

AVANCES TECNOLÓGICOS EN CELDAS SOLARES FLEXIBLES DE SEGUNDA
GENERACIÓN

MANUEL ANDRÉS BOHÓRQUEZ ARGUELLO
CÉSAR ALFREDO VILLAMIZAR BAUTISTA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS
ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y DE
TELECOMUNICACIONES
BUCARAMANGA

2018

AVANCES TECNOLÓGICOS EN CELDAS SOLARES FLEXIBLES DE SEGUNDA
GENERACIÓN

MANUEL ANDRÉS BOHÓRQUEZ ARGUELLO

CÉSAR ALFREDO VILLAMIZAR BAUTISTA

TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERÍA
ELECTRÓNICA

DIRECTOR(A)

MÓNICA ANDREA BOTERO LONDOÑO

DOCTORA EN CIENCIAS - FÍSICA

CODIRECTOR

CARLOS RONDÓN ALMEYDA

INGENIERO METALÚRGICO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-MECÁNICAS

ESCUELA DE INGENIERÍAS ELÉCTRICA, ELECTRÓNICA Y DE
TELECOMUNICACIONES

BUCARAMANGA

2018

DEDICATORIA

Este trabajo se lo dedicamos primeramente a Dios que nos otorgó los dones de sabiduría, paciencia y el esfuerzo para realizarlo a pesar de las dificultades que es normal en la vida que se presenten.

Nuestros padres que con su esfuerzo, ayuda y amor hicieron posible mantener y culminar nuestro proceso en la universidad y llegar hasta este punto.

A todos los amigos que conocimos que nos hicieron ameno este proceso de formación, por su gran compañía y con los que compartimos muchas experiencias agradables.

A aquellas personas que contribuyeron con este proyecto ya que a pesar de sus ocupaciones diarias nos dirigieron y apoyaron en la ejecución de este; a nuestra directora Mónica Andrea Botero, por sus aportes y apoyo durante la ejecución de este, que siempre estuvo al tanto en nuestro proyecto.

Manuel Andrés Bohórquez arguello

César Alfredo Villamizar Bautista

RESUMEN

TÍTULO: AVANCES TECNOLÓGICOS EN CELDAS SOLARES FLEXIBLES DE SEGUNDA GENERACIÓN¹.

AUTORES: MANUEL ANDRÉS BOHÓRQUEZ ARGUELLO², CESAR ALFREDO VILLAMIZAR BAUTISTA ²

PALABRAS CLAVE: CELDA SOLAR, SUSTRATOS FLEXIBLES, DEPOSICIÓN FÍSICA EN FASE VAPOR (PVD), CAPA ABSORBENTE.

DESCRIPCIÓN:

El aumento en la demanda de electricidad y de energía solar fotovoltaica, ha hecho a esta energía renovable la más destacada y competitiva a nivel global. Los sistemas fotovoltaicos están conformados por celdas solares que actualmente se están investigando para obtener un aumento en el potencial de circuito abierto y/o corriente de cortocircuito. Nuevos materiales basados en elementos abundantes en la corteza terrestre, de menor costo e impacto ambiental han sido sintetizados para mejorar la eficiencia y las propiedades mecánicas de la celda. Por lo tanto, este trabajo muestra los avances en celdas solares de segunda generación clasificándolos según el método de síntesis aplicado, la capa absorbente y los sustratos empleados, ya que en la literatura se encuentran estudios por separado, sólo estudiando algún material para capa absorbente en específico o ya sea por sustrato, ya que es importante poder encontrar un estudio donde se los materiales estudiados actualmente con sus características principales y algunos avances logrados hasta el momento, permitiendo un análisis más sencillo a la hora de fabricación de celdas solares.

¹Trabajo de grado

²Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones. Directora: Monica Andrea Botero, PhD.

ABSTRACT

TITLE: TECHNOLOGICAL ADVANCES IN SECOND-GENERATION FLEXIBLE SOLAR CELLS¹.

AUTHORS: MANUEL ANDRÉS BOHÓRQUEZ ARGUELLO², CESAR ALFREDO VILLAMIZAR BAUTISTA ²

KEYWORDS: SOLAR CELL, FLEXIBLE SUBSTRACT, ABSORBENT LAYER, DEPOSITION VAPOR PHYSICAL.

DESCRIPTION:

Due to the rising demand of electric energy and the increase of photovoltaic solar energy, it is the renewable energy most outstanding and competitive. Photovoltaic systems have solar cells, it has had a big impact and it has been researching continuously to get an increase in open circuit voltage, short circuit current. New materials based on plentiful elements in the earth crust, low cost and lower environmental impact; all these factors can allow an increase in the efficiency and new substrates that improve mechanics properties. Therefore, this work shows the advances in solar cells of second generation classifying them according to the applied synthesis method, the absorbent layer and the substrates used, since in the literature there are separate studies, only studying some material for absorbent layer in specific or either by substrate, since it is important to be able to find a study where the materials studied currently with their main characteristics and some advances achieved so far, allowing a simpler analysis when manufacturing solar cells.

¹Bachelor Thesis

²Facultad de Ingenierías Físico-Mecánicas. Escuela de Ingenierías Eléctrica, Electrónica y de Telecomunicaciones. Directora: Mónica Andrea Botero, PhD

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	13
1. OBJETIVOS.....	16
1.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	16
2. MARCO TEÓRICO.....	17
2.1 ENLACES ATÓMICOS.....	17
2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	17
2.3 CRECIMIENTO DE SEMICONDUCTORES.....	18
2.4 ESTRUCTURA DE BANDAS.....	19
2.5 ELECTRONES Y HUECOS.....	20
2.6 UNIÓN P-N.....	21
2.7 HETEROJUNTURA P-N.....	22
2.8 EFECTO FOTOVOLTAICO.....	22
2.9 ESTRUCTURA DE UNA CELDA SOLAR TIPO PELÍCULA DELGADA.....	24
2.9.1 Sustrato.....	24
2.9.2 Contactos.....	25
2.9.3 Capa absorbente.....	26
2.9.4 Capa buffer.....	26
2.9.5 Contacto superior.....	27
3. CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS DE SÍNTESIS, CAPA ABSORBENTE Y SUSTRATOS.....	28

3.1 METODOS DE SÍNTESIS.....	28
3.1.1 Evaporación por haz de electrones.....	29
3.1.2 Pulverización catódica.....	29
3.1.3 Evaporación térmica de vacío.....	30
3.1.4 Co-evaporación.....	31
3.1.5 Deposición por láser pulsado.....	31
3.2 CAPA ABSORBENTE.....	32
3.2.1 CIGS (Seleniuro de galio, indio y cobre).....	33
3.2.2 a-Si (Silicio amorfo).....	34
3.2.3 CZTS (Sulfuro de estaño, zinc y cobre).....	34
3.2.4 CdTe (Telurio de Cadmio).....	36
3.2.5 CTS (Sulfuro de estaño y cobre).....	36
3.3 SUSTRATO.....	37
3.3.1 SLG (Soda Lime Glass – vidrio de cal sodada).....	37
3.3.2 ITO (Indium tin oxide- óxido de indio estaño).....	38
3.3.3 FTO (Fluorine tin oxide – óxido de flúor estaño).....	39
3.3.4 Sustratos metálicos.....	39
3.3.5 UTG (Ultra thin glass – vidrio ultra delgado).....	40
4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	41
5. CONCLUSIONES.....	46
BIBLIOGRAFÍA.....	48

LISTA DE FIGURAS.

Figura 1. Estructura CuGaS ₂	18
Figura 2. Estructura Cu ₂ ZnSnS ₄	18
Figura 3. Estructura de bandas.....	19
Figura 4. Representación de la unión PN.	21
Figura 5. Tipos de banda de energía de la interfaz, brecha transzonal (tipo I), brecha escalonada (tipo II) y brecha discontinua (tipo III).....	22
Figura 6. Diagrama de bandas de energía para una heterounión P-N.....	23
Figura 7. Capas de la celda solar.....	24
Figura 8. Número de artículos investigados vs año.	44
Figura 9. Número de artículos investigados – año - sitio de búsqueda.....	45

LISTA DE TABLAS.

Tabla 1. Algunas técnicas de deposición de acuerdo a la capa de la celda.....	29
Tabla 2. Capa absorbente.	32
Tabla 3. Tipos de sustratos.	37
Tabla 4. Resultados métodos de síntesis.	41
Tabla 5. Resultados capa absorbente.	42
Tabla 6. Resultados sustratos.	43

INTRODUCCIÓN

En los últimos 5 años, se ha observado un interés en el estudio, implementación y uso de fuentes de energías renovables, buscando reducir el impacto medioambiental y las emisiones de gases de efecto invernadero producidas por fuentes de energía fósiles como el carbón, el gas natural, el petróleo y sus derivados, así como suplir una parte de la demanda mundial de electricidad. Cabe resaltar que en el año 2017 las energías renovables presentaron un aumento estimado del 26% de la energía global consumida, con 303 gigavatios (GW) aportados por la energía solar fotovoltaica, la cual presentó un crecimiento mayor al doble del ritmo de la demanda, siendo esta la energía renovable más destacada y competitiva.

La energía solar fotovoltaica es una tecnología utilizada para convertir la luz solar directamente en energía eléctrica; está conformada por paneles fotovoltaicos constituidos por celdas solares, fabricadas con materiales semiconductores, metales, no metales y metaloides.

Martin Green (2012)¹ clasificó las celdas según los avances que se han presentado desde las primeras celdas fabricadas hasta las que actualmente se están estudiando; las celdas de primera generación (silicio monocristalino y silicio policristalino), que actualmente dominan el mercado, tienen eficiencias del 16% a nivel comercial, sin presentar avances significativos en cuanto a costos de producción, a raíz de esto, los materiales de segunda generación han sido desarrollados presentando una reducción de costos de fabricación; entre éstas tecnologías se encuentran las celdas solares de CdTe (Teluro de Cadmio) y las CIGS (Seleniuros de cobre-indio-galio, compuestos tipo calcopirita) con eficiencias del 25% a nivel de laboratorio, sin embargo, siguen en estudio dado que el indio presenta una baja abundancia relativa en la corteza terrestre y el germanio y el selenio son tóxicos, características que dificultan el proceso de fabricación y

reciclaje; también se pueden encontrar otros tipos de materiales con estructura tipo kesterita y perovskita que hacen parte de la tercera generación.

La celda solar tipo película delgada tiene una configuración capa absorbente-ventana óptica, donde la capa absorbente es la encargada de capturar los fotones provenientes del sol y crear los portadores de carga que posteriormente generarán la energía eléctrica que produce la celda, por tanto, esta es considerada la capa más importante de la celda. Razón por la cual se estudiarán los materiales de mayor visibilidad en cuanto a estudio y fabricación actualmente, debido a que a futuro el grupo GISEL desea fabricar celdas solares flexibles.

El método de síntesis es importante para obtener materiales con propiedades adecuadas según la capa de la celda solar (capa absorbente, ventana óptica). En la actualidad hay diversos métodos para sintetizar los materiales agrupados en síntesis por deposición química y síntesis por deposición física; este trabajo estudiará las técnicas físicas debido a que este es el interés del grupo de investigación GISEL.

Los sustratos son parte fundamental de la celda, ya que es donde se depositan las capas que contribuyen a disminuir el sobrecalentamiento; los sustratos de tipo plástico poseen ventajas en aplicaciones de celdas solares de película delgada debido a que son flexibles y ligeros, sin embargo, existen varios desafíos al usar sustratos de plástico para celdas solares de película delgada, ya que generalmente tienen baja temperatura de fusión y alto coeficiente de expansión. Por lo tanto este trabajo analizará las características, ventajas y desventajas de sustratos metálicos, óxidos y de vidrio.

Actualmente el grupo de investigación GISEL está comenzando a incursionar en la fabricación de celdas solares, motivo por el cual en esta tesis se propone analizar y documentar el estado del arte relacionado con los materiales para la fabricación de celdas solares tipo película delgada flexible, con un interés especial en la fabricación del material $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ que tiene una estructura tipo kesterita, dado que estos

materiales son inorgánicos, abundantes en la naturaleza y además presentan menores costos de producción y mayor eficiencia teórica (33.7%).

1. OBJETIVOS.

1.1 OBJETIVO GENERAL.

Documentar y analizar el estado del arte en celdas solares tipo película delgada de mayor visibilidad con propiedades flexibles empleando materiales inorgánicos.

1.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS.

Recopilar información sobre métodos de síntesis de películas delgadas mediante técnicas de deposición física.

Documentar una clasificación de celdas solares flexibles tipo película delgada de acuerdo a la capa absorbente.

Compilar y clasificar las celdas solares flexibles tipo película delgada de acuerdo al sustrato.

2. MARCO TEÓRICO.

Hay aspectos básicos acerca de celda solares que se deben tener en cuenta, esto con el fin de comprender mejor la física de estos dispositivos, que en sí aborda desde física del estado sólida hasta electrónica, por lo tanto este apartado contendrá conceptos básicos desde que es una red cristalina, hasta el efecto fotovoltaico.

2.1 ENLACES ATÓMICOS.

Las uniones de los átomos forman la red cristalina de los materiales de una celda solar, debido a las fuerzas electrostáticas y la tendencia de los átomos a llenar sus orbitales exteriores. El conocimiento de esta interacción no solo ayuda a seleccionar los materiales más apropiados para una celda solar, sino también permiten analizar los defectos cristalinos que se puedan presentar.

El enlace iónico es causado por la fuerza de atracción de Coulomb entre iones, por el contrario, el enlace covalente es causado por los electrones de valencia que son compartidos entre dos átomos. Los cristales que están unidos parcialmente por fuerzas iónicas y por fuerzas covalentes se denominan como cristales de enlace mixto. La mayoría de los semiconductores tienen una fracción de enlace iónico y covalente (CdTe, ZnO).

2.2 ESTRUCTURA CRISTALINA.

Muchas propiedades físicas de las celdas solares dependen de la red cristalina del material. Las fuerzas de unión y los tamaños atómicos determinan la disposición de los átomos en cristales en equilibrio; muchos de los semiconductores cristalinos son compuestos binarios (III-V o II-VI). Estos pueden formar compuestos ternarios o cuaternarios con propiedades semiconductoras atractivas. Como ejemplo, la

calcopirita (CuGaS_2), formada por los grupos I-III-VI₂ e igualmente la kesterita, que es un compuesto cuaternario ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$), (ver figuras 1 y 2).

Figura 1. Estructura CuGaS_2

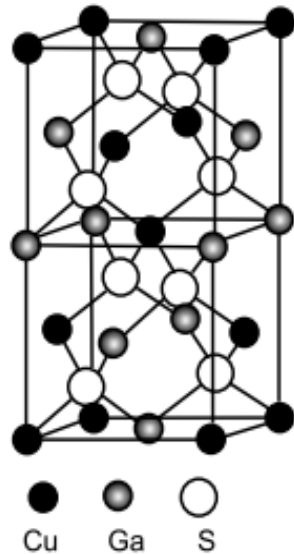
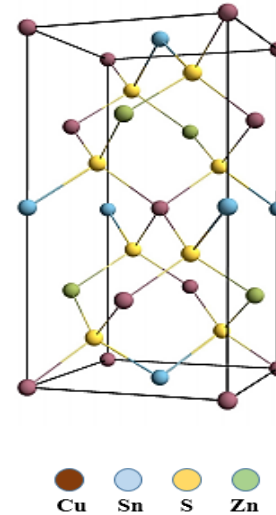


Figura 2. Estructura $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$.



Fuente: K. W. Böer, *Handbook of the physics of Thin-Film Solar Cells*, University Of Delaware, Naples, USA; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

Fuente: A. Ritscher, "Synthesis and Structural Characterization of Semiconductors based on Kesterites," pp. 1–153, 2016.

2.3 CRECIMIENTO DE SEMICONDUCTORES.

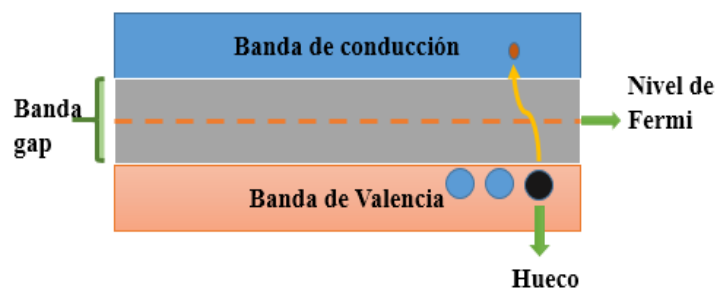
El crecimiento de un semiconductor es determinado por 4 procesos: transporte de partículas atómicas a la superficie, difusión de partículas a través de la superficie, fijación de cada partícula en un sitio de la superficie, aglomeración de las partículas y disipación de calor durante el crecimiento. Cada uno de estos procesos tiene una constante de tiempo específica que depende de las condiciones experimentales, de acuerdo a estas condiciones se producirá una amplia variedad de patrones de

crecimiento y morfologías, con consecuencias a menudo decisivas en la eficiencia de las celdas solares. Entre las técnicas de síntesis típicas para el crecimiento de cristales se encuentran las de fase vapor, fundición, en solución y reacciones químicas.

2.4 ESTRUCTURA DE BANDAS.

Las bandas de valencia, conducción y la banda de energía prohibida o band gap son fundamentales para las propiedades de los semiconductores. Un cambio en estas bandas proveerá un cambio en el comportamiento de los sólidos. En la banda de valencia se encuentran los electrones de valencia de los átomos, es decir, los que hacen parte de la última capa y son los encargados de formar los enlaces, pero no intervienen en la conducción eléctrica. Contrario a esto, la banda de conducción está ocupada por los electrones libres y son los responsables de conducir la corriente eléctrica. Entre estas dos bandas se encuentra la banda prohibida o banda gap, (ver figura 3).

Figura 3. Estructura de bandas.



Fuente: Thomas Zimmer, semiconductores y la unión PN, Universidad de Burdeos, Francia.

Disponible: http://www.labri.fr/perso/billaud/Helios2/resources/es05/chapter_5_ES.pdf.

Si la banda de valencia está totalmente llena de electrones una conducción eléctrica es imposible, ya que no habrá espacio para el movimiento de estos, por lo tanto, a estos materiales se les llama aislantes; por el contrario, en materiales como el germanio Ge donde la banda prohibida es relativamente pequeña, el material actúa como aislante o como conductor si hay suficiente excitación térmica, radiación o algún campo eléctrico, a estos materiales se les llama semiconductores. En esta banda de energía se encuentra el nivel de Fermi, es el término utilizado para describir la parte superior del conjunto de niveles de energía de electrones a la temperatura de cero absoluto.

En la banda prohibida se encuentra el nivel de Fermi que juega un papel importante en la teoría de bandas de sólidos. En los semiconductores dopados tipo p y n, el nivel de Fermi se desplaza debido a las impurezas, en el caso de los metales, el nivel de Fermi proporciona información sobre las velocidades de los electrones que participan en la conducción eléctrica (ver figura 3). En las celdas solares juega un papel importante también, ya que este debe quedar equilibrado cuando se unen los materiales p-n, debido a que en semiconductores tipo n este nivel está más cerca de la banda de conducción, y en semiconductores tipo p más cerca de la banda de valencia, por lo tanto, al unir los dos se forma una especie de canal, (ver figura 6).

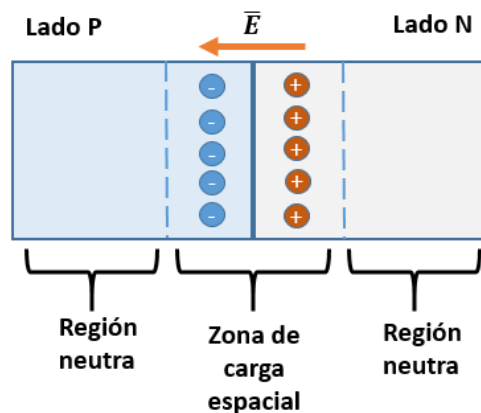
2.5 ELECTRONES Y HUECOS.

Cuando un electrón es liberado de su lugar debido a energías externas deja un espacio vacío con carga positiva en la red cristalina que es conocido como hueco, que a su vez, son libres de moverse también y contribuye junto con los electrones en movimiento en la conductividad eléctrica por lo tanto son llamados también portadores de corriente.

2.6 UNIÓN P-N.

Durante el proceso de fabricación de una celda solar se pueden originar impurezas. Los materiales extrínsecos necesitan ser dopados para poder formar un semiconductor tipo n o p, pero en la fabricación de kesterita y calcopirita ya se cuenta con un semiconductor tipo p por lo que no será necesario el dopaje lo que hace que ya sea un material intrínseco; a temperatura ambiente, estos dopantes están excitados (aumentando la concentración de electrones y huecos en la región donde se encuentran). Este tipo de estructura se denomina unión p-n (positiva-negativa) y es característica de dispositivos como los diodos electrónicos. Un semiconductor tipo n tiene un gran número de electrones libres a diferencia de un semiconductor tipo p que presenta en su estructura huecos, cuando estos dos se unen, se genera un movimiento de cargas, los iones quedan atrás creando un campo eléctrico justo en la unión entre los dos materiales el cual apunta desde los iones cargados positivamente hacia los que están cargados negativamente; esta región se conoce como zona de carga espacial y los electrones y huecos quedan influenciados por este (ver figura 4).

Figura 4. Representación de la unión PN.



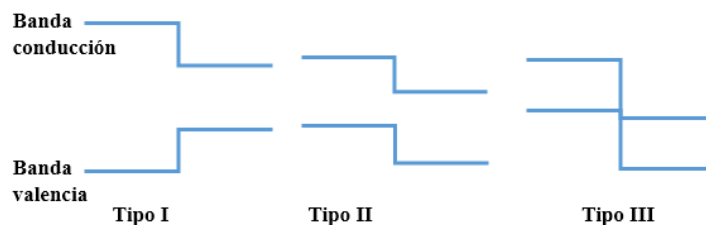
Fuente: S. T. Kim, K. Kim, J. H. Yun, and B. T. Ahn, "A new simple route to grow Cu(In,Ga)Se₂ thin films with large grains in the co-evaporation process," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 8, pp. 912–918, 2018.

2.7 HETEROJUNTURA P-N.

Una heterojuntura es una unión p-n formada entre dos semiconductores de diferente material con diferentes bandas y afinidades electrónicas. El problema principal que debe abordarse es el efecto de las discontinuidades de banda gap y los diferentes parámetros de material.

El comportamiento de una unión semiconductor depende crucialmente de la alineación de las bandas de energía en la interfaz. Las interfaces semiconductoras se pueden organizar en tres tipos de heterouniones: brecha transzonal (tipo I), brecha escalonada (tipo II) y brecha discontinua (tipo III) (Ver figura 5).

Figura 5. Tipos de banda de energía de la interfaz, brecha transzonal (tipo I), brecha escalonada (tipo II) y brecha discontinua (tipo III).



Fuente: P. Hersch and K. Zweibel, "Basic photovoltaic principles and methods," 1982.

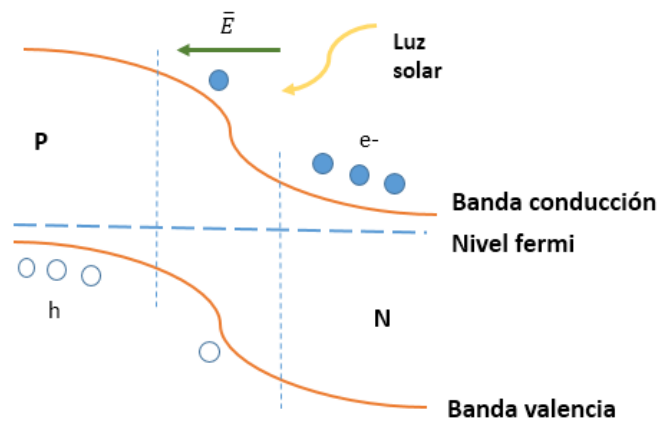
2.8 EFECTO FOTOVOLTAICO.

Cuando un material semiconductor absorbe luz, la energía de los fotones permite que los electrones de la banda de valencia sean excitados a la banda de conducción generando electrones libres y huecos en el semiconductor. La energía se transfiere a los electrones del material, esto hace que los electrones se exciten a un estado de energía superior conocido como banda de conducción lo cual deja un "hueco" en la banda de valencia, como resultado la energía añadida crea dos portadores de carga, un par de electrón-hueco (ver figura 6).

El efecto fotovoltaico es la base para la conversión de luz en energía eléctrica y el principio para el funcionamiento de las celdas fotovoltaicas. Cuando se realiza el empalme de dos semiconductores formando la unión p-n, se genera un diferencia de potencial conocida como zona de carga espacial; los fotones que inciden en el semiconductor tipo p y entregan una energía mayor al banda prohibida del material, logran excitar los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción que son separados por la diferencia de potencial presente en la celda generando un fotovoltaje y una fotocorriente a través del circuito.

La eficiencia de este efecto fotovoltaico depende del equilibrio entre la generación, la recombinación y el transporte del portador a la región de campo incorporada, así como la capacidad de esta región de carga espacial para separar ambos tipos de portadores de forma efectiva.

Figura 6. Diagrama de bandas de energía para una heterounión P-N.

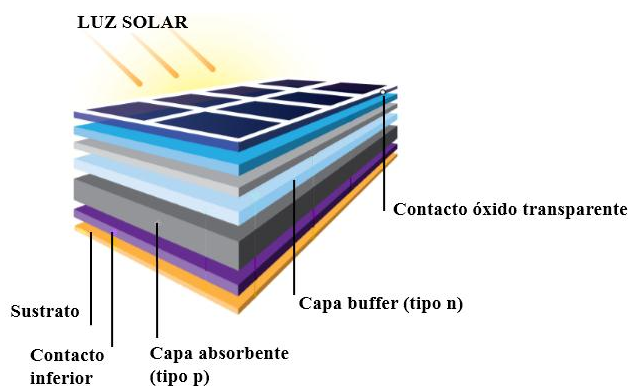


Fuente: R. H. Bube, *Photovoltaic materials, Properties of semiconductor materials*, Stanford University, USA, Imperial College Press, 1998, vol.1.

2.9 ESTRUCTURA DE UNA CELDA SOLAR TIPO PELÍCULA DELGADA.

Todas las celdas solares de segunda generación tienen la misma estructura, con una configuración ventana óptica – capa absorbente, dependiendo de la tecnología o aplicación de la celda cambian los materiales de cada capa. Esta estructura cuenta con un sustrato que puede ser vidrio, metal o polímero; cuando el sustrato es de vidrio o plástico se deposita una capa llamada electrodo el cual se usa para mejorar la conducción; a continuación, se sintetiza la capa absorbente, la capa buffer y para finalizar los contactos metálicos (ver figura 7).

Figura 7. Capas de la celda solar.



Fuente: disponible en: <https://medium.com/@solar.dao/how-pv-solar-plants-work-a-beginners-guide-79f085b8ee88>

2.9.1 Sustrato.

El sustrato es la superficie donde serán depositadas los demás materiales que conforman la celda fotovoltaica, el material con el que se realice dará propiedades únicas a una celda solar (flexibilidad, durabilidad, mayor protección, mejor conducción). Los principales materiales usados son sustratos de plásticos, de vidrio y de metal, los cuales afectan de manera amplia las características de una celda solar. Cada día aumentan las investigaciones sobre materiales que ayuden a que la

celda tenga un mayor rendimiento, sin embargo, este rendimiento no solo se aplica a la eficiencia, sino al tiempo de vida de la celda; o por ejemplo si se deseara instalar celdas solares en satélites, para poder alimentarlos se deben emplear sustratos que sean muy flexibles, dependiendo de la aplicación de la celda cambiarán estos materiales. La SLG (Soda-Lime Glass) que es vidrio de cal sodada, se ha usado ampliamente en celdas tipo calcopirita o CIGS debido a que presenta características, como por ejemplo, el coeficiente de expansión. Estos materiales deben soportar temperaturas muy altas en el proceso de fabricación, por lo tanto, también se debe tener en cuenta esa propiedad. Otro material prometedor son las UTG (ultra thin glass), que son los vidrios ultra delgados, que también tiene compatibilidad con celdas tipo calcopirita. El método de síntesis juega un papel importante y es que en el caso de la kesterita (CZTS) el sustrato que se emplee determinará el método de síntesis; sin embargo, también se usan sustratos como el SLG con contacto de molibdeno (Mo). De igual forma se está buscando emplear sustratos metálicos que reduzcan la contaminación del medio ambiente, por ejemplo, el titanio (Ti), este material está siendo estudiado debido a que también aporta flexibilidad, además que es un elemento abundante en la corteza terrestre y no es tóxico; por tanto, se estudiarán los sustratos que más se están empleando actualmente en celdas de segunda generación.

2.9.2 Contactos.

Los contactos se realizan a base de materiales metálicos, el contacto superior debe ser transparente y conductor eléctrico; hasta la fecha se han usado óxidos conductores transparentes (TCO) basados en ZnO y SnO₂, óxido indio estaño (ITO).

2.9.3 Capa absorbente.

Esta capa es la más importante de la celda ya que es la encargada de capturar los fotones provenientes del sol y generar los portadores de carga que posteriormente producirán la energía eléctrica que entrega la celda; se han estudiado muchos materiales como los de primera generación (silicio monocristalino y policristalino) y los de segunda generación (CdTe, CIGS, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ o CZTS).

El telururo de cadmio (CdTe) es un material muy usado para celdas tipo película delgada con una banda gap de 1.45 eV, este material presenta un alto coeficiente de absorción óptica más que las de primera generación por lo que genera una buena relación costo-eficiencia, aunque el cadmio (Cd) cuando reacciona con el telururo se vuelve cancerígeno y podría perjudicar a largo plazo en huesos y algunos órganos. Por otro lado, está el compuesto tipo calcopirita basado en elementos de los grupos I, III y IV que incluye Cu, In, Se, S y Ga, no obstante, estos elementos son escasos en la naturaleza que los hace costosos por lo que ha llevado a estudiar otros materiales como las CZTS que presenta una banda gap de 1.48 a 1.54 eV, la cual presenta elementos que son abundantes en la corteza terrestre y menos tóxicos, siendo este un buen candidato para ser utilizado en celdas solares, ya que ha presentado eficiencias teóricas del 33.7%. Así que también se estudiarán las celdas de segunda generación de acuerdo a los materiales empleados en la capa absorbente.

2.9.4 Capa buffer.

La capa buffer es un semiconductor tipo n, su función principal es la formación de la heterounión (p-n) con la absorbente, ya sea en el caso de calcopirita o kesterita que genere las mínimas pérdidas por absorción y sea capaz de conducir las cargas foto generadas hacia el circuito exterior con la menor recombinación hueco-electrón, sirviendo también como un acople mecánico.

2.9.5 Contacto superior.

Hace parte de la capa ventana, debe presentar la suficiente conductividad eléctrica y proporcionar un buen contacto óhmico con la capa buffer para recolectar el mayor número de cargas producidas por el dispositivo, reduciendo así las pérdidas de eficiencia.

3. CLASIFICACIÓN DE MÉTODOS DE SÍNTESIS, CAPA ABSORBENTE Y SUSTRATOS.

3.1 METODOS DE SÍNTESIS.

Para cada capa de la celda hay un proceso de síntesis, el cual puede ser físico o químico, este trabajo se enfoca en métodos físicos, ahora estos procesos de síntesis pueden incluir sistemas de vacío o no. Las técnicas que incluyen sistemas de vacío como sputtering, co-evaporación, evaporación de haz de electrones y deposición de láser pulsado son usadas debido a su alta calidad en la deposición en películas delgadas; por otro lado, también hay técnicas como reacción de estado sólido y ball milling, que son técnicas que no incluyen sistemas de vacío.

En los métodos de deposición física las materias primas se cargan en una cámara de vacío y se calientan a alta temperatura. Este calentamiento a alta temperatura hace que los átomos o moléculas escapen de la superficie del precursor en dirección al sustrato. La baja temperatura del sustrato permite que los átomos se condensen dando como resultado una película fina y sólida; una desventaja es el bajo rendimiento del recubrimiento, por lo tanto, el control de la composición de los elementos se vuelve bastante difícil. La sulfuración juega un papel importante en la estructura kesterita y la formación de su morfología, por lo que deben adoptarse condiciones adecuadas de sulfuración para lograr los resultados deseados; en la tabla 1 se observan los métodos de síntesis usados en diferentes capas de la celda.

Tabla 1. Algunas técnicas de deposición de acuerdo a la capa de la celda.

Capa	Técnica de deposición
Buffer	Pulverización catódica (sputtering)
	Evaporación térmica en vacío
Contactos	Pulverización catódica (sputtering)
Capa absorbente	Evaporación por calentamiento de haz de electrones
	Pulverización catódica (sputtering) por magnetrón
	Co-evaporación
	Deposición por láser pulsado (PLD)
	Evaporación térmica en vacío

3.1.1 Evaporación por haz de electrones.

La técnica de deposición física por evaporación de haz de electrones es adecuada para sintetizar películas delgadas con alta pureza, como su nombre lo indica, un haz de electrones se usa para bombardear el objetivo del ánodo, vaporizarlo y depositarlo en el material del sustrato que está relativamente a baja temperatura. Este método ofrece la ventaja de controlar la morfología y el grosor de la película, además, la eficiencia del consumo de material es alta en comparación con otros métodos. Por lo tanto, es preferible para la síntesis de película delgada.

3.1.2 Pulverización catódica.

Para la pulverización catódica, la fuerza motriz es la energía cinética de los iones energéticos. Los átomos son literalmente eliminados de la superficie del objetivo por estos iones en lo que se parece mucho a un juego de "billar atómico". Al igual que la evaporación, la pulverización catódica se realiza en una cámara de vacío, y los

átomos o moléculas viajan a través de la cámara hasta que se condensan para formar una película delgada. A diferencia de la evaporación, sin embargo, generalmente se requiere un gas de proceso para producir los iones. Esto se puede lograr usando una fuente de iones o por medio de un plasma. La pulverización por magnetrón generalmente se utiliza para la síntesis de películas finas, en el caso de la capa absorbente se obtiene a partir de la vaporización de los átomos precursores desde un blanco (target), mediante el bombardeo de éste por iones energético. Este tipo de deposición tiene ventajas como, un control preciso del espesor de la película que se esté manejando, así como la debida concentración del dopaje, también puede formar películas uniformes y suaves; el costo también es un factor muy importante en la fabricación de celdas por lo que este método de deposición es ventajoso ya que permite una adecuada producción en masa.

En el caso de la calcopirita se obtiene a partir de la vaporización de los átomos Cu, In, Ga, Se y S; que son el blanco, mediante el bombardeo de éste por iones energéticos; el cual se puede hacer de dos formas vaporización catódica en conjunto en el cual todos los elementos son vaporizados conjuntamente [32], y vaporización de los elementos Cu, In y Ga seguido de una selenización o sulfuración. Y en cuanto a la kesterita se han desarrollado diferentes procesos de deposición multicapa tanto de cada elemento individual Cu, Zn y Sn o una combinación o aleación de estos.

3.1.3 Evaporación térmica de vacío.

La técnica de deposición por evaporación térmica en vacío consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de lámina delgada sobre la superficie fría del substrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de $10e-06$ o $10e-05$ Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones bajas, el

recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (crisol) hasta el sustrato.

3.1.4 Co-evaporación.

A diferencia de otras técnicas de evaporación, esta técnica funciona con el principio similar al de evaporación del material-objetivo (evaporación simultánea de todas las fuentes) y su condensación sobre el sustrato para formar una película. El sustrato generalmente se calienta (300-500 ° C) durante la deposición para lograr la máxima difusión de los átomos en la superficie. El grosor y la composición se controlan fácilmente.

3.1.5 Deposición por láser pulsado.

El enfoque de deposición de láser pulsado es un proceso de deposición física al vacío que produce un láser pulsado de alta energía en la superficie objetivo para obtener plasma a alta presión y alta temperatura, implica el uso de pulsos de láser repetidos para la transferencia armoniosa de especies del objetivo al material del sustrato en un entorno controlado. La emisión de plasma se expande en la ubicación direccional cercana y deposita el sustrato para obtener una película delgada. Comparado con otras técnicas, este método es fácil de aplicar y puede depositar la película con una relación estequiométrica ideal mediante el control de la composición del objetivo de cerámica y la presión de oxígeno. Es adecuado para depositar las películas delgadas de óxido metálico y las películas hetero epitaxiales de múltiples componentes. El bombardeo del rayo láser de alta potencia hace que los átomos o las moléculas salgan chisporroteando a través del objetivo con alta energía dando como resultado la deposición de películas delgadas de alta calidad

a baja temperatura, la conductividad del objetivo también es el factor clave en la deposición de PLD.

3.2 CAPA ABSORBENTE.

Como se ha mencionado la capa absorbente es una de las más importantes de una celda solar, este material que puede ser un semiconductor y que a su vez puede ser un material orgánico o inorgánico; en este trabajo se estudiarán semiconductores con materiales inorgánicos. Todos ellos comparten un atributo: tienen excitaciones causadas por la absorción (1) genera energía debido a los fotones y (2) que son, o pueden convertirse en, electrones y huecos libres. La clasificación de las celdas se realizó a base de los materiales usados en la capa absorbente, por lo tanto, para este trabajo que se enfoca en los materiales de segunda generación tenemos: CIGS o llamados comúnmente como calcopirita, kesterita (CZTS), telururo de cadmio (CdTe), entre otros que se mostrarán en la tabla 2.

Tabla 2. Capa absorbente.

Material	Banda prohibida	Coefficiente de absorción	Eficiencia teórica
CIGS	1.101 – 1.68 eV directo	$>1 * 10^5 cm^{-1}$	22.6 %
CZTS	1.1-1.4 eV Directo	$> 10^4 cm^{-1}$	33.7 %
a-Si	1.75 eV Indirecto	$1.7 * 10^6 cm^{-1}$	13.2 – 15 %

CdTe	1.44-1.54 eV Directo	$1.1 * 10^6 \text{ cm}^{-1}$	22.1 %
CTS	0.9-1.4 eV Directo	$> 10^4 \text{ cm}^{-1}$	30 %

3.2.1 CIGS (Seleniuro de galio, indio y cobre).

Cu(In,Ga)Se₂ es una aleación de CuInSe₂ y CuGaSe₂ donde ambos cristalizan en la estructura de calcopirita . Es un semiconductor de banda de energía prohibida directa y su propiedad más atractiva es la capacidad de ajustar su brecha de banda de energía entre 1.01 eV y 1.68 eV debido a la variación de la fracción de Ga que conduce a la mejor absorción del espectro solar y a la relación no uniforme [Ga / (Ga + In)] en toda la capa absorbente, comúnmente denominada gradiente de Ga que permite la creación de una variación de la banda prohibida así como un campo eléctrico adicional en la capa absorbente. Se ha logrado una eficiencia teórica del 25.9% teniendo una configuración una capa ventana ZnO, como capa buffer CdS y capa absorbente CIGS. Se han investigado los efectos del dopaje Sb sobre las propiedades estructurales y eléctricas de películas (CIGS) preparadas por evaporación del haz de electrones en SLG, se doparon con capas Sb inferior y superior en las pilas de precursor, respectivamente. La barrera más grande en la interfaz CIGS / CdS después del dopado de la capa Sb superior en la pila contribuyó al aumento de Voc (voltaje de circuito abierto) de la celda solar CIGS lo que incremento la eficiencia a nivel de laboratorio. Esta tecnología es apta para ser aplicada no sólo sobre sustratos rígidos, sino también sobre sustratos flexibles.

3.2.2 a-Si (Silicio amorfo).

Las celdas solares de a-Si han sido reconocidas como una de las alternativas rentables para las celdas de silicio cristalino debido a varias ventajas, tales como menor consumo de materia prima, escalabilidad para la producción en masa y la aplicación a módulos flexibles liviano. Sin embargo, la eficiencia de celdas solares de a-Si es aún baja en comparación con otras tecnologías basadas en materiales inorgánicos que incluyen silicio cristalino, Cu(In,Ga)Se₂ y CdTe. El rendimiento del dispositivo se atribuye principalmente a la absorción débil debido a su naturaleza de banda prohibida indirecta, y a su vez por el método de crecimiento de la capa absorbente. Para desarrollar celdas solares a-Si de alta eficiencia; la absorción de luz juega un papel clave en el aumento de la luz infrarroja débilmente absorbida y también su eficiencia de conversión de energía es limitada debido a la delgada capa de absorción y al problema de la degradación de la luz. Convencionalmente, se han usado capas de TCO (sintetizadas química o físicamente) y metales como sustratos para que las celdas solares dispersen la luz incidente en varios ángulos. Sin embargo, la calidad del material de a-Si:H se deteriora cuando se deposita en superficies texturizadas. Los beneficios adicionales de α-Si: H incluyen un bajo costo de fabricación y un menor tiempo de recuperación de la energía.

3.2.3 CZTS (Sulfuro de estaño, zinc y cobre).

La CZTS o Cu₂ZnSnS₄ es un semiconductor tipo p que ha recibido cada vez más atención en los últimos años debido a su alto coeficiente de absorción ($10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$), sus espesores reducidos debido a su gap directo (1.1-1.4 eV), situándose dentro de los rangos óptimos para obtener una máxima eficiencia teórica según el límite de Shockley-Queisser mayor al 30%. El coeficiente de absorción ha permitido obtener dispositivos con espesores de 600 [nm] y eficiencias del 8%. Asimismo, las celdas tipo CZTS presentan bajo costo, son amigables con el ambiente y una temperatura de punto de fusión de 1260 K, lo que hace que el

compuesto sea más adecuado para la síntesis a altas temperaturas; por todo esto la CZTS es considerada como una selección prometedora para los materiales de próxima generación de celdas solares. Las celdas solares CZTS sobre sustratos de vidrio rígido han progresado satisfactoriamente, con una eficiencia de conversión de energía (PCE) más alta de 12,7% para celdas solares $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$, (CZTSSe), fabricada por IBM. Sin embargo, la demanda de sustratos flexibles empleados en aplicaciones espaciales hacen que las mejores opciones en sustratos sean de acero inoxidable, aluminio, titanio y materiales orgánicos, debido a que presentan ventajas tales como mayor resistencia a altas temperaturas, buena resistencia mecánica, entre otros. Además, la cristalinidad de las películas delgadas de CZTS sobre sustratos de láminas metálicas es mayor que en sustratos de vidrio.

Hay varias técnicas de deposición para la síntesis de esta capa, sin embargo, las más utilizadas son las de deposición física de vacío como el sputtering, la co-evaporación y deposición de láser pulsado; el método de pulverización catódica (sputtering) ha presentado buena reproducibilidad, además de una gran área de deposición y un control de espesor de la película.

Ahora bien, estudios recientes han mostrado que el contenido de cobre en esta capa mejora las condiciones físicas; por ejemplo, al aplicarle una fuerza de tensión a la película es normal que se formen grietas en la superficie, sin embargo, con el aumento del cobre, se reducen la formación de estas grietas, lo que con lleva a presentar un buen rendimiento en la resistencia a la flexión en las CZTS. En este tipo de celdas el contenido de cobre y zinc permite reducir las fases secundarias; si la relación $\text{Cu}/(\text{Zn} + \text{Sn})$ se acerca a uno, se reducirá la calidad de esta, disminuyendo así la brecha de banda óptica; a su vez que el dopaje con Na en las celdas CZTS también mejora la eficiencia; el cual obtuvo una eficiencia de 4.63 % con evaporación al vacío por lo tanto las técnicas de preferencia son las físicas y de $6.2 \pm 0.3\%$ a $6.4 \pm 0.4\%$ con un PCE de 6.9% registrado en función del área total de la celda, a mayor eficacia se debe a una mayor Voc debido al dopado con sodio, aunque el sputtering o pulverización catódica es un método apropiado; dado que

puede producirse a una alta velocidad de deposición y es un proceso fácil en cuanto a fabricación de celdas tipo películas delgada con buena uniformidad y calidad.

3.2.4 CdTe (Telurio de Cadmio).

La heterounión entre CdTe y CdS constituye una unión p-n en celdas solares de segunda generación. Estas celdas están compuestas por una capa gruesa CdTe encargada de la absorción de la luz y una capa delgada CdS como capa buffer. La película CdTe tiene una brecha de banda de energía directa de 1.45 eV y un coeficiente de absorción de $1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$; estas propiedades permiten que capas de 1 μm de espesor, sean suficientes para capturar toda la luz visible.

Las películas delgadas de CdTe son normalmente depositadas con un gran número de técnicas, no obstante, una de las más usadas en el mercado es la sublimación en espacio cerrado (CSS), el cual es un método de deposición física de vapor; los semiconductores compuestos como el CdTe tienen eficiencias altas, debido a que a temperaturas de crecimiento altas mejoran la velocidad de deposición y la calidad de la unión.

3.2.5 CTS (Sulfuro de estaño y cobre).

El Cu_2SnS_3 o CTS es un semiconductor ternario tipo p compuesto de elementos no tóxicos y abundantes en la naturaleza que está emergiendo no solo por estas ventajas, sino también por su estructura óptima y propiedades ópticas debido a su alto coeficiente de absorción de aproximadamente 10^4 cm^{-1} , los elementos que lo componen tendría una eficiencia de conversión teórica del 30% y a comparación de las celdas CZTS y CIGS, esta permite el control de fases secundarias que se forman durante la sintetización. La estructura del cristal depende del método de deposición y del ambiente, puesto que este material exhibe un tipo diferente de estructura, lo que permite obtener diferentes band gap, los cuales están entre 0.9-1.4 eV.

3.3 SUSTRATO.

Como se ha mencionado, el sustrato es la capa que puede modificarse dependiendo las características deseadas, en este caso, la propiedad más significativa es la flexibilidad. Materiales como vidrio, plásticos y metales se abordarán a continuación, teniendo en cuenta sus características principales, su papel en cuanto al rendimiento y del tipo de celda solar, en la tabla 3 se presenta un resumen de los sustratos de mayor visibilidad.

Tabla 3. Tipos de sustratos.

Sustrato	Material	Tipo de celda usada
Vidrio	SLG	CIGS, CZTS, CdTe, CdS
	UTG	CIGS
Óxidos	ITO	CdS, CIGSe
	FTO	CIS, CZTS, CdS
Sustratos metálicos	Ti, Mo, Al, SS	CIGS, CZTS

3.3.1 SLG (Soda Lime Glass – vidrio de cal sodada).

El vidrio de cal o soda lime glass en inglés es un vidrio relativamente económico y asequible, el cual es altamente usado en la fabricación de celdas solares debido a su alto coeficiente de expansión térmico y a su baja resistencia a cambios repentinos de temperatura. Por lo general cuando se usa este sustrato se acompaña por otra capa, que es comúnmente un metal para mejorar la conductividad eléctrica,

y la adhesión entre el sustrato y la capa absorbente. En el caso de celdas de segunda generación con CZTS o CdTe como capa absorbente se emplean sustratos de SLG con contactos posteriores de Mo, Ti, entre otros. En otros casos se dopa este sustrato con elementos como sodio para mejorar la eficiencia de la celda como ocurre en celdas con capa absorbente tipo calcopirita o CIGS. Otro factor importante es que la SLG está compuesto por óxidos que proporcionan impurezas alcalinas que son necesarias para el proceso de selenización (el sustrato es calentado a altas temperaturas en una atmósfera que contiene sulfuro o selenio que es un elemento clave de la capa absorbente), estas impurezas actúan como dopantes que mejoran el rendimiento de la celda. Igualmente se cuenta con un sustrato de vidrio con boro silicato (BSG), pero se ha demostrado que la SLG presenta mejores características en los dispositivos fotovoltaicos.

3.3.2 ITO (Indium tin oxide- óxido de indio estaño).

El óxido de indio dopado con estaño es un material conductor transparente usado en métodos de deposición como haz de electrones o técnicas de bombardeo (sputtering). Las propiedades ópticas y electrónicas de las películas ITO dependen de algunos factores como los parámetros de deposición y los materiales que se depositaran sobre el sustrato. Estos factores también permiten al sustrato contener una alta densidad de portadores de carga para conducir, sin embargo, cuanto mayor sea la densidad de los portadores de carga menor será la transparencia, estas propiedades permiten que estos sustratos sean muy usados en la industria. En las celdas tipo CIS el óxido de indio ha jugado un papel importante debido a sus características, por ejemplo, en las celdas solares ultra delgada (CIGSe) basadas en materiales con un amplio band gap este sustrato presenta una baja eficiencia de conversión.

3.3.3 FTO (Fluorine tin oxide – óxido de flúor estaño).

El FTO presenta una buena transparencia y buenas propiedades ópticas, debido a su band gap; este sustrato presenta una baja resistencia eléctrica gracias a la alta concentración de portadoras causadas por las vacantes de oxígeno y el dopante de flúor adicional; ha sido reconocido como un material muy prometedor, ya que es relativamente estable bajo condiciones atmosféricas, químicamente inerte, mecánicamente duro, resistente a altas temperaturas, tiene una alta tolerancia a la abrasión física y es de menor costo que el óxido de indio y estaño. Se ha investigado el efecto de la cantidad de flúor para dopar el sustrato ya que se puede degradar en cuanto a propiedades eléctricas debido a un alto contenido de flúor. Este sustrato presenta propiedades ópticas buenas, ya que la energía de la banda prohibida para películas de óxidos metálicos dopados es mayor debido a que la brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción aumenta por la acumulación de niveles bajos de energía en la conducción causada por el aumento en la concentración de portadores. Se ha usado en celdas con CIS, CZTS como capa absorbente debido a que su resistividad eléctrica es baja.

3.3.4 Sustratos metálicos.

Los sustratos metálicos se han estado usando en la fabricación de celdas solares, sobre todo el acero inoxidable (SS), titanio (Ti), molibdeno (Mo) y aluminio (Al); contando el Mo con una mayor predominancia en celdas solares con tecnología calcopirita y CZTS, ya que han sido esenciales para lograr altas eficiencias de foto conversión en estos módulos. El Mo es un material ideal para formar el contacto posterior en CIGS y en otras celdas de película delgada debido a su baja resistividad eléctrica, de igual manera su coeficiente de expansión térmica se iguala con la SLG; otra propiedad importante del Mo es su emitancia térmica (es la medida de la capacidad de un panel para liberar el calor que ha absorbido), por lo que esta capa debe tener una alta reflectancia en el rango infrarrojo, sino también una excelente

estabilidad térmica a altas temperaturas, las cuales llegan hasta los 800°C ; otras propiedades como alta función de trabajo, baja reactividad química y la habilidad de formar un contacto óhmico lo hacen atractivo.

Otro material atractivo es el Ti, debido a su flexibilidad, bajo costo y su alta estabilidad térmica permite el crecimiento de la capa absorbente (CIGS) [86], también se han desarrollado pruebas donde se juntan dos capas una de Mo y otra de Ti, y se observó un aumento en la eficiencia de la celda debido al dopaje moderado del Ti y una mayor adherencia del Mo al sustrato.

Las láminas de Ti se seleccionan frecuentemente como sustratos en celdas solares flexibles debido a su excelente resistencia a la corrosión y su alta relación resistencia / peso. Las láminas metálicas, como Cr-Steels, Ti, Mo, Al y algunas aleaciones son prometedores sustratos flexibles porque son económicas, livianas, presentan mayor tiempo de vida y son resistentes a los procesos de fabricación a altas temperaturas. Además, el uso de sustratos metálicos flexibles elimina la necesidad de la deposición de una capa metálica como contacto inferior.

3.3.5 UTG (Ultra thin glass – vidrio ultra delgado).

Este tipo de sustrato hace referencia a sustratos con un grosor menor que 100 *nm* y es un material emergente que está siendo utilizado en la industria electrónica, este es un material con baja contaminación química, ligero y de baja rugosidad en comparación con otros sustratos, es una eficiente barrera contra contaminantes y agua en comparación como los polímeros; el uso de sustratos UTG siguiendo el modelo de las CIGS puede ayudar a mejorar las celdas con aplicaciones donde la flexibilidad sea un factor importante.

4. ANÁLISIS Y RESULTADOS.

De acuerdo con la recopilación de información sobre métodos de síntesis de película delgada, se analizaron los métodos de deposición física más usados en la sintetización de celdas solares; pulverización catódica (sputtering), evaporación y deposición por láser pulsado. Respecto a ello podemos encontrar los resultados en las siguientes tablas:

Tabla 4. Resultados métodos de síntesis.

Método de deposición	Evaporación	Evaporación por haz de electrones	Deposición por láser pulsado (PLD)	Pulverización catódica (sputtering)
Propiedad				
Deposición líder en películas de óxidos y metales	NO	NO	SÍ	SÍ
Control de espesor de la película	NO	SÍ	SÍ	SÍ
Uso de cámara de vacío	SÍ	SÍ	SÍ	SÍ
Requiere fuente adicional para deposición	NO	Generador de haz de electrones	Generador láser pulsado	Fuente de iones o de un plasma
Capas a Sintetizar	Capa absorbente	Buffer	Capa absorbente	Buffer Contactos Capa absorbente
Dependencia de la conductividad del sustrato	NO	NO	SI	NO
Rango de temperatura de trabajo (°C)	300-500	300-500	550	300-600

Por otra parte, en la clasificación de la capa absorbente, se compararon las celdas solares de película delgada que son favorables debido a la cantidad mínima de material que requieren para su fabricación y el aumento en la eficiencia, en donde las kesteritas son atractivas al combinar elevado coeficiente de absorción y la alta abundancia en la corteza terrestre de los elementos constituyentes. Además el bajo costo y la fácil fabricación le han permitido competir con la tecnología convencional de películas de silicio, incluso este material se está considerando como un reemplazo para las películas absorbentes basadas en calcogenuros convencionales como el CdTe, que presenta metales pesados como el cadmio Cd y elementos escasos y de alto costo como el indio (In) y galio (Ga). La tabla 5 presentan los resultados más significativos en este proyecto.

Tabla 5. Resultados capa absorbente.

Material	CIGS	CZTS	CdTe	a-Si
Propiedad				
BUEN COEFICIENTE DE ABSORCIÓN	$1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$	10^4 cm^{-1}	$1.7 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$	$1.1 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$
POSIBILIDAD DE VARIAR LA BANDA PROHIBIDA	SÍ	SÍ	NO	NO
EFICIENCIA TEÓRICA (%)	22.6	33.7	22.1	15
CON ELEMENTOS CONSTITUTIVOS MÁS ABUNDANTES	Cu	Cu, Zn, S	-	Si
CON ELEMENTOS CONSTITUTIVOS MENOS TÓXICOS	Cu, Ga	Cu, Zn, Sn	-	Si
RELACIÓN EFICIENCIA-COSTO	Medio	Alta	Media	Media-baja

Luego de clasificar los sustratos flexibles, se compararon los sustratos de vidrio y óxidos con los de acero inoxidable, Ti y Mo, cuyas láminas de metal normalmente tienen menor tasa de transmisión de vapor de agua, mayor conductividad eléctrica y mayor resistencia térmica que las de vidrio y plásticos. Como resultado, el costo de fabricación y construcción de módulos de células solares se reducirá sustancialmente porque no es necesario el uso de una capa metálica entre la capa absorbente y el sustrato (contacto inferior). Sin embargo, para una mayor relación potencia-peso y una fabricación más simple, las películas de plástico han atraído la atención, pero la conductividad es mejor en los metales que en los plásticos y lo más importante, se permite un tratamiento a temperaturas más altas. Esto se resumirá en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados sustratos.

Sustrato			
Propiedad	Vidrio	Óxidos	Metálicos
Resistencia a cambios de temperatura y atmosféricos	NO	SI	SI
Transparencia	SI	SI	NO
Coeficiente de expansión térmica (°C)	300-600	350-600	800
Uso de contacto inferior	Contacto de Molibdeno	SI	NO
Flexibilidad	SI	SI	SI

Por último se presentan unas gráficas donde se muestra las investigaciones por año, primero las que se usaron en este trabajo, donde el cambio más notable es en

la kesterita; primero porque este trabajo se enfoca en este tipo de capa absorbente y también porque es un material emergente y muy estudiado actualmente.

En la segunda gráfica se puede apreciar que en cuanto a las celdas tipo CIGS, CdTe y silicio amorfo han tenido un progreso lento desde 1975, a su vez que la competencia solo ha sido entre ellas; sin embargo desde el año 2005 aproximadamente empiezan a surgir nuevos materiales como la kesterita y otros, haciendo más competencia, además de que estos materiales emergentes han tenido un progreso rápido en su eficiencia comparado con las otras tecnologías de segunda generación, las líneas que son de color morado no es de nuestro interés ya que son celdas multijuntura.

Figura 8. Número de artículos investigados vs año.

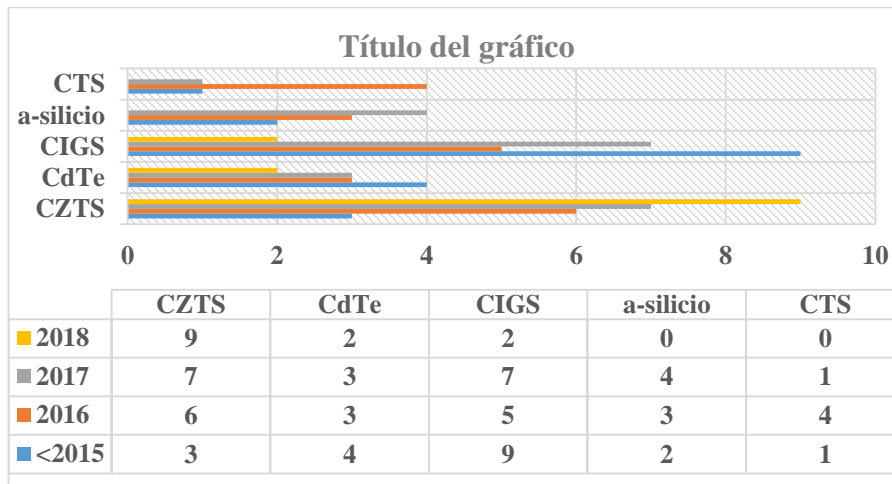
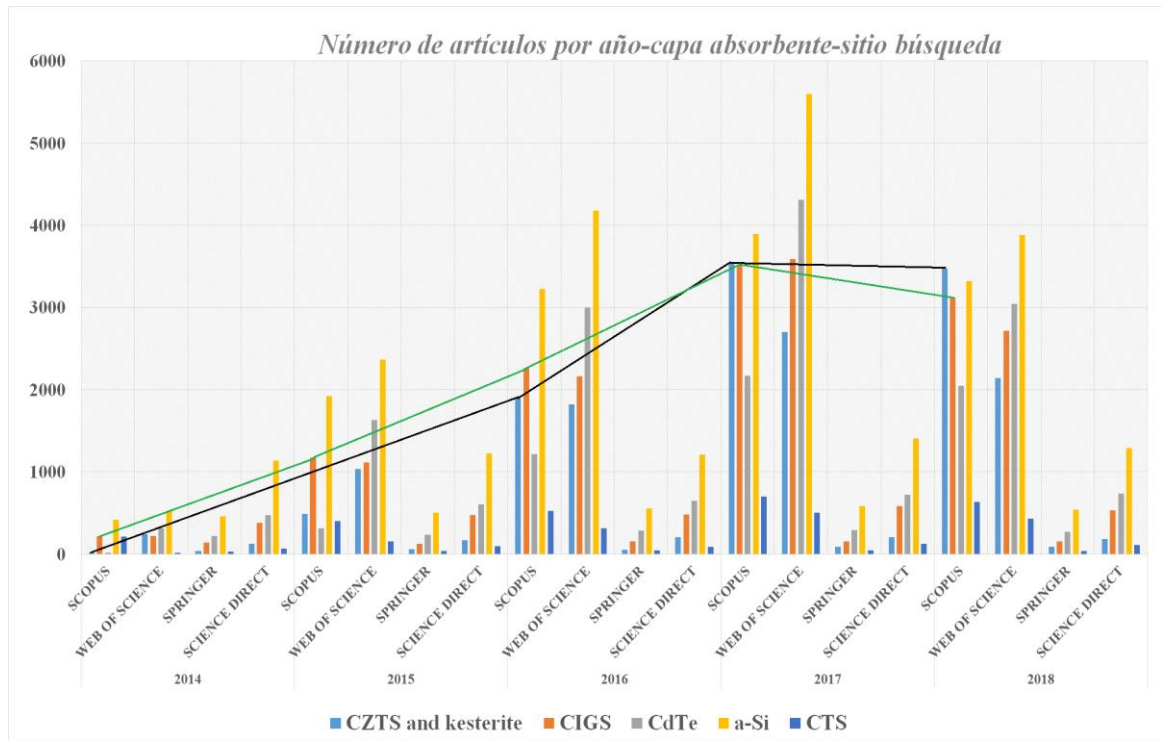


Figura 9. Número de artículos investigados – año - sitio de búsqueda.



5. CONCLUSIONES.

Se clasificaron las celdas solares tipo película delgada de mayor visibilidad, se analizaron los métodos de síntesis de cada capa de la celda, se estudiaron los sustratos flexibles y las capas absorbentes más empleadas actualmente.

Con base en los análisis y resultados se pudo concluir que el método de deposición física con mayores ventajas en cuanto a área de deposición, uniformidad y calidad para la fabricación de celdas solares de película delgada es la pulverización catódica (sputtering). Adicionalmente, esta técnica es adecuada para producción en masa, control en la concentración de dopaje y fácil tránsito a nivel comercial.

En relación con el estudio de la capa absorbente se encontró que las kesteritas tienen eficiencias teóricas más altas, es decir mayores al 32%, gracias a su alto coeficiente de absorción ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$), gap directo entre 1.1eV y 1.4eV. Así mismo, sus elementos constitutivos son menos tóxicos que los empleados actualmente, tienen mayor abundancia en la corteza terrestre, lo cual conlleva a un menor costo, haciendo de esta tecnología adecuada para celdas flexibles.

Los sustratos que se emplean en la fabricación de celdas solares son diversos. Los más empleados actualmente son el vidrio de cal sodada o soda lime, sustratos metálicos como el Mo y el Ti, óxidos como el ITO y el FTO. El titanio es uno de los más adecuados para la fabricación de celdas solares flexibles ya que presenta baja resistividad eléctrica, coeficiente de expansión térmica adecuado y permite eliminar un contacto de la celda solar que contribuye a reducir costos.

De acuerdo a lo anterior es factible la síntesis de una celda solar flexible por medio de la deposición física de vacío pulverización catódica, ya que con esta se puede sintetizar la capa absorbente tipo kesterita, y a su vez sobre un sustrato metálico especialmente el titanio ya que resiste altas temperaturas, se puede evitar el uso de una capa extra como el electrodo, y se ha demostrado que es resistente a fuerzas de tensión y flexible, además de que la universidad cuenta con la cámara de vacío

de pulverización catódica y el grupo GISEL está orientado a la fabricación de celdas solares flexibles con capa absorbente tipo kesterita.

BIBLIOGRAFÍA.

AHMADI, S.; et al. The role of physical techniques on the preparation of photoanodes for dye sensitized solar cells, *Int. J. Photoenergy*, 2014.

ALI, N.; et al. Advances in nanostructured thin film materials for solar cell applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 22 January 2016.

AMAN, M. M., et al. A review of Safety, Health and Environmental (SHE) issues of solar energy system. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 41, pp. 1190–1204, 2015.

BAHFIR, A.; BOUMAOUR, M. and KECHOUANE, M. Prospects of potential ZnMgO front layer in CZTS solar cells. *Optik (Stuttg)*. vol. 169, no. March, pp. 196–202, 2018.

BELGHACHI and LIMAM, N. Effect of the absorber layer band-gap on CIGS solar cell. *Chinese J. Phys.*, vol. 55, no. 4, pp. 1127–1134, 2017.

BOLT, R.; UHD, P. and ETTLINGER, R. B. Deposition CTS and CZTS for solar cells by pulsed laser deposition and pulsed electron deposition, 2016.

BANYAMIN, Z.; KELLY; P.; WEST, G. and BOARDMAN, J. Electrical and Optical Properties of Fluorine Doped Tin Oxide Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *Coatings*, vol. 4, no. 4, pp. 732–746, 2014.

BÖER, K. W.. *Handbook of the physics of Thin-Film Solar Cells*. University of Delaware, Naples, USA; Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013.

BOURAIYOU, A.; AIDA, M. S.; TOMASELLA, E. and ATTAF, N. ITO substrate resistivity effect on the properties of CuInSe₂ deposited using two-electrode system. *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 5, pp. 1241–1244, 2009.

BOTERO Londoño Mónica Andrea. Síntesis y caracterización de nuevos materiales no tóxicos empleados como capa buffer y capa absorbente en la fabricación de celdas solares, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2008.

BRAMMERTZ, G. et al. Electrical characterization of Cu₂ZnSnSe₄ solar cells from selenization of sputtered metal layers, *Thin Solid Films*, vol. 535, no. 1, pp. 348–352, 2013.

BREW, K. W.; MCLEOD, S. M.; GARNER, S. M. and AGRAWAL, R. Improving efficiencies of Cu₂ZnSnS₄ nanoparticle based solar cells on flexible glass substrates. *Thin Solid Films*, vol. 642, no. February, pp. 110–116, 2017.

BUBE, R. H. Photovoltaic materials, Properties of semiconductor materials, Standford University, USA, Imperial College Press, 1998, vol.1.

CASTILLO, R. H.; ACOSTA, M.; RIECH, I. and SANTANA-RODRÍGUEZ, G. Optic Study of ZnS / CdS structures for solar cells applications, *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 148, pp. 95–100, 2017.

CAZZANIGA, A.; et al. Solar Energy Materials & Solar Cells Ultra-thin Cu₂ZnSnS₄ solar cell by pulsed laser deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 166, no. November 2016, pp. 91–99, 2017.

CHEN, J.; et al. Applied Surface Science Performance enhancement in Sb doped Cu (InGa) Se₂ thin film solar cell by e-beam evaporation. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 271–278, 2018.

CLAYTON, A. J.; et al. Solar Energy Materials & Solar Cells MOCVD of Cd (1 Å x) Zn (x) S / CdTe PV cells using an ultra-thin absorber layer. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 101, pp. 68–72, 2012.

DHANKHAR, Meena; SINGH, Om Pal and SINGH, V.N. Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods CSIR – National Physical Laboratory, Dr. K.S. Krishanan Marg, New Delhi 110012, India. August 2014.

DHERE, R. G; et al. CdTe solar cell with industrial Al:ZnO on soda-lime glass. Thin Solid Films, vol. 519, no. 21, pp. 7142–7145, 2011.

DONG, L.; CHENG, S.; LAI, Y.; ZHANG, H and JIA, H. Sol-gel processed CZTS thin film solar cell on flexible molybdenum foil. Thin Solid Films, vol. 626, pp. 168–172, 2017.

E. Płaczek-Popko. Top PV market solar cells 2016. Top PV market solar cells 2016.

FARAJ, M.G. and TABOADA, P. Comparative Studies of the Properties of ZnO Sprayed Thin Films on Different Polymer Substrates for Flexible Solar Cell Applications. J Inorg Organomet Polym (2017) 27:1405–1411.7 Junio 2017.

FARHAN, M. S.; ZALNEZHAD, E.; BUSHROA, A. R. and SARHAN, A. A. D. Electrical and optical properties of indium-tin oxide (ITO) films by ion-assisted deposition (IAD) at room temperature. Int. J. Precis. Eng. Manuf., vol. 14, no. 8, pp. 1465–1469, 2013.

FERNÁNDEZ, P.A.; SALOMÉ, P.M. and CUNHA, A.F. Precursor's order effect on the properties of sulfurized Cu₂ZnSnS₄ thin films. Semicond. Sci Technol. 24, 2009.

FRAGA, D.; et al. Developing CIGS solar cells on glass-ceramic substrates. *Mater. Lett.* vol. 221, pp. 104–106, 2018.

FRAGA, D.; et al. Ecologic ceramic substrates for CIGS solar cells. *Ceram. Int.*, vol. 42, no. 6, pp. 7148–7154, 2016.

FRANTZ, J. A. et al. Characterization of Cu(In, Ga)Se₂ thin films and devices sputtered from a single target without additional selenization, *Conf. Rec. IEEE Photovolt. Spec. Conf.*, vol. 519, no. 22, pp. 000364–000367, 2011.

GAO, Ying; et al. Heteroepitaxial silicon thin films on flexible polycrystalline metal substrates for crystalline photovoltaic solar cells: A comparison between physical vapor deposition and plasma-enhanced chemical vapor deposition. *IEEE*. 16 October 2014.

GERTHOFFER, Arnaud; et al. CIGS solar cells on flexible ultra-thin glass substrates: Characterization and bending test. *Thin Solid Films*. 5 September 2015.

GUIFANG, Han; et al. Towards high efficiency thin film solar cells. *Progress in Materials Science*. 24 February 2017.

HARA, K. O.; SUZUKI, S. and USAMI, N. Formation of metastable cubic phase in SnS thin films fabricated by thermal evaporation. *Thin Solid Films*, vol. 639, pp. 7–11, 2017.

HERICHE, H.; ROUABAH and BOUARISSA, N. High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping,” *Optik (Stuttg)*. vol. 127, no. 24, pp. 11751–11757, 2016.

HERSCH, P. and ZWEIBEL, K. *Basic photovoltaic principles and methods*, 1982.

KANG, S.; SHARMA, R.; SIM; J. K. and LEE, C. R. Band gap engineering of tandem structured CIGS compound absorption layer fabricated by sputtering and selenization. *J. Alloys Compd.*, vol. 563, pp. 207–215, 2013.

KATAGIRI, H.; et al. Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2455–2460, 2009.

KHOSH SIRAT, N. and YUNUS, N. A. M. Copper-Indium-Gallium-diSelenide (CIGS) Nanocrystalline Bulk Semiconductor as the Absorber Layer and Its Current Technological Trend and Optimization. *Nanoelectron. Mater. Dev.*, 2016.

KIM, S. T.; KIM, K.; YUN, J. H. and AHN, B. T. A new simple route to grow Cu(In,Ga)Se₂ thin films with large grains in the co-evaporation process. *Curr. Appl. Phys.*, vol. 18, no. 8, pp. 912–918, 2018.

KOIKE, J.; et al. Preparation of Cu₂SnS₃ Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors. *The Japan Society of Applied Physics*; 22 October 2012

LI, C. et al. Characterization of sputtered CdSe thin films as the window layer for CdTe solar cells. *Mater. Sci. Semicond. Process.* vol. 83, no. April, pp. 89–95, 2018.

LI, J., SHEN, H.; SHANG, H.; LI, Y. and WU, W. Performance improvement of flexible CZTSSe thin film solar cell by adding a Ge buffer layer, *Mater. Lett.*, vol. 190, pp. 188–190, 2017.

LI, L.; ZHANG, S.; YANG, Z.; BERTHOLD, E. E. S. and CHEN, W. Recent advances of flexible perovskite solar cells. *J. Energy Chem.*, vol. 0, pp. 1–17, 2018.

LI, W.; YAN, X.; ABERLE, A. G. and VENKATARAJ, S. Effect of a TiN alkali diffusion barrier layer on the physical properties of Mo back electrodes for CIGS solar cell applications, *Curr. Appl. Phys.*, vol. 17, no. 12, pp. 1747–1753, 2017.

LI, Z.; et al. A simple structure of Cu₂ZnSnS₄ / CdS solar cells prepared by sputtering, *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 526, no. September, pp. 80–83, 2017.

LIN, Qingfeng; et al. High Performance thin film solar cells on plastic substrates with nanostructure-enhanced flexibility .ELSEVIER, 02 de March de 2016.

LIU, W. S.; HU, H. C.; PU, N. W. and LIANG, S. C. Developing flexible CIGS solar cells on stainless steel substrates by using Ti/TiN composite structures as the diffusion barrier layer. *J. Alloys Compd.*, vol. 631, pp. 146–152, 2015.

LIU, Y.; XU, J.; YANG, Y. and XIE, Z. Effects of copper content on properties of CZTS thin films grown on flexible substrate. *Superlattices Microstruct.*, vol. 100, pp. 1283–1290, 2016.

LOKHANDE, A. C.; et al. Development of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 153, pp. 84–107, 2016.

MARTÍ, R. Obtención de estructuras calcopirita (CIGS) y kesterita (CZTS) como absorbentes para dispositivos fotovoltaicos de capa fina mediante métodos de síntesis de bajo coste, tesis, Universitat Jaume I de Castellón, Dic.19, 2016.

MATSUI, T.; et al. Development of highly stable and efficient amorphous silicon based solar cells, *Proc. 28th European Photovoltaic Solar Energy Conference (2013)* 2213–2217.

NIKITENKOV, N.; NOWSHAD, A. and SAJEDUR, K.; Modern Technologies for creating the Thin-Film Systems and Coatings, Close-Spaced Sublimation (CSS): A Low-Cost, High-Yield Deposition System for Cadmium Telluride (CdTe) Thin Film Solar Cells, september 28th 2016.

NING, Y.; et al., Effects of substrates, film thickness and temperature on thermal emittance of Mo/substrate deposited by magnetron sputtering, *Vacuum*, vol. 128, pp. 73–79, 2016.

OPENSTAX, Chemistry, Rice University, Houston, Texas, chapter 7.5, Strengths of ionic and covalent bonds; Jun. 20, 2016. Disponible: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/7-5-strengths-of-ionic-and-covalent-bonds/>.

PLATZER-BJÖRKMAN Charlotte. Kesterite compound semiconductors for thin film solar cells. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017, 4:84–90.

QARONY, W.; et al., Efficient amorphous silicon solar cells: characterization, optimization, and optical loss analysis. *Results Phys.*, vol. 7, pp. 4287–4293, 2017.

RAMAMURTHI, K.; MATHURI and BABU, R. Ramesh, Effect of Sb incorporation on the structural, optical, morphological and electrical properties of CdSe thin films deposited by electron beam evaporation technique. *Thin Solid Films*, vol. 660, no. October 2017, pp. 23–30, 2018.

RAVINDIRAN, M. y PRAVEENKUMAR, C. Status review and the future prospects of CZTS based solar cell – A novel approach on the device structure and material modeling for CZTS based photovoltaic device. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 94, no. December 2017, pp. 317–329, 2018.

RITSCHER, A. Synthesis and Structural Characterization of Semiconductors based on Kesterites, pp. 1–153, 2016

ROMERO, C. y LÓPEZ, C., Medición de la constante de Planck utilizando LEDs, Facultad de ciencias exactas y naturales. Universidad de Buenos Aires. Mayo 2001.

R.Secretariat, Renewables 2017 Global Status Report (Paris: REN21 Secretariat).

SAIFULLAH, M; et al., Insertion of the AGS layer at the CIGSe/ITO interface: A way to reduce the formation of the GaOxinterfacial phase in CIGSe solar cells. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 178, no. September 2017, pp. 29–37, 2018.

SARKAR, M. N. I. and GHOSH, H. R. Efficiency improvement of amorphous silicon single junction solar cell by design optimization, 2017 Int. Conf. Electr. Comput. Commun. Eng., pp. 670–675, 2017.

SHAFARMAN, W. N. and STOLT, L. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Cu(InGa)Se₂ Solar Cells, 2nd ed., Edited University of Delaware, Newark, DE, USA, Uppsala University, Uppsala, Sweden, 2011.

SIEBENTRITT Susanne. Chalcopyrite compound semiconductors for thin film solar cells. Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 2017.

SLANG, S.; et al. Optical properties and surface structuring of Ge₂₀Sb₅S₇₅ amorphous chalcogenide thin films deposited by spin-coating and vacuum thermal evaporation, Mater. Chem. Phys., vol. 203, pp. 310–318, 2018.

STUCKELBERGERA, Michael; et al. Review: Progress in solar cells from hydrogenated amorphous silicon. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 09 January 2017.

TAESOO, D. Leea; ABASIFREKE and U. Ebongb. A review of thin film solar cell technologies and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 70, April 2017, Pages 1286-1297.

TEXTOS CIENTÍFICOS, [online]. Disponible: <https://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-metales/teoria-bandas>. (2006)

THANGARAJU, M.; JAYARAM, A. and KANDASAMY, R. Structural, morphological, optical and electrical properties of e-beam deposited nanocrystalline CdTe:Cu alloy thin films from mechanical alloyed samples. *Appl. Surf. Sci.*, vol. 449, pp. 2–9, 2018.

TRABELSI, I.; HARIZI, A. and KANZARI, M. Complex impedance spectroscopy of Sn₄Sb₆S₁₃ thin films deposited by thermal vacuum evaporation. *Thin Solid Films*, vol. 631, pp. 161–171, 2017.

VANALAKAR, S. A.; et al. Materials Science in Semiconductor Processing Fabrication of Cu₂(Zn_xMg_{1-x})SnS₄ thin films by pulsed laser deposition technique for solar cell applications, vol. 76, no. December 2017, pp. 50–54, 2018.

VANALAKAR, S. A.; et al. Solar Energy Materials & Solar Cell Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells using pulsed laser deposition technique. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 138, pp. 1–8, 2015.

WANG, D.; ZHAO, W.; ZHANG, Y. and LIU, S. Path towards high-efficient kesterite solar cells. *J. Energy Chem.*, vol. 27, no. 4, pp. 1040–1053, 2017.

WANG, Y ; et al. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review. RSC publishing, May 2013.

WANG, Z.; et al. Influence of deposition potential on Cu₂ZnSnS₄ thin-film solar cells co-electrodeposited on fluorine-doped tin oxide substrates. *J. Alloys Compd.*, vol. 701, pp. 465–473, 2017.

W. Andrés y LOZADA, V., Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada, no. 20, 2012.

XIE, M.; et al. Preparation and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films and solar cells fabricated from quaternary Cu-Zn-Sn-S target. *Int. J. Photoenergy* 2013.

YAZICI, S.; et al. Growth of Cu₂ZnSnS₄ absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications. *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 563–573, 2015.

YADAV, B. S.; BADGUJAR, A. C. and DHAGE, S. R. Effect of various surface treatments on adhesion strength of magnetron sputtered bi-layer Molybdenum thin films on soda lime glass substrate. *Sol. Energy*, vol. 157, no. September, pp. 507–513, 2017.

YANG, Kee-Jeong; et al. Comparison of chalcopyrite and kesterite thinfilm solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 13 September 2016.

YOUNG, I.; et al. Influence of annealing temperature on the properties and solar cell performance of Cu₂SnS₃ (CTS) thin film prepared using sputtering method (a) Intensity [a . u.]. *J. Alloys Compd.*, vol. 688, pp. 12–17, 2016.

ZHANG, H.; XIE, M.; ZHANG, S. and XIANG, Y. Fabrication of highly crystallized Cu₂SnS₃ thin films through sulfurization of Sn-rich metallic precursors. *J. Alloys Compd.*, vol. 602, pp. 199–203, 2014.

ZHENG, L.; et al. Angular solar absorptance and thermal stability of Mo–SiO₂ double cermet solar selective absorber coating. *Sol. Energy*, vol. 115, pp. 341–346, 2015.

ZHUANG, M. X.; et al. Morphology-controlled growth of special nanostructure CuInS₂ thin films on an FTO substrate and their application in thin film solar cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 1, pp. 806–814, 2015.

ZIMMER, Thomas. *Semiconductores y la unión PN*, Universidad de Burdeos, Francia. Disponible:
http://www.labri.fr/perso/billaud/Helios2/resources/es05/chapter_5_ES.pdf.