



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

**DESARROLLO DE CELDAS SOLARES DE CdS/CdTe POR CSS, ACTIVÁNDOLAS
CON MgCl₂, COMO UNA ALTERNATIVA SUSTENTABLE DE CLORACIÓN**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA:
Gonzalo Angeles Ordóñez

TUTOR PRINCIPAL:
Dr. Xavier Mathew, Instituto de Energías Renovables-UNAM

COMITÉ TUTOR:
Dra. Nini Rose Mathews, Instituto de Energías Renovables-UNAM
Dr. José Santos Cruz, Facultad de Química-UAQ
Dr. Joel Pantoja Enríquez, Univ. de Ciencias y Artes de Chiapas
Dr. Rogelio Mendoza Pérez, Univ. Autónoma de la Ciudad de México

Temixco, Morelos. Diciembre 2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: **Dr. José Santos Cruz**

Secretario: **Dra. Nini Rose Mathews**

1er. Vocal: **Dr. Xavier Mathew**

2do. Vocal: **Dr. Rogelio Mendoza Pérez**

3er. Vocal: **Dr. Joel Pantoja Enríquez**

Lugar donde se realizó la tesis:
Instituto de Energías Renovables, Temixco, Mor., México.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Xavier Mathew

DEDICATORIA Y ACLARACIÓN

Dedico la presente tesis primeramente a las mujeres que me han querido más, Elena Ordóñez Díaz y María del Socorro Alonso, por su amor, creer en mí y su apoyo permanente.

También a la memoria de mi padre, Teódulo Urbano Angeles Zurita, quien desde el siglo pasado ya ocupa su columna en el Eterno Oriente, y de mi hermana Kaydeé, quien se me adelantó al futuro que siempre me aguarda.

Asimismo, la dedico al amor, unión y amistad entre mi hermana Dinha Irene y mis hermanos José Trinidad, quien además siempre nos ha apoyado, y Felipe.

No dudo que haya infinidad de imprecisiones y errores en esta investigación aunque traté que toda la información fuera lo más fidedigna posible. Cualquier corrección, comentario, crítica o sugerencia son bienvenidos a gonzaloangeleso@gmail.com

Atentamente,

Gonzalo Angeles Ordóñez

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis es el producto de parte de la investigación del trabajo que he hecho en el Laboratorio de Celdas Solares, el cual está a cargo del Dr. Mathew, a quien estoy profundamente agradecido por darme la oportunidad y la confianza en darme un tema y lugar de investigación, y por su generosidad. También agradezco a los tutores por sus consejos y paciencia, y los miembros del jurado por sus sugerencias y correcciones.

Estoy profundamente agradecido con Eulises Regalado Pérez debido a que, además de ser el mejor compañero del Laboratorio de Celdas Solares (por su disposición a colaborar y sus conocimientos), me ayudó en diversas investigaciones en el mismo, ya sea aclarando conceptos o con trabajo de laboratorio, sobre todo para mediciones de EQE y Raman. Él sugirió el trabajo de activación del CdS/CdTe con MgCl₂ e incluso colaboró en parte del capítulo 4.

Javier Sotelo Medina, compañero de laboratorio, me ayudó en la parte experimental al final. Otros compañeros del laboratorio a los que agradezco su apoyo son el Dr. Dr. Arturo Martínez Ayala, quien diseñó el equipo de CSS 3, me ayudó en mediciones con el perfilómetro y AFM, y otros apoyos dentro del laboratorio. Agradezco la camaradería de todos los compañeros del laboratorio. El Mtro. Gildardo Casarrubias Segura también prestó ayuda en el laboratorio.

La ayuda de la Mtra. María Luisa Ramón García en la caracterización con XRD fue sumamente valiosa, además de muy eficiente. Rogelio Morán Elvira tomó las imágenes SEM y José Campos Álvarez también me ayudó con imágenes SEM y EDS además. El Ing. Jaime Villalobos Gómez y sus trabajadores del taller fabricaron partes del equipo de CSS 3. Les reconozco su gran disposición a hacer su mejor esfuerzo en el trabajo. También a otros laboratorios por prestar o dar materiales: de los Dres. Nair, Dr. Jorge Hernández Gutiérrez,, Dr. Issac Pilatowsky Figueroa y Dr. Raúl Suárez Parra.

A nivel personal, agradezco primeramente al Dr. Baudel Lara Lara, quien además de brindarme su amistad y conocimientos, me ayudó en trabajo de laboratorio y económicamente. Otros amigos que me ayudaron con consejos y dándome ánimos; entre ellos están Alejandro Ordaz Flores, Jorge Sergio Narro Ríos, Mario Alberto Barrera Chavarría, Samuel Santiago Cruz y Salvador Escobar Guerrero.

A nivel institucional, agradezco al IER y la UNAM, el apoyo educativo en cuanto a profesores, cursos, conferencias e instalaciones y por la oportunidad de investigar. Obtuve información la biblioteca del IER y la red de bibliotecas la UNAM ya sea para obtener artículos impresos o consultarlos por Internet. De manera expedita, amable y personalizada recibí ayuda de los bibliotecarios Atanacia Vargas Rivas, Fernando García Pérez, Patricia García y Carlos A. Ramírez Vázquez. También recibí valiosa ayuda de la Coordinación de Posgrado del IER, especialmente Norma Elia Becerril Salazar fue sumamente amable y diligente. La Mta. Virginia Corral Rodríguez ha sido siempre atenta y eficiente, sobre todo para acelerar los trámites hacia la titulación.

Agradezco el apoyo económico para mis estudios de doctorado por medio de la beca otorgada por CONACyT. Para la fase final de la investigación y la escritura hubo fondos de los proyectos CeMIE-Sol-207450/P25 y SENER-CONACyT 117891.

RESUMEN

La hipótesis de esta tesis es que el tratamiento térmico con cloruro de magnesio MgCl₂ de celdas solares de CdTe/CdS produce un efecto similar en incrementos de eficiencia como el tratamiento estándar de CdCl₂, siendo ambos en solución metanólica y su activación de la unión también se observa en la difusión de azufre (S), oxígeno (O) y cloro (Cl). El **Capítulo 3** trata de las deposiciones que llevan a la fabricación de los dispositivos fotovoltaicos (PV) utilizados en los experimentos de MgCl₂, comenzando con la deposición de sulfuro de cadmio (CdS) por la técnica física de sublimación en espacio cercano (CSS) y la caracterización de las películas usando UV-Vis, XRD, AFM y Raman; asimismo, se calculó la resistividad. También contiene las mediciones I-V de los dispositivos CdTe/CdS fabricados por CSS en sustratos de 3×3 cm², donde el CdTe también fue depositado por CSS. Los sustratos fueron hechos de una película de SnO₂: F (FTO) depositada sobre vidrio, mientras que los contactos eran de cobre y oro (Cu/Au). Las mejores celdas se lograron usando ZnO como una capa de óxido conductor transparente de alta resistencia (HRT), que se depositó por pulverización catódica (sputtering). La mayor eficiencia alcanzada fue de un 10.8 % en un contacto 0.5×0.5 cm². La eficiencia cuántica externa (EQE) se midió en algunas celdas solares, también.

El **capítulo 4** informa de un estudio comparativo de la activación de la unión en las celdas solares CdS/CdTe por CSS utilizando MgCl₂ y CdCl₂ como las fuentes de Cl. El estudio contribuye con nuevos datos experimentales en el prometedor área de sustitución del tóxico CdCl₂ con MgCl₂ durante el procesamiento de celdas solares de CdTe. El objetivo de la investigación fue comprender el rendimiento del dispositivo, las propiedades de la interfase y la difusión de varios elementos en la película CdTe y la unión. La carga de cloruro sobre la película de CdTe se controló tomando las mismas soluciones molares de ambas sales. Se prestó especial atención en explorar los perfiles elementales de S, O, Cl, Mg y Cu a través del CdTe, así como en la unión. La difusión de azufre en la mayor parte de CdTe y la evidencia de aleación en la unión fue notable en el caso de los dispositivos activados con CdCl₂, como se ve de SIMS y EQE datos, mientras que dicha aleación no se observó en el caso de los dispositivos activados con MgCl₂.

Los parámetros del dispositivo tales como V_{OC}, J_{SC} y FF fueron comparables o ligeramente superiores para dispositivos activados con MgCl₂, lo que se explica como debido a menores pérdidas de recombinación en la interfase, menor resistencia en serie y mayor concentración de portador en la región de contacto posterior. La dispersión en los valores de eficiencia (desviación estándar de 1–2 %) fueron más pequeños para los dispositivos activados con MgCl₂, lo que indica que la recristalización de la película CdTe y la activación de la unión en presencia de MgCl₂ da lugar a una mejor uniformidad espacial en comparación con el CdCl₂.

Los detalles experimentales se exponen en el **Capítulo 2**, mientras que los objetivos y la motivación general de la investigación se encuentran en el **Capítulo 1**, explicando qué se entiende por energía y energía verde. Además, se destacan los beneficios de las celdas solares en general, y las fabricadas en base a CdS/CdTe en particular, para la sustentabilidad. El **Capítulo 5** trata sobre las conclusiones e investigaciones posibles en el futuro.

Finalmente, en el **Anexo A** se presentan los resultados I-V de un experimento que varía la mezcla de argón y oxígeno (Ar/O₂), así como dispositivos en áreas mayores, a saber de 5×5 y 10×10 cm².

Palabras clave: CdTe/CdS; MgCl₂; activación de la unión; SIMS; sublimación en espacio cercano (CSS); celdas solares; sustentabilidad.

ABSTRACT

The hypothesis of this thesis is that magnesium chloride MgCl₂ heat treatment of CdTe/CdS solar cells produces a similar effect on efficiency increments as the standard CdCl₂ treatment, being both in methanol solution, and its junction activation is also observed in the diffusion of sulfur (S), oxygen (O) and chlorine (Cl). **Chapter 3** deals with the depositions leading to the fabrication of the photovoltaic (PV) devices used in the MgCl₂ experiments, starting with cadmium sulfide (CdS) deposition by the physical technique of close-spaced sublimation (CSS) and the characterization of the films using UV-Vis, XRD, AFM and Raman; also the resistivity was calculated. It also contains the I-V measurements of the CdS/CdTe devices fabricated by CSS on 3×3 cm² substrates, where the CdTe was also deposited by CSS. The substrates were made of a film of SnO₂:F (FTO) deposited on glass, while the contacts were of copper and gold (Cu/Au). The best cells were achieved using ZnO as a high-resistance transparent conducting oxide buffer layer (HRT), which was deposited by sputtering. The highest efficiency achieved was 10.8 % on a 0.5×0.5 cm² contact. External quantum efficiency (EQE) was measured on some solar cells, as well.

Chapter 4 reports a comparative study of junction activation in the CSS CdS/CdTe solar cells using MgCl₂ and CdCl₂ as the Cl sources. The study contributes with new experimental data in the promising area of replacing toxic CdCl₂ with MgCl₂ during CdTe solar cell processing. The focus of the investigation was to understand the device performance, interphase properties and the diffusion of various elements into the CdTe film and the junction. The chloride loading over the CdTe film was controlled by taking same molar solutions of both salts. Special attention was given to explore the elemental profiles of S, O, Cl, Mg, and Cu across the CdTe as well as at the junction. Sulfur diffusion into the bulk of CdTe and evidence of alloying at the junction was noticeable in the case of devices activated with CdCl₂ as seen from SIMS and EQE data, whereas such alloy was not observed in the case of the MgCl₂-activated devices.

The device parameters such as V_{OC}, J_{SC} and FF were comparable or slightly higher for devices activated with MgCl₂, which is explained as due to less recombination losses at the interface, lower series resistance and higher carrier concentration at the back contact region. The dispersion in efficiency values (standard deviation of 1–2 %) were smaller for devices activated with MgCl₂ indicating that recrystallization of the CdTe film and junction activation in presence of MgCl₂ results in better spatial uniformity compared to that with CdCl₂.

The experimental details are laid out in **Chapter 2**, while the objectives and the overall motivation of the research are in **Chapter 1**, explaining what energy and green energy are and highlighting the benefits of solar cells in general, and CdTe/CdS in particular, to sustainability. **Chapter 5** is about the conclusions and likely research in the future.

Finally, the I-V results of an experiment varying the mixture of argon and oxygen (Ar/O₂), as well as devices in bigger areas, namely 5×5 y 10×10 cm² are reported in **Annex A**.

Keywords: CdTe/CdS; MgCl₂; junction activation; SIMS; close-spaced sublimation (CSS); solar cells; sustainability.

ÍNDICE

	Página
PORTADA	1
JURADO	2
DEDICATORIA Y ACLARACIÓN	3
RECONOCIMIENTOS	4
RESUMEN	5
ÍNDICE	8
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	15
CAPÍTULO 1. Introducción	18
1.1 Prefacio	18
1.2 Objetivo General	18
1.2.1 Objetivos Particulares	18
1.2.2 Metas	19
1.3 Energía y Sociedad	19
1.3.1 Definiciones sobre Energía	20
1.3.2 Consumo Energético	20
1.4 Energía verde	22
1.4.1 Energía y desarrollo sustentable	23
1.4.2 Energía sustentable	24
1.4.2.1 Energías Renovables	25
1.4.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas	26
1.4.2.3 Tecnologías Fotovoltaicas, Películas Delgadas y el Medio Ambiente	27
1.5 El Efecto Fotovoltaico y Semiconductores	27
1.5.1 El Efecto Fotovoltaico y las Primeras Celdas Solares	27
1.5.2 La Interacción entre la Luz y los Semiconductores	29
1.5.3 Funcionamiento de la Celda Solar	30
1.6 Celda de CdS/CdTe	32
1.6.1 Estructura de Celda Solar CdTe/CdS	32
1.6.2 Celdas Eficientes de CdS/CdTe por CSS	34
1.6.3 CSS	35
1.7 CdS por CSS	35
1.7.1 CdS	36

	Página
1.7.2 CdS como Capa Ventana (buffer)	37
1.7.2.1 El Papel de la Capa Ventana en Celdas Solares de Película Delgada	38
1.7.2.2 El CdS como Capa Ventana en Celdas Solares de Película Delgada	38
1.7.2.3 El CdS como Capa Ventana en Celdas Solares de CdTe	39
1.7.3 CdS por CSS	39
1.8 Activación de las celdas de CdS/CdTe	40
1.8.1 Activación de Celdas CdS/CdTe con MgCl ₂ como Alternativa Sustentable	41
CAPÍTULO 2. Experimentos	42
	42
2.1 Materiales	
2.1.1 Para la fabricación de las películas de CdS, CdTe y ZnO	42
2.1.2 Para los tratamientos térmicos	42
2.1.3 Los gases utilizados en los procesos	43
2.2 Equipos	43
2.2.1 Equipos de Fabricación	43
2.2.1.1 CSS	43
2.2.1.2 Sputtering	46
2.2.1.3 Evaporadora Térmica	46
2.2.1.4 Hornos de Recocido	46
2.2.2 Equipos de Caracterización	46
2.2.2.1 Caracterización de las Películas	46
2.2.2.2 Caracterización de los Dispositivos FV	47
2.3 Experimentos	48
2.3.1 Procesos de Fabricación Comunes	49
2.3.1.1 Limpieza del TCO	50
2.3.1.2 CdTe por CSS	50
2.3.1.3 ZnO por Sputtering	50
2.3.1.4 Cloración con CdCl ₂ por CSS	50
2.3.1.5 Evaporación y Recocido de Contactos Traseros	51
2.3.2 Experimentos de CdS por CSS	51
2.3.3 Experimentos Comparativos de Activación por CdCl ₂ vs. MgCl ₂	51
CAPÍTULO 3. CdS/CdTe por CSS	53
3.1 Introducción	53
3.2 Estudio del CdS en Área Pequeña	53

	Página
3.2.1 UV-Vis	53
3.2.2 XRD	56
3.2.3 AFM	58
3.2.4 SEM	58
3.2.5 Raman	61
3.2.6 Resistividad	62
3.3 Dispositivos CdS/CdTe por CSS	62
3.3.1 Construcción de Dispositivos FV de CdS con CdTe y su Caracterización	62
3.3.2 Curvas I-V de los Mejores Dispositivos FV	63
3.3.3 Eficiencia Cuántica Externa (EQE) de los Dispositivos FV	64
CAPÍTULO 4. Activación con MgCl₂ vs. CdCl₂	65
4.1 Introducción	65
4.2 Identificación de Celdas y Tratamientos	65
4.3 Propiedades Estructurales y Morfológicas	67
4.4 Desempeño de las Celdas Solares	69
4.5 Análisis de Elementos usando SIMS	72
4.6 Caracterización con C-V	76
4.7 Espectros de EQE	77
CAPÍTULO 5. Conclusiones y Trabajo Futuro	79
5.1 Conclusiones sobre Activación con MgCl ₂ vs. CdCl ₂	79
5.2 Trabajo Futuro	80
ANEXO A. CdS/CdTe en Áreas Grandes	82
ANEXO B. Producción Académica	85
REFERENCIAS	86

TABLAS

Tabla	Descripción	Página
1	Celdas más eficientes de CdS/CdTe con ambas películas depositadas por CSS	34
2	Algunas Propiedades del Sulfuro de Cadmio	37
3	Mediciones de I-V de los mejores dispositivos fabricados	62
4	Las seis condiciones e identificación de las muestras	66
5	Parámetros medidos de los dispositivos activados con las dos fuentes de Cl y recocidos durante dos duraciones diferentes	70
6	Concentración neta de los portadores de carga en la región de la interfase de CdTe/CdS y la región del contacto posterior de los dispositivos activados con MgCl ₂ y CdCl ₂	77
7	Resumen de las mediciones de I-V de los dispositivos con las mezclas Ar/O ₂ al depositar el CdTe	82
8	Mediciones de I-V de los mejores dispositivos fabricados en áreas mayores	83

FIGURAS

Figura	Descripción	Página
1	Consumo mundial de energía en toneladas de petróleo equivalente	21
2	Consumo eléctrico diario en 2013	22
3	Energías renovables	26
4	Coefficiente de absorción de algunos materiales semiconductores con respecto a la energía del fotón	30
5	Sección transversal de una celda solar	31
6	La estructura básica de una celda solar CdTe/CdS	34
7	Alineación de bandas de energía para calcogenuros semiconductores usados en celdas solares	38
8	Esquema de la alineación de bandas del CdS	39
9	Esquema de la deposición de CdS por CSS	40
10	Sistema de CSS del Laboratorio de Celdas Solares	44
11	Esquema de las partes principales del sistema CSS 3	44
12	Foto del sistema CSS 3	45
13	Proceso básico de fabricación de celdas de CdS/CdTe	48
14	Rutas de fabricación de celdas de CdS/CdTe seguidas en los experimentos	49
15	Películas de CdS/FTO por CSS de 100 nm de espesor	54
16	Comparación de la transmitancia de películas de CdS sobre FTO por CBD y por CSS	55
17	Transmitancia comparativa entre el CdS sólo vs. CdS sobre ZnO	55

Figura	Descripción	Página
18	Difractograma (a 0.5°) de película de CdS por CSS depositada a una temperatura de sustrato de 530 °C y con espesor de 300 nm aproximadamente	56
19	Difractograma (a 0.5°) de dos películas de CdS por CSS depositadas a temperaturas de sustrato de 500 y 550 °C	57
20	AFM de CdS depositado por CSS a dos temperaturas del sustrato (a) y (b) y del TCO (a) sobre el que se depositaron	58
21	Comparación de CdS depositado por CSS sobre FTO (a) a 500 (b), 530 (c) y 550 °C	59
22	Perfiles sobre TCO de CdS por CSS (a) y de CdS/CdTe a diferentes aumentos	60
23	Espectroscopía Raman de película de CdS por CSS a 550/650 °C	61
24	I-V de celdas en sustratos de 3×3 cm ²	63
25	Eficiencia cuántica externa de celdas en sustratos de 3×3 cm ²	64
26	XRD de películas de CdTe: (a) sin tratar, (b) recocida en presencia de CdCl ₂ , and (c) recocida en presencia de MgCl ₂	67
27	Imágenes SEM de películas CdTe tratadas con las dos fuentes diferentes de Cl	69
28	Curvas J-V de los dispositivos (Vidrio/FTO/i-ZnO/C/CdTe/Cu/Au): (a) dispositivos recocidos con CdCl ₂ y MgCl ₂	70
29	Gráfica de ln (J) vs. V utilizada para estimar el J ₀ y el factor de idealidad, n, de los datos de I-V por oscuridad	71
30	Promedios de los parámetros del dispositivo vs. procedimientos de activación de la unión	72
31	Perfiles cuantitativos de profundidad SIMS de átomos de Cd, S y de Te para las estructuras de vidrio/SnO ₂ :F/i-ZnO/CdS/CdTe tratadas con: (a) CdCl ₂ y (b) MgCl ₂	73
32	Perfiles cuantitativos de profundidad SIMS de CdTe: átomos de (a) O, y (b) Cl en las estructuras de vidrio/SnO ₂ :F/i- ZnO/CdS/CdTe tratadas con CdCl ₂ y MgCl ₂	74

Figura	Descripción	Página
33	Perfiles Cuantitativos de profundidad SIMS de átomos de (a) Mg, y (b) Cu en el CdTe para la estructura de vidrio/SnO ₂ :F/i-ZnO/CdS/CdTe tratada con CdCl ₂ y MgCl ₂	75
34	(a), (b) características C-V de cuatro dispositivos CdTe/CdS medidos a temperatura ambiente a 100 kHz, y (c), (d) los diagramas de Mott-Schottky correspondientes	76
35	Curvas EQE de dispositivos CdTe/CdS activados con MgCl ₂ y CdCl ₂ para dos diferentes duraciones de recocido	78
36	I-V de celdas en substratos de 5×5 (a) y 10×10 (b) cm ²	84
35	Eficiencia cuántica externa de celdas en substratos de 5×5 (a) y 10×10 (b) cm ²	84

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

Símbolo o Abreviatura	Significado
α	coeficiente de absorción
Å	Armstrong
A	ampere (amperio)
AFM	microscopía de fuerza atómica
Ar	argón
Au	oro
AZO	ZnO:Al
CAS	Chemical Abstracts Service
CBD	deposición por baño químico (<i>Chemical Bath Deposition</i>)
CdCl ₂	cloruro de cadmio
CdS	sulfuro de cadmio
CdTe	telururo de cadmio
C _i	coeficiente de textura (más frecuentemente representado como C _{hkl})
CIGS	CuIn _(1-x) Ga _x Se ₂
CIS	CuInSe ₂
c-Si	silicio cristalino
CSS	sublimación en espacio cercano
CTO	Cd ₂ SnO ₄
Cu	cobre
C-V	mediciones capacitancia-voltaje
CZTS	Cu ₂ ZnSnS ₄ (sulfuro de cobre, zinc y estaño)
σ	desviación estándar
EDX/EDS	fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (<i>Energy-dispersive X-ray spectroscopy</i>)
E _g	banda prohibida
EQE	eficiencia cuántica externa
eV	electrón-volt
FF	factor de forma

Símbolo o Abreviatura	Significado
FV	fotovoltaica(o)
FTO	óxido de estaño dopado con flúor (SnO ₂ :F)
h	hora
He	helio
HRT	capa transparente de óxido conductor altamente resistiva
I₀ (o I_S)	corriente de saturación inversa
IEA	Agencia Internacional de Energía
I_{PH}	corriente fotogenerada
ITO	In ₂ O ₃ :Sn
i-ZnO	óxido de zinc intrínseco (sin dopar)
J	densidad de corriente
J₀	densidad de corriente de saturación inversa
JCPDS	Banco de Datos del Comité Conjunto Sobre Normas de Difracción en Polvo
J_{SC}	densidad de corriente a corto circuito
J-V	curva de densidad de corriente-voltaje
K	grados Kelvin
k_B	constante de Boltzmann
λ (lambda)	longitud de onda
M	molar
MgCl₂	cloruro de magnesio
μm	micrómetro (10 ⁻⁶ m)
MOCVD	deposición metal-orgánica por vapor químico (<i>Metal-Organic Chemical Vapour Deposition</i>)
N₂	nitrógeno (como molécula)
n	factor de idealidad del diodo
η	eficiencia
N_A	portadores aceptadores de carga
N_D	portadores donadores de carga
nm	nanómetro (10 ⁻⁹ m)
N-P	ácido nítrico-fosfórico
NREL	Laboratorio Nacional de Energía Renovable (Estados Unidos)

Símbolo o Abreviatura	Significado
O ₂	oxígeno (como molécula)
OCDE	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
Ω (ohm)	medida de resistencia
PLE	evaporación por láser pulsado (<i>Pulsed Laser Evaporation</i>)
p-n	unión de semiconductor tipo p con uno tipo n
q	carga elemental (del electrón)
s	segundo(s)
SEM	microscopio electrónico de barrido
SIMS	espectrometría de masas de iones secundarios (<i>Secondary Ion Mass Spectrometry</i>)
TCO	óxido conductor transparente (<i>Transparent Conducting Oxide</i>)
toe	toneladas equivalentes de petróleo
u.a.	unidades arbitrarias
V	voltaje/volt
V ₀	voltaje a circuito abierto
V _{bi}	voltaje interno built-in voltage
W	watt
XRD	difracción de rayos X
ZnO	óxido de zinc
ZTO	Zn ₂ SnO ₄

CAPÍTULO 1. Introducción

“I have no doubt that we will be successful in harnessing the sun's energy... If sunbeams were weapons of war, we would have had solar energy centuries ago.”

Sir George Porter

[\(http://thinkexist.com/quotes/with/keyword/sun/\)](http://thinkexist.com/quotes/with/keyword/sun/)

1.1 Prefacio

La presente tesis es acerca de mis esfuerzos sobre la investigación de la deposición de película de tipo delgada del semiconductor sulfuro de cadmio (CdS), denominado capa ventana, que puesto en contacto físico con el telururo de cadmio (CdTe, también un semiconductor y una película delgada) constituye en esencia una celda solar, la cual es capaz de convertir la energía solar incidente, primeramente en la superficie del CdS, en energía eléctrica gracias al efecto fotovoltaico (el cual se menciona más adelante en forma breve). Los esfuerzos de mi investigación se dirigieron primeramente a realizar la deposición de CdS por sublimación en espacio cercano (CSS: *Close Space Sublimation*) en sustratos de 3×3 cm², para fabricar las celdas solares y luego experimentar con la sustitución de CdCl₂ por MgCl₂ en el proceso de activación de la celda solar. Además hice otros experimentos, entre ellos la fabricación de las celdas solares en áreas mayores (5×5 y 10×10 cm²).

1.2 Objetivo General

Desarrollar películas delgadas de CdS (capa ventana) por la técnica de sublimación en espacio cercano (CSS) para fabricar celdas solares con CdTe como absorbedor, y experimentar con MgCl₂ para activar celdas solares de CdTe/CdS, sustituyendo el CdCl₂, en áreas de 3×3 cm². También, desarrollar celdas en áreas de 5×5 y 10×10 cm².

1.2.1 Objetivos Particulares

- (i) Implementar el sistema de CSS tipo investigación con horno y sus controladores para depositar películas en área 100 cm² con uniformidad espacial.
- (ii) Investigar las condiciones como temperatura, flujo de gas (gas Ar o mezcla con N₂), presión, etc. adecuado para mejorar las películas de CdS por CSS en área de 100 cm².
- (iii) Crecer película de CdS sobre la capa resistiva de ZnO por la técnica de CSS.

- (iv) Desarrollar un prototipo de módulo CdTe/CdS por CSS en área 100 cm².
- (v) Activar celdas CdTe/CdS por CSS en áreas de 9 cm² con MgCl₂.
- (vi) Caracterizar celdas CdTe/CdS por CSS activadas con MgCl₂.
- (vii) Comparar celdas CdTe/CdS activadas con MgCl₂ vs. activación con CdCl₂. Se propone la hipótesis de que las celdas activadas con MgCl₂ tienen un desempeño por lo menos igual a las tratadas con CdCl₂, lo cual se puede comprobar en las curvas I-V y de EQE, así como de que presentarían perfiles de difusión de S, Cl y O obtenidos por SIMS también comparables.

1.2.2 Metas

- (i) Obtención de conocimiento tecnológico para desarrollar películas de CdS por la técnica de CSS en área grande.
- (ii) Prototipo de celda fotovoltaica de CdTe/CdS.
- (iii) Publicación de artículos en revista internacional.
- (iv) Presentación de trabajos en congresos internacionales.
- (v) Registro de los resultados por medio de tesis.

1.3 Energía y Sociedad

Nuestras sociedades en el mundo entero dependen del uso de sistemas energéticos complejos para su funcionamiento actualmente. El suministro de energía y de los servicios que esta proporciona (calentamiento en habitaciones, información y movilidad) involucra una gran variedad de impactos ambientales, los cuales cada vez son menos tolerados por la sociedad en el siglo 21. Es por ello, que “el problema energético” junto con el concomitante “problema ambiental” continúan siendo un tema importante en la ingeniería energética, así como en las políticas energéticas y ambientales en el mundo entero. No se espera que la actitud social actual cambie en un futuro próximo; un ejemplo de esto es la controversia mundial sobre los riesgos de cambio climático debidos a los gases de efecto invernadero. Por el contrario, debido al conocimiento creciente y reconocimiento de los efectos asociados con el uso de la energía, habrá un aumento en la complejidad de las interacciones entre sociedad, energía y medio ambiente (Kaltschmitt et al., 2007).

1.3.1 Definiciones sobre Energía

La palabra energía se deriva del griego ἐνέργεια *enérgeia*, que significa «actividad», «operación»; de ἐνεργός *energós*, que significa «fuerza de acción» o «fuerza de trabajo» (“Energía” s.f.). De acuerdo a Goldemberg y Lucon (2010: p. 4), Thomas Young usó la palabra *energy* para unificar observaciones científicas entre calor y trabajo (Young 1807: p. 51). El concepto científico de energía es una cantidad observada indirectamente (“Outline of energy” s.f.) y se define en sentido amplio como la capacidad para realizar un trabajo, lo cual es una característica que tienen en común procesos tan diversos como la quema de combustibles, las máquinas que ejercen propulsión y la carga de baterías. Estos y otros procesos donde se producen cambios se pueden describir en términos de diferentes clases de energía, como lo son la energía térmica (calor), la energía química (en combustibles o en baterías), la energía cinética (en cuerpos que se mueven, la energía eléctrica, la energía potencial por gravedad, la energía nuclear y la solar (Boyle et al. 2012, p. 2). De hecho, la energía solar es la forma que nos llega de las reacciones nucleares que provocan la radiación solar.

Elert (2015) destaca las siguientes características sobre el concepto de energía en física. La energía es:

- una cantidad escalar,
- abstracta y no siempre se puede percibir,
- se le da significado a través de los cálculos, y
- un concepto central en la ciencia.

Hay que hacer notar que no hay una sola definición de energía. Ni en física ni en otras áreas del conocimiento. Por ejemplo, en “tecnología y economía, energía se refiere a un recurso natural (incluyendo a su tecnología asociada) para poder extraerla, transformarla y darle un uso industrial o económico” (“Energía” s.f.).

1.3.2 Consumo Energético

Las necesidades de consumo de energía, tanto en cantidad como en la calidad, se han incrementado en las sociedades humanas conforme se han desarrollado tecnológicamente. Se estima que una persona sedentaria requiere un sustento energético de 2,000 Calorías (8.4 kJ) diariamente, lo que equivale a un ritmo de consumo energético de casi 100 W, mientras que una persona físicamente activa necesita consumir 2,500 Calorías, equivalente con la potencia de 120 W aproximadamente. Dichos valores corresponden a 2.3 y 2.9 kW-h, respectivamente. En cambio el trabajo mecánico útil de una persona saludable se estima en alrededor de 1 kW, si trabaja a un ritmo de 75 W por 12 h (prácticamente como un esclavo). Esto representaría una eficiencia del alrededor del 30%, que en el caso humano sería aproximadamente un tope máximo, que por razones de salud no sería sostenible. Dichos números nos pueden proporcionar una dimensión humana de lo ha representado el uso de las máquinas para realizar trabajo. Como dice David McKay (2008) cada 100 W que tenemos de potencia en una máquina o dispositivo, equivale a tener un esclavo (disponible las 24 h).

Mientras que el consumo humano alimentario necesario está alrededor de 3 kW-h diario, el consumo energético de las sociedades modernas es mucho mayor, sobre todo para alimentar a los aparatos y

máquinas en los hogares, el transporte, el comercio y la industria. De acuerdo a BP (2016), el consumo energético a nivel mundial en 2015 fue de aproximadamente 13×10^9 toe (toneladas equivalentes de petróleo) y con una población estimada de 7,265,785,946 personas (“World Population by Year” s.f.), esto equivale a un consumo diario de alrededor de 57 kW-h per cápita de energía, casi 20 veces el necesario para la simple supervivencia.

En la Fig. 1, se puede apreciar que el consumo energético a nivel mundial ha aumentado significativamente desde 1965, sin embargo, los países más avanzados (OCDE) han llegado a una meseta gracias a una mayor eficiencia energética. Se espera que el resto del mundo es el que aumente su consumo, llegando a casi 18×10^9 toe hacia 2035.

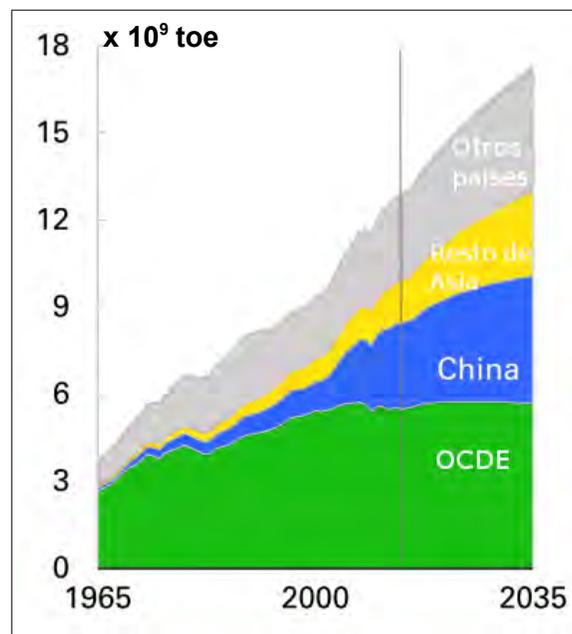


Figura 1: Consumo mundial de energía en toneladas de petróleo equivalente (BP 2016)

Se espera una convergencia en los consumos energéticos, los cuales son muy desiguales actualmente. Por ejemplo en el sector eléctrico, se puede apreciar dicha desigualdad comparando algunos países y regiones en el mundo; a nivel mundial se consumen 3,026 kW-h anualmente per cápita en 2013 (IEA 2015), lo que equivale a 8.29 kW-h diario. La cifra respectiva es de apenas 1.6 kW-h diario en África, lo que indica una bajísima electrificación en dicho continente. Con respecto a México, su consumo es de 5.89 kW-h diario, mucho mayor que el promedio en África, pero menor al mundial. Esto sugiere que en algunos países se concentra el consumo de electricidad, lo que se puede corroborar en la gráfica de la Fig. 2. Países como Estados Unidos (35.581 kW-h) y Noruega (63.901 kW-h) consumen cantidades excesivamente mayores a países como China e India, cuyo consumos son de 10.351 y 2.145 kW-h, respectivamente.

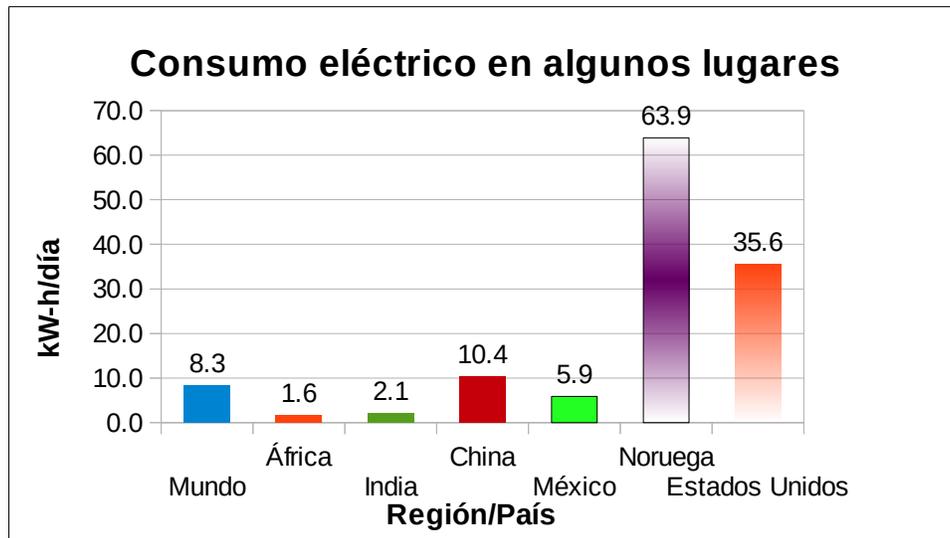


Figura 2: Consumo eléctrico diario en 2013. Datos de IEA (2015)

Una propuesta de una cuota de consumo energético es basada en 2000 W per cápita (Spreng, 2005), lo que equivale a un consumo energético diario de 48 kWh. De acuerdo al autor, esto sería suficiente para satisfacer las necesidades básicas para la gran mayoría de las personas hacia el 2050 y a la vez para cumplir con los objetivos de 1 tonelada per cápita al año (suponiendo 8,000 millones de habitantes), lo cual se ha establecido como el máximo permisible para la estabilización del clima a largo plazo. El autor arguye que no sería necesario un cambio en el sector energético, pero si un aumento drástico en la eficiencia energética. Más realistamente, estas y otras medidas tendrán que ocurrir; por lo menos: menor emisión de gases de efecto invernadero, mayor eficiencia energética, redistribución del consumo energético en el sentido de una convergencia de consumo per cápita y tendencia a una mayor electrificación.

Existe una tendencia a que el vector energético sea mayoritariamente la electricidad debido a la proliferación de aparatos eléctricos y electrónicos en las sociedades avanzadas, y a que es deseable la sustitución de automotores de combustión interna por vehículos con motores eléctricos. Goldemberg y Lucon (2010: p. 93) mostraron que existe una clara correlación entre el índice de desarrollo humano (IDH) y el consumo de energía eléctrica total (consumo directo e indirecto); afirman que debe ser mayor de 2000 kWh per cápita al año (5.38 kWh al día) y sugieren un consumo directo con un mínimo de 300 kWh per cápita al año (821 Wh al día).

1.4 Energía verde

Se puede entender como energía verde o energías verdes a las fuentes de energía, junto con las tecnologías pertinentes, que presentan un impacto ambiental mínimo. El adjetivo de verde hace énfasis en lo limpio de la conversión energética. Es importante distinguir entre fuentes de energía y las

tecnologías que no hacen sino convertir de una forma de energía (como está en la fuente) a otra, que resulta más útil o aprovechable.

En cuanto a la conversión de la energía, puede ser de una forma de energía mecánica a otra, por ejemplo, la fuerza que ejerce el pie de un ciclista en el pedal de una bicicleta es energía cinética en el pedal, el cual se convierte en energía cinética en las ruedas gracias al mecanismo de transmisión. De hecho, muchas veces se habla de producción de cierta energía, lo cual es inexacto. Lo correcto es decir conversión de energía. Un ejemplo más relevante de conversión de energía, es la conversión de la energía potencial del agua en una presa en energía eléctrica. En dicha conversión, el agua cae en chorro a una altura tal que mueve los álabes de grandes turbinas, las cuales son máquinas que convierten la energía mecánica de las aspas en movimiento a energía eléctrica, la cual es una forma bastante conveniente de energía, es relativamente fácil de transportar y tiene muchos usos, siendo imprescindible para alimentar los aparatos eléctricos y electrónicos; a la electricidad se le considera como una energía de alta calidad.

Por las razones que se argumentan más adelante, la energía verde puede provenir de la explotación de las fuentes de energía renovables. Una denominación que se ha usado como sinónimo de energía verde, y que es más descriptiva y conveniente, es la de energía sustentable, o energías sustentables. De nuevo, hay que tener presente que se refiere más bien a la conversión energética, donde se toma en cuenta tanto la fuente del energético como su transformación, en la cual está la tecnología aplicada tiene un papel primordial.

1.4.1 Energía y desarrollo sustentable

La conceptualización del término de energía sustentable comienza con la idea que la energía debe provenir de una conversión energética que propicie el *desarrollo sustentable*. En México se ha preferido el adjetivo de sustentable, sin embargo en países, como España, se usa preferentemente *sostenible*. La definición de desarrollo sustentable que usualmente se cita es la del informe denominado “Nuestro futuro común,” escrito por la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (CMMAD). Al desarrollo sustentable (usando los adjetivos sostenible y duradero en el documento oficial en español) se le define como un desarrollo tal que:

“... satisfaga las necesidades de las generaciones del presente sin comprometer la capacidad de las futuras generaciones para satisfacer las propias.” (CMMAD, 1987: p. 23).

De ahí que una definición de energía sustentable puede ser el uso de una fuente de energía tal que propiciar tal sustentabilidad debe presentar un mínimo impacto ambiental, entendido éste tanto ecológico como social, de tal forma que se puedan usar indefinidamente sin que los recursos sean utilizados a un ritmo mayor a las capacidades de la naturaleza para reproducirlos, ni que los desechos generados lleguen a un ritmo también mayor a la capacidad de absorción de la naturaleza (Foladori et al., 2005: p. 11).

Cabe destacar la anterior definición de desarrollo sustentable, considerándose sustentabilidad como un sinónimo, es la que más se cita y la que ha prevalecido. El concepto propuesto por la CMMAD ha sido considerado como dentro de un ambientalismo moderado. Sin embargo, ha surgido una gran variedad de interpretaciones de dicha definición y, además, ha habido otras definiciones y posiciones de lo que

deber ser considerado como sustentabilidad (Foladori et al., 2005), que van del ambientalismo fuerte al débil.

1.4.2 Energía sustentable

Kreith y Kreider (2011) escriben sobre los principios de la *energía sustentable* sobre las bases de la definición anterior de lo que es el desarrollo sustentable sin llegar a definir explícitamente que se entiende por tal clase de energía. Se ha escrito muchas veces sobre energía sustentable dando por hecho que es un concepto claro y bien definido. Sin embargo, todavía no se ha llegado a un consenso sobre su definición, en parte, porque el concepto mismo de sustentabilidad no ha tenido una definición única, como se explicó anteriormente.

Más recientemente, Prandecki (2014) expone una amplia discusión hacia una definición de energía sustentable, la cual argumenta que debe considerarse como sinónimo de sistema energético sustentable, en el cual no solamente se considera la producción de la energía sino también su distribución y uso final. En su análisis, incluye la descripción por parte de H. Rogal, en consonancia con la definición mencionada de desarrollo sustentable, sobre las tres dimensiones que debe tener una política sustentable energética:

- 1. La dimensión ecológica.** Se debe considerar en general, el calentamiento global, capacidad de los ecosistemas para asimilar los desechos, el consumo de recursos no renovables, la sobreexplotación de los recursos naturales y peligros a la salud humana.
- 2. La dimensión económica.** Se deben considerar aspectos tales como el impacto en la economía nacional, cubrir la demanda de las necesidades energéticas, el aprovisionamiento de a largo y corto plazo, los precios, previniendo la concentración y asegurándose de la efectividad del mercado en los costos, ponderar la dependencia económica debido al suministro de materia prima y la eficiencia y competencia para el uso de diferentes sectores de la economía.
- 3. La dimensión socio-cultural.** Se deben incluir el aseguramiento permanente del abasto energético, la integración con la infraestructura existente, el evitar la participación en conflictos globales y la seguridad.

Es importante también tomar en cuenta la opinión de la población, la solidaridad social a niveles local, nacional y mundial, para disminuir las desigualdades. Además, de asegurar que no se comprometa el suministro energético de las sociedades futuras.

Una definición que parece bastante completa fue formulada por “LG Action” (Prandecki 2014). Es la siguiente:

Energía sustentable es un sistema energético cuya producción y uso no cause (o sólo mínimamente) un impacto negativo en la salud humana, el ambiente y el funcionamiento de los sistemas naturales. El objetivo es asegurar la seguridad energética para las generaciones presentes y futuras. Se debe lograr a través de una combinación de ahorro, soluciones y tecnologías eficientes, y el uso de fuentes renovables de energía.

A manera de conclusión, Prandecki (2014: p. 89) propone la siguiente definición:

La energía sustentable involucra a un sistema de procesamiento, transporte, distribución y consumo de energía, el cual se caracterizará por una constantemente abrumadora reducción del consumo de los recursos no renovables y del daño ambiental, a la vez que proporcione, a precios socialmente aceptables, un acceso universal a la energía.

Finalmente, es importante recordar lo dicho en la sección de consumo energético. La tendencia mundial al uso de la electricidad para satisfacer las necesidades energéticas, por lo que puede esperar un aumento de su consumo, a pesar de los crecientes ahorros energéticos.

1.4.2.1 Energías Renovables

Con la tecnología actual disponible y probada, se puede aseverar que la utilización de fuentes de energía renovable, o en corto, energías renovables, es sustentable para el futuro cercano. **Las energías renovables satisfacen la definición de energía sustentable** (dada anteriormente) en cuanto a que se minimiza drásticamente el uso de recursos no renovable y el daño ambiental, con la posibilidad de ofrecer accesibilidad universal al posibilitar la producción descentralizada, o incluso por el mismo consumidor, de energía, y a precios razonables si se toman en cuenta las externalidades al compararlos con los precios de los combustibles fósiles. Ya se han hecho propuestas y estudios que avalan a la energías renovables como sustentables para el futuro (WBGU 2004; Jacobson y Delucchi 2009; Delucchi y Jacobson 2011; Jacobson y Delucchi 2011).

Podemos definir a las energías renovables como las fuentes de energía “que se reponen por procesos naturales a una tasa que iguala o excede su uso.” (Islas et al. 2015: p. 218) Por extensión, se refiere al aprovechamiento de tales energías por medio de tecnologías, tales como los aerogeneradores (aprovechamiento del viento), la solar térmica por medio de captadores solares o termocoletores (aprovechamiento del calor solar), las centrales hidroeléctricas por medio de turbinas (uso de la energía potencial del agua a energía cinética en presas), etc.

Las energías renovables presentan flujos originados por el movimiento y la gravedad de los planetas (energía de las mareas o maremotriz), el calor guardado y liberado por la Tierra (energía geotérmica) y la energía radiada por el sol (radiación solar). Estas tres fuentes de energía renovable originan una multitud de diferentes flujos y vectores debido a varios procesos de conversión energética que ocurren en la naturaleza. A este respecto, por ejemplo, la energía eólica y la hidroeléctrica, también como la energía de las corrientes marinas (en forma de flujos de energía) y los biocombustibles, ya sean sólidos o líquidos (como vectores de energía, es decir, que almacenan energía solar), todos representan transformaciones de la energía solar. Tales energías se representan esquemáticamente en la Fig. 3.

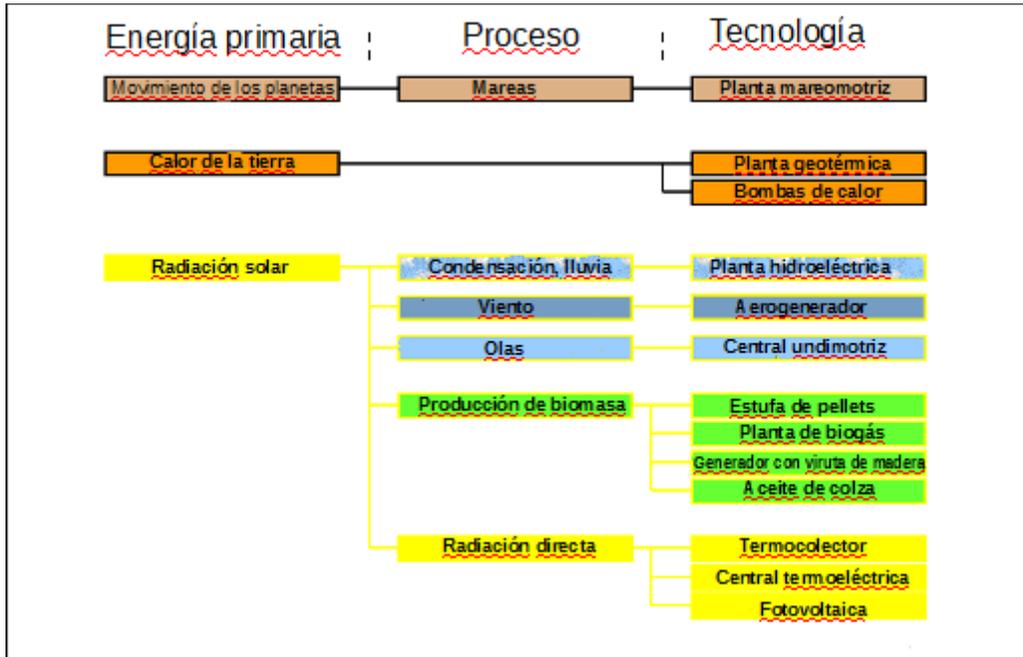


Figura 3: Energías renovables

1.4.2.2 Tecnologías Fotovoltaicas (FV)

Gracias a las tecnologías FV es posible la conversión de la radiación solar en energía eléctrica aprovechable. Tradicionalmente se han clasificado de acuerdo a los materiales de los componentes que realizan la conversión fotovoltaica, más bien conocida como efecto fotovoltaico, cuyo fenómeno se abordará más adelante. Las tecnologías que tienen el liderato en el mercado de módulos FV son las basadas en silicio (Si), ya sea cristalino, policristalino o amorfo. En el mercado también hay los llamados de película delgada, la cual se construye principalmente con semiconductores tales como GaAs (arsenuro de galio), $CuInSe_2$ (selenuro de cobre e indio) también conocido como CIS, $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ (selenuro de cobre, indio y galio) comúnmente conocido como CIGS, CdS y CdTe. Tanto las celdas solares construidas a base de Si como estos materiales de película delgada presentan eficiencias que están alrededor del 10% a 20% o más. Más recientemente, el compuesto de Cu_2ZnSnS_4 (sulfuro de cobre, zinc y estaño), abreviado como CZTS es otro material de película delgada que está recibiendo atención, pero más recientemente se ha investigado el material conocido como perovskitas, cuyas celdas solares ya han logrado eficiencias muy atractivas, pero existe el problema de su estabilidad. Todavía en investigación para mejorar su eficiencia existen los materiales orgánicos, plásticos y aquellos sensibilizados con tinte (*dye-sensitized*) (Wenham et al. 2012: p. 32-35).

1.4.2.3 Tecnologías Fotovoltaicas, Películas Delgadas y el Medio Ambiente

Las celdas fotovoltaicas más ampliamente utilizados (y comercializadas) son a base de silicio, el silicio se purifica a un alto grado. El silicio puede ser monocristalino o policristalino. También existe silicio amorfo. Para alcanzar altas purezas, se requiere un gasto energético considerable.

Por otro lado, otra tecnología fotovoltaica que podría desafiar la supremacía en el mercado de las celdas solares de silicio es la llamada de película delgada, que utiliza una variedad de materiales. Las celdas fotovoltaicas de película delgada basadas en CdTe (teluro de cadmio) y CdS (sulfuro de cadmio) han demostrado una gran eficiencia y competitividad. Hay algunas ventajas de las celdas de CdTe/CdS sobre las de silicio que son fáciles de discernir. A saber, tener una brecha de energía directa (el silicio tiene una indirecta) y, por tanto, el uso de mucho menos material para absorber la energía solar.

También las técnicas de producción de película delgada consumen menos energía que la necesaria para producir el silicio usado en celdas solares. La compañía First Solar ha liderado en la producción de módulos fotovoltaicos a base de CdTe/CdS y tiene como uno de sus fortalezas el bajo costo de producción. Otra fortaleza es que ha logrado una alta eficiencia de conversión energética en sus módulos de alrededor del 17% (Green et al, 2014).

Los estudios de análisis del ciclo de vida ya se han hecho en CdTe/CdS celdas solares. Dichos estudios han demostrado un desempeño favorable en lo ambiental, económico y energético de tales celdas. Esto es porque contaminan mucho menos que otras tecnologías como el silicio cristalino (Fthenakis et al. 2007) y también pueden tener un tiempo de recuperación de energía (una "amortización" del gasto energético) muy corto, del orden de poco más de un año. Mientras que en el mismo estudio, el tiempo más rápido de la recuperación de los módulos de silicio cristalino es un poco más de dos años (Fthenakis and Kim 2006).

1.5 El Efecto Fotovoltaico y Semiconductores

1.5.1 El Efecto Fotovoltaico y las Primeras Celdas Solares

La tecnología fotovoltaica es capaz de transformar la energía radiante a la electricidad mediante el efecto fotovoltaico, que es descrito por Loferski (1972) como:

"La generación de una fuerza electromotriz (EMF) como resultado de la absorción de radiación ionizante."

Nótese que puede presentarse en gases, líquidos y sólidos, pero es en sólidos, especialmente en los semiconductores, que las mayores eficiencias de conversión de energía solar en electricidad se han observado hasta ahora.

Tres procesos son esenciales para el efecto fotovoltaico (Loferski 1972) se lleve a cabo en los semiconductores:

10. Los pares de portadores de carga positivos y negativos generados por la radiación deben ser más que los que se crean en el equilibrio térmico.
20. Dichas cargas de más de signo contrario deben estar separados por cierta junta electrostática, ya sea una unión metal-semiconductor o una unión p-n.
30. Los portadores de carga generados tienen que ser móviles y continuar separados más tiempo que el tiempo requerido para viajar a la unión separadora de cargas.

A Alexandre Edmond Becquerel se le acredita como el descubridor del efecto fotovoltaico al llevar a cabo experimentos electroquímicos en 1839 (Williams, 1960). Observó una corriente eléctrica entre dos electrodos de platino (Pt) (uno revestido de una capa delgada de cloruro de plata, AgCl) en una solución electrolítica al hacer incidir luz en el electrodo de AgCl₂. Los ingenieros británicos Willoughby Smith y Joseph May describieron por primera vez que el selenio (Se), un semiconductor, cambiaba su resistencia eléctrica cuando se exponía a la luz en 1873. Esto es un fenómeno luminoso interno, que sucede en la conversión fotovoltaica (de luz a electricidad), en el cual los electrones de los semiconductores son dislocados de los átomos por la luz y, por tanto, se vuelven disponibles para ser portadores de carga libres en un sólido (Mertens, p. 15-16, 2014).

Hacia 1877, usando algunos de los materiales anteriores, una barra cilíndrica de Se vítreo con electrodos de Pt, William Adams y Richard Day observaron la conversión fotovoltaica. La barra produjo electricidad al ser iluminada. Esto fue la primera vez que se demostró que un cuerpo sólido puede convertir la energía luminosa directamente en energía eléctrica. Poco después (1883), Charles Fritts, un inventor neoyorkino, construyó un pequeño módulo de celdas de Se, abarcando un área de aproximadamente 30 cm². (Mertens, p. 16, 2014).

William B. Shockley, el co-inventor del transistor, explicó el método de funcionamiento de la unión p-n en 1950, lo que se considera como el fundamento teórico de las celdas solares de estado sólido actuales. Con dichos fundamentos, Daryl Chapin, Calvin Fuller and Gerald Pearson en los afamados Laboratorios Bell desarrollaron la primera celda solar de silicio (Si). Tenía una superficie de 2 cm² y una eficiencia estimada de 6%, la cual fue presentada al público el 25 de abril de 1954. Se le considera como la primera celda solar moderna, en la cual se combinó una junta p-n con el efecto luminoso, interno. La junta p-n sirve como transportador que remueve de los electrones liberados. Este efecto, denominado fotovoltaico, se puede describir también como el efecto de la luz en la zona de agotamiento.

1.5.2 La Interacción entre la Luz y los Semiconductores

Los semiconductores en forma de cristal (estado sólido) son materiales en los cuales puede llevarse a cabo el efecto FV. La energía radiante que tiene la luz incidente para producir tal efecto debe ser ionizante, es decir, que los fotones incidentes tengan la energía suficiente para que los electrones de la banda de valencia del semiconductor pasen a la banda de conducción. Dicha energía debe ser mayor que la energía de la banda prohibida, también conocida como *band gap*: E_g .

La travesía de la luz absorbida en el cuerpo de estado sólido del semiconductor puede ser descrito por medio de una función de decaimiento exponencial (Mertens 2014: p. 60-61):

$$E(x) = E_0 e^{-\alpha x}$$

donde E_0 es la irradiancia a $x = 0$
y α es el coeficiente de absorción.

El coeficiente de absorción revela el grado de absorción a la radiación. Ocasionalmente, se usa la profundidad de penetración, x_p , la cual describe la profundidad en la que la intensidad del rayo de luz ha decaído 1/e veces (aproximadamente 37%). La conexión entre estas cantidades está dada por:

$$x_p = \frac{1}{\alpha}$$

Una clasificación común en los semiconductores como materiales solares consiste en dividirlos en dos grupos de acuerdo a su grado de absorción: directos e indirectos, también conocidos como de brecha directa y indirecta, respectivamente. En la Fig. 4, se ilustra la absorción de diferentes semiconductores. Los semiconductores directos presentan un coeficiente de absorción que se incrementa abruptamente arriba de la banda prohibida. En cambio en los indirectos, dicho aumento es mucho más moderado.

El resultado importante para los dispositivos FV es que los semiconductores directos absorben fuertemente la luz incidente, lo que da por resultado que para una absorción total se necesita un menor espesor que para los indirectos. Esto trae como consecuencia que los semiconductores directos necesitan menos material para la construcción de la celda solar.

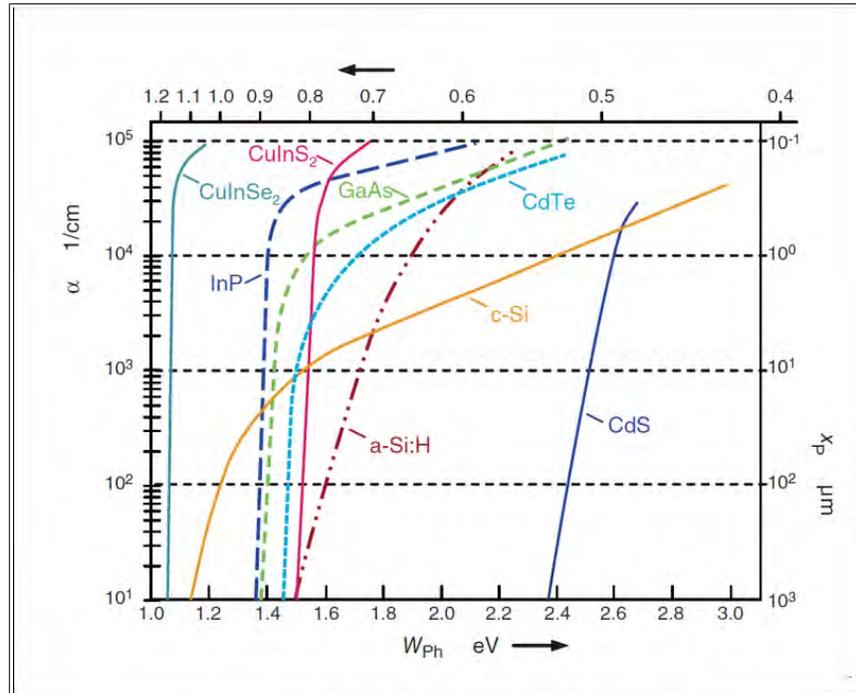


Figura 4: Coeficiente de absorción de algunos materiales semiconductores con respecto a la energía del fotón (Mertens 2014: p. 63).

1.5.3 Funcionamiento de la Celda Solar

Electrónica y funcionalmente, se puede explicar a la celda solar como un fotodiodo con junta o unión p-n, que al ser iluminado (parte frontal), recibe fotones, los cuales son absorbidos, generando pares de electrón-hueco. Tales pares son separados de nuevo por el campo eléctrico que se produce en la región de carga espacial o zona de agotamiento, que se encuentra en la unión, y son enviados a los contactos respectivos; los electrones son enviados al contacto frontal (terminal negativa) y los huecos al contacto trasero (terminal positiva). La Fig. 5 ilustra el recorrido de los electrones y huecos producidos. Obsérvese que la el emisor, está conectado a la terminal negativa y está constituido por un semiconductor n⁺ (que está altamente dopado) en forma de una película, cuyo espesor es de alrededor de 100 nm. Por otra parte, la base está hecha de un semiconductor tipo p con una película de un espesor mucho más grueso (alrededor de 180 μm). En la jerga FV, a tal par se le conoce como ventana (por donde entran lo fotones) y absorbedor (donde se genera la mayoría de los pares electrón-hueco).

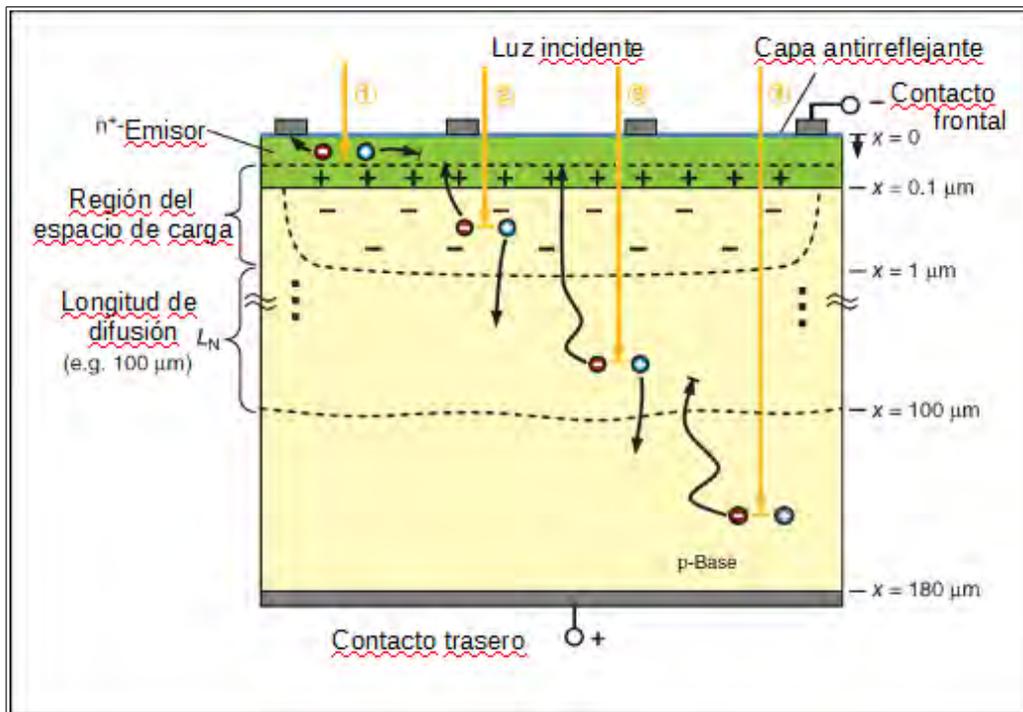


Figura 5: Sección transversal de una celda solar

Como se puede apreciar en la Fig. 4, la luz absorbida en forma diferenciada de acuerdo a sus longitudes de onda, λ . Las longitudes de onda en el rango del azul se absorben más, teniendo profundidades de penetración de menos de $1 \mu\text{m}$; en cambio, la luz infrarroja tiene profundidades de penetración de más de $100 \mu\text{m}$ en el caso del silicio cristalino (c-Si). Debido a esto resulta interesante ver qué pasa con la generación de la corriente producida, fotocorriente, a diferentes profundidades de la celda. Para lo cual, podemos observar la Fig. 5.

El fotón 1 que es absorbido en la capa ventana (emisor) puede producir un electrón-hueco; sin embargo, el hueco tiene una longitud de difusión (distancia que puede recorrer el portador de carga antes de recombinarse) muy pequeña, por lo que tiene una alta probabilidad de recombinarse antes de llegar a la región de separación de cargas (campo eléctrico).

El fotón 2 absorbido en la zona de agotamiento puede producir un par electrón-hueco con muy altas probabilidades de llegar a las terminales positiva y negativa, para el hueco (a través de la base) y el electrón (a través del emisor), respectivamente.

El fotón 3 absorbido en el cuerpo de la base a una profundidad parecida o menor que la longitud de difusión ($100 \mu\text{m}$ en figura) genera un electrón que, aunque no está en la región del campo eléctrico, puede viajar a través del cristal hacia dicho campo por difusión; una vez que llega al campo, éste lo impulsa hacia el contacto del emisor.

El fotón 4, que es absorbido en la región baja del celda solar, es un “verdadero perdedor” (Mertens 2014: p. 72), ya que el electrón generado al difundirse por la base p, se recombina con un hueco al tener que recorrer una distancia mucho mayor a la longitud de difusión. Por lo que no tiene ninguna contribución para la fotocorriente pero sí contribuye en la generación de calor en el cristal.

En el modelo ideal del que usualmente se parte para describir el comportamiento eléctrico de una celda solar, se la considera como un fotodiodo, en el cual a la fotocorriente, I_{ph} , se le asocia con la corriente total del circuito, I , y la corriente de saturación, I_s , la cual ocurre en la caracterización de corriente-voltaje (I-V) del dispositivo sin iluminar. Es una combinación de la ecuación de Shockley con I_{ph} .

$$I = I_s \cdot \left(e^{\frac{V}{nV_T}} - 1 \right) - I_{ph}$$

Donde: V_T es el voltaje térmico cuyo valor está dado por la siguiente expresión.

$$V_T = \frac{k_B \cdot T}{q}$$

n es el factor de idealidad del diodo, cuyo valor está entre 1 y 2, que usualmente aumenta conforme la corriente disminuye (Wenham et al. 2012: p. 38).

k_B es la constante de Boltzmann y q es la carga elemental.

1.6 Celda de CdS/CdTe

En orden en el que la luz entra a la celda solar de CdS/CdTe, el primer componente es un vidrio, el cual actúa como un soporte de todo el dispositivo fotovoltaico. Idealmente el vidrio debería dejar pasar todo el espectro de la luz solar y no reflejar nada. El vidrio absorbe poca luz (Kosyachenko et al, 2012) y se puede lograr que refleje un mínimo. El siguiente componente es un semiconductor que actúa como el contacto negativo, que en el tipo de arreglo que tenemos (tipo superestrato), es también conocido como contacto delantero, ya que la luz pasa primeramente por él. En nuestro caso, dicho semiconductor es óxido de estaño dopado con flúor (SnO:F). Entre este y el CdS se puede depositar una película delgada que mejore las características electrónicas del dispositivo fotovoltaico (FV) y que se suele denominar capa amortiguadora, pero es más común llamarlo como en inglés *buffer*. Después del CdS/CdTe, se depositan los contactos traseros, que constituyen el contacto positivo.

1.6.1 Estructura de Celda Solar CdTe/CdS

La celda solar CdTe/CdS en básicamente está compuesto por 4 capas (ver Fig. 6):

Primero. Un óxido conductor transparente (TCO por las siglas en inglés *transparent conducting oxide*) que actúa como un contacto frontal. De hecho, el TCO es una capa depositada sobre un material de vidrio mucho más grueso. Se le conoce comúnmente como el sustrato. Sin embargo, Burgelman (2006, p. 283, 285) afirma es correcto denominarla capa de ventana puesto que es por donde entra la luz.

Segundo. Una película de CdS que ha sido denominada como la capa ventana, pero que es más apropiadamente llamada la capa *buffer* o de amortiguamiento, de acuerdo a Burgelman (2006, p. 283).

Tercero. Una película de CdTe que es la capa absorbente o de absorción; se deposita en la parte superior del CdS.

Cuarto. El contacto trasero, que se pone sobre la capa de CdTe. Es generalmente un metal en aleación, como el cobre con el oro, un semimetal o un semiconductor. Lo que se busca es que se establezca un contacto óhmico.

Un tipo TCO muy común es el óxido de estaño (SnO₂), usualmente dopado con flúor (SnO₂:F), y abreviado como FTO (Bosio 2006, p. 250, 251). También están el ITO (In₂O₃:Sn), AZO (ZnO:Al) y CTO (Cd₂SnO₄). Una película que se puede depositar sobre un TCO para mejorar el desempeño de la celda solar y de alta resistividad (Wu 2001) es el ZTO (Zn₂SnO₄).

La película absorbedora es donde llegan fotones de la luz que llegan a generar la corriente eléctrica. Por tener el CdTe una brecha de energía directa, su borde de absorción es muy fuerte y, por tanto, más del 90% de la luz incidente es absorbida en unos pocos micrómetros del material. La fotocorriente máxima disponible a partir de una célula de CdTe bajo el espectro estándar global normalizado a 100 mW/cm² es de 30.5 mA/cm² y la eficiencia teórica máxima de CdTe es más del 27% (Bosio 2006, p. 248).

El contacto en las películas de CdTe de tipo p se ha p mediante compuestos que contienen cobre, como aleaciones Cu-Au, Cu₂Te, ZnTe:Cu o Cu₂S. Bosio (2006) comprobó que un compuesto de antimonio con telurio, Sb₂Te₃, resulta tener un contacto óhmico con películas de tipo p CdTe delgadas. Y como parte del contacto ha depositado Mo y W.

Todo está soportado por un sustrato de vidrio, como se puede apreciar en la Fig. 6, en un arreglo llamado superestrato. Obsérvese que la luz solar penetra primeramente a través del vidrio (que tiene que ser transparente a la radiación), luego por el TCO y el CdS (los cuales también deben dejar pasar la radiación) y finalmente llega al CdTe que absorbe la energía. Hay dos contactos. El que se conecta al TCO, denominado frontal, y el que se está en contacto del CdTe. Al ser el CdS y el CdTe diferentes materiales, a su unión se le denomina heterounión, en contraste a las celdas de silicio, en las cuales ambas capas son de silicio (homounión), una dopada tipo n y la otra del tipo p.

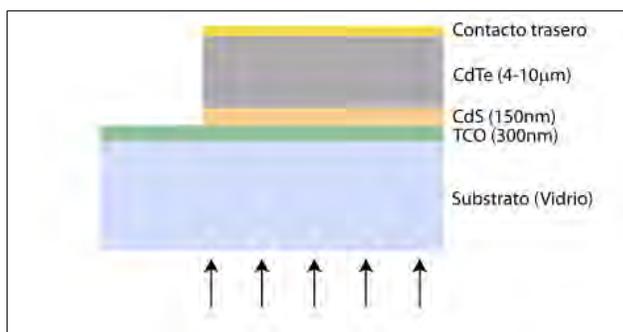


Figura 6: La estructura básica de una celda solar CdTe / CdS. Fuente: Regalado-Pérez, 2012, p. 27

1.6.2 Celdas Eficientes de CdS/CdTe por CSS

La Tabla 1 muestra las celdas más eficientes con procesos reportados en los cuales tanto el CdS como el CdTe son depositados por CSS.

Tabla 1: Celdas más eficientes de CdS/CdTe con ambas películas depositadas por CSS

Año	Substrato	Temp Sub. (°C)	Ambiente	Espesor CdS (nm)	Eficiencia (%)	Referencia
1982	ITO	550	Aire	100	10.5	Tyan y Perez-Alburne
1996	FTO	480	He/O ₂	-	14.2	Ferekides et al.
1997	Bicapa de SnO ₂ por MOCVD	-	HeO, 10, 50% O ₂	-	15.0	Ferekides et al.
2011	FTO/SnO ₂	470	-	180	9.6 aprox.	Schaffner et al.
2014	Tec 15/HRT	520	He	70	14.2	Paudel et. al.

La construcción de dispositivos de n-CdS/p-CdTe con una eficiencia considerable (5 a 6% bajo 500 W/m²) fue hecha por Bonnet y Rabenhorst (1972). En los laboratorios de NREL, se obtuvo una celda solar de CdS/CdTe que tuvo el récord de máxima eficiencia (16.5 %) por varios años (Wu et al. 2001); mientras el CdTe fue depositado por CSS, el CdS lo fue por CBD. Más recientemente se han reportado eficiencias máximas para celdas solares basadas en CdTe como el absorbedor por parte de First Solar,

con una celda solar récord del 21% (Green et al. 2015). La técnica de deposición del CdTe para la fabricación de celdas solares a gran escala ha sido la sublimación en espacio cercano (CSS).

1.6.3 CSS

La sublimación describe la transición directa de fase entre un estado sólido y gaseoso. Una deposición en sublimación en espacio cercano (CSS) depende de (Wakeling 2010):

- ⊗ El proceso de sublimación en la superficie de la fuente.
- ⊗ El transporte del vapor desde la fuente hasta la superficie del sustrato.
- ⊗ El proceso de sublimación inversa en la superficie del sustrato. Es decir, la transición de vapor a sólido.

A este último proceso también se le denomina simplemente como sublimación. Condensación, depósito o deposición son otras palabras empleadas. En esta tesis, se llegan a usar como sinónimos, aunque preferentemente nos referimos a esta sublimación inversa como deposición.

En la sublimación por espacio cercano, el material fuente se apoya en un soporte que puede tener un área que puede ser menor, igual o mayor que el sustrato; el contenedor de la fuente y la cubierta que sirve para cubrir el sustrato sirven como susceptores para el calentamiento radiativo y conducen el calor a la fuente y al sustrato, respectivamente. Un espaciador aislante permite el aislamiento térmico parcial entre la fuente y el sustrato, de manera que un diferencial de temperatura pueda mantenerse durante toda la duración de la deposición. El ambiente de deposición típicamente contiene un gas no reactivo tal como N₂, Ar o He (MacCandless 2003).

La técnica de CSS se le conoce como CSVT (*close-space vapor transport*) también. Es parecida en los fundamentos físicos a la deposición por transporte de vapor, VTD (*Vapor transport deposition*).

1.7 CdS por CSS

Mientras que el uso del silicio como material para celdas solares por lo menos data de 1941 (Green, 2009) con una eficiencia de 1%, Reynolds et al. (1954) reportaron que observaron que cristales sulfuro de cadmio (CdS) presentaban un notable efecto fotovoltaico. Los materiales de película delgada para construcción de celdas solares se empezaron a usar en los 1960s, incluyendo compuestos con CdS (Shirland 1965).

1.7.1 CdS

Ha continuación se da información sobre el CdS, sus usos y algunas de las propiedades (Herron 2003: p. 515-516).

El CdS [CAS 1306-23-6 número] es dimórfico y existe en la esfalerita estructuras (cúbico) y wurtzita (hexagonal) de cristal. A presiones muy altas puede existir también como una estructura del tipo de sal de roca. Se oxida al sulfato y, finalmente, al óxido al calentarse en aire a 700 ° C, especialmente en presencia de humedad. El CdS se pueden preparar en colores que van del blanco a lo profundo del naranja-rojo dependiendo del método de preparación y de tamaño de partícula resultante del material. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas más clara será la coloración. Por ejemplo, en el vidrio coloreado con CdS resulta sin coloración cuando es se usa el primer reparto de la masa fundida, donde el tamaño de partícula de CdS es de menor de 2 nm. Tras el recocido a 700 ° C, se torna a un color amarillo-naranja debido a que el tamaño de partícula aumenta como resultado de la agregación en la matriz de vidrio.

La reacción directa entre H₂S y el vapor de Cd o entre el azufre y metal cadmio o su óxido a alta temperatura produce CdS. Sin embargo, un método simple implica el tratamiento de una solución de iones de cadmio ácido o neutro con H₂S o Na₂S y la recolección del precipitado amarillo denso es sencilla. A temperatura ambiente, este método da sólidos de color amarillo, mientras que a partir de soluciones de ebullición se obtiene sólidos de color amarillo a pH neutro, pero sólidos rojizos a pH bajo. Soluciones de acetato de cadmio ácidas precipitan un CdS amarillo; soluciones amoniacales dan una modificación de color rojo.

El CdS encuentra su principal uso como pigmento, en particular en la industria del vidrio y plásticos. El amarillo puro de CdS está formulado con seleniuro de cadmio rojo para formar soluciones sólidas llamados *C. P. toners*, que van desde los amarillos y naranjas (bajo contenido de selenio) para cimarrones de arena roja (alta seleniuro). Los pigmentos de cadmio en general son muy resistentes al H₂S, SO₂, la luz, el calor y otras condiciones atmosféricas y son colorantes densos y pesados que tienen un buen poder cubriente y tonos oscuros brillantes. Los colorantes de CdS son usados en plásticos, pinturas, jabones, caucho, papel, vidrio, tintas de impresión, esmaltes cerámicos, textiles, y fuegos artificiales. También se producen pigmentos luminiscentes basados en CdS-ZnS.

Otros usos de CdS aprovechan sus propiedades semiconductoras. Es un semiconductor de tipo n con un intervalo de banda prohibida (fase wurtzite) a 2.58 eV (480 nm). Se utiliza como en una película delgada para convertir la energía solar en energía eléctrica; es un foto-conductor, y es electroluminiscente. Estas propiedades han encontrado uso en fósforos, fotomultiplicadores, detectores de radiación, transistores de película delgada, diodos y rectificadores, láser bombeado por haz de electrones, y detectores de humo. Además, las propiedades ópticas no lineales de suspensiones coloidales de CdS en vidrio o de matrices de polímeros han sido exploradas como posibles transistores de luz para aplicaciones de computación óptica.

La Tabla 2 da información de algunas de las propiedades del CdS.

Tabla 2: Algunas Propiedades del Sulfuro de Cadmio (Wang e Isshiki 2007, p. 327-328). * De Kantorovich 2004, p. 32; Kisi y Elcombe 1989.

Propiedad	Valor
Punto de fusión a 100 atm para wurtzita	2023 K
Banda prohibida E _g a 300 K	2.50 eV para blenda y 2.50 para wurtzita
dE _g /dT para wurtzita	5.2 x10 ⁻⁴ eV/K
Estructura	Wurtzita y blenda
Constantes dieléctricas ε ₀ /ε _∞	8.6/5.3
Parámetro de red para blenda a ₀	0.582 nm a 300 K
Distancia del vecino más cercano	0.252 nm a 300 K para blenda
Densidad de blenda a 300 K	4.87 g/cm ³
Constantes de red de wurtzita a 300 K	
a ₀ =b ₀	0.4135 nm
c ₀	0.6749 nm
c ₀ /a ₀	1.632 nm
Densidad de wurtzita a 300 K	4.82 g/cm ³
Simetría de blenda/wurtzita*	$F\bar{4}3m / P6_3mc$
Afinidad Electrónica, χ	4.79 eV
Fases estables a 300 K	Blenda y wurtzita
Índice de refracción de wurtzita	2.529
Capacidad calorífica, CP	13.2 cal/mol K
Ionicidad	69 %

1.7.2 CdS como Capa Ventana (*buffer*)

La película de CdS es llamada capa ventana o *buffer* y en las celdas de película delgadas, como las de CdTe como absorbedor, está depositada sobre el sustrato, que es un óxido transparente, como se dijo anteriormente. En resumen, la función del CdS en la celda solar con la capa absorbidora de CdTe es la de formar un diodo en el cual el CdTe absorbe los fotones de luz, los cuales provocan el movimiento de electrones en el CdTe. Tales electrones son los que al salir por el contacto óhmico constituyen la corriente eléctrica generada. El CdS ha demostrado ser una excelente opción de ventana para las celdas de película delgada, incluyendo al CdTe. Esto se comenta a continuación.

1.7.2.1 El Papel de la Capa Ventana en Celdas Solares de Película Delgada

La función principal de una capa de ventana o *buffer* en una heterounión es formar una unión con la capa absorbidora, mientras que permita la admisión de una cantidad máxima de luz a la región de la unión y del absorbedor. Además, en, esta capa debe ocurrir una absorción mínima y debe ser capaz de conducir la corriente fotogenerada al circuito exterior con un mínimo de pérdidas de recombinación, y consecuentemente su resistencia eléctrica debe mínima. Para un alto rendimiento óptico con un mínimo de resistencia, la banda prohibida de la capa de ventana debe ser tan alta como sea posible y la capa de debe ser tan delgada como sea posible para mantener baja la resistencia en serie. También es importante que cualquier “pico” (*spike*) potencial en la banda de conducción en la heterounión sea minimizado para un óptimo transporte de portadores minoritarios (Markvart y Castañer 2005: p. 87-88).

1.7.2.2 El CdS como Capa Ventana en Celdas Solares de Película Delgada

Las características del CdS (ver sus propiedades en Tabla 2) han hecho posible que el CdS haya desempeñado una función excelente como capa ventana en celdas solares de película delgada con absorbedores tales con el CdTe, CIS y CIGS. La Fig. 7 muestra el aspecto crucial del alineamiento de bandas (band alignment) de los materiales de película delgada que más se han usado. Se puede apreciar que la diferencias de las bandas de conducción y de valencia, ΔE_{CB} y ΔE_{VB} , respectivamente, son las adecuadas para el CdS, ya que ΔE_{CB} es positiva con los absorbedores tales como el CdTe y CuGaSe₂ y ΔE_{VB} es menor en comparación con otras capas ventanas, tales como el ZnO y ZnS.

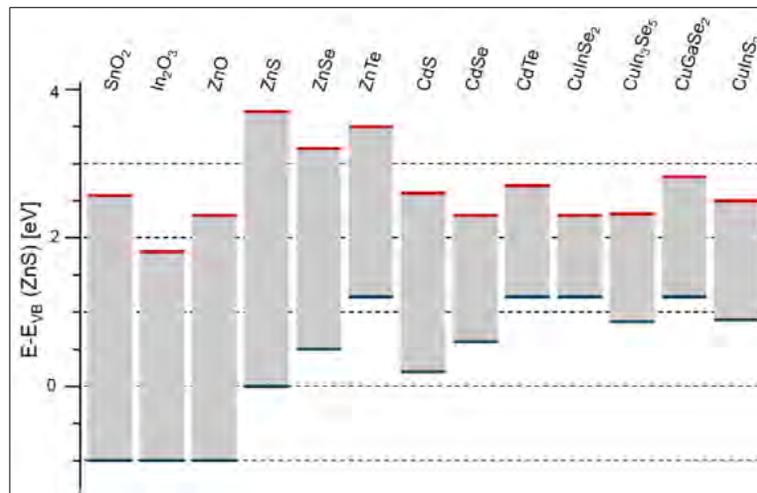


Figura 7: Alineación de bandas de energía para calcogenuros semiconductores usados en celdas solares. Se tiene como referencia el ZnS (Klein 2015: p. 3).

1.7.2.3 El CdS como Capa Ventana en Celdas Solares de CdTe

En el caso de celdas solares con CdTe, como se vio anteriormente, la mejor capa ventana considerando semiconductores binarios ha sido el CdS. Los valores de ΔE_{CB} y ΔE_{VB} , en la interface CdS/CdTe, son de alrededor de 0.1 eV y 1.0 ± 0.5 eV, respectivamente. Esto se ilustra en la Fig. 8.

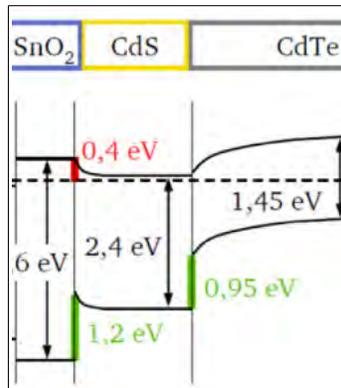


Figura 8: Esquema de la alineación de bandas del CdS. La línea punteada es el nivel de Fermi, E_F (Klein 2015: p. 6).

1.7.3 CdS por CSS

En la sublimación por espacio cercano, el CdS se sublima a partir de una fuente sólida, ya sea en forma de un blanco o de polvos (Bosio 2006). La deposición de películas de CdS por el método de CSS se basa en la disociación reversible de CdS a alta temperatura en un ambiente de gas inerte a una presión en el intervalo 1 a 100 mbar. Al disociarse, los átomos de Cd y de S se volatilizan en forma de vapor y se recombinan en la superficie del sustrato, después de depositarse, en forma de una película de CdS. En la siguiente figura (2.3) se ilustra tal fenómeno, así como las temperaturas en las cuales usualmente opera un sistema de CSS. Para la fuente, se tienen temperaturas que varían de 650 a 750 °C, y al sustrato se le calienta entre 480 y 520 °C. Dado que la velocidad de sublimación depende en alto grado de la temperatura de la fuente y la presión del gas en el tubo de reacción (o cámara de depósito), la velocidad de deposición de CdS varía de manera similar. De lo anterior, se puede deducir que los parámetros más críticos del proceso para la deposición de la película de CdS son las temperaturas de deposición del sustrato y de la fuente, y las condiciones ambientales, es decir, el gas, usualmente argón y oxígeno, y la presión en la cámara. El argón actualmente se usa en lugar del helio debido a que también es inerte y puede sustituirlo en el CSS, con la ventaja de que el argón tiene un mucho menor costo y es más abundante. La Fig. 9 ilustra dicho fenómeno.

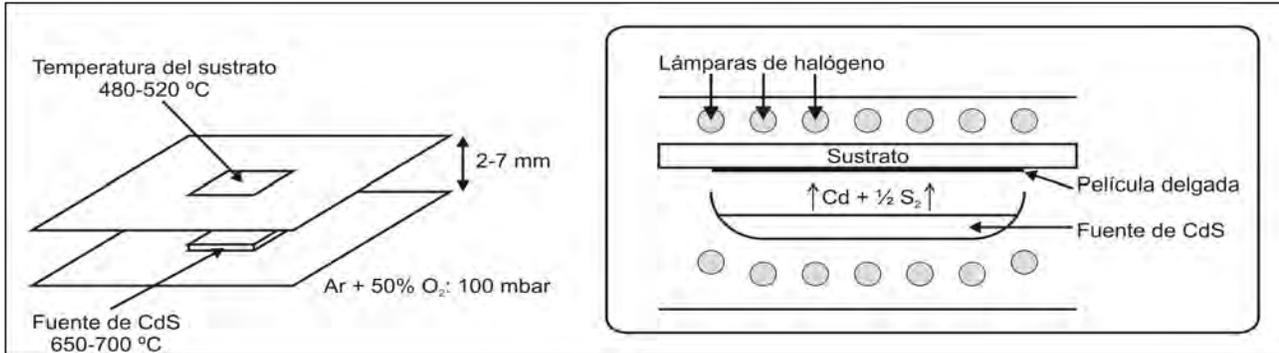
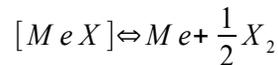
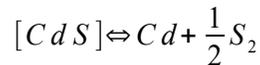


Figura 9: Esquema de la deposición de CdS por CSS (Modificado de Bosio et al. 2006: p. 260).

Goldfinger and Jeunehomme (1963) afirman que investigaciones de espectrometría de masas demostraron que los compuestos binarios IIB(Me)-VIA(X) se descomponen al vaporizarse en el siguiente proceso general:



Por lo tanto, para el caso del sulfuro de cadmio se sublima disociándose en átomos de cadmio y moléculas diatómicas de azufre de acuerdo a la siguiente reacción:



1.8 Activación de las celdas de CdS/CdTe

Como se mencionó anteriormente, después de la capa de CdS, se deposita el CdTe. Posteriormente, se depositan los contactos posteriores (sobre el CdTe). El resultado son celdas solares con poca eficiencia. Dicha eficiencia aumenta notablemente, más de 10%, mediante la activación utilizando CdCl₂ (cloruro de cadmio); proceso, también conocido como cloración, que se realiza sobre la capa de CdTe. El CdCl₂ se puede depositar por diversos métodos: evaporarse por evaporación térmica o tras depositar una solución con dicho compuesto, y luego someterse a un recocido. También, se puede depositar por CSS gracias a que el CdCl₂ puede sublimarse y se puede depositar a una temperatura tal que actúa como tratamiento térmico a la vez.

Dicha cloración se considera como básicamente un proceso de pasivación de fronteras de grano, que puede promover el aumento de los cristales de CdTe y su recristalización, pasivar defectos de niveles profundos dentro de la banda prohibida y optimizar la recolección de portadores de carga.

Sobre todo, (como demostraron Li et al 2014) la razón de fondo es la sustitución de átomos de cloro por Te en las fronteras de grano. Sorprendentemente, sucede que la fronteras de granos así cloradas se vuelven de tipo n, haciendo que se formen uniones p-n locales, las cuales ayudan a la separación de pares de electrón-hueco. El mecanismo es electrostático, y por tanto independiente de la geometría de la frontera de grano, lo cual explica el aumento general de la eficiencia de recolección en las celdas de CdTe dopadas con cloro.

1.8.1 Activación de Celdas CdS/CdTe con MgCl₂ como Alternativa Sustentable

Aunque el uso de CdCl₂ en la cloración de las celdas CdS/CdTe actualmente es una práctica estándar, tiene por los menos dos problemas ambientales graves, a saber el CdCl₂ es bastante caro (aproximadamente US\$0.3 por gramo) y es una fuente de soluble en agua de iones tóxicos de cadmio. Recientemente, Major et al. (2014) propusieron y demostraron el uso de cloruro de magnesio (MgCl₂) en la activación de celdas solares de CdS/CdTe, logrando eficiencias similares a las que se han obtenido clorando con el CdCl₂. Además, argumentan que su uso no altera la secuencia de fabricación de las celdas de CdS/CdTe. Por tanto, la introducción del MgCl₂ en la cloración de tales celdas contribuye a una disminución del costo de su fabricación y anulación del riesgo ambiental que se incurre con el uso del CdCl₂. Es decir, vuelve a las celdas solares CdS/CdTe más sustentables. Esto aumenta los argumentos de sustentabilidad de tales celdas que se dieron anteriormente (1.4.2.3 *Tecnologías Fotovoltaicas, Películas Delgadas y el Medio Ambiente*).

CAPÍTULO 2. Experimentos

“the beginning of a new era, leading eventually to the realization of one of mankind’s most cherished dreams -- the harnessing of the almost limitless energy of the sun for the uses of civilization.”

*Sobre celda solar de Si fabricada en los Laboratorios Bell. Primera plana del
The New York Times de abril 26, 1954*

<http://energy.gov/articles/top-6-things-you-didnt-know-about-solar-energy>) March 4, 2016.

2.1 Materiales

2.1.1 Para la fabricación de las películas de CdS, CdTe y ZnO, se tuvieron las siguientes especificaciones:

CdS

CdS de 99.9% de pureza. Trocitos de 3 a 12 mm. Fabricante: Alfa Aesar.

CdTe

CdTe de 99.99% de pureza. Tamaño de partícula menor a 250 µm. Fabricante: Sigma-Aldrich. Se usó un blanco fabricado a en una prensa a una presión de 20 MPa para los experimentos comparativos entre CdCl₂ y MgCl₂.

En los demás experimentos se utilizó el CdTe en forma granulada.

ZnO

ZnO de ≥ 99.0% de pureza. Tamaño de partícula . Fabricante: Sigma-Aldrich. Se usó un blanco fabricado en una prensa a una presión de 20 Mpa.

Substratos

Los principales substratos fueron vidrios de soda lima con FTO (SnO₂:F, es decir, óxido de estaño dopado con flúor) del tipo Tec 7 y Tec 15 en algunos casos, ambos de Pilkington. El Tec 7 tiene una resistencia de hoja de entre 6 y 8 Ohms por cuadro, mientras que el Tec 15, de 12 a 14 Ω/□. Los espesores de las películas del FTO son de aproximadamente 550 y 330 nm para el Tec 7 y el Tec 15, respectivamente. El Tec 7 que se utilizó tenía un espesor total de 2.2 mm.

2.1.2 Para los tratamientos térmicos, se tuvieron los siguientes compuestos con cloro:

CdCl₂

CdCl₂ de 99.99% de pureza. Polvo compacto. Fabricante: Sigma-Aldrich.

MgCl₂

En forma de MgCl₂•6H₂O. Cloruro de magnesio hexahidratado A.C.S. Cristales. Fabricante: Fermont.

2.1.3 Los gases utilizados en los procesos fueron los siguientes:

Ar

Argón cromatográfico (99.998% de pureza) para los procesos de CSS y erosión catódica (*sputtering*).

O₂

Oxígeno de alta pureza (99.996%) para los procesos de CSS.

N₂

Nitrógeno industrial para el recocido de contactos.

2.2 Equipos

Los equipos utilizados los puse en dos categorías. Aquellos usados para fabricar los dispositivos, por una parte. Los empleados para la caracterización.

2.2.1 Equipos de Fabricación

Fueron de cuatro tipos de procesos: CSS, erosión catódica (*sputtering*), evaporación térmica y horneado.

2.2.1.1 CSS

2.2.1.1.1 CSS para Áreas Pequeñas

Dos equipos de CSS con cámara de ampolla cilíndrica posicionada horizontalmente con capacidad para sustratos de 3×3 cm² y 5×5 cm². En un equipo se deposita CdTe y en el otro se trabaja con CdCl₂. El sistema de calentamiento consta de dos arreglos de tres lámparas de halógeno de 1,000 W cada una, las cuales están afuera de la ampolla; el arreglo superior calienta el grafito que está en contacto del sustrato y el inferior, el grafito que contiene la fuente. Dicho sistema está controlado por dispositivos marca Love (serie 16A), los cuales sensan la temperatura de termopares tipo K (colocados en orificios de los grafitos). Se puede hacer fluir gases de argón y oxígeno, controlándolos con flujómetros conectados a un dispositivo marca MKS tipo 247. La presión está registrada por un Baratrón conectado a un controlador MKS 937A. También cuentan con sensores de presión tipo Pirani; el sistema para CdTe lo tiene conectado al controlador 937A, mientras que el sensor del sistema para CdCl₂ está conectado a un lector 945 Pirani de MKS. Un diagrama del sistema de CSS se presenta en la Fig. 10. Para mayor información sobre el sistema se puede consultar a Pantoja Enríquez (2003).

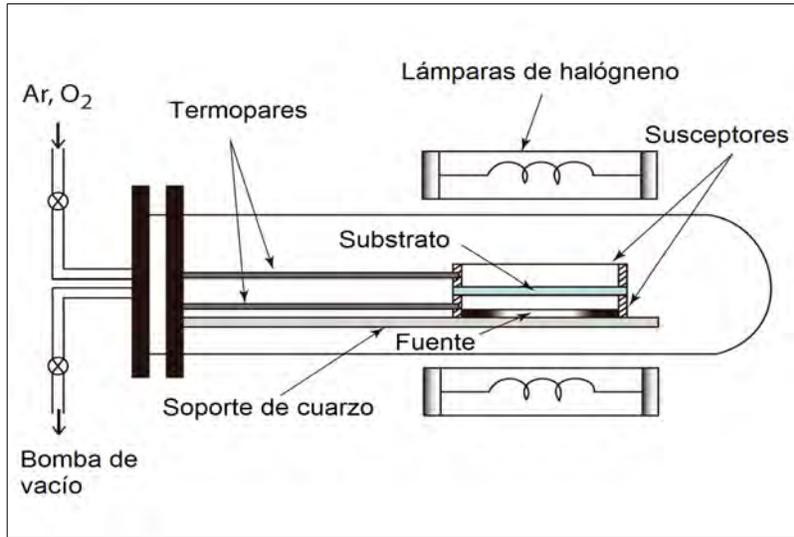


Figura 10: Sistema de CSS del Laboratorio de Celdas Solares

2.2.1.1.2 CSS para Área Grande

Equipo de CSS cilíndrico usado para CdS con capacidad de sustratos de hasta 10 cm por lado. Cuerpo de acero inoxidable. Se usó para depositar CdS en sustratos de 3×3 cm² y 10×10 cm²; asimismo para el CdTe y el tratamiento térmico con CdCl₂ en áreas de 10×10 cm². El sistema de calentamiento consta de dos arreglos de tres lámparas de halógeno de 500 W cada una; el arreglo superior calienta el grafito que está en contacto del sustrato y el inferior, el grafito que contiene la fuente. Dicho sistema está controlado por dispositivos marca Omega (modelo i16), los cuales sensan la temperatura de termopares tipo K (colocados en orificios de los grafitos). Se puede hacer fluir gases de argón y oxígeno, controlándolos con flujómetros conectados a un dispositivo marca MKS tipo 247. La presión está registrada por un Baratrón conectado a un lector PDR 2000, ambos MKS.

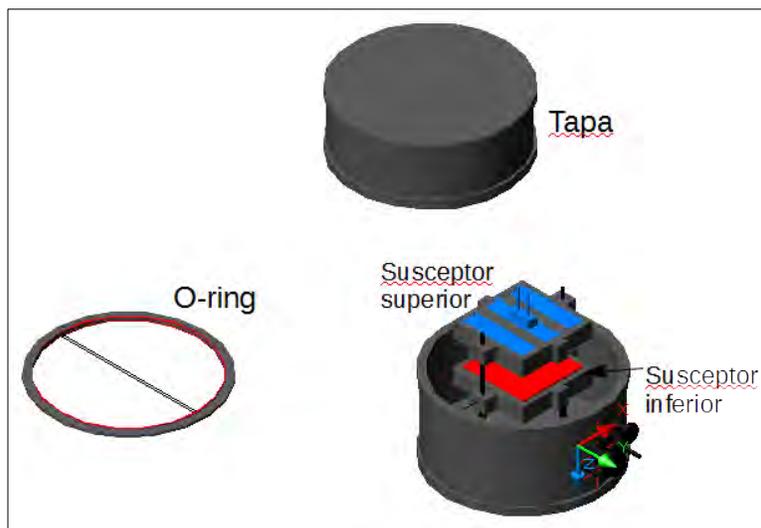


Figura 11: Esquema de las partes principales del sistema CSS 3

Para substratos de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ se usó el siguiente equipo para depositar CdS, CdTe y clorar con CdCl₂. El equipo se fabricó con una estructura exterior de acero inoxidable en forma cilíndrica. Las partes principales se pueden ver en la Fig. 11. Cada susceptor está constituido por placas de grafito calentadas por 3 lámparas de halógeno de 500 W. El susceptor superior proporciona el calentamiento del sustrato, mientras que el inferior es para la evaporación de la fuente.

La Fig. 12 es la fotografía del sistema de CSS 3, el cual se utilizó para depositar CdTe en $10 \times 10 \text{ cm}^2$ y para depositar CdS por CSS. Se puede ver el tablero para controlar los sistemas de calentamiento y los flujos de los gases Ar y O₂, y para revisar las presiones. Alrededor del cuerpo se colocó tubo de cobre para enfriar el cuerpo y la tapa. En la parte inferior izquierda, se puede apreciar una botella de vidrio como trampa de los gases de salida.



Figura 12: Foto del sistema CSS 3

Por último, pero no por eso menos importante, cabe señalar que el diseño de este equipo fue por el Dr. Arturo Martínez Ayala. Mientras que el armado y la implementación del sistema de control corrieron a mi cargo.

2.2.1.2 Sputtering

Para depositar el ZnO, se utilizó un equipo de erosión catódica tipo RF de 50 W de potencia máxima, cuya fuente y controlador son Kurt J. Lesker. Marca Intercovamex.

2.2.1.3 Evaporadora Térmica

Para depositar los contactos de Cu y Au, se utilizó un equipo de evaporación térmica. Marca Intercovamex, modelo TE12P.

2.2.1.4 Hornos de Recocido

Para dar tratamiento térmico se usaron hornos tubulares.

2.2.1.4.1 Recocido de contactos

Para la difusión del cobre se usó un horno tubular marca Barnstead/Thermolyne, modelo 21100. Conectado a un tanque de nitrógeno industrial.

2.2.1.4.2 Activación de celda

Para la cloración, ya sea con MgCl₂ o CdCl₂, se usó un horno tubular marca Thermoscientific modelo Lindberg Blue M.

2.2.2 Equipos de Caracterización

Los siguientes son los equipos utilizados en la caracterización ya sea de las películas o de los dispositivos FV.

2.2.2.1 Caracterización de las Películas

Para la caracterización optoelectrónica, estructural y morfológica de las películas de CdS y CdTe, se usaron los equipos que a continuación se enlistan.

- **Perfilometría.** Se midió el espesor con un perfilómetro Ambios XP-200, el cual cuenta con una resolución mínima de escalón de 1 nm.
- **Transmitancia.** Se midió la transmitancia (o transmisión) de radiación electromagnética en un rango de 250 a 2,500 nm en un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3101.
- **XRD.** Se hizo la medición a un ángulo de 0.5° dentro de un rango de 10 a 70° de 2θ. Se usó un equipo Rigaku DMAX 2200. La potencia de la lámpara de rayos-X es del orden de los 2.2

kW.

- **AFM.** Se examinaron las muestras con un equipo de AFM de Bruker: Dimension Icon, que tiene una resolución vertical menor a 0.1 nm. Los barridos que se hicieron fueron de $2 \times 2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ y $5 \times 5 \mu\text{m}$.
- **SEM.** Se usaron dos microscopios electrónicos de barrido de la marca Hitachi: el SU-1510 y el S-5500. El primero tiene una resolución de electrones secundarios de 3 nm a 30 keV y con un detector de Fluorescencia de rayos X por energía dispersiva o EDX (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), que sirve para determinar los elementos químicos presentes en la muestra. El segundo tiene una resolución lateral de 0.4 nm a 30 keV. Con este, se tomaron imágenes a 2keV con ampliificaciones a 50, 60 y 100 mil veces (50kX, 60 kX y 100 kX).

2.2.2.2 Caracterización de los Dispositivos FV

Para conocer las características y desempeño de los dispositivos FV de CdS y CdTe, se usaron los equipos que a continuación se enlistan.

2.2.2.2.1 Mediciones de Corriente-Voltaje (I-V)

Las curvas de densidad de corriente–voltaje fueron obtenidas de un sistema de adquisición de datos obtenidos de un equipo Keithly modelo 2440 (fuente y medición) bajo una iluminación de un simulador solar Newport (equipado con una lámpara de arco xenón de 1 kW, marca Oriel). La irradiancia incidente sobre la celda solar fue de 100 mW/cm^2 .

2.2.2.2.2 Mediciones de Eficiencia Cuántica Externa (EQE)

Los componentes principales del equipo para determinar eficiencia cuántica son un amplificador y medidor Lock-in SR530 (con una capacidad mínima de lectura de corriente de 500 nA) conectado a un sistema de control y adquisición de datos, un monocromador Oriel modelo 7400, y una fuente de poder de corriente continua. Se usó una lámpara de halógeno, además.

NUEVO EQUIPO

La EQE se midió como función de la longitud de onda de 250 a 1100 nm, usando un sistema de medición Newport QEPVSI-b controlado por un programa TracQ Basic y integrado a un sistema de adquisición de datos.

2.2.2.2.3 Mediciones de Capacitancia-Voltaje (C-V)

El equipo de C-V está compuesto de un Keithley CV590 de alta frecuencia (100 kHz y 1 MHz) usando modulación AC de 10 mV y capaz de medir capacitancias de 10 fF to 2 nF, una caja metálica aterrizada, la cual aísla la muestra del ruido electrónico y de la luz ambiental, y un sistema de adquisición de datos (una PC conectada a través de una tarjeta GPIB); se aplicó un voltaje de escaneo que va de -2 V a 1 V a 100 kHz.

2.3 Experimentos

Primeramente se establecen las rutas de fabricación de los dispositivos FV, detallándose en los aspectos comunes y finalizando con los experimentos más importantes, a saber, crecimiento de CdS por CSS y comparación del proceso de activación de CdCl₂ contra MgCl₂.

El proceso general de las celdas de CdS/CdTe se ilustra en la Fig. 13. Consta de básicamente 5 pasos. El primer paso es la limpieza. Los siguientes son los crecimientos del CdS y CdTe por CSS, siendo el cuarto la activación, que en forma estándar se hace con CdCl₂ por CSS, y, finalmente, la metalización o evaporación de contactos (Cu y Au) seguida de su recocido.

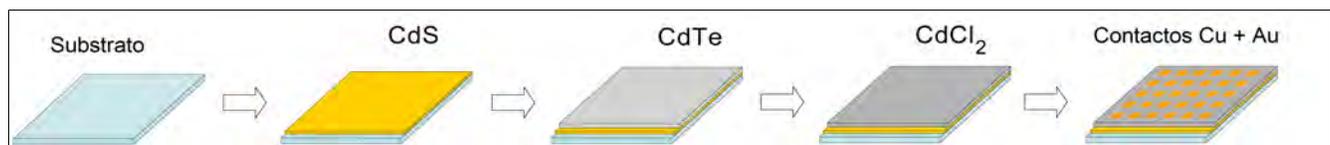


Figura 13: Proceso básico de fabricación de celdas de CdS/CdTe

Sin embargo, en los experimentos hubo variantes sobre dicho proceso básico, las cuales se ven en la Fig. 14. Se pueden identificar 5 diferentes rutas de fabricación. La deposición de la capa resistiva se realizó básicamente para los experimentos comparativos de activación de las celdas, ya sea con cloruro de cadmio (CdCl₂) o con cloruro de magnesio (MgCl₂) en solución. Sin dicha capa, también se hicieron las comparaciones y la quinta ruta es en la cual la activación se hizo por medio de CdCl₂ por CSS. Los procesos finales de todas las celdas fabricadas fueron los mismos, a saber, evaporación de contactos traseros de Cu y Au, y su recocido. A continuación se exponen los procesos comunes primeramente; posteriormente, se detallan los experimentos para crecer CdS por CSS y la comparación sobre la activación.

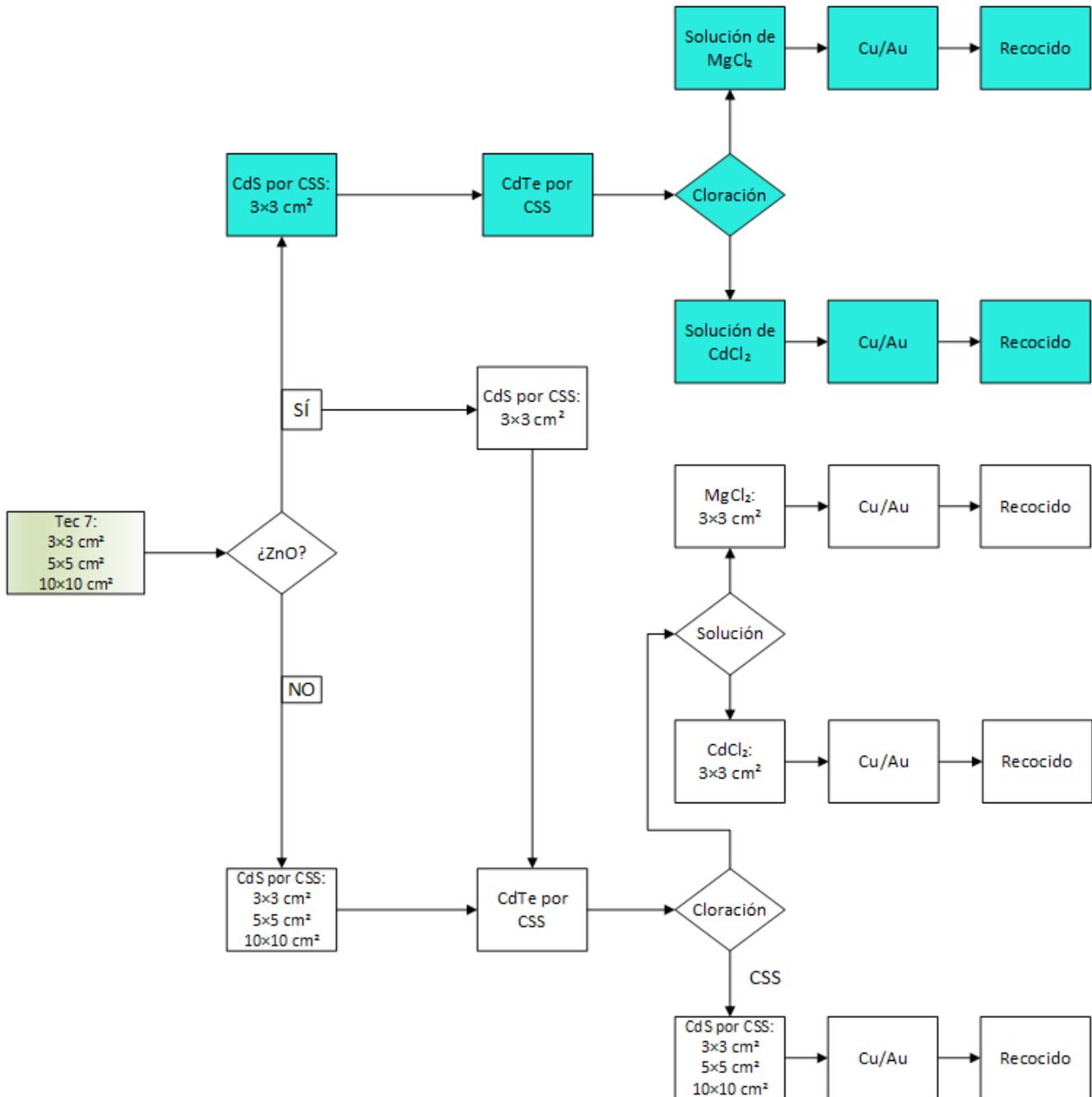


Figura 14: Rutas de fabricación de celdas de CdS/CdTe seguidas en los experimentos.

2.3.1 Procesos de Fabricación Comunes

Aquí se asientan 5 procesos comunes para la construcción de las celdas solares de CdS/CdTe, cuyas características prácticamente no se variaron.

2.3.1.1 Limpieza del TCO

La limpieza del TCO, FTO (Tec 7 de Pilkington), de tamaños de 3×3, 5×5 o 10×10 cm² fue la primera etapa en todas las celdas construidas.

Se lavaron los substratos en una solución detergente líquido alcalino (pH = 9.5-10) diluido en agua destilada caliente al 20% y bajo agitación ultrasónica. Posteriormente los substratos fueron enjuagados en varias etapas con agua destilada primeramente y en agua desionizada (DI) posteriormente, ambas calientes, con un último enjuague en alcohol isopropílico caliente. Finalmente se secaron con nitrógeno seco industrial. Se inspeccionó visualmente que no tuviera manchas.

2.3.1.2 CdTe por CSS

Los parámetros de deposición del CdTe para substratos de 3×3, 5×5 y 10×10 cm² Fueron los mismos para las temperaturas de substrato y fuente, 550 y 600 °C, respectivamente. A continuación se detallan los demás parámetros de acuerdo a los equipos.

2.3.1.2.1 CdTe en Áreas Pequeñas

En áreas de 3×3 y 5×5 cm². Antes de la entrada del gas de arrastre, se obtuvieron presiones de vacío de aproximadamente 5×10⁻² Torr (6.66×10⁻² mbar). Durante la deposición se tuvo una presión de alrededor de 1 mBar en una atmósfera de Ar/O₂, con 50% de cada uno (flujo de 55 ccm).

2.3.1.2.2 CdTe en Área Grande

En áreas de 10×10 cm². Durante la deposición se tuvo una presión de alrededor de 1.1 Torr (1.47 mbar) en una atmósfera de Ar/O₂, con 50% de cada uno.

2.3.1.3 ZnO por Sputtering

Se depositó una capa resistiva de ZnO de aproximadamente 70 nm sobre algunos substratos de 3×3 cm², a una temperatura de 200 °C.

2.3.1.4 Cloración con CdCl₂ por CSS

En áreas de 3×3 y 5×5 cm². Antes de la entrada del gas de arrastre, se obtuvieron presiones de vacío de aproximadamente 5×10⁻² Torr (6.66×10⁻² mbar). Durante la deposición se tuvo una presión de alrededor de 1 mBar en una atmósfera de Ar/O₂, con 50% de cada uno. Las temperaturas del substrato y de la fuente fueron de 410 y 390 °C, respectivamente.

En áreas de $10 \times 10 \text{ cm}^2$. Durante la deposición en una atmósfera de Ar/O₂, con 50% de cada uno. Las temperaturas del sustrato y de la fuente fueron de 375 y 385 °C, respectivamente.

2.3.1.5 Evaporación y Recocido de Contactos Traseros

Para los contactos traseros se evaporó de Au/Cu y depositó a espesores de 2 y 20 nm, respectivamente. El recocido de los contactos fue a 150 °C por 60 min. para $3 \times 3 \text{ cm}^2$ en N₂ industrial, 20 min. para $5 \times 5 \text{ cm}^2$ en vacío y 60 min. para $10 \times 10 \text{ cm}^2$ en vacío.

2.3.2 Experimentos de CdS por CSS

Se depositó CdS primeramente en sustratos de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ de TCO (FTO tipo Tec 7), variándose las temperaturas del sustrato con valores de 500, 530 y 550 °C, en el sistema CSS 3; también se varió la temperatura de la fuente de 620 a 650 °C, en intervalos de 10 °C. Esto con el fin de encontrar las temperaturas más adecuadas en dichos rangos para mejorar la uniformidad y calidad de las películas. Los demás parámetros prácticamente se mantuvieron constantes. El ambiente fue de Ar con un flujo de 160 ccm y una presión de 1.3 Torr (1.73 mbar). Los espesores fueron de alrededor de 100 nm, con tiempos aproximados al minuto. Aunque se crecieron unos mayores, sobre todo para medir resistividad. Además, las películas de CdS se sometieron a pruebas de transmitancia por UV-VIS, XRD y Raman.

Para el área de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, se experimentó tan solo con 530 y 650 °C como las temperaturas del sustrato y de la fuente, respectivamente, y con un minuto de deposición. Los demás parámetros fueron los mencionados anteriormente.

Para el área grande, de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, los parámetros también se mantuvieron, excepto por los tiempos de deposición, que fue en varias capas sucesivas de 3+2+2 min.

Se construyeron los dispositivos depositando CdTe, clorando con CdCl₂ y poniendo contactos traseros siguiendo los parámetros mencionados anteriormente. (Ver ruta de fabricación inferior en Fig. 14).

2.3.3 Experimentos Comparativos de Activación por CdCl₂ vs. MgCl₂

Se realizaron experimentos y análisis en los que se compara el proceso de activación de celdas de CdS/CdTe por CdCl₂ y MgCl₂. Se depositaron películas de i-ZnO/CdS/CdTe sobre Tec 7 de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, se sumergieron en soluciones de metanol a 0.07 M (10 s en algunos casos y 60 s en otros) y se trataron térmicamente a 410 y 430 °C. Además, se mantuvieron unas por 10 min. y otras por 20 min. (Ver ruta azul, parte superior, en Fig. 14). Después del recocido, se enjuagó con metanol a las primeras muestras, pero se observaba que quedaba una capa con tonos cafés sobre las películas tratadas con MgCl₂, por lo que se decidió decaparlas con ácido N-P (Major 2013a).

Las condiciones experimentales se detallan a continuación:

- Tec 7/i-ZnO/CdS/CdTe.
- CSS para CdS/CdTe. T.sub.: 530/550 °C.
- 0.07 M de MgCl₂•6H₂O and CdCl₂ en agua desionizada.
- Sumersión en las soluciones con 5 condiciones y decapado en ácido N-P por 10 s (condiciones 2-5):
 - 1. Por 2 s y recocido a 410 °C por 10 min. Methanol.
 - 2. Por 2 s y recocido a 410 °C por 10 min. N-P, 10 s.
 - 3. Por 60 s y recocido a 410 °C por 10 min. N-P, 10 s.
 - 4. Por 60 s y recocido a 410 °C por 20 min. N-P, 10 s.
 - 5. Por 60 s y recocido a 430 °C for 20 min. N-P, 10 s.
- Atomizado de solución 1 M y recocido a 430°C por 20 min.
- Decapado en N-P por 10 s.

Se construyeron dispositivos FV. Se caracterización las películas tratadas con XRD, AFM, SEM y SIMS. A los dispositivos se les caracterizó por medio de I-V y C-V.

Cabe mencionar que también se fabricaron dispositivos tratados con CdCl₂ y MgCl₂ en películas CdS/CdTe sobre Tec 7 de 3×3 cm², pero cuyos resultados no se reportan por no tener eficiencias satisfactorias (rutas de fabricación 3^a y 4^a en Fig. 14).

CAPÍTULO 3. CdS/CdTe por CSS

“We all, I know, realize that the solar cell has been in almost a position of monopoly in terms of space power systems, and I am sure we all realize that these systems are the ones that provide the life blood to the space vehicles.”

Walter Scott, Chief of the Space Power Technology Program in NASA Headquarters. [PVSC Proceedings, 1963.]

3.1 Introducción

En este capítulo, se describen los análisis de las deposiciones de CdS en área pequeña ($3 \times 3 \text{ cm}^2$) y los resultados de las celdas solares y resultados de la construcción de los dispositivos FV. Esto constituye los antecedentes para los experimentos con MgCl₂, los cuales se exponen en el **Capítulo 4**. Para áreas mayores ($5 \times 5 \text{ cm}^2$ y $10 \times 10 \text{ cm}^2$), se presentan los resultados de los dispositivos FV en el **Anexo A**. En tal anexo, también se expone un experimento en la mezcla de Ar/O₂ para depositar CdTe.

3.2 Estudio del CdS en Área Pequeña

Por área pequeña se entiende en este trabajo como un área de $3 \times 3 \text{ cm}^2$, como se mencionó anteriormente. Véanse las condiciones experimentales en el capítulo 2. Se caracterizó con las técnicas que se describen de las secciones 3.2.1 a 3.2.6.

3.2.1 UV-Vis

Se probaron varias temperaturas para la deposición del CdS por CSS en el equipo 3 con una atmósfera de Ar. Las temperaturas de sustrato fueron de 500, 520, 530 y 550 °C. Inicialmente, son una temperatura de la fuente de 620 °C. Se trataron de depositar espesores de 100 nm o menos. Se encontraron transmitancias similares. En la Fig. 15, se puede apreciar la comparación de la transmitancia de películas de CdS depositadas a dichas temperaturas. Obsérvese que la transmitancia de las películas a 500 y 520 °C es muy semejante, casi idéntica. En cambio, a 530 y 550 °C hay diferencias. El CdS a 530 °C presenta mayor transmitancia a longitudes de onda de alrededor de 510 nm y menores; en cambio, la transmitancia el CdS a 550 °C es mayor a partir de alrededor de 550 nm en adelante. Ambos comparados con respecto a la transmitancia a 500 °C.

Debido a que la película de CdS a 530 °C tiene mejor transmitancia en un rango del espectro con mayor energía y por experimentos anteriores (Angeles 2012), se optó por elegir la temperatura de 530 °C para el sustrato.

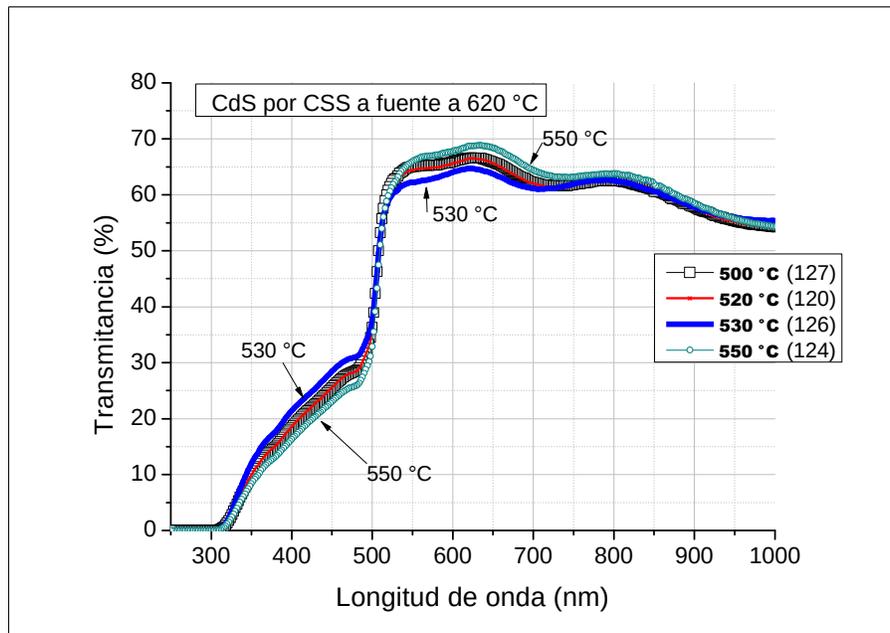


Figura 15: Películas de CdS/FTO por CSS de 100 nm de espesor

La transmitancia de las películas de CdS por CSS es un poco menor que las hechas por baño químico (CBD), como se puede apreciar en la Fig. 16, donde la película por CBD tiene una transmitancia mayor en prácticamente todo el rango de medición que la película de CSS depositada a 530 °C, siendo ambas películas de un espesor de 100 nm aproximadamente. Sin embargo, la película por CSS con un espesor de 70 nm presenta la mayor transmitancia. Es decir, una forma de aumentar la transmitancia es disminuyendo el espesor en las películas de CdS por CSS, con la ventaja de una mayor estabilidad que las películas por CBD.

Una capa transparente de óxido conductor altamente resistiva (HRT en inglés, Feldman et al. 2005), como el ZnO, antes de depositar el CdS mejora los dispositivos FV con CdTe. Por lo que se depositó ZnO sobre el sustrato de FTO. La capa de ZnO se depositó por erosión catódica (ver equipo de sputtering en el Capítulo 2) con un espesor de 70 nm aproximadamente. La Fig. 17 muestra la transmitancia de una película de CdS contra una de CdS/ZnO de 100 nm de espesor aproximadamente. La muestra con CdS/ZnO muestra un borde de absorción más pronunciado de los 510 nm aproximadamente hacia los 500 nm, con lo que la película con CdS solamente transmite más a longitudes menores de 500 nm. En cambio, la otra película transmite mejor a longitudes mayores de 520 nm.

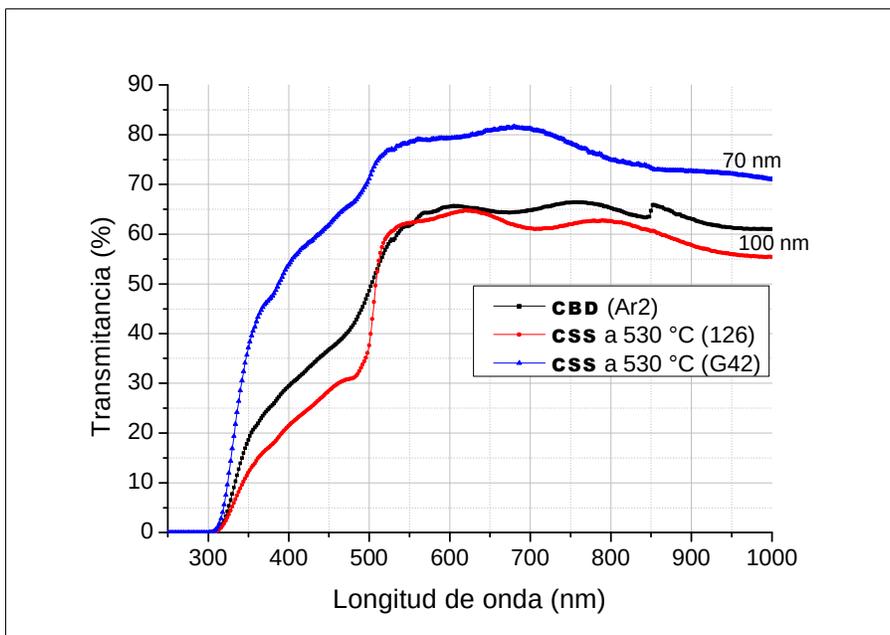


Figura 16: Comparación de la transmittancia de películas de CdS sobre FTO por CBD y por CSS a 530 °C como temperatura del sustrato

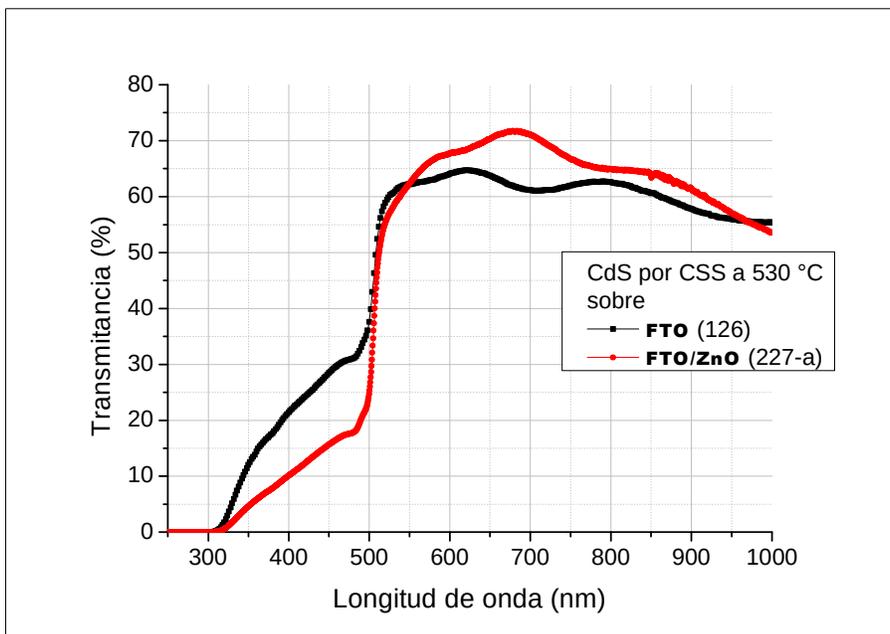


Figura 17: Transmittancia comparativa entre el CdS sólo vs. CdS sobre ZnO

3.2.2 XRD

Si bien las películas de CdS por CBD pueden presentar mayor transmitancia que las depositadas por CSS, las de CSS presentar mucho mayor cristalinidad, lo cual se puede observar en el difractograma de XRD que presenta la Fig. 18. Se pueden apreciar picos bien definidos del CdS con la fase de la Greenockita, la cual es hexagonal. El CdS es de aproximadamente 200 nm. De acuerdo a la tarjeta PDF#41-1049, el mayor pico corresponde a la reflexión del plano 002 (localizada a un ángulo 2θ de 26.507°). Le siguen, en orden de intensidad, los picos 103, 102, 112, 101, 004 y 203, que están a 47.839° , 36.620° , 51.824° , 28.182° , 54.584° y 66.772° , respectivamente. Apenas visibles están las reflexiones 202, y 104, a 58.278° y 60.839° , respectivamente. Sin mucha dificultad se puede ver que los picos correspondientes a la película no coinciden exactamente con respecto a la línea de difracción, estando ligeramente corridos a un menor ángulo lo que indica posiblemente una deformación por esfuerzo de tensión (Cullity 1956, p. 264). Este corrimiento se verá más adelante. Shaffner et al. (2011) también observaron las reflexiones 002, 101, 102, 103, 112 en películas de CdS con espesor de aproximadamente 180 nm depositadas por CSS a una temperatura de sustrato que fue variada entre 470 y 570°C sobre FTO tipo Tec 15 (Pilkington). Sin embargo, no reportaron las reflexiones 004, 202, 104 y 203.

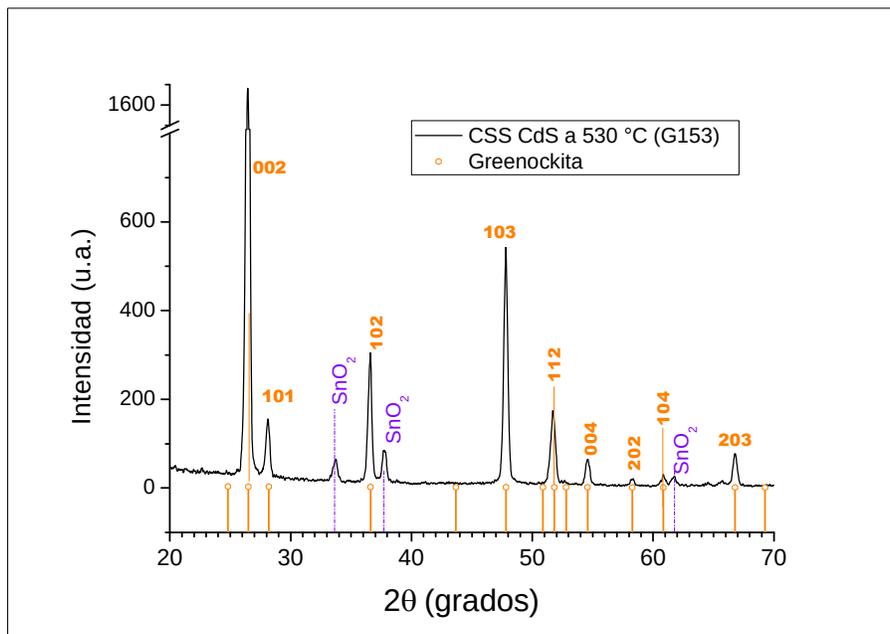


Figura 18: Difractograma ($\lambda 0.5^\circ$) de película de CdS por CSS depositada a una temperatura de sustrato de 530°C y con espesor de 300 nm aproximadamente.

Con respecto a las otras reflexiones que se observan, se pueden atribuir al SnO₂, el cual forma el FTO sobre el cual se depositó el CdS. De acuerdo a la tarjeta PDF#41-1445, que es para la casiterita, mineral del óxido de estaño (IV), hay picos que corresponden a 101, 200 y 310, en las posiciones 33.893° , 37.949° y 61.870° , respectivamente. Es importante añadir que hay la línea de difracción más

intensa del SnO₂ corresponde a la reflexión 110, la cual está posicionada en 26.611°, por lo que se traslapa con el pico 002 del CdS.

En películas más delgadas de CdS (aproximadamente 100 nm de espesor), se observó un pico adicional, haciendo un total de diez. Corresponde a la reflexión 100, localizada en el ángulo 2θ de 24.807°. Esto se puede apreciar en la Fig. 19. Además, el inserto muestra el ligero corrimiento de pico para 103 hacia un ángulo menor, en aproximadamente 47.75°, mientras que la línea de difracción está en 47.84°. Esto es muy similar tanto para la película depositada a temperatura de sustrato de 500 como la que fue a 550 °C. Los tamaños del cristalito calculados con la fórmula de Debye–Scherrer arrojan valores de 20.7–21.9 y 21.7–23.0 nm para las temperaturas a 500 y 550 °C, respectivamente en el mismo 103. Esto es comparable a los tamaños obtenidos por Toyama et al. (2006) de 20 a 35 nm para CdS depositado con un espesor de 60–170nm sobre ITO por MOCVD. Pero resultan pequeños comparados con el CdS depositado por evaporación térmica (Khan et al. 2010), cuyo tamaño de cristalito, calculando con la misma fórmula, fue de 49 nm. Entre otras razones, esta diferencia de tamaño se puede deber a la menor presión de deposición que fue de 2 × 10⁻⁵ Torr para este último valor.

También se puede apreciar las reflexiones del SnO₂ siguientes: 101, 200, 310, 112 y 301. Estas dos últimas presentan intensidades pequeñas y se pueden atribuir a la casiterita porque tienen como referencia las líneas a 64.717 y 65.937°, respectivamente. Un cambio notable con la temperatura se observa en el pico 112 del CdS, ya que disminuyó al aumentar la temperatura del sustrato (también reportado por Shaffner et al. 2011). Esto también se aprecia en el SnO₂.

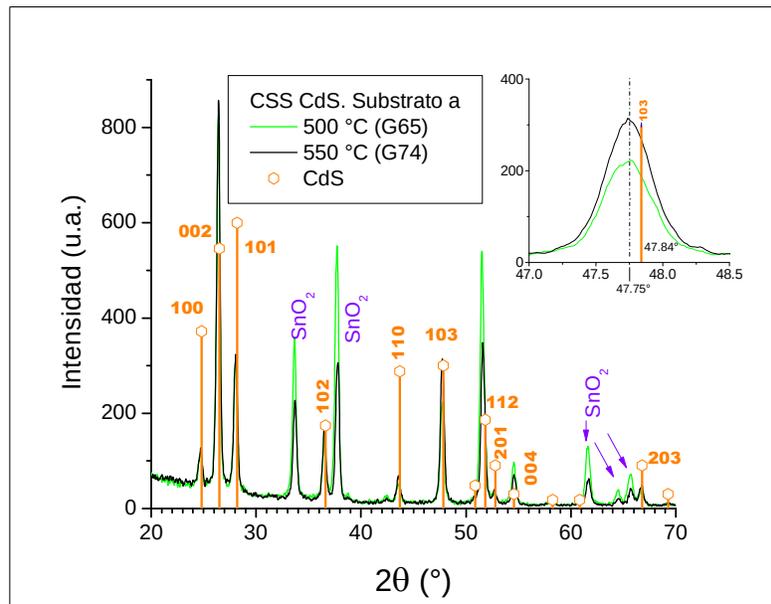


Figura 19: Difractograma (a 0.5°) de dos películas de CdS por CSS depositadas a temperaturas de sustrato de 500 y 550 °C, con un espesor aproximado de 100 nm.

3.2.3 AFM

Antes de ver la morfología de las películas de CdS sobre el TCO, se escaneó el vidrio conductor mismo. Se examinó con AFM la superficie del sustrato Tec 7 (SnO₂:F) de Pilkington. En la Fig. 20 (a) se pueden apreciar picos puntiagudos, con una rugosidad R_q medida por el equipo de 28.8 nm. Esto contrasta con las puntas más suaves observados en el CdS depositado por CSS, tanto a 500 (b) como a 550 °C (c), con rugosidades R_q similares, que fueron de 20.7 y 22.6 nm, respectivamente. Dichos valores son solamente ligeramente mayores a los reportados por Moutinho et al. (2001) de 17 nm para películas depositadas de 115 nm de espesor en promedio por CSS a temperaturas del sustrato de 475 °C y de la fuente a 650 °C, sobre SnO₂/vidrio a una presión de 10 Torr de He. Dicha presión es mucho mayor a la que se depositó en nuestros experimentos, que fue de 1.3 Torr (ver sección 2.3.2).

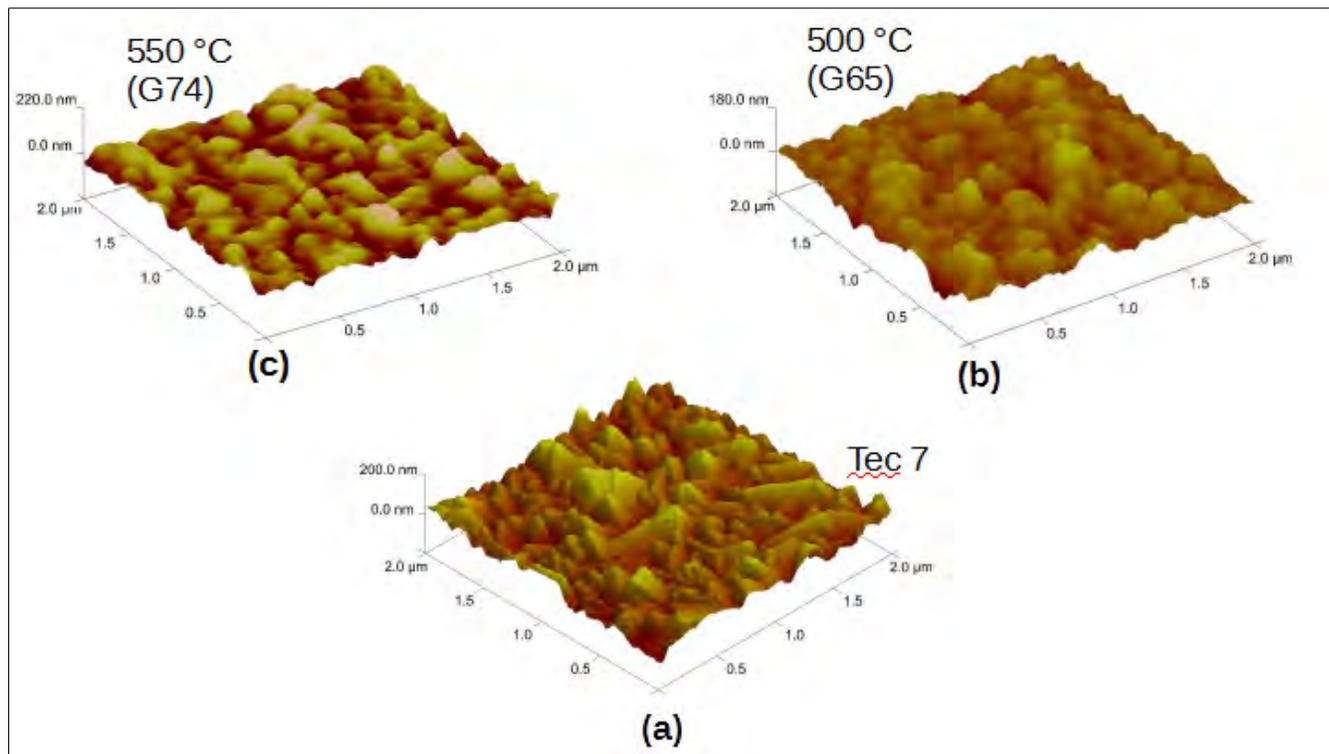


Figura 20: AFM de CdS depositado por CSS a dos temperaturas del sustrato (a) y (b) y del TCO (a) sobre el que se depositaron.

3.2.4 SEM

La morfología de los granos de CdS depositados sobre Tec 7 por CSS se puede apreciar en la Fig. 21. Mientras que los granos del TCO (a) parecen estar compactados, con bordes agudos y con algunos granos grandes, los granos del CdS parecen estar encimados y tienen formas más redondeados. El

aumento de la temperatura cambia apreciablemente la forma y el tamaño de los granos. Los CdS a 530 (c) y 550 °C (d) presentan menor cantidad de granos pequeños con respecto al CdS a 500 °C y aumentan la cantidad de granos alargados.

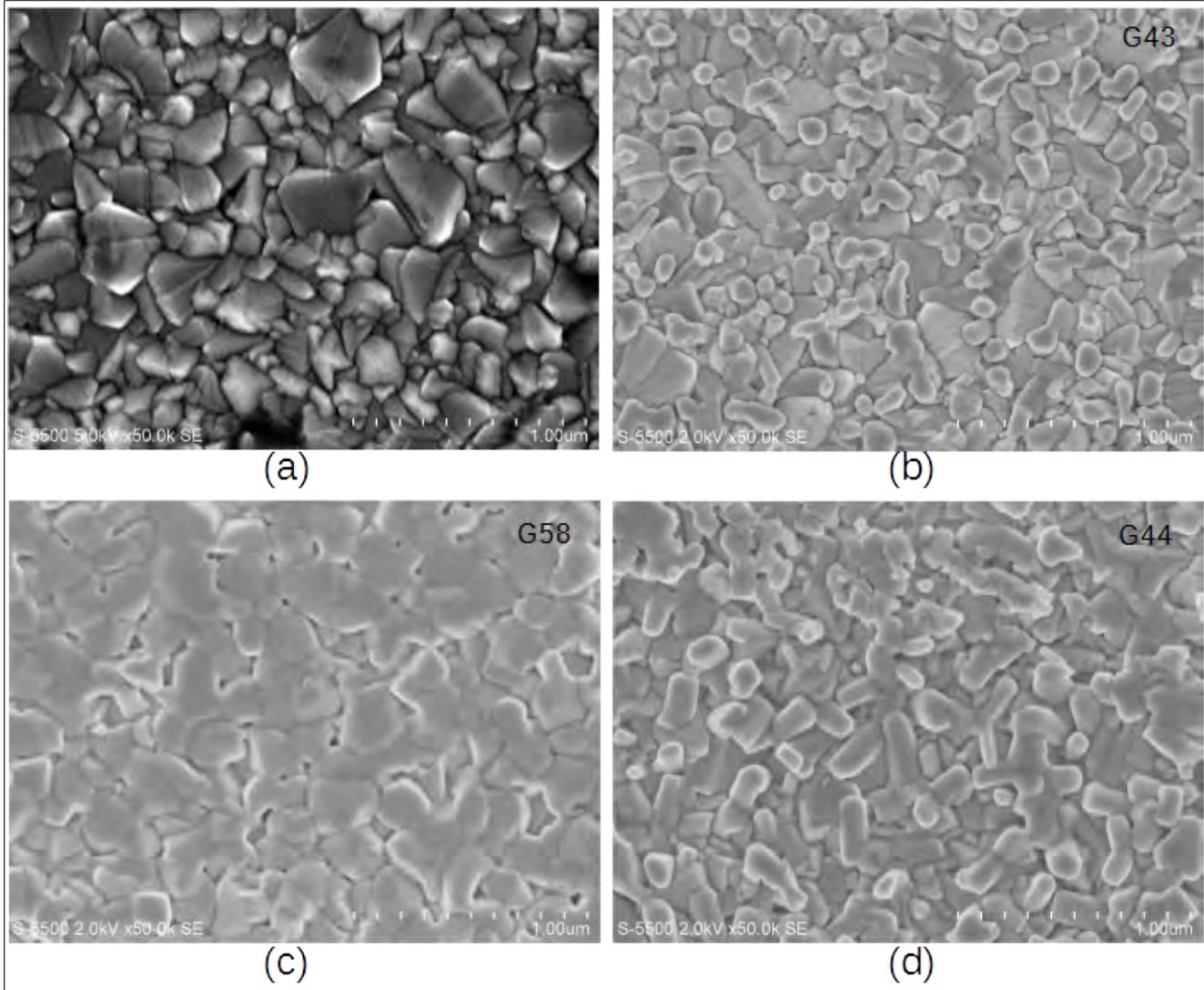


Figura 21: Comparación de CdS depositado por CSS sobre FTO (a) a 500 (b), 530 (c) y 550 °C (d). Imágenes con un aumento de 50k.

El espesor del Tec 7 se pudo comprobar por medio de imágenes de SEM. La Fig. 22 (a) revela un espesor de aproximadamente 550 nm; el espesor de la película de CdS depositada está entre 150 y 200 nm. Mientras en el TCO se aprecia un crecimiento columna bien definido, en el CdS no se alcanza a ver una forma definida de crecimiento. Se depositó CdTe sobre TCO/CdS y se le dio el tratamiento térmico estándar con CdCl₂ por CSS. El CdS fue un poco grueso para poder observarlo, siendo de aproximadamente 600 nm. Las películas de TCO, CdS y tu frontera se pueden apreciar especialmente en la Fig. 22 (c). Un crecimiento como a base de bloques del CdS se puede ver en la Fig. 22 (b), con un aspecto compacto y bien definido. La Fig. 22 (d) revela una capa de CdTe de entre 5.5 y 5 μm con granos muy grandes. Feldmeier et al. (2011) presentan imágenes similares a 35,000 aumentos en CdS

por CSS depositado a una temperatura del sustrato de 520 °C, a una presión de deposición de 10^{-7} mbar sobre Pilkington Tec 15, con un espesor de 800 nm. Ellos reportan una topografía de piramidal de tres lados y granos redondos.

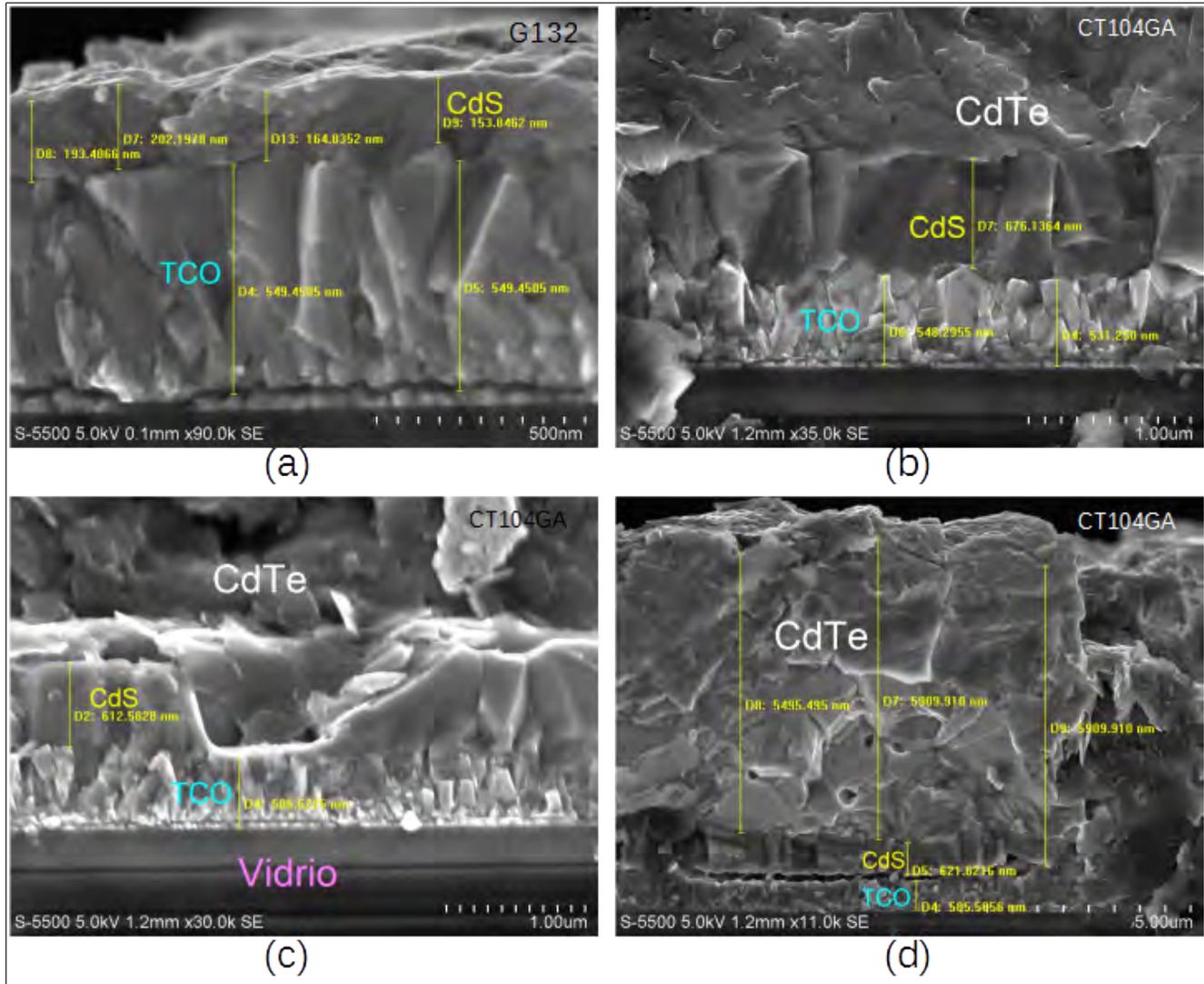


Figura 22: Perfiles sobre TCO de CdS por CSS (a) y de CdS/CdTe a diferentes aumentos: 35k (b), 30k (c) y 11k (d).

3.2.5 Raman

Al aplicar la espectroscopía Raman a una muestra de CdS de 150-200 nm, depositada por CSS, se observaron dos picos bien definidos, como se ve en la Fig. 23. El mayor de mayor intensidad está alrededor de 300 y el otro está como a los 604 cm⁻¹ de desplazamiento de Raman en número de onda. Tell et al. (1966) reportan un pico a 305 cm⁻¹, correspondiente a los modos A₁ y E₁, ambos longitudinales (LO), y otro a 604 cm⁻¹ debido a procesos de multifonones activos en CdS cristalino tipo wurtzita. De tal forma que este es un multifonón 2LO del que se tiene a 305 cm⁻¹ (1LO). En dicho estudio se encontraron 6 modos fundamentales y un total de 7 multifonones. Un desplazamiento de Raman a 300 cm⁻¹ es reportado por Chuu y Dai (1992), en CdS policristalino con espesores de 80 y 50 nm, depositado por evaporación por láser pulsado (PLE) sobre silicio tipo p (100) a 150 °C. La medición fue hecha a temperatura ambiente con una línea láser de Ar⁺ sin polarizar de 4880 Å. Este cambio del pico a un valor menor por 5 fue cm⁻¹ fue observado para películas de CdS con espesores de que 50 nm o más y atribuido al efecto del tamaño del grano. Una frecuencia aún menor, de aproximadamente 15 fue reportada para películas con espesores de 8.5 nm o menos. Esto resulta interesante porque es una forma de conocer los espesores aproximados de las películas de CdS, sobre todo cuando son muy pequeños.

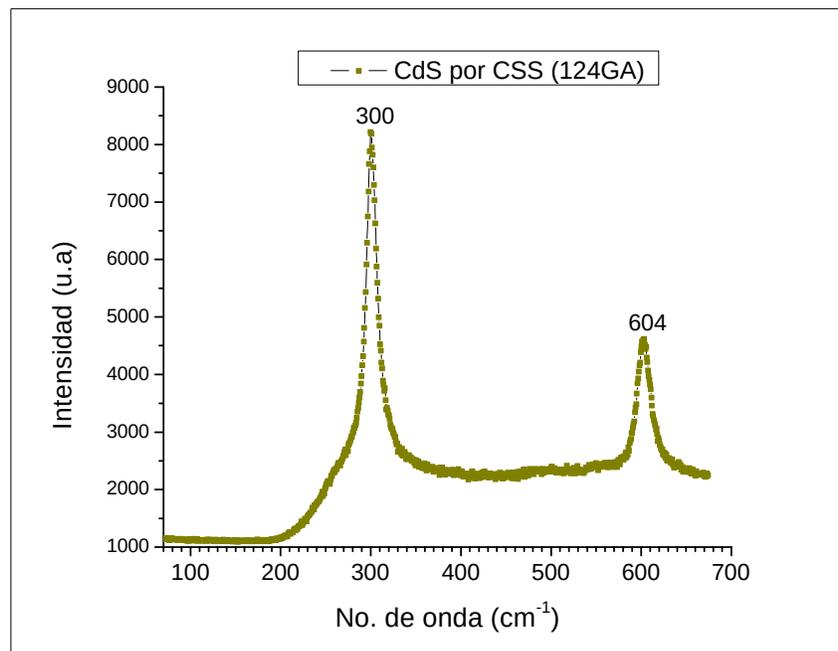


Figura 23: Espectroscopía Raman de película de CdS por CSS a 550/650 °C.

3.2.6 Resistividad

Se midió la resistividad en una película de CdS (73aGA) depositada sobre vidrio con un espesor medido de 1,041 nm, usando el método de 4 puntas (Smits 1958). Resultaron con una resistencia por cuadro de 591,991,680 ohms y una restividad de 61,626 ohms-cm, comparable a lo reportado por Bosio et al (2006), quienes calcularon la resistividad en obscuridad del CdS por CSS con valores que van de 10⁴ a 10⁶ ohm-cm.

3.3 Dispositivos CdS/CdTe por CSS

A continuación, se asientan los resultados de la construcción de dispositivos FV con CdS y CdTe por CSS. La primera sección trata de las mediciones de corriente-voltaje (I-V) de las celdas y la segunda es sobre la eficiencia cuántica externa (EQ) de dispositivos respectivos.

3.3.1 Construcción de Dispositivos FV de CdS con CdTe y su Caracterización I-V

Se llegaron a fabricar dispositivos de CdS/CdTe sobre FTO con los parámetros especificados en la parte experimental en áreas 3×3 cm². Los mejores resultados fueron con el CdS fue depositado a 530/650 °C, sobre una película de ZnO depositada por sputtering. En la tabla 3, se presentan las celdas con los mejores resultados. Su fabricación fue en 2014. 10.8% fue la mayor eficiencia observada. Las mediciones que se presenta son de mediados del 2015.

Tabla 3: Mediciones de I-V de los mejores dispositivos fabricados.

Tamaño	ID	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Vmax (V)	FF (%)	Eficiencia (%)	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
3×3 cm ²	CT210GA -c1	0.768	24.296	0.495	49.060	9.156	43.484	1325.491
	CT210GA -c2	0.772	24.482	0.536	56.690	10.719	31.293	2560.005
	CT210GA -c3	0.774	23.297	0.575	59.620	10.752	25.430	1699.569
	CT210GA -c4	0.780	23.445	0.563	59.081	10.806	29.780	2065.181

3.3.2 Curvas I-V de los Mejores Dispositivos FV

El espesor del CdS de alrededor de 100 nm sobre una capa HRT de ZnO por sputtering. El espesor final del CdTe fue de 2.5 μm aprox. Además, cuenta con mejor factor de llenado. Todas tienen densidades de corrientes altas pero bajos factores de llenado. Las curvas de los tres tamaños se pueden ver en la Fig. 24.

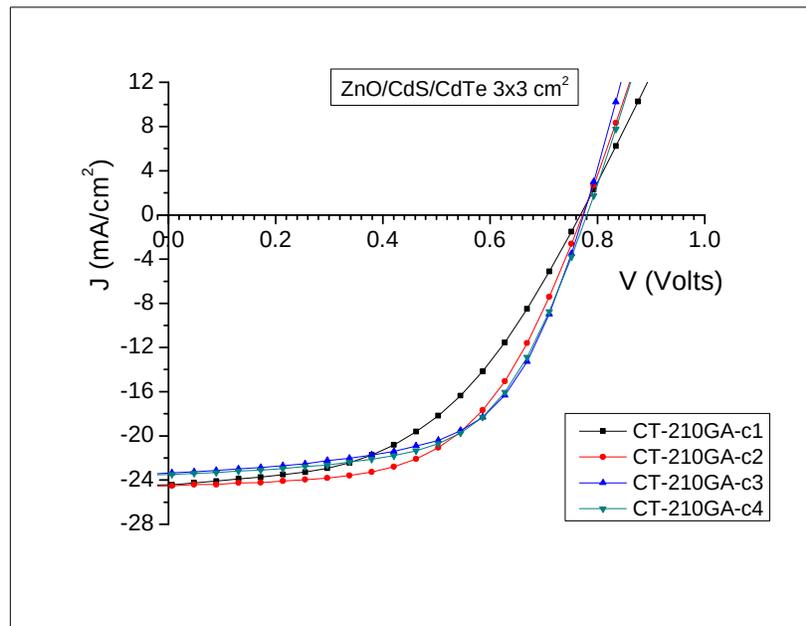


Figura 24: I-V de celdas en substratos de $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

3.3.3 Eficiencia Cuántica Externa (EQE) de los Dispositivos FV

En la Fig. 25, se puede ver que las eficiencias cuánticas externas son similares en tres de los contactos de los dispositivos de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ (a). Sin embargo el mejor dispositivo, c4 (según los resultados de la Tabla 3), presentó una menor. Esto se puede haber debido a un contacto inadecuado en la medición o a un deterioro del mismo. La medición del I-V fue en mayo 23 del 2015, mientras la de EQE fue en julio 3. Se aprecia una caída clara alrededor de 520 nm debida al CdS.

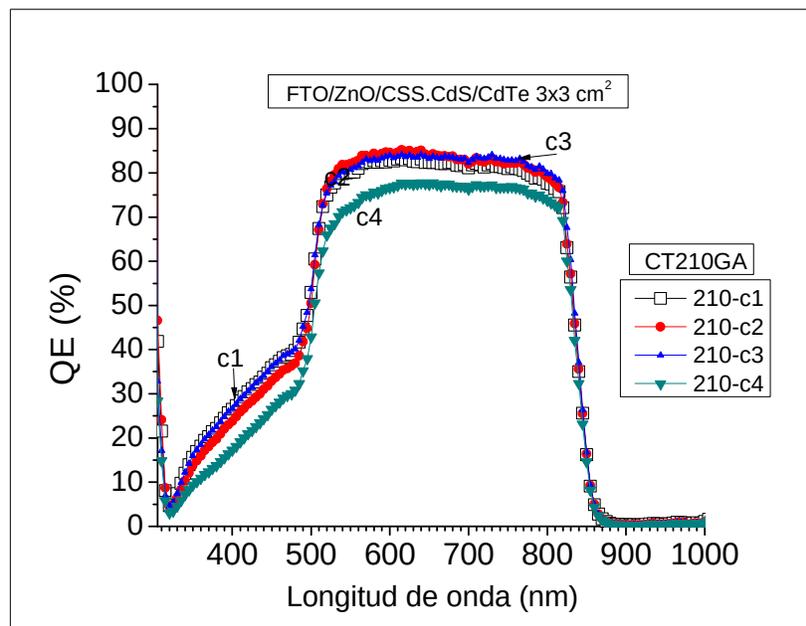


Figura 25: Eficiencia cuántica externa de celdas en substratos de $3 \times 3 \text{ cm}^2$.

CAPÍTULO 4. Activación con MgCl₂ vs. CdCl₂

“It is amusing to me that I have to remind myself to use the word photovoltaics instead of solar cell as I used to. It really does show how far we have come.”

*Keynote Address Overview of Photovoltaics by Dr. Paul Rappaport.
[PVSC Proceedings, 1980.]*

4.1 Introducción

Hay reportes sobre los intentos para utilizar fuentes de cloruro tales como HCl (Zhou et al. 1994; Qu et al. 1996), NH₄Cl (Major et al. 2015), NaCl, KCl, MnCl₂ (Major et al. 2014), ZnCl₂, y los tetraclorozincatos, cuya fórmula es MnZnCl₄ (M=Na y NH₄ para n =2 y M=Mg y Ca cuando n=1) (Drost et al. 2015), en el proceso de activación de la heterounión CdS/CdTe, pero nunca se lograron resultados competitivos como usando el CdCl₂. Sin embargo, hay una notable excepción, que es el uso de CHF₂Cl por Mazzamuto et al. (2008), que produce celdas solares eficientes, pero su uso ha sido restringido internacionalmente debido a la preocupación por el agotamiento de la capa de ozono.

Major et al. (2014) reportaron el intento exitoso de sustituir el tóxico CdCl₂ por MgCl₂ en la activación de la heterounión CdS/CdTe, evitando así materiales tóxicos en el tratamiento térmico posterior a la deposición de la heteroestructura.

En este capítulo, se presenta un estudio comparativo de la activación de la unión de la celda solar CdTe/CdS por CSS utilizando MgCl₂ y CdCl₂ como fuentes de cloro. La cantidad de cloruro sobre la película de CdTe se controló tomando las mismas soluciones molares de ambas sales. Se prestó atención a explorar los perfiles elementales de S, O, Cl, Mg y Cu a través del CdTe así como en la unión. Las condiciones experimentales están en el Capítulo 2.

Nuestra hipótesis es que nuestras celdas activadas con MgCl₂ tendrán un desempeño por lo menos igual a las tratadas con CdCl₂, lo cual se puede comprobar en las curvas I-V y de EQE, así como de que presentarán perfiles de difusión de S, Cl y O obtenidos por SIMS también comparables.

4.2 Identificación de Celdas y Tratamientos

La Tabla 4 sirve para visualizar los tratamientos que se hicieron y asociarlos con las identificación de las celdas.

Tabla 4: Las seis condiciones e identificación de las muestras.

Fuente de Cl e Identificación de muestra	Condición	Tiempo de inmersión (s)	Temperatura de recocido (°C)	Tiempo de recocido (min)	Tiempo de decapado en N-P (s)
MgCl ₂ , CT267GA	1	2	410	10	Sin decapado
CdCl ₂ , CT268GA					
MgCl ₂ , CT269GA	2	2	410	10	10
CdCl ₂ , CT270GA					
MgCl ₂ , CT277GA	3	60	410	10	10
CdCl ₂ , CT276GA					
MgCl ₂ , CT285GA	4	60	410	20	10
CdCl ₂ , CT284GA,					
MgCl ₂ , CT287GA	5	60	430	20	10
CdCl ₂ , CT274GA					
MgCl ₂ , CT290GA	6	Solución acuosa de 1M rociada	430	20	10
CdCl ₂ , CT288GA					

4.3 Propiedades Estructurales y Morfológicas

La Figura 26 muestra los patrones de XRD de tres películas de CdTe: (a) sin tratamiento, (b) y (c) recocidas a 410 ° C durante 10 min en presencia de CdCl₂ y MgCl₂, respectivamente. Las películas (b) y (c) se cortaron a partir de la misma película CT-271GA. Por lo que, tanto la película sin tratar (CT-242GA) como las recocidas se depositaron en condiciones idénticas. Además de la presencia de la mayoría de los picos característicos correspondientes a CdTe, la película sin tratar mostró una reflexión muy débil en 11.86 °, que se puede atribuir TeO₂ según el JCPD PDF # 41-0945. La película recocida en la presencia de MgCl₂ mostró reflexiones también débiles correspondientes al TeCl₂, CdO₂, Mg₃(OH)₅Cl·4H₂O y Mg(ClO₄)₂·3H₂O. Las reflexiones a 11.8, 27.6, 33.8 y 51.6 ° vistas en Fig. 26(c) se interpretaron como debido al Mg₃(OH)₅Cl·4H₂O de acuerdo con el JCPD PDF # 07-0420.

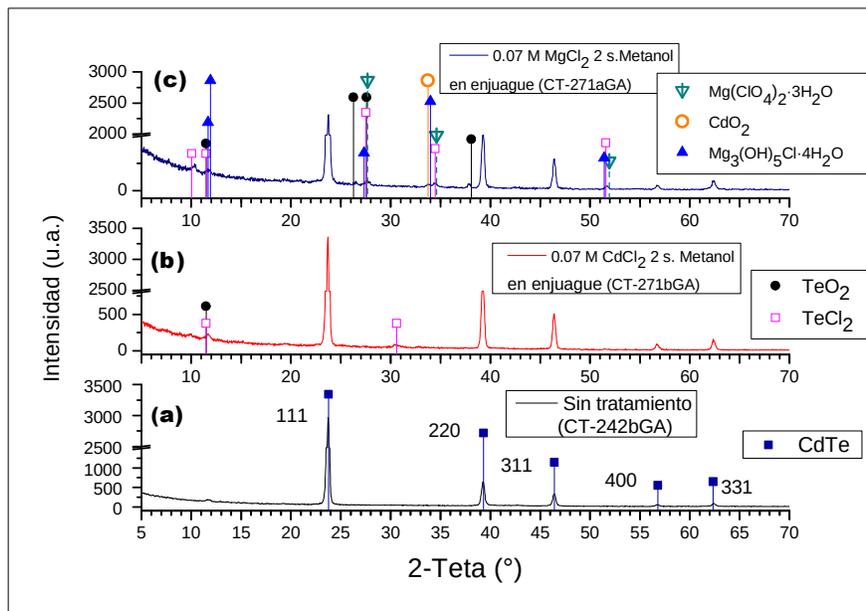


Figura 26: XRD de películas de CdTe: (a) sin tratar, (b) recocida en presencia de CdCl₂, and (c) recocida en presencia de MgCl₂. Ambos recocidos fueron a 410°C por 10 min., y el tiempo de inmersión en la sal de cloruro fue de 2 s.

No se observaron cambios significativos en el tamaño de los cristalitas (25.4–26.5 nm) debido al recocido, lo cual que no es inesperado ya que las películas se depositaron mediante el procedimiento CSS a alta temperatura. Sin embargo, la deformación unitaria, ϵ , es más baja para la película recocida en presencia de CdCl₂. Dicha deformación en las películas se puede calcular por medio del método de Williamson-Hall, usando la ecuación (Mote et al. 2012):

$$\beta \cos \theta = \frac{\kappa \lambda}{D} + 4 \epsilon \sin \theta \quad (1)$$

Los valores calculados de la deformación son 27.1×10^{-4} , 10.1×10^{-4} , and 3.7×10^{-4} respectivamente para la película sin tratamiento, la recocida con MgCl₂ y la recocida con CdCl₂.

De la fig. 26 puede verse que la película sin tratamiento tiene una notable preferencia por el plano (111), sin embargo, tras el recocido cambia y los policristales en las películas se orientan más al azar. Para discutir sobre la orientación preferencial, el coeficiente de textura (C_i , más frecuentemente representado como C_{hkl}) de una reflexión individual i de la familia de planos (hkl) y la desviación estándar de las reflexiones (σ) se calcularon utilizando las siguientes expresiones (Kim y Chun 1986; Williams et al. 2015):

$$C_i = \frac{\frac{I_i}{I_{0i}}}{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{I_{0i}}} \quad (2)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N C_i^2 - 1} \quad (3)$$

Donde I_i es la intensidad medida de la reflexión i , I_{0i} es la intensidad correspondiente al polvo estándar y N es el número total de reflexiones consideradas en el difractograma. Los coeficientes de textura calculados para las tres películas son 2.22, 2.09 y 1.8, respectivamente para la película sin tratamiento, las tratadas con MgCl₂ y con CdCl₂. Esto indica que todas las películas poseen ciertas preferencia de orientación, pero menos para la tratada con CdCl₂ (Hernández et al. 2004).

Las desviaciones estándar de los coeficientes de textura (σ) fueron de 0.61, 0.55 y 0.4 para las películas sin tratamiento, y las tratadas con MgCl₂ y con CdCl₂, respectivamente. Un valor de cero para σ indicaría que la muestra tiene una orientación completamente al azar (Williams et al. 2015; Hernández et al. 2004). Los valores relativamente bajos de σ para todas las muestras indican recristalización después del recocido (más aleatorización de los coeficientes de textura), y en particular el tratamiento con CdCl₂ produjo una recristalización más alta que la de MgCl₂, lo que está de acuerdo con lo reportado anteriormente (Williams et al. 2015). También se informó que la eficiencia del dispositivo tiene una relación con el valor de σ , de tal manera que alta eficiencias corresponden a películas que tienen menor σ .

La Figura 27 muestra las imágenes SEM de cinco películas de CdTe: (a) sin tratamiento, (b) recocida con CdCl₂, (c) recocida con MgCl₂, (d) recocida con CdCl₂ y decapada con ácido nítrico-fosfórico (N-P), y (e) tratada con MgCl₂ y decapada con N-P. Todas estas películas fueron cortadas de la misma película de CdTe. El tiempo de inmersión en la solución, la temperatura y la duración del recocido fueron de 60 s, 410 °C y 20 min respectivamente, y el decapado en N-P duró 10 s. Las características distintivas observadas con la película tratada con MgCl₂ son un mayor grado de recristalización y una

superficie con mayor número de irregularidades que la tratada con $CdCl_2$. El análisis EDXS reveló composiciones similares en todos los casos, no siendo exactamente estequiométricos y con mayor cantidad de Te.

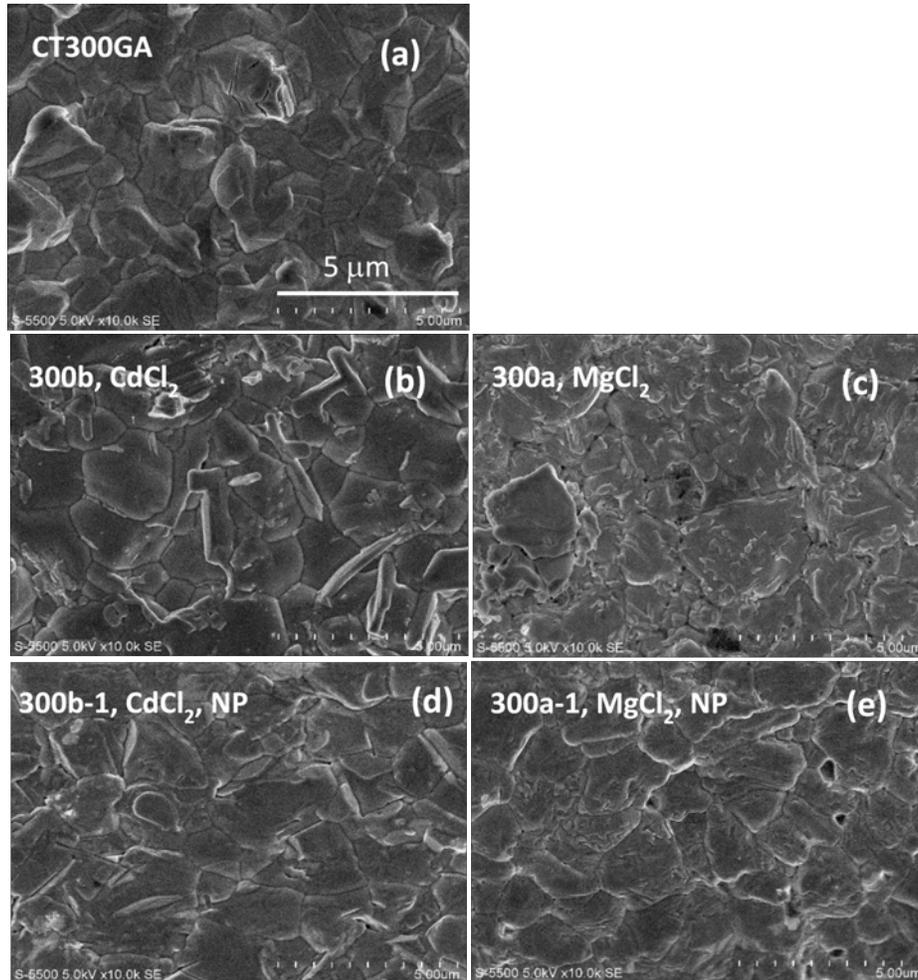


Figura 27: Imágenes SEM de películas $CdTe$ tratadas con las dos fuentes diferentes de Cl : (a) sin tratamiento (CT300GA), (b) tratada con $CdCl_2$, (c) tratada con $MgCl_2$, (d) tratada con $CdCl_2$ y decapada con N-P, (e) tratada con $MgCl_2$ y decapada con N-P. La temperatura de recocido fue de $410^\circ C$ durante 20 min. y el decapado con N-P fue por 10 s. (b) y (c) fueron enjuagadas en metanol, mientras (d) y (e) en agua destilada.

4.4 Desempeño de las Celdas Solares

La Fig. 28 muestra las curvas J-V de las celdas solares de $CdS/CdTe$ con la activación de la unión utilizando ambas fuentes de Cl . Los mejores resultados fueron para las celdas solares tratadas con $MgCl_2$ con tiempo de recocido de 10 minutos a $410^\circ C$ y para los dispositivos tratados con $CdCl_2$ el mejor rendimiento se obtuvo con un recocido de 20 minutos a la misma temperatura (Tabla 5). Los

parámetros de los cuatro dispositivos se muestran en la Tabla 5. La duración de recocido para los dispositivos de la Fig. 28(a) fue de 10 minutos y para los dispositivos de la Fig. 28(b) fue de 20 min. Las películas se sumergieron durante 60 s en CdCl₂ o MgCl₂ (como se muestra en Tabla 4) y después de la activación de la unión, la superficie de CdTe fue decapada con N-P.

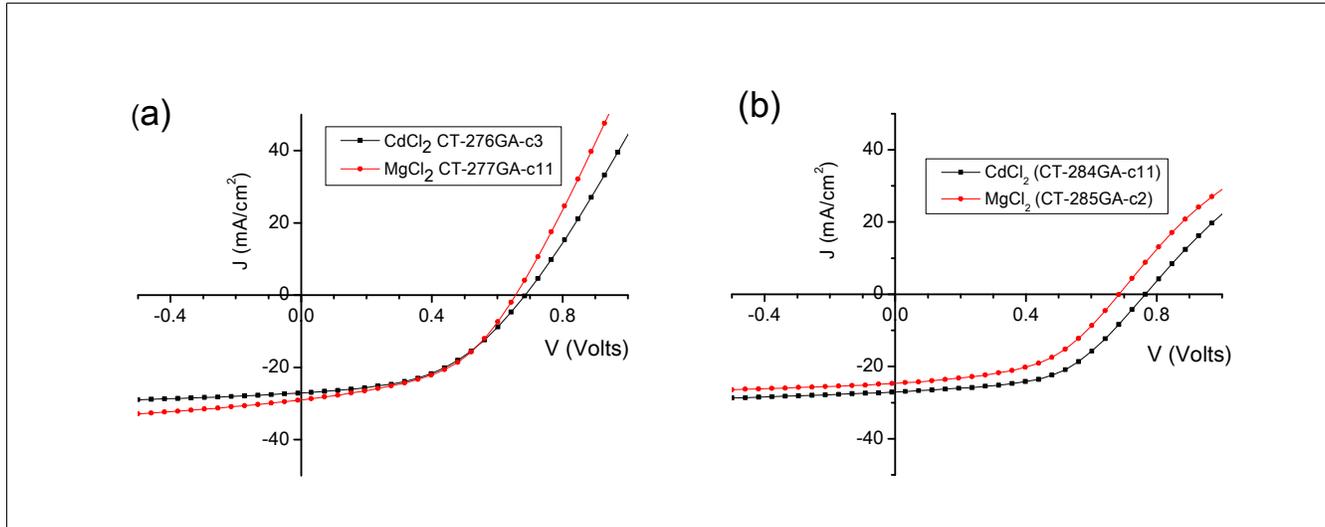


Figura 28: Curvas J-V de los dispositivos (Vidrio/FTO/i-ZnO/CdS/CdTe/Cu/Au): (a) dispositivos recocidos con CdCl₂ y MgCl₂ por 10 minutos a 410 °C, y (b) recocidos con CdCl₂ y MgCl₂ por 20 minutos a 410 °C, con 60 s de tiempo de inmersión y decapado en N-P por 10 s.

Tabla 5: Parámetros medidos de los dispositivos activados con las dos fuentes de Cl y recocidos durante dos duraciones diferentes. Se muestra el promedio de cuatro dispositivos de cada conjunto, los valores entre paréntesis corresponden a los mejores resultados. La temperatura de recocido fue de 410 °C y el área de los dispositivos fue de 0.255 cm².

Fuente de Cl	Tiempo de recocido (min.)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R at Voc (Ω)	Rsh at Jsc (Ω)	J ₀ (10 ⁻⁸ A/cm ²)
MgCl ₂	10	649 (656)	27.1 (28.3)	46.3 (47.7)	8.1 (9.0)	32 (27)	374 (391)	(53)
CdCl ₂	10	536 (685)	21.8 (26.9)	38.7 (47.8)	4.5 (8.8)	47 (35)	337 (680)	(66)
MgCl ₂	20	679 (684)	23.5 (24.6)	50.1 (50.2)	8.0 (8.4)	35 (36)	585 (718)	(21)
CdCl ₂	20	710 (765)	23.3 (26.9)	47.0 (52.7)	7.8 (10.9)	50 (38)	679 (896)	(12)

Con el fin de estimar el valor J_0 , los datos I-V en la región de diodos de los dispositivos se graficaron como se muestra en la Fig. 4. Se observó que el dispositivo tratado con MgCl₂ tiene menor J_0 y el factor de idealidad, n , varía entre 1.6 y 2 dependiendo de la fuente de Cl. En ambos casos, el valor de n indica que el transporte de la corriente está dominado por la recombinación en la región de agotamiento (Bonnet 1998).

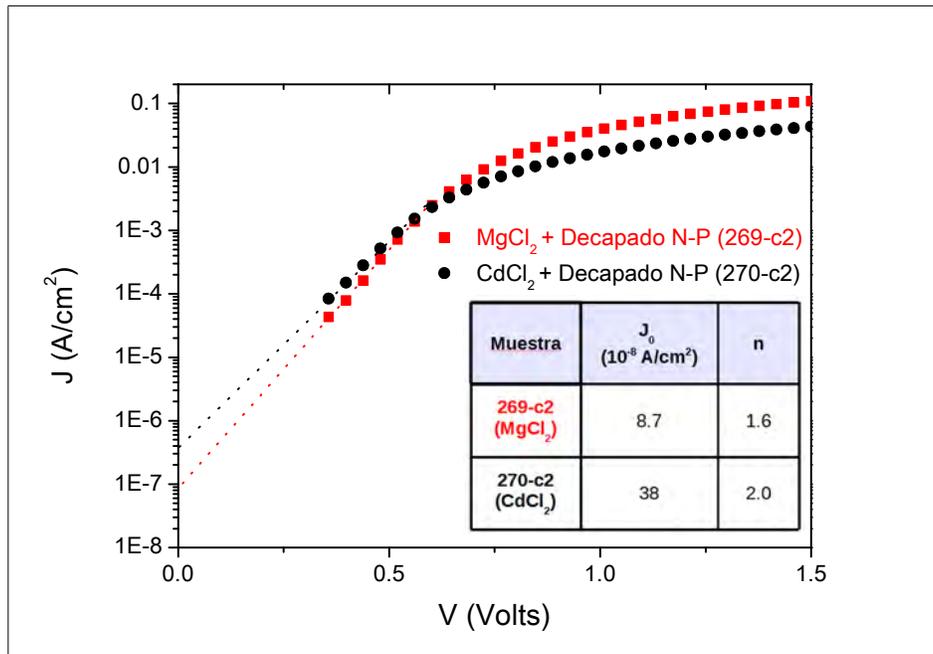


Figura 29: Gráfica de $\ln(J)$ vs. V utilizada para estimar el J_0 y el factor de idealidad, n , de los datos de I-V por obscuridad.

La figura 30 muestra un resumen de los parámetros del dispositivo correspondientes a las celdas solares fabricadas de acuerdo con las cinco condiciones de activación de unión diferentes mostradas en la Tabla 4. Los datos corresponden a los valores medios de seis a nueve dispositivos en cada caso. En general, las celdas tratadas con el MgCl₂ mostraron el mejor desempeño. Además, se puede deducir de la dispersión de los datos (desviación estándar) que el tratamiento con MgCl₂ fue eficaz para obtener la uniformidad espacial de las películas.

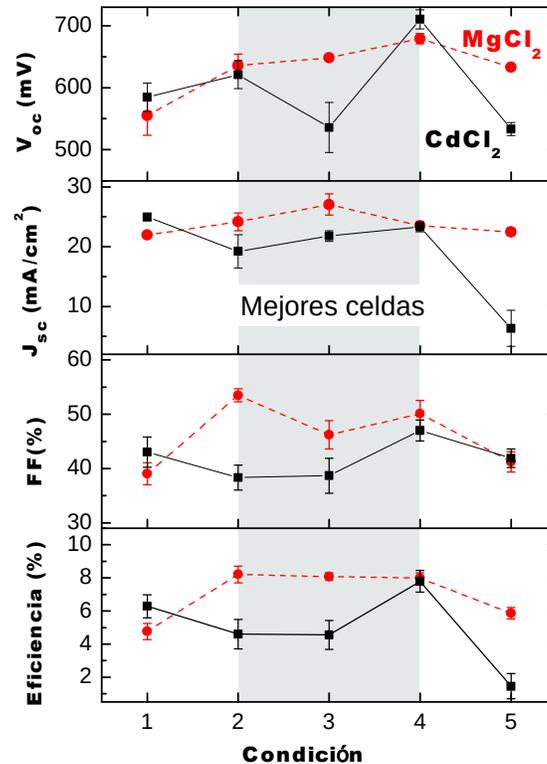


Figura 30: Promedios de los parámetros del dispositivo vs. procedimientos de activación de la unión. Las condiciones son: (1) 2 s de inmersión, recocido de 410 °C durante 10 min. Sin decapado con N-P; (2) 2s de inmersión, recocido de 410 °C durante 10 min. y decapado con N-P; (3) 60 s de inmersión, recocido de 410 °C durante 10 min. y decapado con N-P; (4) 60 s de inmersión, recocido de 410 °C durante 20 min. y decapado con N - P; (5) 60 s de inmersión, recocido de 430 °C durante 20 min. y decapado con N-P.

4.5 Análisis de Elementos usando SIMS

La figura 31 muestra los perfiles cuantitativos de profundidad de SIMS de átomos del Cd, Te y S para la estructura vidrio/SnO₂:F/i-ZnO/CdS/CdTe. El valor cero en el eje X corresponde a la superficie del CdTe, y el pico del perfil S se toma como la película de CdS. Las figuras (a) y (c) corresponden a los dispositivos activados con CdCl₂ con duraciones de recocido de 10 y 20 min., respectivamente. Similarmente, las figuras (b) y (d) corresponde a los dispositivos activados con MgCl₂ y recocidos por 10 y 20 min., respectivamente. Las observaciones de estos perfiles SIMS se pueden resumir de la siguiente manera: (i) la difusión de S a partir de la capa CdS en CdTe es muy significativa y llega a la superficie de CdTe, (ii) la difusión S es diferente en ambos procesos de activación; la difusión en el grueso de CdTe es significativamente mayor para las películas tratadas con el CdCl₂ en comparación con el MgCl₂. Esto podría ser debido a que las fronteras de grano se saturan con más especies químicas producidas al reaccionar con el MgCl₂; de ser así, pueden bloquear la difusión del S.

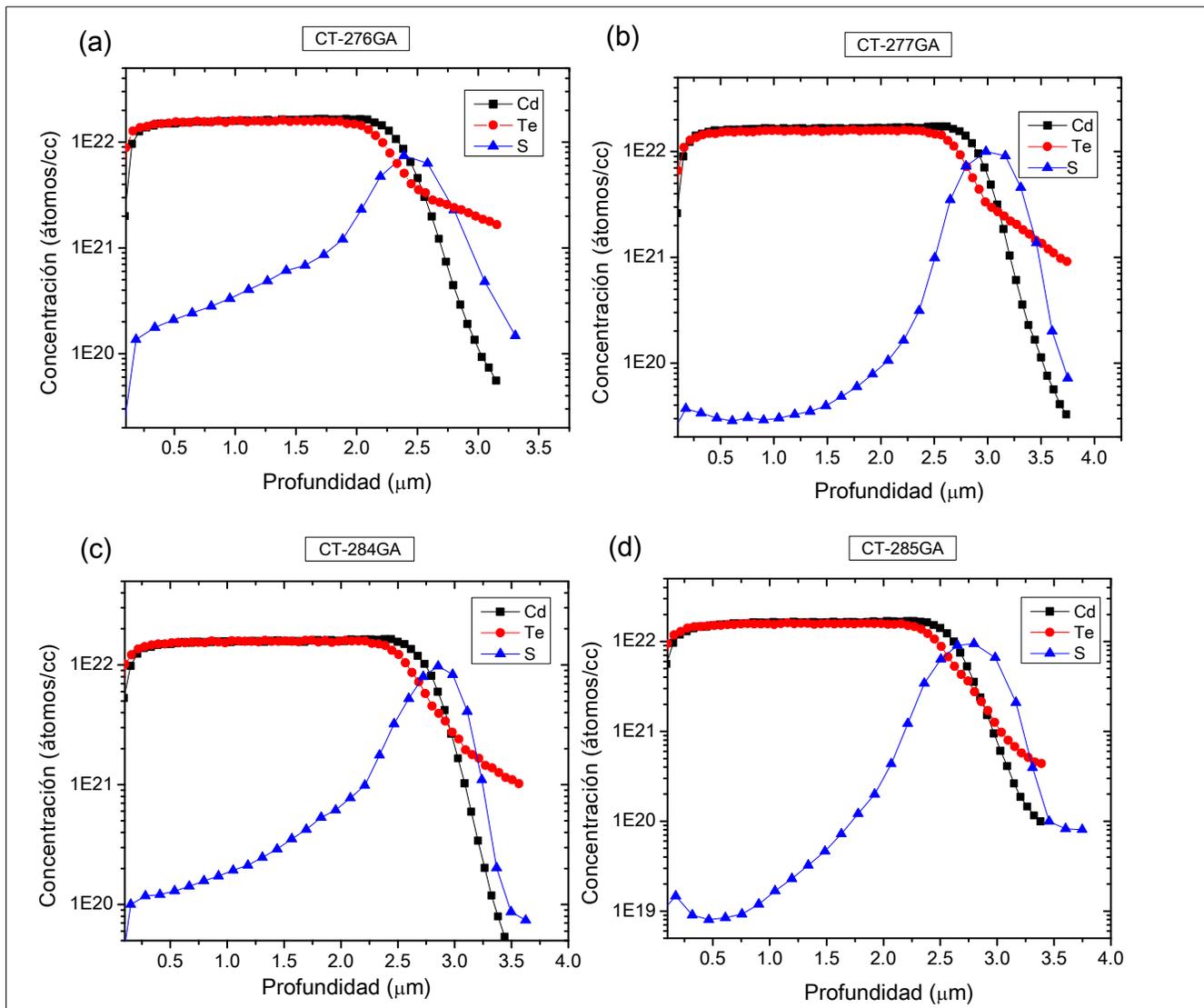


Figura 31: Perfiles cuantitativos de profundidad SIMS de átomos de Cd, S y de Te para las estructuras de vidrio/SnO₂:F/i-ZnO/CdS/CdTe tratadas con: (a) CdCl₂ y (b) MgCl₂ durante 10 minutos, y (c) CdCl₂ y (d) MgCl₂ durante 20 minutos. La molaridad de las soluciones de cloruro fue 0.07 y el tiempo de inmersión de 60 s. Todas las muestras se recocieron a 410 °C, y fueron decapadas en N-P.

Los perfiles de SIMS de la sección transversal de los átomos de O y Cl en las dos heteroestructuras (de CdTe/CdS, unas tratadas con CdCl₂ y las otras con MgCl₂) se muestran en la Fig. 32. Cabe señalar que el espesor de las películas utilizadas en este estudio fue de 3 a 4 μm, sin embargo, puede haber pérdidas de material durante los tratamientos después de la deposición, es decir, durante el recocido y decapado, por lo que el espesor visto en SIMS puede no coincidir con el medido con el perfilómetro. El grosor de la película CdTe se supone aprox. 2.5 μm. El aumento repentino de la concentración de Cl más allá de este espesor (región de CdS y TCO) se puede atribuir a las impurezas presentes en el sustrato.

Nuestros estudios del perfil de SIMS del TCO solamente reveló que este sustrato contiene una cantidad significativa de Cl (no se muestra). En la literatura se ha informado que durante el proceso de activación de la unión, el Cl puede difundirse a través de los límites de grano y se acumula en la interfase CdS-CdTe (Harvey et al. 2015; Emziane et al. 2007; Kranz et al. 2014). Sin embargo, dado que nuestro sustrato contiene una cantidad significativa de Cl no podemos comparar nuestros datos con la observación en la literatura. Típicamente, la concentración el Cl en la capa de CdTe después del tratamiento con CdCl₂ esté en el intervalo de 2×10^{19} de átomos/cm³ (Harvey et al. 2015). En el presente estudio, los valores de concentración de Cl en la muestra tratada con CdCl₂ es menor que este dato (2×10^{18} de átomos/cm³ en el bulto). Por otro lado, en el caso de la muestra tratada con MgCl₂, la concentración de Cl más allá de una profundidad de 0.5 μm de la superficie de CdTe es menor en comparación con la muestra tratada con CdCl₂. La energía de disociación del enlace para Cd-Cl es de 208 kJ/mol, y la de Mg-Cl es 324 kJ/ mol (Luo 2007). Por lo tanto, la característica observada no es inesperada; sin embargo, Major et al. (2014) observaron que la concentración de Cl es mayor en todo el grosor de la película de CdTe en el caso tratado con MgCl₂. Este es un tema que necesita más investigación.

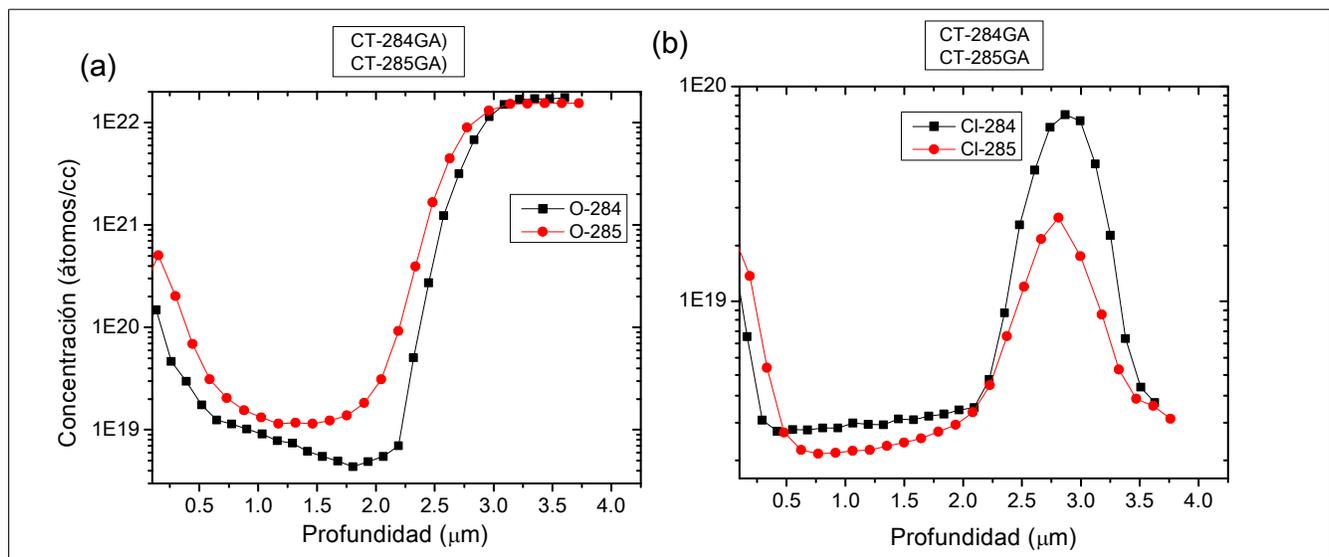


Figura 32: Perfiles cuantitativos de profundidad SIMS de CdTe: átomos de (a) O, y (b) Cl en las estructuras de vidrio/SnO:F/i- ZnO/CdS/CdTe tratadas con CdCl₂ (CT284GA) y MgCl₂ (CT285GA). La molaridad de las soluciones de cloruro fue 0.07 y el tiempo de inmersión de 60 s. Todas las muestras se recocieron a 410°C durante 20 min. y decapadas con N-P.

El oxígeno durante el crecimiento de la película de CdTe podría determinar el grado de difusión de impurezas actuando como un socio de intercambio con azufre, que se difunde a lo largo de los límites CdTe grano (L. Kranz et al. 2014). Los óxidos pueden reducir la difusión de impurezas en los límites de grano (Regalado-Pérez et al. 2015). El contenido de oxígeno en nuestras películas es comparable a la que se informa en la literatura (Emziane et al. 2005; Godines et al. 2004). Es interesante observar que la concentración de O es mayor en la película tratada con MgCl₂ en toda la sección transversal. Una observación similar fue reportada por Major et al. (2014) en películas de CdTe tratadas con MgCl₂.

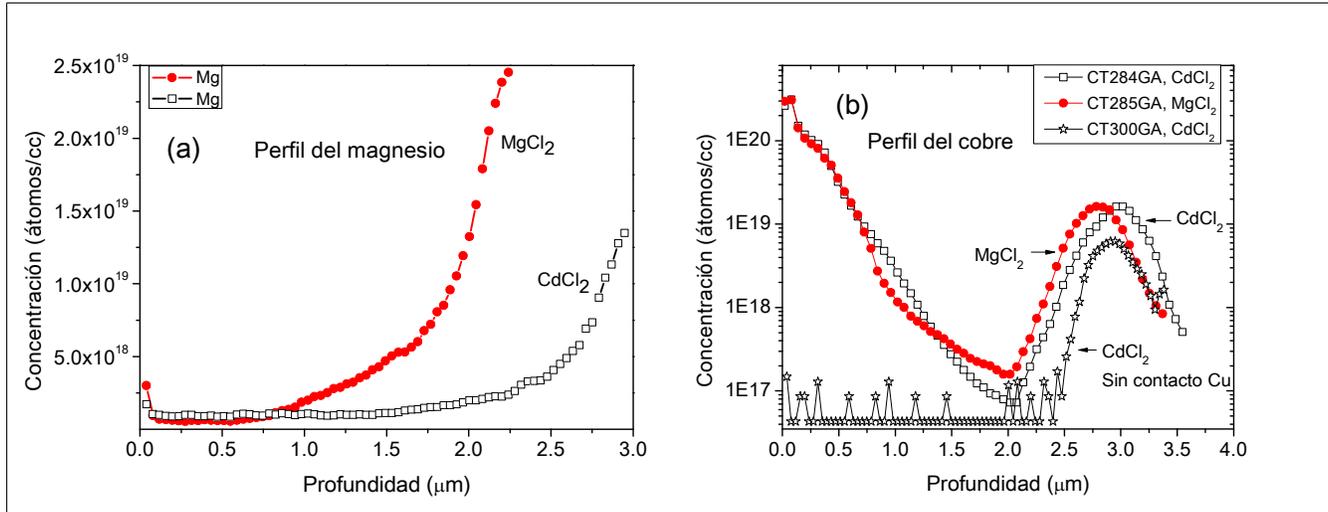


Figura 33: Perfiles Cuantitativos de profundidad SIMS de átomos de (a) Mg, y (b) Cu en el CdTe para la estructura de vidrio/SnO₂:F/i-ZnO/CdS/CdTe tratada con CdCl₂ y MgCl₂. El perfil de cobre de una muestra sin contacto de Cu/Au se muestra para referencia en la figura (b).

Los perfiles de profundidad de Mg y Cu a lo largo de toda la estructura de la celda solar (contacto posterior, película de CdTe, interfase de CdTe-CdS y el TCO) se muestran en la Fig. 33. El escaneo del SIMS se terminó al llegar al sustrato de vidrio. Ambas muestras utilizadas para la figura (a) fueron cortadas a partir del mismo sustrato y, por lo tanto, se esperaría el mismo grosor de la película, sin embargo, se observó que en el caso de las películas tratadas con MgCl₂, la pérdida de material después de la corrosión N-P es más comparada que la tratada con CdCl₂. Estamos investigando esta observación y un estudio exhaustivo es necesario para llegar a una conclusión.

La diferencia anteriormente mencionada en el espesor de la película es notable en la Fig. 33(a). Contrariamente a lo esperado, en la superficie de la película y hasta una profundidad de 0.75 μm, la concentración de Mg en película tratada con MgCl₂ es casi la misma que la tratada con CdCl₂. Otra observación es la concentración significativamente grande de Mg en ambas películas hacia la heterounión. Una observación similar fue reportada por Major et al. (2014), y se explica como debido a la difusión de Mg a partir del sustrato de vidrio. La concentración relativamente más alta de Mg en la región de interfase de la muestra con MgCl₂ tratado es otro punto que necesita más investigación.

El perfil de Cu en ambas muestras se muestra en la Fig. 33(b) junto con el de una heteroestructura sin contacto posterior (por lo tanto no hay Cu introducido intencionalmente) como referencia. Puede verse que el perfil de Cu es más o menos idéntico en ambos casos, y la concentración es casi tres órdenes de magnitud en la región del contacto posterior. El efecto del Cu en el contacto posterior se discute en la sección 4.6. Es bien sabido que el Cu del contacto posterior se difunde a través de CdTe hacia la interfase y hay investigaciones de que el CdS contiene más Cu que el CdTe (Niemegeers y Burgelman 1996). El pico observado a aproximadamente 3 μm corresponde a la región de CdS y TCO; no podemos cuantificar el Cu en la región interfasial ya que nuestros estudios sobre el sustrato de TCO (no mostrados) dejan ver una cantidad significativa de Cu, similar a la observada para Cl. Además, puede verse en la Fig. 33(b) que la heteroestructura sin contacto posterior de Cu/Au tiene una cantidad significativa de Cu en la interfase y la región del TCO.

4.6 Caracterización con C-V

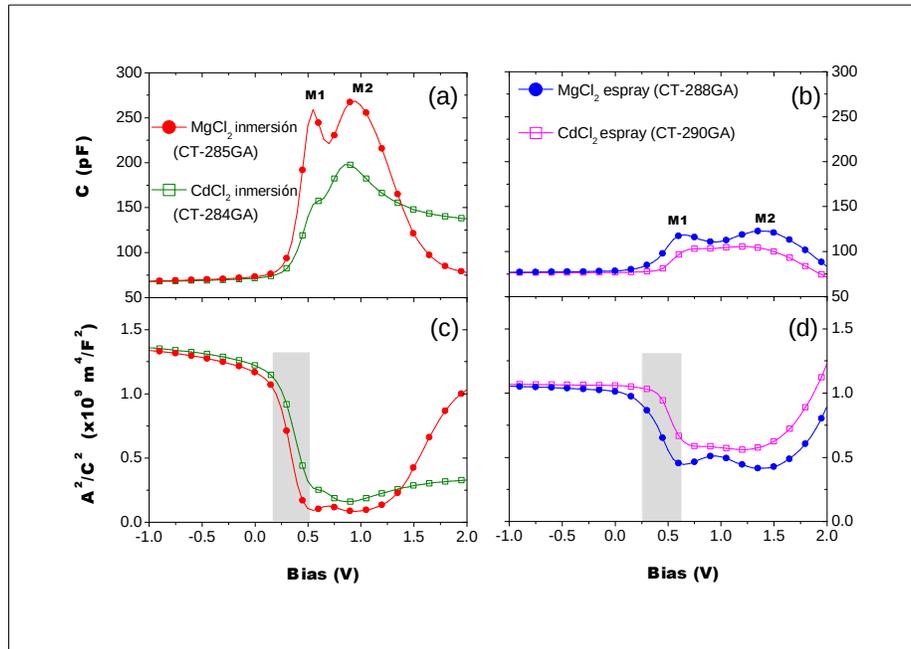


Figura 34: (a), (b) características C-V de cuatro dispositivos CdTe/CdS medidos a temperatura ambiente a 100 kHz, y (c), (d) los diagramas de Mott-Schottky correspondientes, donde los datos corresponden a la región CdTe próxima a la unión son resaltados. Los dispositivos de las figuras (a) y (c) corresponden a la condición 4 de la Tabla 1. Los dispositivos de las figuras (b) y (d) fueron activados usando la condición 6 de la Tabla 1. M1 y M2 corresponden a los máximos en las regiones de la interfase CdTe/CdS y CdTe/contacto posterior, respectivamente.

La Fig. 34 muestra las curvas de C-V y $(1/C^2)$ -V de dispositivos CdTe/CdS activados con CdCl₂ y MgCl₂. Las gráficas (a) y (c) corresponden a dispositivos en los que las sales de cloruro fueron aplicadas por inmersión, mientras que en (b) y (d) las sales se aplicaron pulverizando las respectivas soluciones (espray). El propósito no era comparar las técnicas de carga de cloruro, sino repetir las mediciones el C-V utilizando muestras preparadas bajo diferentes condiciones.

Bajo polarización inversa, todos los dispositivos exhiben una capacitancia efectiva similar. Cuando se aplica una polarización directa, los dispositivos (condición 4 en la Tabla 4) muestran una capacitancia significativamente mayor con respecto a los dispositivos procesados por espray. Bajo polarización directa $V > 0.5$ todos los dispositivos muestran dos máximos (M1 y M2, en Fig. 34), que están asociados a la presencia de dos condensadores en serie como se describe por Niemegeers y Bergelman (1996). A una menor polarización directa, la capacitancia de la unión CdTe/CdS es dominante y, por tanto, M1 corresponde a la región de la heterounión. Sin embargo, a una mayor polarización directa, la corriente es limitada por el segundo diodo en la parte posterior, que está realmente bajo polarización inversa, y por lo tanto el exceso del voltaje aplicado (más alto que el voltaje de la unión) aparecerá en el diodo posterior. Por lo tanto, el segundo máximo (M2) está directamente relacionado con el dopaje del CdTe en la proximidad del contacto posterior (Niemegeers y Bergelman 1996; Bergelman et al.

1999; Li et al. 2012). De hecho, las simulaciones C-V y las mediciones realizadas en las celdas solares CdTe y CIS indican que la altura del segundo máximo es proporcional a la densidad de dopaje de la región de contacto (Verschraegen et al. 2004). Basándonos en esto, nuestros datos (Fig. 34) sugieren que la activación de las celdas solares de CdTe/CdS usando MgCl₂ da como resultado una mayor densidad neta de portadores cerca de la región de contacto posterior de CdTe.

Además, las gráficas de Mott-Schottky nos permiten estimar la densidad neta de portadores en CdTe en la vecindad de la interfase CdTe/CdS, así como en la región de contacto posterior (Tabla 6). Con voltaje positivo bajo ($0 < V < 0.5$), la pendiente de la curva A^2/C^2 es inversamente proporcional al dopaje CdTe en la proximidad de la unión CdTe/CdS, y el V_{bi} puede derivarse de la intersección de la curva A^2/C^2 en el eje de voltaje (Blood y Orton 1992). Los datos de dos pares de muestras dados en la Tabla 6 indican claramente que, en general, la concentración de los portadores de carga es de uno a dos órdenes de magnitud mayor en la región de contacto posterior y, en particular, el tratamiento con MgCl₂ da como resultado una densidad de portadores mayor que la tratada con CdCl₂.

Tabla 6: Concentración neta de los portadores de carga en la región de la interfase de CdTe/CdS ($N_A - N_D^*$) y la región del contacto posterior ($N_A - N_D^{**}$) de los dispositivos activados con MgCl₂ y CdCl₂.

Muestra	Condición (Tabla 1)	V_{bi} (V)	$N_A - N_D^*$ ($\times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$)	$N_A - N_D^{**}$ ($\times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$)
285c8 (MgCl ₂)	4	0.469	3.306	5.702
284c8 (CdCl ₂)		0.599	4.560	1.921
290c5 (MgCl ₂)	6	0.828	8.082	5.315
288c8 (CdCl ₂)		0.961	7.505	1.132

4.7 Espectros de EQE

La Fig. 35 muestra los datos de eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos CdTe/CdS correspondientes a dos activación de unión diferentes con duraciones de recocido de 10 y 20 min; las condiciones correspondientes en la Tabla 4 son la 3 y 4, respectivamente. Los espectros EQE muestran diferencias significativas entre los dispositivos activados con CdCl₂ y los activados con MgCl₂.

Estas diferencias se indican mediante flechas en la Fig. 35, y se asocian comúnmente con la inter-difusión de S y Te a través de la unión CdTe/CdS. Se obtiene una mejor respuesta azul (región de 350-490 nm) para dispositivos activados con CdCl₂, posiblemente debido a la reducción del espesor de CdS como resultado de la difusión de azufre desde la capa de CdS a la capa de CdTe. La difusión de azufre conduce a la formación de aleación CdTe_{1-x}S_x por el consumo parcial o total de la capa amortiguadora de CdS (Scheer y Schock 2011). Como hecho característico de esta formación de aleación se puede ver en la región de longitud de onda larga como un cambio al rojo para el borde de absorción del CdTe. Esto se debe a la razón de que para valores pequeños de x la brecha de banda del CdTe_{1-x}S_x es menor que la del CdTe (Compaan et al. 1994; Lane 2006).

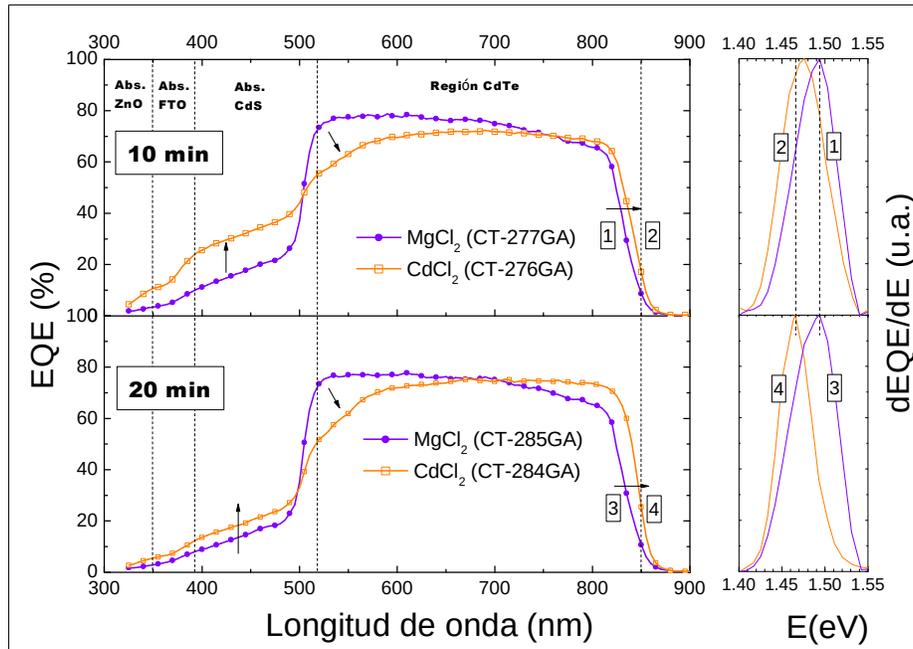


Figura 35: Curvas EQE (izquierda) de dispositivos CdTe/CdS activados con MgCl₂ (marcadores circulares) y CdCl₂ (marcadores cuadrados) para dos diferentes duraciones de recocido: 10 min. (condición 3 en la Tabla 1) y 20 min (condición 4 en la Tabla 1). Las regiones de absorción de diferentes capas en la estructura del dispositivo están demarcadas por las líneas verticales punteadas. Las diferencias en las formas de la curva EQE entre los dispositivos activados con MgCl₂ (CT-277GA, 10 min y CT-285GA, 20 min) y activados con CdCl₂ (CT-276GA, 10 min, y CT-284GA, 20 min) están indicados por flechas. La derivada de la energía de la EQE contra la energía de fotones incidente se representa (derecha) para calcular la brecha de banda de energía para CdTe, la cual corresponde al pico, el cual, a su vez, representa el punto de inflexión de la curva EQE.

Del mismo modo la difusión del Te puede dar lugar a la formación de una aleación de CdS_{1-y}Te_y (Mao et al. 1996) con una brecha de banda inferior a la del CdS. El efecto se manifiesta como la transformación de absorción abrupta a una poco profunda en la interfase del CdS-CdTe y las consiguientes pérdidas en respuesta como se observa en la región de 500 a 650 nm. Este ternario reduce el desajuste de la red en la interfase, pero a expensas de las pérdidas de corriente.

Los dos efectos mencionados anteriormente son mínimos o no perceptibles para los dispositivos activados con MgCl₂, y los bordes de absorción de CdS y CdTe no cambian. Esto indica que las presentes condiciones de activación utilizando MgCl₂ no son suficientes para provocar una difusión apreciable de S y Te a través de la unión. Esta interpretación está apoyada por el perfil SIMS de S en la Fig. 31, que muestra que la difusión de S en la masa de CdTe es significativamente menor en el caso de los dispositivos activados con MgCl₂. Las observaciones anteriores indican que la activación de la unión con MgCl₂ puede proporcionar más control sobre la aleación puesto que la ventana de temperatura y duración no es tan estrecha como en el caso de CdCl₂. Se necesitan estudios adicionales para entender la difusión elemental, aleación en la interfase de CdTe/CdS, y la temperatura y ventana de tiempo en la activación de la unión usando MgCl₂ para optimizar el proceso.

CAPÍTULO 5. Conclusiones y Trabajo Futuro

“We need a universal design for the unit cell of our monolithic tandem cell stack. I believe that this universal unit cell is an n+n wide band gap window semiconductor (e.g. CdS) forming a heterojunction with a p-p+ photovoltaically active direct gap semiconductor.”

DR. JOSEPH J. LOFERSKI

[Keynote Address: **Photovoltaics 1981 and Future Prospects**, PVSC Proceedings, 1981]

5.1 Conclusiones sobre Activación con MgCl₂ vs. CdCl₂

- ★ Se observó que, en general, los dispositivos FV activados con MgCl₂ presentaron parámetros tales como V_{OC}, J_{SC}, FF y eficiencia que fueron comparables o ligeramente superiores a los que fueron tratados con CdCl₂. Concretamente: (a) el V_{OC} fue parecido, con un máximo de alrededor de casi 700 mV, (b) la J_{SC} fue casi siempre ligeramente mayor (alrededor de casi 29 mA/cm²), (c) el FF fue también casi siempre mayor, llegando a 55 % como máximo, y (d) la eficiencia siempre fue mayor en promedio en los casos en que se realizó el decapado (con máximos promedios de alrededor del 8 %).
- ★ Lo anterior puede ser debido a menos pérdidas de recombinación, menor resistencia en serie y mayor concentración de portadores en la región de contacto posterior.
- ★ La dispersión en los valores tanto de eficiencia como de los otros parámetros medidos por I-V entre los dispositivos fue menor en prácticamente todas las condiciones para las celdas tratadas con MgCl₂ (desviación estándar de entre 1 y 2%), lo que indica una mejor uniformidad espacial para la activación de la unión. Por ejemplo, en la condición 2, la desviación estándar de los dispositivos con CdCl₂ fue del doble y en la condición 3, de más del doble, inclusive.
- ★ Al explorar los perfiles elementales de S, Cl, O, Mg y Cu a través de la estructura del dispositivo, se encontró que la difusión de azufre en el grueso de CdTe y aleación en la unión fue prominente en el caso de dispositivos activados con CdCl₂.
- ★ Lo anterior sugiere que la recristalización en CdTe y la difusión elemental depende del tipo de sal de cloruro utilizado.
- ★ Se encontraron concentraciones menores de Cl en el bulto en las películas tratadas con MgCl₂, lo que podría indicar que se necesita una solución con mayor molaridad para el tratamiento de activación.

- ★ Aunque la temperatura de recocido y la duración del tiempo fueron las mismas en ambos casos, la aleación en la unión no fue perceptible en la muestra tratada con MgCl₂, lo que es evidente en los espectros EQE. Esta observación es apoyada por el perfil SIMS del S, lo que demuestra que la difusión del S en el volumen de CdTe es significativamente menor en el caso de los dispositivos activados con MgCl₂.
- ★ Una explicación posible a lo anterior es que las fronteras de grano se saturan con más especies químicas producidas al reaccionar con el MgCl₂, bloqueando así la difusión del S.
- ★ A su vez, lo anterior indica que la activación de la unión con MgCl₂ puede proporcionar más control sobre la aleación puesto que la difusión del S es lenta; probablemente la temperatura y el tiempo de recocido no son tan estrechos como en el caso de CdCl₂.
- ★ Se obtuvieron resultados reproducibles para demostrar que la concentración neta de portadores de carga en el contacto posterior es alta en dispositivos tratados con MgCl₂ en comparación con la CdCl₂, que puede estar relacionada con la extensión de la difusión de Cu.
- ★ La pérdida de material (CdTe) después del proceso de activación de la unión y el decapado con N-P es notable en el caso de los dispositivos tratados con MgCl₂, en comparación con los activados con CdCl₂ en las mismas condiciones. Esto puede ser debido a que el MgCl₂ resulta ser químicamente más reactivo que el CdCl₂.
- ★ Con respecto a nuestra hipótesis de trabajo, se cumplió que nuestras celdas de CdTe/CdS activadas con MgCl₂ comparativamente con las tratadas con CdCl₂ tuvieron un desempeño FV igual, e, incluso ligeramente superior. En cuanto a la difusión del O y Cl, fueron similares, aunque fue ligeramente para el Cl, en el caso de la celdas tratadas con MgCl₂. En cambio, sí hubo diferencia en la difusión del S, la cual fue mucho menor en el caso del MgCl₂.

5.2 Trabajo Futuro

- ★ La necesidad de investigar más sobre la pasivación de los límites de grano cuando se utilizan ambos tipos de fuentes de cloruro, MgCl₂ y CdCl₂.
- ★ Se necesitan estudios adicionales para entender la difusión elemental y la aleación en la interfase CdTe/CdS, y para optimizar los parámetros de activación de la heterounión usando MgCl₂.
- ★ La mayor pérdida de CdTe después del proceso de activación de la unión con MgCl₂ y el decapado con N-P (comparado contra el proceso con CdCl₂) es otro tema de investigación.

- ★ La concentración relativamente más alta de Mg en la región de interfase en la muestra tratada con MgCl₂ es otro punto que necesita más investigación.
- ★ Experimentar con el incremento de la molaridad del MgCl₂ para mejorar la activación de la unión CdTe/CdS.

ANEXO A. CdS/CdTe en Áreas Grandes

A.1 Introducción

En este capítulo, se describen los análisis de las deposiciones de CdS en áreas de 5×5 cm² y 10×10 cm². Se presentan los resultados de la construcción de los dispositivos FV. Asimismo, se expone un experimento en la mezcla de Ar/O₂ para depositar CdTe, el cual se muestra inmediatamente a continuación.

A.2 Experimentación con 3 Mezclas Ar/O₂ para el CdTe

Debido a que la presencia de oxígeno realza las características de semiconductor tipo p del CdTe que permite la fabricación de heterouniones más eficientes (Tyan et al. 1984), se experimentó con celdas con CdS/CdTe por CSS variando la mezcla de Ar/O₂, con proporciones tres proporciones: 80, 50 y 20% de Ar y el resto de O₂, manteniendo un flujo total de 160 ccm (centímetros cúbicos por minuto). Para ver el proceso de fabricación de las celdas ver el capítulo 2. La tabla 7 resume los resultados de los dispositivos FV fabricados.

Tabla 7: Resumen de las mediciones de I-V de los dispositivos con las mezclas Ar/O₂ al depositar el CdTe.

	Ar (%)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Eff (%)
MEJORES CELDAS	80	0.68	16.088	46.675	4.812
	50	0.696	16.115	40.73	4.121
	20	0.702	17.934	51.643	6.027
PROMEDIOS	80	0.654	14.243	43.061	4.044
	50	0.653	14.755	35.077	3.395
	20	0.638	16.169	41.267	4.271

Se observó que comparativamente el dispositivo con mejores características fue con CdTe depositado en 20% de Ar y 80% de O₂. La mejor celda tuvo una eficiencia de 6%, también localizada en el dispositivo de 20% de Ar. Esto podría indicar que una mayor cantidad oxígeno puede mejorar el desempeño de los dispositivos. Sin embargo, los dispositivos del experimento en general tuvieron bajas eficiencias.

A.3 Construcción de Dispositivos FV de CdS/CdTe en Áreas Mayores y su Caracterización I-V

Se llegaron a fabricar dispositivos de CdS/CdTe sobre FTO con los parámetros especificados en la parte experimental en áreas mayores a 3×3, concretamente, de 5×5 y 10×10 cm². El CdS fue depositado a 530/650 °C. En la tabla 8, se presentan las celdas con los mejores resultados. Se observó deterioro pronunciado de dispositivos de 10×10 cm². Por ejemplo, la eficiencia de CT-191GA-c2 medida en 2014 era de 6%. Las mediciones que se presenta son de mediados del 2015. Los dispositivos en áreas de 5×5 cm² presentan eficiencias un poco mayores, siendo la mejor celda de poco más de 5 %, pero menores a las mejores celdas con ZnO sobre el FTO, que fueron en áreas de 3×3 cm², como se aprecia en la tabla 3 (Capítulo 3).

Tabla 8: Mediciones de I-V de los mejores dispositivos fabricados en áreas mayores.

Tamaño	ID	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Vmax (V)	FF (%)	Eficiencia (%)	Rs (ohm)	Rsh (ohm)
5×5 cm ²	CT147GA-c4	0.716	16.332	0.383	33.636	3.936	37.419	79.177
	CT147GA-c5	0.691	16.582	0.374	31.978	3.666	29.995	115.503
	CT147GA-c8	0.708	18.169	0.412	40.371	5.193	20.498	229.242
10×10 cm ²	CT191GA-c2	0.539	22.094	0.277	28.652	3.410	21.487	99.620
	CT191GA-c28	0.576	21.812	0.288	26.445	3.322	26.521	74.336

A.4 Curvas I-V de los Mejores Dispositivos FV en Áreas Mayores

Los espesores finales del CdTe fueron de entre 4 y 5 μm. Todas tienen densidades de corrientes altas pero bajos factores de llenado. Las curvas de dispositivos en áreas de 5×5 y 10×10 cm² se pueden ver en la Fig. 36.

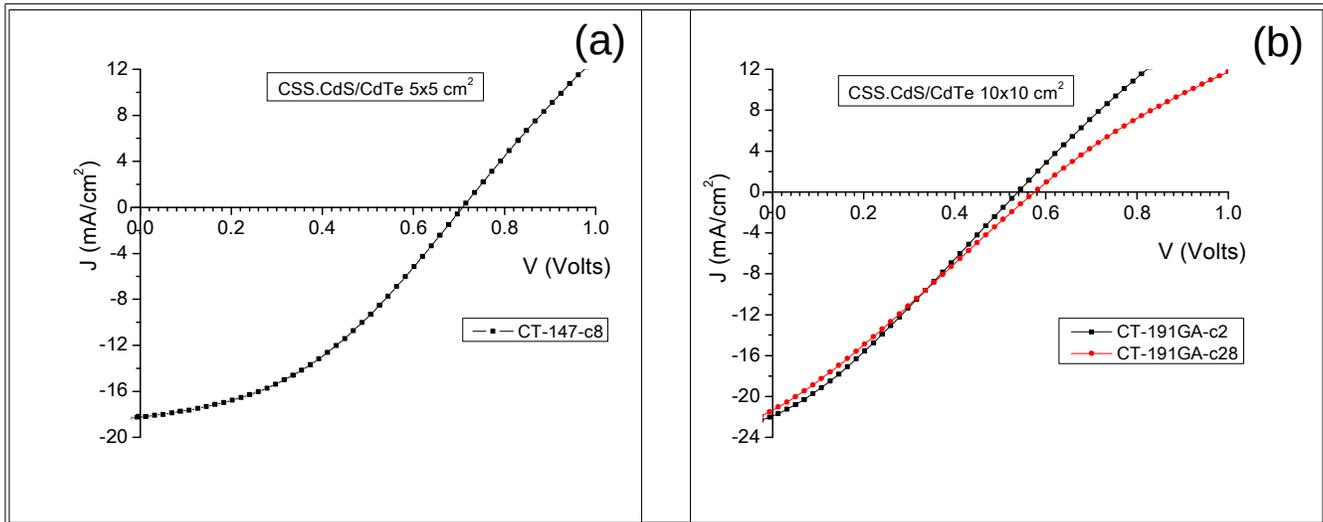


Figura 36: I-V de celdas en substratos de 5×5 (a) y 10×10 (b) cm^2 .

A.5 Eficiencia Cuántica Externa (EQE) de los Dispositivos FV en Áreas Mayores

Comparativamente con los dispositivos de 3×3 (Fig. 25, en Capítulo 3) y 5×5 (Fig. 37a) cm^2 , los de 10×10 (Fig. 37b) cm^2 presentan una caída menos notable alrededor de los 520 nm, lo que denota un menor espesor del CdS. En las celdas de 10×10 cm^2 , no se mantiene la EQE y cae notablemente desde los 800 nm, posiblemente por problemas en contacto trasero (Gessert, et al., 2005). Las claras diferencias en las caídas a los 520 nm de los dos dispositivos de 10×10^2 cm puede denotar diferencias significativas en el espesor del CdS.

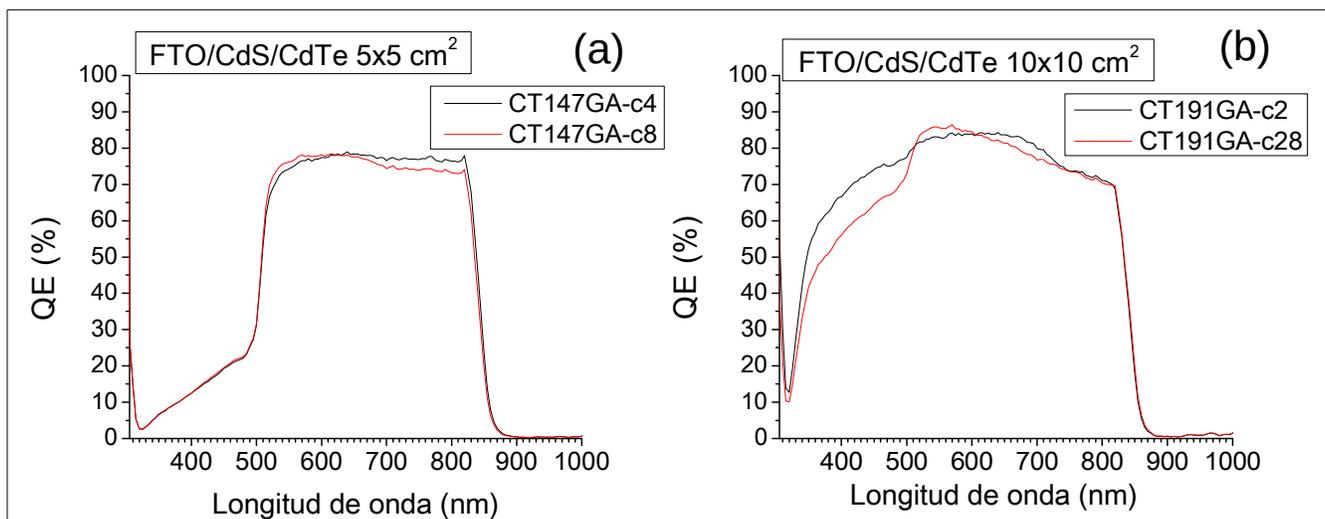


Figura 37: Eficiencia cuántica externa de celdas en substratos de 5×5 (a) y 10×10 (b) cm^2 .

ANEXO B. Producción Académica

B.1 Participación en Congresos

- ◆ Tercer Simposio Internacional sobre Energías Renovables y Sustentabilidad. Celebrado del 9 al 11 de septiembre de 2015 en IER, Temixco.
Título del póster: “Development of all-CSS processed CdTe/CdS solar cells and a comparative study of junction activation process using different Cl sources”.
- ◆ Symposium B.6, Photovoltaics, Solar Energy Materials & Technologies, XXV International Materials Research Congress. Llevado a cabo los días 14 al 19 de agosto del 2016. Cancún.
Título del póster: “A comparative study of junction activation process using different Cl sources in CSS CdTe/CdS solar cells”.

B.2 Artículo Publicado

- ◆ “CdTe/ CdS solar cell junction activation: Study using MgCl₂ as an environment friendly substitute to traditional CdCl₂”.
Como primer autor en: *Solar Energy Materials and Solar Cells*.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2016.11.014>

REFERENCIAS

- Angeles-Ordóñez, Gonzalo **2012**, “Deposición y caracterización de películas de CdS por la técnica de CSS para aplicaciones en celdas solares”, tesis de Maestría, Universidad Nacional Autónoma de México.
- Arthur, J.R. **1998**, Physical and Chemical Methods for Thin-Film Deposition and Epitaxial Growth. In: CZANDERNA, A.W. et al. (eds) *Specimen Handling. Preparation, and Treatments in Surface Characterization*. Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, p. 239–293.
- Barret, C. y Massalski, T. B. **1980**, *Structure of metals: Crystallographic methods, principles and data*. Pergamon, Oxford.
- Biccari, F. **2011**, *CdTe solar cells*. Disponible en:
http://biccari.altervista.org/c/fisica/fotovoltaico/CdTe_solar_cells.pdf
[Consultado en abril 8, 2012]
- Blood, P. y Orton, J.W. **1992**, *The electrical characterization of semiconductor: majority carriers and electron states*, Academic Press, London.
- Bonnet, D. y Rabenhorst, H. **1972**, New results on the development of a thin-film p-CdTe-n-CdS heterojunction solar cell. In: *Proceedings of the Photovoltaic Specialists Conference*, 9th, Silver Spring, Md., p. 129–132.
- Bonnet, D. **1998**, Cadmium-telluride—Material for thin film solar cells, *Journal of Materials Research*, Vol. 13, No. 10, pp. 2740–2753.
- Bosio, A. et al. **2006**, Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications. *Progress in crystal growth and characterization of materials*, 52. Elsevier, p. 247–279.
- Boyle, G., Everett, B. y Alexander, G. **2012**, *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*, 3ª edición, Oxford University Press, USA.
- BP Energy Outlook **2016** edition.
- Brooks, W. S. M. et al. **2012**, Laser beam induced current measurements of Cd_{1-x}Zn_xS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 101, p. 26–31.
- Burgelman, M. **1998**, Thin film solar cells by screen printing technology. In: *Proceedings of the Workshop Microtechnology and Thermal Problems in Electronics; The Summer School*. Technical University of Lodz., p. 129–135.
- Burgelman, M., Nollet, P. y Degrave, S. **1999**, Electronic behaviour of thin film CdTe solar cells, *Applied Physics A*, Vol. 69, No. 2, p. 149–153.

- Burgelman, M. **2006**, Cadmium Telluride Thin Film Solar Cells: Characterization, Fabrication and Modeling. In: POORTMANS, J. y ARKHIPOV, V. (eds) (2006) *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK., p. 277–324.
- CMMAD (Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo) **1987**, *Informe de la Comisión Mundial sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo (Informe Brundtland)*, Organización de las Naciones Unidas.
- Chen, C. J. **2001**, *Physics of Solar Energy*. John Wiley & Sons, Inc.
- Chuu, D.S. y Dai, C.M. **1992**, Quantum size effects in CdS thin films, *Physical Review B*, Vol. 45, No. 20, p. 11805–11810.
- Compaan, A.D., Feng, Z., Contreras-Puente, G., Narayanswamy, C. y Fischer, A. **1996**, Properties of pulsed laser deposited CdS_xTe_{1-x} films on glass, *MRS Symposium Proceedings*, Vol. 426, p. 367–371.
- Cruz-Campa, J.L. y Zubia, D. **2009**, CdTe thin film growth model under CSS conditions. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 93, No. 1, p. 15–18.
- Cullity, B.D. **1956**, *Elements of X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., Reading, Mass.
- Delucchi, M.A. y Jacobson, M.Z. **2011**, Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part II: Reliability, system and transmission costs, and policies. *Energy Policy*, Vol. 39, No. 3, p. 1170–1190.
- Drost, C., Siephen, B., Krishnakumar, V., Späth, B., Kraft, C., Modes, T. y Zywitzki, O. **2015**, Activation of CdTe-based thin films with zinc chloride and tetrachlorozincates, *Thin Solid Films*, Vol. 582, p. 100–104.
- Elert, G. **2015**, *Energy*, disponible en línea:
<http://physics.info/energy/>
[Consultado en marzo 13, 2016]
- “Energía”, s.f., Wikipedia, disponible en línea:
<https://es.wikipedia.org/wiki/Energ%C3%ADa>
[Consultado en abril 21, 2016]
- Emziane, M., Halliday, D.P., Durose, K., Romeo, N. y Bosio, A. **2007**, On the origins of impurities in CdTe-based thin film solar cells, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 1012, p. 195.

- Feldman, S.D., Mansfield, L., Ohno, T.R., Kaydanov, V., Beach, J.D. y Nagle, T. **2005**, Non-uniformity mitigation in CdTe solar cells: the effects of high-resistance transparent conducting oxide buffer layers, *Photovoltaic Specialists Conference*. Conference Record of the Thirty-first IEEE, p. 271–274
- Feldmeier, E.M., Fuchs, A., Schaffner, J., Schimper, H.J., Klein, A. y Jaegermann, W. **2011**, Comparison between the structural, morphological and optical properties of CdS layers prepared by Close Space Sublimation and RF magnetron sputtering for CdTe solar cells, *Thin Solid Films*, Vol. 519, No. 21, p. 7596–7599.
- Ferekides, C.S., Marinskiy, D., Marinskaya, S-, Tetali, B., Oman, D. y Morel, D.L. **1996**, CdS films prepared by the close-spaced sublimation and their influence on CdTe/CdS solar cell performance, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, pp. 751–756.
- Ferekides, C., Marinskiy, D. y Morel, D.L. **1997**, CdS: characterization and recent advances in CdTe solar cell performance, *Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE*, pp. 339–342.
- Ferekides, C.S., et al. **2000**, High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, 361. Elsevier, p. 520–526.
- Gessert, T.A., Smith, S., Moriarty, T., Young, M., Asher, S., Johnston, S., Duda, A., DeHart, C. y Fahrenbruch, A.L. **2005**, Evolution of CdS/CdTe device performance during Cu diffusion, *Photovoltaic Specialists Conference*. Conference Record of the Thirty-first IEEE, p. 291–294.
- Glocker, D.A., (ed.) **1995**, *Handbook of thin film process technology*. Institute of Physics Publishing, Philadelphia.
- Godines, J.A., Villegas, A., Kudriavtsev, Y., Asomoza, R., Morales-Acevedo, A., Escamilla, A., Arriaga, G., Hernández-Contreras, H., Contreras-Puente, G., Vidal, J., Chavarría, M. y Fragoso-Soriano, R. **2004**, Comparative secondary ion mass spectroscopy analysis of solar cell structures grown by pulsed laser ablation and ion sputtering, *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 19, No. 2, p. 213– 218.
- Goldemberg J. y Lucon, O. **2010**, *Energy, Environment and Development*, Routledge.
- Goldfinger, P. y Jeunehomme, M. **1963**, Mass spectrometric and Knudsen-cell vaporization studies of group 2B-6B compounds. *Trans. Faraday Soc.*, Vol. 59, p. 2851–2867
- Green, M.A. **2009**, The path to 25% silicon solar cell efficiency: history of silicon cell evolution. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 17, No. 3, p. 183–189.
- Green, M.A. et al. **2015**, Solar cell efficiency tables (version 46). *Progress in Photovoltaics: Research and Application*, Vol. 23, no. 7, p. 805–812.

- Harvey, S.P., Teeter, G., Moutinho, H. y Al-Jassim, M.M. **2015**, Direct evidence of enhanced chlorine segregation at grain boundaries in polycrystalline CdTe thin films via three-dimensional TOF-SIMS imaging, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 23, No. 7, p. 838–846.
- Hernández, G.P., Mathew, X., Enríquez, J.P., Morales, B.E., Lira, M.M., Toledo, J.A., Juárez, A.S. y Campos, J. **2004**, Structural characterization of CdTe thin films developed on metallic substrates by close spaced sublimation, *Journal of Materials Science*, Vol. 39, No. 4, p. 1515–1518.
- Herron, N. **2003**, Cadmium compounds. In: OTHMER, D.F. y KIRK, R.E. , (eds.) *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Vol 4. John Wiley & Sons, Inc.1999–2011, p. 507–523. Available from:
<http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471238961> [Accessed 4/8/2012]
- IEA (International Energy Agency) **2015**, Key world energy statistics.
- Islas-Samperio, J.M.,Manzini-Poli, F., Macías-Guzmán, P. y Grande-Acosta, G.K. **2015**, *Hacia un sistema energético mexicano bajo en carbono*. Casa editorial: reflexio.
- Jacobson, M.Z, y Delucchi, M.A. **2009**, A path to sustainable energy by 2030. *Scientific American*, Vol. 301, No. 5, p. 58–65.
- Jacobson, M.Z, y Delucchi, M.A. **2011**, Providing all global energy with wind, water, and solar power, Part I: Technologies, energy resources, quantities and areas of infrastructure, and materials. *Energy Policy*, Vol. 39, No. 3, p. 1154–1169.
- Kaltschmitt, M.,Streicher, W. y Wiese, A. **2007**, *Renewable energy: technology, economics and environment*, Springer Science & Business Media.
- Kantorovich, L. **2004**, *Quantum Theory of the Solid State: An Introduction*. Springer.
- Khan, Ziaul Raza, Zulfequar, M. y Khan, Mohd Shahid **2010**, Effect of thickness on structural and optical properties of thermally evaporated cadmium sulfide polycrystalline thin films, *Chalcogenide Letters*, Vol. 7, No. 6, p. 431–438.
- Kim, K.H. y Chun. J.S. **1986**, X-ray studies of SnO₂ prepared by chemical vapour deposition, *Thin Solid Films*, Vol. 141, p. 287–295.
- Kisi, E.H. y Elcombe, M.M. **1989**, *u* parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction, *Acta Crystallographica Section C* , Vol. 45, No. 12. Elsevier, p. 1867–1870.
- Klein, A. **2015**, Energy band alignment in chalcogenide thin film solar cells from photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 27, No. 13, p. 134201.

- Kosyachenko, L.A., Grushko, E.V., y Mathew, X. **2012**, Quantitative assessment of optical losses in thin-film CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 96, p. 231–237.
- Kranz, L., Gretener, C., Perrenoud, J., Jaeger, D., Gerstl, S.SA., Schmitt, R., Buecheler, S. y Tiwari, A.N. **2014**, Tailoring impurity distribution in polycrystalline CdTe Solar Cells for enhanced minority carrier lifetime, *Advanced Energy Materials*, Vol. 4, No. 7, p. 1301400.
- Kreith, F. y Kreider, J.F. **2011**, Principles of sustainable energy, CRC Press.
- Lane, D.W. **2006**, A review of the optical band gap of thin film CdS_xTe_{1-x}, *Solar energy materials and solar cells*, Vol. 90, No. 9, p. 1169–1175.
- Li, C. et al. **2014**, Grain-boundary-enhanced carrier collection in CdTe solar cells. *Physical review letters*, Vol. 112, No. 15, p. 156103-1–5.
- Li, J.V., Halverson, A.F., Sulima, O.V., Bansal, S., Burst, J.M., Barnes, T.M., Gessert, T.A. y 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, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 100, p. 126–131.
- Loferski, J.J. **1972**, Principles of photovoltaic solar energy conversion. In: *Proceedings of the 10th Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto, November 1973. The Institute of Electrical and Electronics Engineers, p. 1–4.
- Luo, Yu-Ran 2007, *Comprehensive handbook of chemical bond energies*, CRC Press, Boca Raton.
- MacKay, D.J.C. **2008**, *Sustainable Energy-without the hot air*, UIT Cambridge.
- Major, J.D., Proskuryakov, Y.Y. y Durose, K. **2013**, Impact of CdTe surface composition on doping and device performance in close space sublimation deposited CdTe solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, Vol. 21, No. 4, p. 436–443.
- Major, J.D., Treharne, R.E., Phillips, L.J. y Durose, K. **2014**, A low-cost non-toxic post-growth activation step for CdTe solar cells. *Nature*, Vol. 511, No. 7509, p. 334–337.
- Major, J.D., Bowen, L., Treharne, R.E., Phillips, L.J. y Durose, K. **2015**, NH₄Cl alternative to the CdCl₂ treatment step for CdTe thin-film solar cells, *IEEE Journal of Photovoltaics*, Vol. 5, No. 5, p. 386–389.
- Mao, D., Feng, L.H., Zhu, Y., Tang, J., Song, W., Collins, R., Williamson, D.L. y Trefny, J.U., **1996**, Interdiffusion in polycrystalline thin-film CdTe/CdS solar cells, in: *AIP Conference Proceedings of the 13th NREL Photovoltaics Program Review Meeting*, Vol. 353, pp. 352–359.
- Markvart, T. **2005**, Principles of solar cell operation. En: MARKVART, T. y Castaner, (ed.) *Solar cells: materials, manufacture and operation*. Elsevier Science, p. 6–27.

- Mazzamuto, S., Vaillant, L., Romeo, N., Bosio, A., Armani, N. y Salviati, G. **2008**, A study of the CdTe treatment with a Freon gas such as CHF₂Cl, *Thin Solid Films*, Vol. 516, No. 20, p. 7079–7083.
- McCandless, B.E. y Sites, J.R. **2003**, Cadmium telluride solar cells. En: Luque, A. y Hegedus, S. (eds.) *Handbook of photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons Ltd, England, p. 617–662.
- Mendoza Pérez, R. **2007**, *Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico*. Tesis doctoral. Instituto Politécnico Nacional, México.
- Mertens, K. **2014**, *Photovoltaics: Fundamentals, Technology and Practice*, John Wiley & Sons.
- Mote, V.D., Purushotham, Y. y Dole, B.N. **2012**, Williamson-Hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles, *Journal of Theoretical and Applied Physics*, Vol. 6, No. 1, p. 1–8.
- Moutinho, H.R., Albin, D., Yan, Y., Dhere, R.G., Perkins, C., Li, X. y Al-Jassim, M.M. **2001**, A Comparative Study of CdS Thin Films Grown by Chemical-Bath Deposition and Close-Spaced Sublimation, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, Vol. 668, p. H7.4.1–6.
- Nair, P.K., et al. **1998**, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52. Elsevier, p. 313–344.
- Niemegeers, A. y Burgelman, M. **1996**, Numerical modelling of ac-characteristics of CdTe and CIS solar cells, in: *Conference Record of the IEEE Twenty Fifth Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 901–904.
- “Outline of energy”, s.f., *Wikipedia*, disponible en:
https://en.wikipedia.org/wiki/Outline_of_energy [Consultado en mayo 13, 2016]
- Pantoja Enríquez, J. **2003**, *Formación e investigación de la unión CdTe/CdS desarrollada sobre sustratos metálico*. Tesis doctoral. UNAM-Centro de Investigación en Energía, México.
- Paudel, N.R., Grice, C.R., Xiao, C. y Yan, Y. **2014**, The effects of high temperature processing on the structural and optical properties of oxygenated CdS window layers in CdTe solar cells. *Journal of Applied Physics*, Vol. 116, No. 4, p. 044506.
- Regalado-Pérez, E., Reyes-Banda, M.G. y Mathew, X. **2015**, Influence of oxygen concentration in the CdCl₂ treatment process on the photovoltaic properties of CdTe/CdS solar cells, *Thin Solid Films*, Vol. 582, p. 134–138.
- Prandecki, K. **2014**, Theoretical Aspects of Sustainable Energy. *Energy and Environmental Engineering*, Vol. 2, No. 4, p. 83–90.

- Qu, Y., Meyers, P.V. y McCandless, B.E. **1996**, HCl vapor post-deposition heat treatment of CdTe/CdS films, in: *Conference Record of the IEEE Twenty Fifth Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, pp. 1013-1016.
- Reynolds, D.C., Leies, G., Antes, L.L. y Marburger, R. **1954**, Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Physical Review*, Vol. 96, p. 533–534.
- Rios–Flores, A., et al. **2012**, procedure to obtain higher than 14% efficient thin film CdS/CdTe solar cells activated with HCF₂Cl gas. *Solar Energy*, 86. Elsevier, p. 780–785.
- Sastré-Hernández, J. **2009**, “Influencia de los parámetros de crecimiento por sublimación en las propiedades ópticas y morfológicas de películas delgadas de CdS y su uso como material ventana en celdas solares”, tesis de maestría. Instituto Politécnico Nacional, México.
- Schaffner, J. et al. **2011**, Influence of substrate temperature, growth rate and TCO substrate on the properties of CSS deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, 519. Elsevier, p. 7556–7559.
- Scheer, H.W. y Schock, R. **2011**, *Chalcogenide photovoltaics: Physics, technologies, and thin film devices*, Wiley-VCH, New York, p. 36–80, 72, 116.
- Smits, F.M. **1958**, Measurement of sheet resistivities with the four-point probe, *Bell Syst. Tech. J.*, Vol. 37, No. 3, p. 711–718.
- Spreng, D. **2005**, Distribution of energy consumption and the 2000W/capita target. *Energy Policy*, Vol. 33, No. 15, 1905–1911.
- Tell, B., Damen, T.C., y Porto, S.P.S. **1966**, Raman effect in cadmium sulfide, *Physical Review*, Vol. 144, No. 2, p. 771–774.
- Toyama, T., et al. **2006**, X-ray diffraction study of CdS/CdTe heterostructure for thin-film solar cell: influence of CdS grain size on subsequent growth of (111)-oriented CdTe film. *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 39. IOP Publishing, p. 1537–1542.
- Tyan, Y.-S. and Perez-Albuerne, E.A. **1982**, Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, in *Proceedings of the 16th Photovoltaic Specialists Conference*, p. 794–800.
- Tyan, Y.-S., Vazan, F. y Barge, T.S. **1984**, Effect of oxygen on thin-film CdS/CdTe solar cells, in *Proceedings of the 17th Photovoltaic Specialists Conference*, p. 840–845.
- Verschraegen, J., Burgelman, M. y Penndorf, J. **2004**, Interpretation of capacitance measurements in CuInS₂–on-Cu-tape solar cells, *Thin Solid Films*, Vol. 451, p. 179–183.
- Wakeling, B.R. **2010**, *Close space sublimation of CdTe for solar cells and the effect of underlying layers*. Cranfield University.

- Wang, J. e Isshiki, M. **2007**, Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties, in KASAP, Safa and CAPPER, Peter (eds) (2007) *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, Springer, p. 325–342.
- WBGU (German Advisory Council on Global Change) **2004**, *World in transition: Towards sustainable energy systems*, Earthscan.
- Wenham, Stuart R., Green Martin A., Watt, Muriel E., Corkish Richard y Sproul, Alistair **2012**, *Applied photovoltaics*, 3^a edición, Earthscan, Nueva York, N.Y.
- Williams, B.L., Major, J.D., Bowen, L., Keuning, W., Creatore, M. y Durose K. **2015**, A comparative study of the effects of nontoxic chloride treatments on CdTe solar cell microstructure and stoichiometry, *Advanced Energy Materials*, Vol. 5, p. 1–10.
- World Population by Year **s.f.**, Página internet disponible en:
<http://www.worldometers.info/world-population/world-population-by-year/>
[Consultada mayo 5, 2016]
- Wu, X. et al. **2001**, 16.5%-efficient CdS/ CdTe polycrystalline thin-film solar cell, in:
Conference Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22–26 October 2001; 995–1000.
- Young, T. **1807**, *A Course of Lectures on Natural Philosophy and the Mechanical Arts*, Joseph Johnson, London.
- Zhou, T.X., Reiter, N., Powell, R.C., Sasala, R. y Meyers, P.V. **1994**, Vapor chloride treatment of polycrystalline CdTe/CdS films, in: *Conference Record of the IEEE First World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, Vol. 1, pp. 103-106.