simulación con SCAPS-1D

La Figura 41 muestra los perfiles de concentración de portadores simulados para el dispositivo no activado (cuadrado rojo), activado con CdCl_2 (triángulo verde) y activado con MgCl_2 (esfera magenta), los parámetros de condiciones utilizadas para la simulación se muestran en la Tabla 7. Los datos variados (*) fueron aproximados para hacer coincidir los perfiles de dopaje experimentales y de simulación, y se muestran para cada dispositivo en la

Tabla 8. Como puede verse, los perfiles de portadores simulados (Figura 41) tienen una forma similar a la obtenida experimentalmente (Figura 40 c). El espesor de CdTe en la película no activada fue de 6 μm , sin embargo, en la activación de la película de CdTe cuando se utilizó CdCl_2 como con MgCl_2 se

produce un adelgazamiento o pérdida de película por la difusión de los compuestos (Angeles-Ordóñez et al., 2017b), así que el espesor de la película en el dispositivo con activación se asumió en 4 μm . Un efecto similar ocurre con la película delgada de CdS, se observa un adelgazamiento de las películas de CdS en análisis de EQE (Figura 39), como resultado del tratamiento con cloruro, por lo que el espesor de la película de CdS en el dispositivo sin activación se estimó en 100 nm, mientras que las películas CdS de dispositivo con activación se asumieron en 25 nm, de acuerdo con el informe anterior (Li et al., 2012; Nykyruy et al., 2019). El efecto principal en el perfil de concentración de portadores se obtuvo cuando se varió la densidad de dopaje, N_A-N_D , por lo tanto, cuando el N_A es bajo (1×10^{12}) para el dispositivo no activado, el perfil de portadores se desplaza en su totalidad hacia la derecha a lo largo del eje W , este comportamiento se ha observado en otras simulaciones (Sanchez et al., 2019), sin embargo, la contracción en forma de U se obtuvo cuando la movilidad de los huecos se incrementaron solo en el caso de la activación de CdCl_2 , la movilidad del portador de carga en CdTe podría ser mucho mayor con CdCl_2 (Dharmadasa et al., 2019). Con la variación anterior de los parámetros tanto CdTe como CdS, muestran una buena aproximación de los perfiles de dopaje simulados.

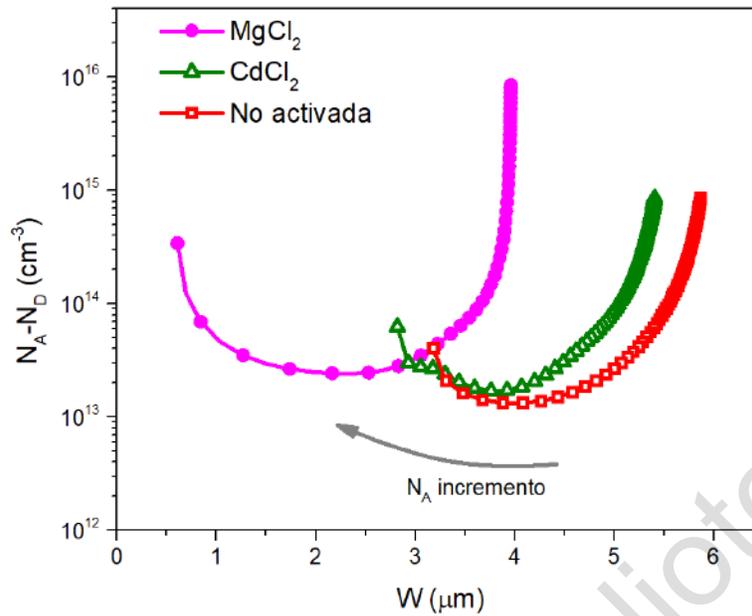


Figura 41. Perfiles de concentración de portadores simulados para celdas FTO/CdS/CdTe/Cu-Au activadas con $MgCl_2$, $CdCl_2$ y no activadas.

Tabla 7. Parámetros usados en los materiales para la simulación (Anwar et al., 2017; Nykyruy et al., 2019).

Parámetro	Película de CdS	Película de CdTe
Espesor (μm) *	0.025 – 0.80	5 - 6
Ancho de banda (eV)	2.4	1.5
Afinidad electrónica (eV)	4.0	3.9
Permitividad dieléctrica (rel)	10.0	9.4
CB, densidad efectiva de estados (cm^{-3})	2.2×10^{18}	8×10^{17}
VB, densidad efectiva de estados (cm^{-3})	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
Movilidad de electrones (cm^2/Vs)	3.2×10^2	3.2×10^2
Movilidad de huecos (cm^2/Vs) *	40	$4 \times 10^2 - 7 \times 10^2$
Velocidad térmica del electrón (cm/s)	1×10^7	1×10^7
Velocidad térmica del hueco (cm/s)	1×10^7	1×10^7
(N_D) Densidad de donantes uniforme (cm^{-3})	1.1×10^{18}	0
(N_A) Densidad de aceptores uniforme (cm^{-3})	0	$1 \times 10^{12} - 1 \times 10^{14}$

Tabla 8. Parámetros variados en la simulación con SCAPS-1D de la celda solar activada con MgCl₂, CdCl₂ y no activada.

Muestra	N _A -N _D (cm ⁻³)			Movilidad de huecos CdTe (cm ² /Vs)
	Espesor de CdS (μm)	Espesor de CdTe (μm)	CdTe N _A (cm ⁻³)	
No activada	0.1	6	1.0x10 ¹²	4.0x10 ²
CdCl₂	0.025	4	1.0x10 ¹³	7.0x10 ²
MgCl₂	0.025	4	1.0x10 ¹⁴	4.0x10 ²

Dirección General de Bibliotecas UAQ

9. CONCLUSIONES

La investigación realizada se puede dividir en dos etapas para su conclusión. En la primera parte que corresponde al depósito de películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de CBD, las películas se doparon con éxito con indio durante los primeros pasos de crecimiento a una temperatura de 90 °C. Todas las películas dopadas exhiben una alta transmitancia (superior al 80 %). La difracción de rayos X y la espectroscopía Raman, confirmaron que las películas delgadas de CdS:In son cristalinas con fase cúbica. El dopaje no afectó la estructura cristalina de las películas. Se ha logrado una resistividad tan baja como 15.83 Ω -cm y una concentración de portadores tan alta como 2×10^{16} cm⁻³ para las películas con 1% de concentración atómica nominal de indio.

En el análisis de distancias interplanar y tamaños de grano, se observa la influencia de la incorporación de iones In³⁺ para valores de concentración atómica menores a 0.6 % at. en el que la sustitución de iones Cd²⁺ por In³⁺ es sustitucional. Para valores de contenido nominal de indio más altos, la incorporación de iones de indio In³⁺ en la red es tanto sustitucional como intersticial. El análisis SEM mostró que el dopaje no afectó la morfología de todas las películas. Finalmente, los valores de la banda prohibida calculados están alrededor de 2.32 – 2.4 eV, lo que confirma que las películas son candidatas potenciales para aplicaciones de celdas solares.

En la segunda parte de esta investigación las celdas solares de CdTe fueron fabricadas por CBD y CSS utilizando un tratamiento de activación no tóxico empleando el compuesto MgCl₂, se compararon muestras con activación cuando se usó CdCl₂ como método de activación convencional y sin activación. Se estudiaron diferentes tiempos de ataque con ácido NP antes de la activación (0-15 s), y después de la activación (10-30 s), el tiempo de tratamiento térmico también se modificó de 400 a 430 °C. Se observó en los resultados que el proceso de ataque inicial no es necesario ya que disminuye el rendimiento de la celda, posiblemente por el ataque hasta la interfaz CdS/CdTe debido a muy pequeños huecos en la película CdTe, sin embargo, estos huecos desaparecen durante la recristalización

que ocurre en el proceso de activación con MgCl_2 . Por otro lado, es importante realizar una limpieza con ácido NP al final del proceso de activación para dejar la superficie rica en Te para que favorezca la formación de buenos contactos óhmicos de Cu-Au. También para entender más sobre el proceso de activación con MgCl_2 y sus efectos en la celda fotovoltaica, se realizó la simulación con el software SCAPS-1D. Se observó que, durante la activación, las películas de CdS y CdTe disminuyó su espesor debido a la difusión entre ellos y que se verifica con los resultados de EQE. Además, se observaron perfiles de concentración de portadores no uniformes a lo largo de la película de CdTe, obteniendo una curva típica en forma de U que también concuerda con los resultados de C-V. En todos los casos, la celda activada con MgCl_2 mostró mejores propiedades eléctricas y mayor densidad de portadores que las activadas con CdCl_2 y no activadas.

10. REFERENCIAS

- Akintunde, J.A., 2000. Dual impurity doping of buffer solution grown cadmium sulphide thin films: electrical and optical properties. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 11, 503–508. <https://doi.org/10.1023/A:1008920602583>
- Alfaro Cruz, M.R., Ceballos-Sanchez, O., Luévano-Hipólito, E., Torres-Martínez, L.M., 2018. ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering: Effects of the annealing and atmosphere conditions on the photocatalytic hydrogen production. *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 10301–10310. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.054>
- Altiokka, B., Yildirim, A.K., 2018. Electrodeposition of CdS Thin Films at Various pH Values. *J. Korean Phys. Soc.* 72, 687–691. <https://doi.org/10.3938/jkps.72.687>
- Amin, N., Rahman, K.S., 2017. Close-Spaced Sublimation (CSS): A Low-Cost, High-Yield Deposition System for Cadmium Telluride (CdTe) Thin Film Solar Cells, in: Nikitenkov, N.N. (Ed.), *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*. InTech. <https://doi.org/10.5772/66040>
- Angeles-Ordóñez, G., Regalado-Pérez, E., Reyes-Banda, M.G., Mathews, N.R., Mathew, X., 2017a. CdTe/CdS solar cell junction activation: Study using MgCl₂ as an environment friendly substitute to traditional CdCl₂. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 160, 454–462. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.014>
- Anwar, F., Afrin, S., Satter, S.S., Mahbub, R., Ullah, S.M., 2017. Simulation and Performance Study of Nanowire CdS/CdTe Solar Cell 10.
- Bauer, T., 2011. *Thermophotovoltaics: Basic Principles and Critical Aspects of System Design, Green Energy and Technology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-19965-3>

- Birkmire, R.W., McCANDLESS, B.E., Hegedus, S.S., 1992. Effects of processing on CdTe/CdS materials and devices. *Int. J. Sol. Energy* 12, 145–154. <https://doi.org/10.1080/01425919208909758>
- Bonnet, D., 2000. Manufacturing of CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 361–362, 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00831-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00831-7)
- Boscarino, S., Crupi, I., Mirabella, S., Simone, F., Terrasi, A., 2014. TCO/Ag/TCO transparent electrodes for solar cells application. *Appl. Phys. A* 116, 1287–1291. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8222-9>
- Britt, J., Ferekides, C., 1993. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* 62, 2851–2852. <https://doi.org/10.1063/1.109629>
- Bruncko, J., Šutta, P., Netrvalová, M., Michalka, M., Vincze, A., 2019. Pulsed laser deposition of Ga doped ZnO films - Influence of deposition temperature and laser pulse frequency on structural, optical and electrical properties. *Impulzní laserová depozice galiem dopovaných vrstev ZnO – vliv teploty depozice a frekvence laserových impulzů na strukturní, optické a elektrické vlastnosti.* <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.031>
- Burgelman, M., Nollet, P., Degrave, S., 1999. Electronic behaviour of thin-film CdTe solar cells. *Appl. Phys. Mater. Sci. Process.* 69, 149–153. <https://doi.org/10.1007/s003390050985>
- Candal, R., Bilmes, S.A., Blesa, M.A., 2001. Semiconductores con actividad fotocatalítica. En *Elimin. Contam. Por Fotocatálisis Heterogénea M Blesa Ed Plata Argent.* CYTED 79–101.
- Cebulla, R., Wendt, R., Ellmer, K., 1998. Al-doped zinc oxide films deposited by simultaneous rf and dc excitation of a magnetron plasma: Relationships between plasma parameters and structural and electrical film properties. *J. Appl. Phys.* 83, 1087–1095. <https://doi.org/10.1063/1.366798>

- Chander, S., Dhaka, M.S., 2017. Time evolution to CdCl₂ treatment on Cd-based solar cell devices fabricated by vapor evaporation. *Sol. Energy* 150, 577–583. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.05.013>
- Chen, Y., Wang, F., Xu, H., Ren, S., Gu, H., Wu, L., Wang, W., Feng, L., 2017. Properties of indium doped CdS thin films and their photovoltaic application in CdTe solar cells. *Chalcogenide Lett.* 14.
- Cho, S.-W., Jeong, J.-A., Bae, J.-H., Moon, J.-M., Choi, K.-H., Jeong, S.W., Park, N.-J., Kim, J.-J., Lee, S.H., Kang, J.-W., Yi, M.-S., Kim, H.-K., 2008. Highly flexible, transparent, and low resistance indium zinc oxide–Ag–indium zinc oxide multilayer anode on polyethylene terephthalate substrate for flexible organic light emitting diodes. *Thin Solid Films* 516, 7881–7885. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.025>
- Chou, H.C., Rohatgi, A., Jokerst, N.M., Thomas, E.W., Kamra, S., 1996. Copper migration in CdTe heterojunction solar cells. *J. Electron. Mater.* 25, 1093–1098. <https://doi.org/10.1007/BF02659909>
- Chou, H.C., Rohatgi, A., Thomas, E.W., Kamra, S., Bhat, A.K., 1995. Effects of Cu on CdTe/CdS heterojunction solar cells with Au/Cu contacts. *J. Electrochem. Soc.* 142, 254–259.
- Chu, T.L., Chu, S.S., 1993. Recent progress in thin-film cadmium telluride solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 1, 31–42. <https://doi.org/10.1002/pip.4670010105>
- Das, D., Mondal, P., 2016. Low temperature grown ZnO:Ga films with predominant c-axis orientation in wurtzite structure demonstrating high conductance, transmittance and photoluminescence. *RSC Adv.* 6, 6144–6153. <https://doi.org/10.1039/C5RA22288E>
- Dharmadasa, I., 2014. Review of the CdCl₂ Treatment Used in CdS/CdTe Thin Film Solar Cell Development and New Evidence towards Improved

Understanding. Coatings 4, 282–307.
<https://doi.org/10.3390/coatings4020282>

Dharmadasa, I.M., Alam, A.E., Ojo, A.A., Echendu, O.K., 2019. Scientific complications and controversies noted in the field of CdS/CdTe thin film solar cells and the way forward for further development. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30, 20330–20344. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02422-6>

Enríquez, J., 2003. Influence of the thickness on structural, optical and electrical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76, 313–322. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(02\)00283-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(02)00283-0)

Farrera, I.L., n.d. CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES.

Ferekides, C.S., Mamazza, R., Balasubramanian, U., Morel, D.L., 2005. Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 480–481, 224–229. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.094>

Ferekides, C.S., Marinskiy, D., Viswanathan, V., Tetali, B., Palekis, V., Selvaraj, P., Morel, D.L., 2000. High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films* 7.

Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., Paine, D.C., 2007. Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics. *MRS Bull.* 32, 242–247. <https://doi.org/10.1557/mrs2007.29>

From Silicon to a Module | SCHOTT North America | SCHOTT North America [WWW Document], n.d. URL http://www.us.schott.com/magazine/english/sol108/sol108_03_silicon.html?highlighted_text=crystalline+silicon+technology (accessed 6.11.17).

George, P.J., Sanchez-Juarez, A., Nair, P.K., 1996. Modification of electrical, optical and crystalline properties of chemically deposited CdS films by thermal diffusion of indium and tin. *Semicond. Sci. Technol.* 11, 1090–1095. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/11/7/021>

- Girtan, M., 2012. Comparison of ITO/metal/ITO and ZnO/metal/ZnO characteristics as transparent electrodes for third generation solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 100, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.007>
- Gonçalves, G., Elangovan, E., Barquinha, P., Pereira, L., Martins, R., Fortunato, E., 2007. Influence of post-annealing temperature on the properties exhibited by ITO, IZO and GZO thin films. *Thin Solid Films* 515, 8562–8566. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.126>
- Gurevich, Y., Melendez, M., 2010. Fenómenos de Contacto y sus Aplicaciones en Celdas Solares.
- Hernández-Rodríguez, E., Rejón, V., Riech, I., Acosta, M., Peña, J.L., 2014. Morphological and chemical study of CdTe thin films annealed in CHCl₃ / O₂ gas mixture. *Sol. Energy* 107, 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.04.032>
- Hossain, M.A., Jennings, J.R., Shen, C., Pan, J.H., Koh, Z.Y., Mathews, N., Wang, Q., 2012. CdSe-sensitized mesoscopic TiO₂ solar cells exhibiting >5% efficiency: redundancy of CdS buffer layer. *J. Mater. Chem.* 22, 16235–16242. <https://doi.org/10.1039/C2JM33211F>
- Huang, C.-H., Chuang, W.-J., 2015. Dependence of performance parameters of CdTe solar cells on semiconductor properties studied by using SCAPS-1D. *Vacuum*, 3rd IEEE International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE2014) 118, 32–37. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.03.008>
- Huheey, J.E., 1983. *Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity*. Harper and Row Publishers, New York; Cambridge; Philadelphia; [etc.
- Ikhmayies, S., 2016. S-Rich CdS_{1-y}Te_y Thin Films Produced by the Spray Pyrolysis Technique. *Energies* 9, 234. <https://doi.org/10.3390/en9040234>

IRENA | Publications | Reports and papers | Renewable Energy Cost Analysis - Solar Photovoltaics [WWW Document], n.d. URL <http://www.irena.org/menu/index.aspx?mnu=Subcat&PriMenuID=36&CatID=141&SubcatID=231> (accessed 6.11.17).

Jenkins, R., 2006. X-Ray Techniques: Overview, in: Meyers, R.A. (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK.

Khallaf, H., Chai, G., Lupan, O., Chow, L., Park, S., Schulte, A., 2008. Investigation of aluminium and indium *in situ* doping of chemical bath deposited CdS thin films. J. Phys. Appl. Phys. 41, 185304. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/18/185304>

Kittel, C., 1995. Introducción a la física del estado sólido. Reverte.

Lane, D.W., 2006. A review of the optical band gap of thin film CdS_xTe_{1-x}. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90, 1169–1175. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2005.07.003>

Lee, J.-H., Park, B.-O., 2003. Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol–gel method. Thin Solid Films 426, 94–99. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00014-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00014-2)

Lee, T.D., Ebong, A.U., 2017. A review of thin film solar cell technologies and challenges. Renew. Sustain. Energy Rev. 70, 1286–1297. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.12.028>

Li, J.V., Halverson, A.F., Sulima, O.V., Bansal, S., Burst, J.M., Barnes, T.M., Gessert, T.A., Levi, D.H., 2012. Theoretical analysis of effects of deep level, back contact, and absorber thickness on capacitance–voltage profiling of CdTe thin-film solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 100, 126–131. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.01.003>

- Li, S.S., 2006. Metal–Semiconductor Contacts, in: Li, S.S. (Ed.), *Semiconductor Physical Electronics*. Springer, New York, NY, pp. 284–333. https://doi.org/10.1007/0-387-37766-2_10
- Lisco, F., Kaminski, P.M., Abbas, A., Bass, K., Bowers, J.W., Claudio, G., Losurdo, M., Walls, J.M., 2015. The structural properties of CdS deposited by chemical bath deposition and pulsed direct current magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 582, 323–327. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.11.062>
- Luque, A., Hegedus, S. (Eds.), 2003. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. Wiley, Hoboken, NJ.
- Lynn, P.A., 2010. Introduction, in: *Electricity from Sunlight*. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 1–23. <https://doi.org/10.1002/9780470710111.ch1>
- Major, J.D., Al Turkestani, M.K., Durose, K., 2015. Structural and electrical characterisation of MgCl₂-treated CdTe solar cells, in: 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). Presented at the 2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, New Orleans, LA, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2015.7356363>
- Major, J.D., Durose, K., 2013. Co-sputtered Zn_{1-x}Sn_xO buffer layers for CdTe thin film solar cells, in: *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2013 IEEE 39th. IEEE*, pp. 1146–1149.
- Major, J.D., Proskuryakov, Y.Y., Durose, K., 2011. Impact of CdTe surface composition on doping and device performance in close Space sublimation deposited CdTe solar cells: Surface composition and doping in CdTe solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/pip.1196>
- Major, J.D., Treharne, R.E., Phillips, L.J., Durose, K., 2014. A low-cost non-toxic post-growth activation step for CdTe solar cells. *Nature* 511, 334–337. <https://doi.org/10.1038/nature13435>

Mark Osborne, 2013. First Solar hits cost reduction milestone [WWW Document]. PV Tech. URL https://www.pv-tech.org/news/has_first_solar_retaken_the_lowest_cost_pv_manufacturer_mantle (accessed 6.10.17).

Martin, R., n.d. Why the future of solar may not be silicon-based [WWW Document]. MIT Technol. Rev. URL <https://www.technologyreview.com/s/600922/first-solars-cells-break-efficiency-record/> (accessed 6.10.17).

Martinez, O.S., Regalado-Pérez, E., Mathews, N.R., Morales, E.R., Reyes-Coronado, D., Galvez, G.H., Mathew, X., 2015. Photovoltaic performance of a Cd_{1-x}Mg_xTe/CdS top-cell structure. *Thin Solid Films* 582, 120–123. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.082>

Maticiuc, N., Spalatu, N., Mikli, V., Hiie, J., 2015. Impact of CdS annealing atmosphere on the performance of CdS–CdTe solar cell. *Appl. Surf. Sci.* 350, 14–18. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.172>

McCandless, B.E., Moulton, L.V., Birkmire, R.W., 1997. Recrystallization and sulfur diffusion in CdCl₂-treated CdTe/CdS thin films. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 5, 249–260.

Mendoza-Pérez, R., Sastre-Hernández, J., Contreras-Puente, G., Vigil-Galán, O., 2009. CdTe solar cell degradation studies with the use of CdS as the window material. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells, Selected Papers from the Photovoltaics, Solar Energy Materials & Thin Films Symposium, Cancun, Mexico, 19 - 23 August 2007*XVI International Materials Research Congress 93, 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.09.016>

Menossi, D., Artegiani, E., Rimmaudo, I., Donne, A.L., Binetti, S., Pena, J.L., Piccinelli, F., Romeo, A., 2017. Comparison of MgCl₂ and CdCl₂ Activation Treatment for CdTe Solar Cells: Recrystallization and Defects, in: 2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialist Conference (PVSC). Presented at the 2017 IEEE

44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), IEEE, Washington, DC, pp. 1669–1673. <https://doi.org/10.1109/PVSC.2017.8366758>

Meysing, D.M., Wolden, C.A., Griffith, M.M., Mahabaduge, H., Pankow, J., Reese, M.O., Burst, J.M., Rance, W.L., Barnes, T.M., 2015. Properties of reactively sputtered oxygenated cadmium sulfide (CdS:O) and their impact on CdTe solar cell performance. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 33, 021203. <https://doi.org/10.1116/1.4903214>

Minami, T., 2005. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 20, S35–S44. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/004>

Mis-Fernández, R., Rimmaudo, I., Rejón, V., Hernandez-Rodriguez, E., Riech, I., Romeo, A., Peña, J.L., 2017. Deep study of MgCl₂ as activator in CdS/CdTe solar cells. *Sol. Energy* 155, 620–626. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.061>

Morales-Acevedo, A., 2006. Can we improve the record efficiency of CdS/CdTe solar cells? *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90, 2213–2220. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.02.019>

Moss, T.S., 1954. The Interpretation of the Properties of Indium Antimonide. *Proc. Phys. Soc. Sect. B* 67, 775. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/306>

Nave, R. (s.f). Gluones. USA: Georgia State University. Recuperado de <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/Solids/dope.html#c4>

Neamen, D.A., 2012. Semiconductor physics and devices: basic principles, 4th ed. ed. McGraw-Hill, New York, NY.

Niemegeers, A., Burgelman, M., 1997. Effects of the Au/CdTe back contact on IV and CV characteristics of Au/CdTe/CdS/TCO solar cells. *J. Appl. Phys.* 81, 2881–2886. <https://doi.org/10.1063/1.363946>

- Nykyruy, L.I., Yavorskyi, R.S., Zapukhlyak, Z.R., Wisz, G., Potera, P., 2019. Evaluation of CdS/CdTe thin film solar cells: SCAPS thickness simulation and analysis of optical properties. *Opt. Mater.* 92, 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.029>
- Oladeji, I.O., Chow, L., Liu, J.R., Chu, W.K., Bustamante, A.N.P., Fredricksen, C., Schulte, A.F., 2000. Comparative study of CdS thin films deposited by single, continuous, and multiple dip chemical processes. *Thin Solid Films* 359, 154–159. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00747-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00747-6)
- Oliva, A., 2001. Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques. *Thin Solid Films* 391, 28–35. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)00830-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)00830-6)
- Oliveira, F.S., Cipriano, R.B., da Silva, F.T., Romão, E.C., dos Santos, C.A.M., 2020. Simple analytical method for determining electrical resistivity and sheet resistance using the van der Pauw procedure. *Sci. Rep.* 10, 16379. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-72097-1>
- Olusola, O.I., Madugu, M.L., Dharmadasa, I.M., 2017. Investigating the electronic properties of multi-junction ZnS/CdS/CdTe graded bandgap solar cells. *Mater. Chem. Phys.* 191, 145–150. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.01.027>
- Olvera-Rivas, R., Moure-Flores, F.D., Mayén-Hernández, S.A., Quiñones-Galvan, J., Centeno, A., Sosa-Domínguez, A., Santos-Cruz, J., 2020. Effect of indium doping on structural, optical and electrical properties of cadmium sulfide thin films 8.
- Paranthaman, M.P., Wong-Ng, W., Bhattacharya, R.N. (Eds.), 2016. *Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, Springer Series in Materials Science. Springer International Publishing, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-20331-7>

- Parida, B., Iniyar, S., Goic, R., 2011. A review of solar photovoltaic technologies. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15, 1625–1636. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>
- Park, Y.-S., Choi, K.-H., Kim, H.-K., 2009. Room temperature flexible and transparent ITO/Ag/ITO electrode grown on flexible PES substrate by continuous roll-to-roll sputtering for flexible organic photovoltaics. *J. Phys. Appl. Phys.* 42, 235109. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/42/23/235109>
- Paudel, N.R., Xiao, C., Yan, Y., 2015. CdS/CdTe thin-film solar cells with Cu-free transition metal oxide/Au back contacts: CdTe cells with Cu-free TMO/Au back contacts. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 23, 437–442. <https://doi.org/10.1002/pip.2446>
- Paul, S., Sohal, S., Swartz, C., Li, D.-B., Bista, S.S., Grice, C.R., Yan, Y., Holtz, M., Li, J.V., 2020. Effects of post-deposition CdCl₂ annealing on electronic properties of CdTe solar cells. *Sol. Energy* 211, 938–948. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.10.015>
- Pérez, J.L., Murillo, R., Gómez, R., n.d. Espectroscopías Infrarroja y Raman. Facultad de Ciencias, UNAM, México. Recurso Electrónico <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> (Revisado 1 agosto 2012).
- Perkampus, H.-H., 1992. *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.
- Perna, G., Capozzi, V., Ambrico, M., Augelli, V., Ligonzo, T., Minafra, A., Schiavulli, L., Pallara, M., 2004. Structural and optical characterization of undoped and indium-doped CdS films grown by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films* 453–454, 187–194. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2003.11.105>
- Phillips, J., 2012. *Bonds and Bands in Semiconductors*. Elsevier.

Pinheiro, W.A., Falcão, V.D., Cruz, L.R. de O., Ferreira, C.L., 2006. Comparative study of CdTe sources used for deposition of CdTe thin films by close spaced sublimation technique. *Mater. Res.* 9, 47–49. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000100010>

Praus, P., Kozák, O., Kočí, K., Panáček, A., Dvorský, R., 2011. CdS nanoparticles deposited on montmorillonite: Preparation, characterization and application for photoreduction of carbon dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 574–579. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.004>

Qin, H., Liu, H.F., Yuan, Y.Z., 2013. Si doped ZnO thin films for transparent conducting oxides. *Surf. Eng.* 29, 70–76. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000072>

Rakhshani, A.E., Al-Azab, A.S., 2000. Characterization of CdS films prepared by chemical-bath deposition. *J. Phys. Condens. Matter* 12, 8745–8755. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/12/40/316>

Ramadan, A.A., Gould, R.D., Ashour, A., 1994. On the Van der Pauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films* 239, 272–275. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(94\)90863-X](https://doi.org/10.1016/0040-6090(94)90863-X)

Reyes-Banda, M.G., Regalado-Perez, E., Pintor-Monroy, M.I., Hernández-Gutiérrez, C.A., Quevedo-López, M.A., Mathew, X., 2019. Effect of Se diffusion and the role of a thin CdS buffer layer in the performance of a CdSe/CdTe solar cell. *Superlattices Microstruct.* 133, 106219. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2019.106219>

Rhoderick, Emlyn H., Rhoderick, E. H., Williams, R.H., 1988. *Metal-semiconductor Contacts*. Clarendon Press.

Romeo, N., Bosio, A., Canevari, V., Podestà, A., 2004. Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells. *Sol. Energy* 77, 795–801. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.07.011>

- Romeo, N., Bosio, A., Menossi, D., Romeo, A., Aramini, M., 2014. Last Progress in CdTe/CdS Thin Film Solar Cell Fabrication Process. *Energy Procedia* 57, 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.10.009>
- Saleem, M.F., Zhang, H., Deng, Y., Wang, D., 2017. Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film: Resonant Raman scattering in nanocrystalline thin CdS film. *J. Raman Spectrosc.* 48, 224–229. <https://doi.org/10.1002/jrs.5002>
- Sanchez, T.G., Regalado-Pérez, E., Mathew, X., Sanchez, M.F., Sanchez, Y., Saucedo, E., Mathews, N.R., 2019. Ge doped Cu₂ZnSnS₄: An investigation on absorber recrystallization and opto-electronic properties of solar cell. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 198, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.04.011>
- Shah, N.A., Rabeel, Z., Abbas, M., Syed, W.A., 2017. Effects of CdCl₂ Treatment on Physical Properties of CdTe/CdS Thin Film Solar Cell, in: Nikitenkov, N.N. (Ed.), *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*. InTech. <https://doi.org/10.5772/67191>
- Shah, N.A., Sagar, R.R., Mahmood, W., Syed, W.A.A., 2012. Cu-doping effects on the physical properties of cadmium sulfide thin films. *J. Alloys Compd.* 512, 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.09.060>
- Shinde, N.M., Lokhande, C.D., Kim, J.H., Moon, J.H., 2012. Low cost and large area novel chemical synthesis of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin films. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* 235, 14–20. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.02.006>
- Singh, G.K., 2013. Solar power generation by PV (photovoltaic) technology: A review. *Energy* 53, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.02.057>
- Singh, J., 1997. *Dispositivos semiconductores*. McGraw-Hill.

Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2007. Principles of instrumental analysis, 6th ed. ed. Thomson Brooks/Cole, Belmont, CA.

Skoog, D.A., West, D.M., 1980. Principles of instrumental analysis. Saunders College Philadelphia.

Smith, W.F., Hashemi, J., Nagore Cázares, G., González Caver, P., Carrillo Avilés, L., Bellido Velasco, J.A., 2006. Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales. McGraw-Hill Interamericana; McGraw-Hill Interamericana, México; España.

Solovan, M.N., Mostovyi, A.I., Brus, V.V., Ilashchuk, M.I., Maryanchuk, P.D., 2017. Effect of surface treatment on the quality of ohmic contacts to single-crystal p-CdTe. J. Surf. Investig. X-Ray Synchrotron Neutron Tech. 11, 276–279. <https://doi.org/10.1134/S1027451017010347>

Soto, I.E.P., 2005. CELDAS FOTOVOLTAICAS EN GENERACION DISTRIBUIDA 173.

Su, B., Choy, K.L., 2000. Electrostatic assisted aerosol jet deposition of CdS, CdSe and ZnS thin films. Thin Solid Films 5.

Teyou Ngoupo, A., Ouédraogo, S., Zougmore, F., Ndjaka, J.M.B., 2015. New Architecture towards Ultrathin CdTe Solar Cells for High Conversion Efficiency. Int. J. Photoenergy 2015, 1–9. <https://doi.org/10.1155/2015/961812>

Triboulet, R., Siffert, P. (Eds.), 2010. Chapter V - Defects, in: CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-Structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications, European Materials Research Society Series. Elsevier, Amsterdam, pp. 169–307. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-046409-1.00005-8>

Tsay, C.Y., Cheng, H.C., Tung, Y.T., Tuan, W.H., Lin, C.K., 2008. Effect of Sn-doped on microstructural and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method. *Thin Solid Films* 517, 1032–1036. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.06.030>

Velasco, J.G., 2009. Energías renovables. Reverte.

Wang, T., Ren, S., Li, C., Li, W., Liu, C., Zhang, J., Wu, L., Li, B., Zeng, G., 2018. Exploring window buffer layer technology to enhance CdTe solar cell performance. *Sol. Energy* 164, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.044>

Workshops: Solar Electricity Roadmap Workshop [WWW Document], n.d. URL <https://www.iea.org/workshops/solar-electricity-roadmap-workshop.html> (accessed 6.11.17).

Wu, C., Yang, F., Zhang, Y., Wu, K., Ma, X., 2015. Photoelectronic Properties of MoS₂/CdS Thin Film Heterojunction. *Sol. Cells* 16, 17.

Xu, B.L., Rimmaudo, I., Salavei, A., Piccinelli, F., Di Mare, S., Menossi, D., Bosio, A., Romeo, N., Romeo, A., 2015. CdCl₂ activation treatment: A comprehensive study by monitoring the annealing temperature. *Thin Solid Films* 582, 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.10.006>

Yan, J., Saunders, B.R., 2014. Third-generation solar cells: a review and comparison of polymer:fullerene, hybrid polymer and perovskite solar cells. *RSC Adv* 4, 43286–43314. <https://doi.org/10.1039/C4RA07064J>