



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad De Química

Modificación superficial del óxido conductor transparente con
una película delgada de ZnO y nanofibras electrohiladas de
ZnO para su aplicación en la celda solar CdS/PbS

Que como parte de los requisitos para obtener el
Grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta
Rodrigo Hernández Hernández

Dirigido por:
Dra. Claudia Elena Pérez García
Co-Director:
Dra. Aime Margarita Gutiérrez Peralta

Querétaro, Qro. a 25/05/2026

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.

Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Química
Maestría en Ciencias de la Energía

Modificación superficial del óxido
conductor transparente con una película
delgada de ZnO y nanofibras
electrohiladas de ZnO para su aplicación
en la celda solar CdS/PbS.

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias de la Energía

Presenta
Rodrigo Hernández Hernández

Dirigido por:
Dra. Claudia Elena Pérez García

Co-dirigido por:
Dra. Aime Margarita Gutiérrez Peralta

Presidente: Dra. Claudia Elena Pérez
García

Secretario: Dra. Aime Margarita
Gutiérrez Peralta

Vocal: Dr. Francisco Javier De Moure
Flores

Suplente: Dra. Liliana Licea Jiménez

Suplente: Dr. José Santos Cruz

Centro Universitario, Querétaro, Qro.

Fecha de aprobación por el Consejo Universitario 04/2026

México

Contenido

Introducción	9
<i>Impacto de los combustibles fósiles y el desarrollo de la energía solar fotovoltaica</i>	<i>10</i>
Antecedentes.....	12
<i>Inicios de la tecnología solar fotovoltaica</i>	<i>12</i>
<i>La heterounión sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo (CdS/PbS).....</i>	<i>12</i>
<i>Nanofibras de Óxido de Zinc (ZnO)</i>	<i>14</i>
Marco teórico	15
<i>Estructura de bandas de los materiales solidos</i>	<i>15</i>
<i>Clasificación de Materiales según su Ancho de Banda Prohibida</i>	<i>17</i>
<i>Propiedades de Estado Sólido.....</i>	<i>18</i>
<i>Semiconductores</i>	<i>19</i>
<i>Heterounión.....</i>	<i>24</i>
<i>Estructura cristalina de los semiconductores.....</i>	<i>28</i>
<i>Óxidos conductores transparentes.....</i>	<i>31</i>
<i>Recombinación.....</i>	<i>31</i>
<i>Celdas solares.....</i>	<i>32</i>
<i>Deposito por baño químico.....</i>	<i>34</i>
<i>Electrohilado.....</i>	<i>36</i>
<i>Calcogenuros</i>	<i>37</i>
<i>Caracterización de materiales:.....</i>	<i>40</i>
Hipótesis.....	45
Objetivos.....	45
Objetivo general	46
Objetivos específicos	46
Metodología	46
<i>Limpieza de los substratos</i>	<i>47</i>
<i>Depósito de los semiconductores</i>	<i>47</i>
Resultados.....	48
Caracterización Estructural	48
Perfilometría.....	49
Difracción de rayos x.....	50
Espectroscopía Raman.....	57

Caracterización óptica	60
Espectroscopía UV-Vis	60
Espectroscopía FT-IR	64
Caracterización Morfológica y Química	66
Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	66
Caracterización eléctrica.....	74
Efecto Hall	74
Mediciones de Corriente-Voltaje	78
Conclusiones	84
Referencias	85

Índice de figuras

Figura 1. Costos de producción energética a partir de fuentes renovables del 2010-2020	11
Figura 2. Estructura de bandas de los materiales sólidos.....	18
Figura 3. Estructura del semiconductor silicio intrínseco.....	20
Figura 4. Semiconductores extrínsecos tipo n (A) y p (B)	21
Figura 5. Tipos de heterouniones	26
Figura 6. Diagrama de bandas de la celda solar fabricada	28
Figura 7. Tipos de estructuras cristalinas	29
Figura 8. Tipos de defectos puntuales	30
Figura 9. Tipos de recombinación.....	32
Figura 10. Esquema general de una celda solar.....	34
Figura 11. Deposito por baño químico.	35
Figura 12. Esquema general del electrohilado.....	37

Figura 13. Esquema de medición por perfilometría.....	47
Figura 15. Difractograma de CdS con un depósito de 45 minutos.	52
Figura 16. Difractograma de PbS con un depósito de 4 horas.....	53
Figura 17. Difractograma de PbS con un depósito de 5 horas.....	54
Figura 18. Difractograma de la película delgada de ZnO.....	55
Figura 19. Difractograma de la las nanofibras de ZnO.....	56
Figura 20. Espectro Raman del PbS.....	57
Figura 21. Espectro Raman del CdS	58
Figura 23. (A) Espectro de transmisión del CdS a 45 minutos de depósito y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc.	61
Figura 24. (A) Espectro de transmisión del CdS a 60 minutos de depósito y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc.....	62
Figura 25. (A) Espectro de transmisión del ZnO y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc.....	63
Figura 26. Aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para el PbS con un tiempo de depósito de 4 horas.	65
Figura 27. Aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para el PbS con un tiempo de depósito de 5 horas.	66
Figura 28. Imágenes SEM del Pb.....	67
Figura 29. Imágenes SEM del CdS.....	69
Figura 30. Imágenes SEM del ZnO.....	71
Figura 31. Imágenes SEM de las nanofibras de ZnO	73
Figura 32. Diagrama de Corriente vs Voltaje	72
Figura 33. Diagrama Potencia vs Voltaje.....	73
Figura 34. Diagrama de Densidad de Corriente vs Voltaje	74

Índice de tablas

Tabla 1. Espesor de las películas delgadas.....	48
Tabla 2. EDS para el PbS.....	68
Tabla 3. EDS para el PbS.....	70
Tabla 4. EDS para el ZnO.....	71
Tabla 5. Efecto Hall CdS.....	75
Tabla 6. Efecto Hall PbS.....	76
Tabla 7. Efecto Hall ZnO.....	77
Tabla 8. Mediciones de Corriente-Voltaje	70

Resumen

En esta tesis se estudió la modificación superficial del óxido conductor transparente FTO mediante la incorporación de una película delgada de ZnO y nanofibras electrohiladas del mismo material, implementadas como capa intermedia en la heteroestructura CdS/PbS. Se ensamblaron dispositivos fotovoltaicos con tres configuraciones distintas, una con solo la película delgada de ZnO obtenida por la técnica de sol-gel, otra con únicamente nanofibras electrohiladas de ZnO, y una tercera con la combinación de ambas capas. Esto permitió evaluar comparativamente el efecto individual y conjunto de cada modificación sobre el desempeño del dispositivo. Se estudiaron las propiedades de los materiales por medio de las técnicas de microscopia electrónica de barrido, espectroscopia de ultravioleta-visible y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, así como de difracción de rayos X, con el objetivo de evaluar sus propiedades morfológicas, ópticas y estructurales. Asimismo, se realizaron mediciones eléctricas de las películas individuales y del dispositivo. Los resultados mostraron que la incorporación de película delgada y nanofibras de ZnO en la heteroestructura CdS/PbS mejoró significativamente la eficiencia de conversión energética de la celda solar. La eficiencia aumentó en dos órdenes de magnitud, desde $1.3 \times 10^{-5} \%$ en la heterounión CdS/PbS sin modificación, hasta $1.47 \times 10^{-3} \%$ con la capa intermedia basada en película de ZnO y nanofibras electrohiladas de ZnO.

Palabras clave: Óxido conductor transparente (FTO), nanofibras electrohiladas de ZnO, Heteroestructura CdS/PbS, eficiencia de conversión fotovoltaica.

Abstract

The surface modification of the transparent conductive oxide FTO was investigated through the incorporation of a ZnO thin film and electrospun nanofibers of the same material, used as an intermediate layer in the CdS/PbS heterostructure. Photovoltaic devices were assembled in three different configurations: one with only the ZnO thin film obtained via the sol-gel method, another combining the ZnO thin film with electrospun nanofibers, and a third without an intermediate layer. This setup enabled a comparative assessment of the individual and combined effects of each modification on device performance.

The material properties were analyzed using scanning electron microscopy, ultraviolet-visible spectroscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, and X-ray diffraction to evaluate their morphological, optical, and structural characteristics. Electrical measurements were also conducted on the individual films and the complete devices.

The results demonstrated that incorporating both the ZnO thin film and electrospun nanofibers into the CdS/PbS heterostructure significantly enhanced the solar cell's energy conversion efficiency. The efficiency increased by two orders of magnitude—from $1.3 \times 10^{-5}\%$ in the unmodified CdS/PbS heterojunction to $1.47 \times 10^{-3}\%$ with the ZnO film and electrospun nanofiber-based interlayer.

Keywords: Transparent conducting oxide (FTO), electrospun ZnO nanofibers, CdS/PbS heterostructure, photovoltaic conversion efficiency.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD

Declaro que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras. Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Rodrigo Hernández', is written on a small, rectangular piece of paper with a light blue border. The signature is stylized and cursive.

Rodrigo Hernández Hernández

Introducción

Impacto de los combustibles fósiles y el desarrollo de la energía solar fotovoltaica

Desde la Revolución Industrial, el uso de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural han sido fundamentales para el crecimiento económico y el desarrollo industrial. Sin embargo, este desarrollo ha tenido un costo significativo para el medio ambiente, contribuyendo de manera considerable al aumento de los gases de efecto invernadero (GEI) en la atmósfera. Según el panel intergubernamental sobre cambio climático (IPCC), las concentraciones de dióxido de carbono (CO₂) han aumentado aproximadamente 280 partes por millón (ppm) desde la era preindustrial a más de 410 ppm en la actualidad [1].

El crecimiento poblacional ha sido otro factor crucial en el aumento de la demanda energética. Desde 1950, la población mundial se ha triplicado, alcanzando aproximadamente 7.9 mil millones en 2021, de los cuales el 55% habita en zonas urbanas de alto consumo energético y se estima que para mediados del siglo XXI serán al menos un 68% [2]. Este incremento ha llevado a una mayor demanda de energía para satisfacer las necesidades de transporte, calefacción, refrigeración y producción industrial. La Agencia Internacional de Energía (IEA) estima que el consumo global de energía ha aumentado en más del 50% desde 1990 [3].

A pesar de la abundancia de combustibles fósiles, los costos de producción han variado significativamente debido a factores geopolíticos, fluctuaciones en el mercado y costos ambientales. Por ejemplo, el costo de producción de petróleo puede oscilar entre 10 y 50 dólares estadounidenses (USD) por barril, dependiendo de la región y la tecnología utilizada [4]. Estos costos, junto con las preocupaciones ambientales, han impulsado el desarrollo de fuentes de energía renovable, como la solar fotovoltaica.

La energía solar fotovoltaica ha emergido como una solución viable para mitigar los problemas asociados con los combustibles fósiles. En la última década, el costo de los paneles solares ha disminuido en más del 80% (Fig.1), haciendo que la energía solar sea competitiva con los combustibles fósiles en muchas regiones del mundo [5].

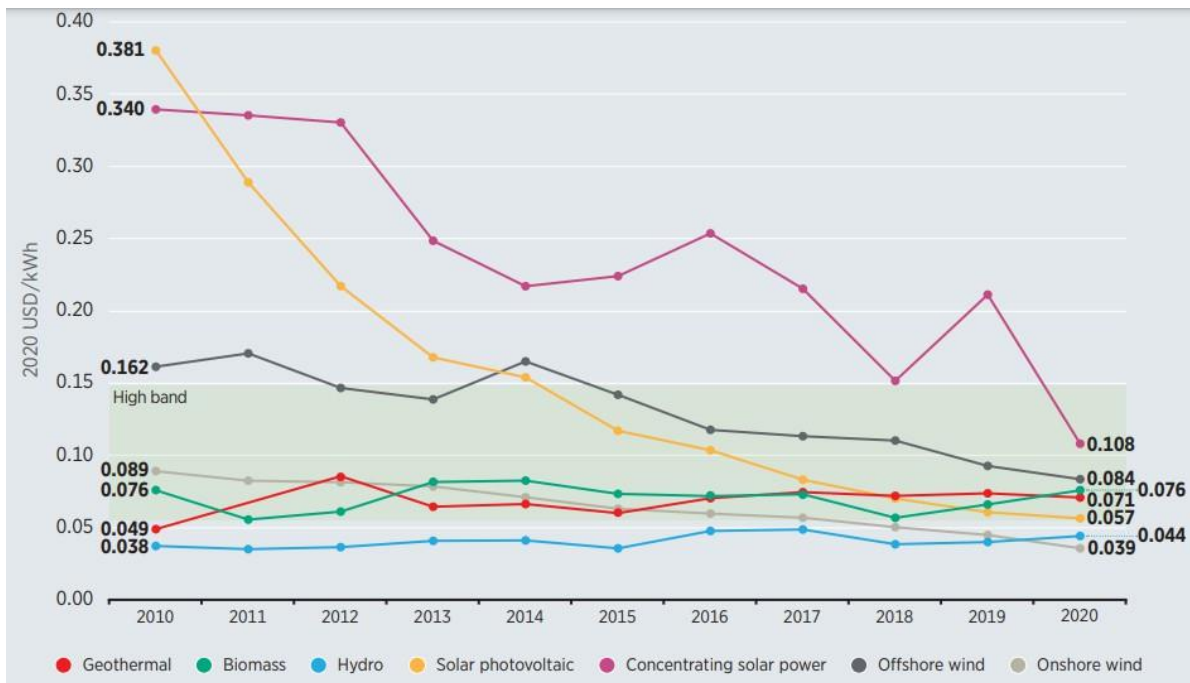


Figura 1. Costos de producción energética a partir de fuentes renovables del 2010-2020 [5].

La capacidad instalada global de energía solar fotovoltaica ha crecido exponencialmente, alcanzando más de 710 GW en 2020. Este aumento indica el avance y la aceptación de la energía solar fotovoltaica como una fuente de energía viable y sostenible a nivel mundial. La importancia de este crecimiento se puede analizar desde varias perspectivas, incluyendo su impacto ambiental al reducir emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), económico al ser una fuente de generación de empleo que basa su funcionamiento en energía renovable, y tecnológico en el desarrollo de nuevos materiales o modificaciones que favorezcan su eficiencia [5].

Organismos internacionales como la Organización de las Naciones Unidas (ONU) y acuerdos como el Acuerdo de París han sido fundamentales para impulsar la adopción de energías renovables. El Acuerdo de París, adoptado en 2015, tiene como objetivo limitar el aumento de la temperatura global a menos de 2°C por encima de los niveles preindustriales, y preferiblemente a 1.5°C. Para lograr esto, se requiere una reducción significativa en las emisiones de GEI y una transición

hacia fuentes de energía limpia [6].

Antecedentes

Inicios de la tecnología solar fotovoltaica

El efecto fotovoltaico, descubierto por Edmond Becquerel en 1839, es la base para la conversión de energía solar en electricidad. Este efecto implica la generación de una corriente eléctrica en un material semiconductor cuando se expone a la luz solar, debido a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción, creando pares electrón-hueco que pueden ser separados por un campo eléctrico para generar corriente eléctrica [7]. Posteriormente, Charles Fritts, un inventor estadounidense, desarrolló la primera celda solar práctica en 1883. Fritts recubrió una lámina de selenio semiconductor con una capa delgada de oro para formar una unión metal-semiconductor. El selenio, cuando es expuesto a la luz solar, genera electrones libres y huecos, similar al proceso que ocurre en las celdas solares modernas. Aunque la eficiencia de esta primera celda solar era extremadamente baja (alrededor del 1%), Fritts demostró que era posible generar una corriente eléctrica a partir de la luz solar [8]. En 1954, los científicos Daryl Chapin, Calvin Fuller y Gerald Pearson de los Bell Labs en los Estados Unidos desarrollaron la primera celda solar de silicio eficiente. Esta celda tenía una eficiencia de aproximadamente el 6%, un avance significativo comparado con la celda de Fritts. Utilizaron silicio cristalino de alta pureza y técnicas avanzadas de unión p-n para mejorar la eficiencia de conversión de la luz solar en electricidad [9].

La heterounión sulfuro de cadmio y sulfuro de plomo (CdS/PbS)

Las celdas solares de película delgada fueron desarrolladas alrededor de 1972 como una alternativa a las celdas solares de silicio cristalino y lograron una eficiencia de conversión de energía de aproximadamente 10%. Debido a este

potencial para reducir costos y a su capacidad de permitir la fabricación de dispositivos más ligeros, flexibles y eficientes, dicha tecnología se posicionó rápidamente como una de las más importantes [10]. Años más tarde, en 1990 Michael Grätzel, llevo a cabo los primeros estudios sobre la inclusión de nanomateriales en celdas solares y posteriormente introdujo la celda solar sensibilizada por colorante (DSSC, del inglés Dye-sensitized solar cells) en 1991, un dispositivo que emplea nanomateriales para mejorar la absorción de luz y la eficiencia [11].

La heterounión entre sulfuro de cadmio (CdS) y sulfuro de plomo (PbS) ha sido ampliamente estudiada en la última década debido a su potencial para mejorar la eficiencia de las celdas solares de película delgada. Diversas técnicas de depósito y modificaciones estructurales han sido exploradas para optimizar el rendimiento de estas celdas. Hernández-Borja et al. (2011) realizaron la síntesis de películas delgadas de CdS/PbS utilizando la técnica de depósito por baño químico (CBD, del inglés chemical bath deposition) libre de amoníaco. La eficiencia de conversión de las celdas solares resultantes fue de 1.63%, destacando la viabilidad del método y su potencial para aplicaciones fotovoltaicas [12]. Posteriormente, Obaid et al. (2012) también trabajaron en la obtención de películas delgadas de CdS/PbS mediante depósito por baño químico, obteniendo una eficiencia de conversión muy similar de 1.65%, lo que confirma la reproducibilidad del método [13]. En 2013, el mismo grupo de trabajo sintetizó películas delgadas de CdS/PbS utilizando un depósito por baño químico asistido por microondas. Esta técnica permitió alcanzar una eficiencia de conversión ligeramente superior de 1.68%, mostrando como la asistencia por microondas puede mejorar la eficiencia de las celdas solares [14]. Más adelante, se llevaron a cabo modificaciones significativas en la estructura de la heterounión CdS/PbS. Ho Yeon et al. (2015) introdujeron una doble capa absorbente en la heterounión, lo que resultó en una mejoría significativa de la eficiencia de conversión, alcanzando un 4.03% [15]. Este avance demostró que las modificaciones en la estructura de la capa absorbente pueden tener un impacto considerable en el rendimiento de las celdas solares. Continuando con esta línea de investigación, el mismo grupo de trabajo estudió el efecto de depositar CdS

sobre nanobarras de óxido de zinc (ZnO) recubiertas por centrifugación para la síntesis de celdas solares CdS/PbS. En este estudio, Yeon et al. (2017) lograron una eficiencia de conversión notablemente alta de 5.59% [16]. Este resultado subraya la importancia de las nanoestructuras y los métodos de deposición avanzados en la optimización del rendimiento de las celdas solares de película delgada.

Estos avances en la eficiencia de las celdas solares basadas en la heterounión CdS/PbS han puesto de manifiesto la importancia de la ingeniería de interfaces y la incorporación de nanoestructuras para optimizar el transporte de carga y la absorción de luz. En particular, la integración de óxido de zinc (ZnO) como capa funcional ha emergido como una estrategia clave en el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de película delgada. Debido a sus propiedades electrónicas favorables, como una alta movilidad de electrones y una amplia banda prohibida, así como su compatibilidad con técnicas de síntesis a escala nanométrica, el ZnO permite diseñar arquitecturas más eficientes. La incorporación de estructuras como nanofibras de ZnO ha demostrado mejorar significativamente el rendimiento fotovoltaico, especialmente cuando se utilizan como modificadores de capa en combinación con semiconductores tipo II como CdS y PbS [17].

Nanofibras de Óxido de Zinc (ZnO)

El ZnO es uno de los semiconductores más empleados en películas para dispositivos fotovoltaicos, gracias a su baja energía necesaria para desplazar electrones (3.3eV a 298K), lo que favorece una alta movilidad. Adicionalmente, puede actuar como un contacto selectivo debido a su energía de banda de valencia (alrededor de 7.8 eV). Con la técnica de electrohilado es posible obtener nanofibras partiendo de soluciones poliméricas, de las cuales se obtienen estructuras de dimensiones en ordenes de magnitud bajos y alta densidad superficial respecto al volumen, las cuales se pueden depositar en una gran variedad de sustratos, como es el caso de la modificación de los óxidos conductores transparentes. Lo cual les otorga numerosas ventajas respecto a las películas delgadas convencionales, puesto que incrementan significativamente su

capacidad de transportar cargas, y por ende su eficiencia [17]. Las nanofibras de ZnO obtenidas por medio de electrohilado han demostrado tener un buen desempeño en dispositivos fotovoltaicos, como es el caso de celdas solares sensibilizadas por colorantes, incrementando su eficiencia a 0.13% en estudios realizados para desarrollar celdas solares enfocadas en la producción energética en zonas rurales [18]. Como técnica de síntesis, es importante tener en cuenta los factores que pueden influir en el producto final y procurar la uniformidad en el diámetro de las nanofibras para garantizar un buen rendimiento. Estos factores son: el voltaje aplicado, la distancia de la aguja al plato colector, la viscosidad de la solución polimérica y el flujo de inyección, adicionalmente parámetros como la humedad y la temperatura del ambiente pueden alterar la morfología de la estructura [17]. Pruebas realizadas en celdas solares híbridas han demostrado una mejora en la eficiencia de conversión mayor a un 100% tras modificar la estructura del CdS con nanofibras de ZnO electrohiladas en dispositivos fabricados a partir de compuestos inorgánicos tipo-n, nanomateriales inorgánicos y polímeros conjugados tipo-p. De igual manera, se obtienen incrementos en el potencial de eficiencia de conversión dentro de estos dispositivos desde un 0.3% hasta un 0.65% a partir de la optimización del arreglo en la heteroestructura con la modificación del ITO al agregar nanofibras electrohiladas de ZnO por medio de la técnica de recubrimiento por centrifugación, lo cual permite una mayor absorción de luz en la región visible y una mayor transferencia de carga [19].

Marco teórico

Estructura de bandas de los materiales solidos

La física del estado sólido es una rama de la física que estudia las propiedades de los sólidos mediante el análisis de su estructura atómica y la dinámica de sus electrones. Un concepto fundamental en este campo es la teoría de bandas, la cual describe cómo los electrones ocupan diferentes niveles de energía en un

sólido y cómo estas configuraciones determinan las propiedades eléctricas, ópticas y térmicas del material [20].

Principio de Exclusión de Pauli

El principio de exclusión de Pauli es esencial para comprender la estructura de bandas. Establece que no puede haber dos electrones en un átomo que tengan los mismos cuatro números cuánticos. En un sólido, este principio se extiende a la formación de bandas de energía, donde cada nivel de energía puede estar ocupado por un máximo de dos electrones con espines opuestos [20].

Electrones de Valencia

Los electrones de valencia son los electrones en la capa más externa de un átomo y son cruciales para la formación de enlaces químicos y la conducción eléctrica en sólidos. En un cristal, los electrones de valencia de los átomos individuales interactúan y forman bandas de energía extendidas en todo el sólido [21].

Formación de Bandas

Cuando los átomos se combinan para formar un sólido, los niveles de energía de sus electrones de valencia se solapan y forman bandas de energía. Estas bandas se pueden clasificar en:

Banda de Valencia: Ocupada por los electrones de valencia, es la banda más alta que está completamente llena en condiciones normales.

Banda de Conducción: Es la banda superior a la banda de valencia y está vacía en un estado no excitado. Los electrones pueden saltar a esta banda mediante la absorción de energía, permitiendo la conducción eléctrica.

Entre la banda de valencia y la banda de conducción, puede existir una brecha de energía conocida como el ancho de banda prohibida E_g . La magnitud de esta banda prohibida determina las propiedades electrónicas del material [22].

Clasificación de Materiales según su Ancho de Banda Prohibida

La clasificación de los sólidos en conductores, aislantes y semiconductores se basa en la magnitud del E_g (Figura 2):

Conductores (Metales): Tienen bandas de valencia y de conducción que se solapan, lo que permite que los electrones se muevan libremente y el material conduzca electricidad [22].

Aislantes: Poseen un E_g grande, generalmente mayor de 4 eV. Esta gran brecha impide que los electrones salten de la banda de valencia a la banda de conducción, resultando en una baja conductividad eléctrica [22].

Semiconductores: El ancho de banda prohibido es más pequeño, típicamente entre 0.1 y 4 eV. Esto permite que algunos electrones sean promovidos a la banda de conducción mediante la absorción de energía térmica o fotónica, posibilitando la conducción eléctrica bajo ciertas condiciones [22].

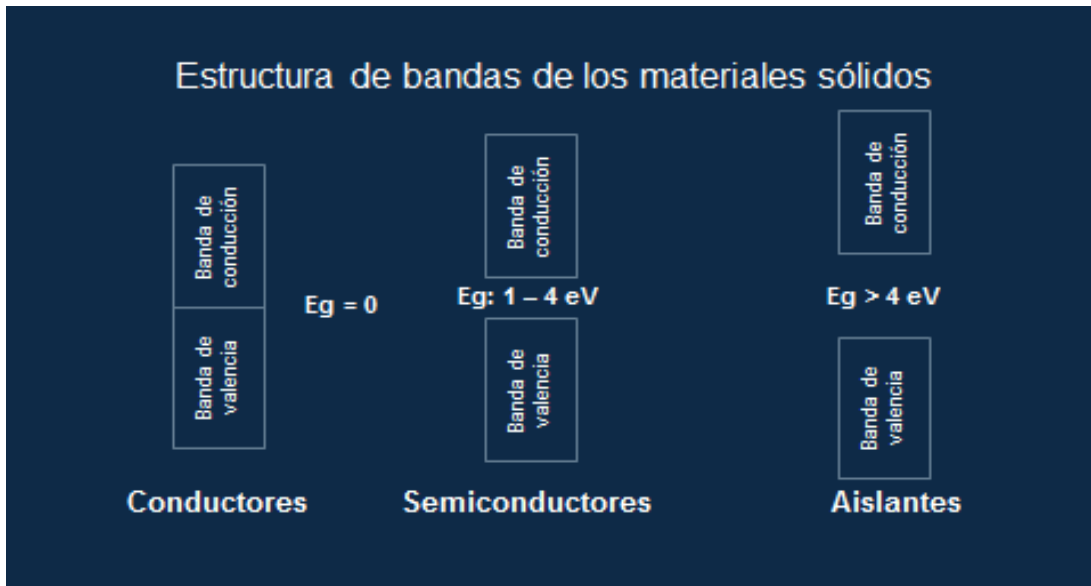


Figura 2. Estructura de bandas de los materiales sólidos.

Propiedades de Estado Sólido

Las propiedades electrónicas de los materiales sólidos están íntimamente relacionadas con su estructura de bandas. Algunas de estas propiedades son:

Conductividad Eléctrica: Depende de la densidad de estados en la banda de conducción y de la movilidad de los electrones. Los metales tienen alta conductividad debido a la superposición de sus bandas de valencia y de conducción, mientras que los semiconductores tienen conductividad variable dependiendo de la temperatura y el dopaje [23].

Propiedades Ópticas: La absorción y emisión de luz en sólidos está directamente relacionada con las transiciones electrónicas entre bandas. Los semiconductores con E_g en el rango visible pueden absorber y emitir luz visible, haciéndolos útiles para aplicaciones optoelectrónicas [23].

Propiedades Térmicas: La capacidad de un material para conducir calor también está relacionada con su estructura de bandas. Los electrones libres en los metales

no solo conducen electricidad sino también calor, mientras que en los aislantes y semiconductores, la conducción térmica se realiza principalmente a través de vibraciones de la red cristalina (fonones) [23].

Semiconductores

Los semiconductores son materiales que poseen una conductividad eléctrica intermedia entre los conductores (como los metales) y los aislantes (como el vidrio). El término "semiconductor" fue acuñado en el siglo XX a medida que los investigadores exploraban las propiedades eléctricas de materiales que no se comportaban estrictamente como buenos conductores o aislantes. Los semiconductores son fundamentales para la electrónica moderna, permitiendo el funcionamiento de dispositivos como transistores, diodos, y celdas solares [24].

Los semiconductores presentan una serie de características que los hacen únicos y valiosos en diversas aplicaciones tecnológicas. La característica más distintiva de los semiconductores es su energía de ancho de banda prohibida (E_g), que es la energía requerida para que un electrón migre de la banda de valencia a la banda de conducción. La E_g puede variar ampliamente desde 0 a 4 eV dentro de los diferentes semiconductores y determina sus propiedades ópticas y eléctricas [25].

Clasificación de los semiconductores

Los semiconductores se pueden clasificar de varias maneras, dependiendo de sus propiedades específicas y su estructura; sin embargo, la clasificación más empleada es dividirlos como intrínsecos y extrínsecos (Fig. 2). Un semiconductor intrínseco es un material semiconductor puro en el cual la proporción de electrones y huecos es la misma. El nivel de Fermi en estos materiales está entre la banda de valencia y la banda de conducción, indicando la energía con un 50% de probabilidad de encontrar un electrón. Aplicando una diferencia de potencial, los electrones se dirigen al contacto positivo y los huecos al negativo, generando

una corriente que es la suma de la contribución de ambos portadores de carga. Al aumentar la temperatura, se crean más pares electrón-hueco, incrementando la corriente. Si la temperatura baja, la corriente disminuye (Fig. 2) [24].

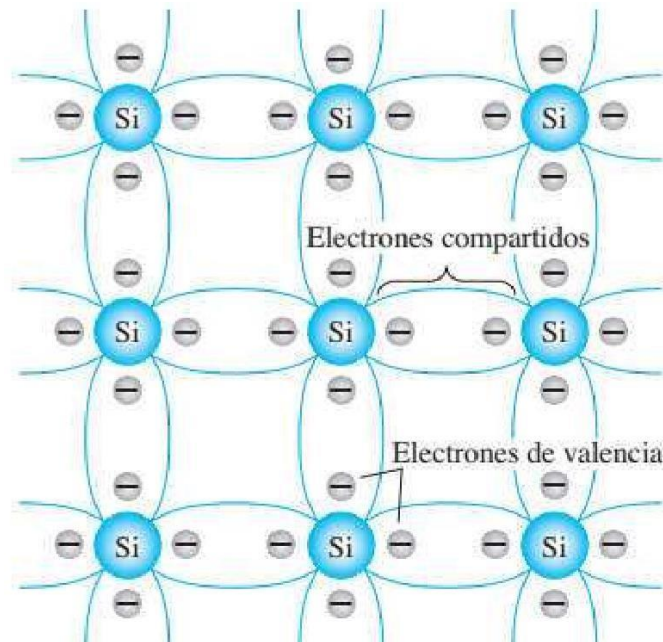


Figura 3. Estructura del semiconductor silicio intrínseco [26].

Por otra parte, a los semiconductores extrínsecos, se les introduce deliberadamente una pequeña cantidad de impurezas para modificar sus propiedades eléctricas (Figura 4). Estas impurezas, llamadas dopantes, se añaden en concentraciones extremadamente bajas, del orden 0.01 ppm. Los dopantes se eligen específicamente basándose en si tienen 5 o 3 electrones en su banda de valencia, conocidos como dopantes pentavalentes o trivalentes, respectivamente. Esta elección determina si el semiconductor resultante será de tipo n o tipo p dependiendo si lo que se está adicionando son electrones adicionales o huecos adicionales, variando así sus propiedades optoelectrónicas y permitiendo la creación de dispositivos electrónicos avanzados [27].

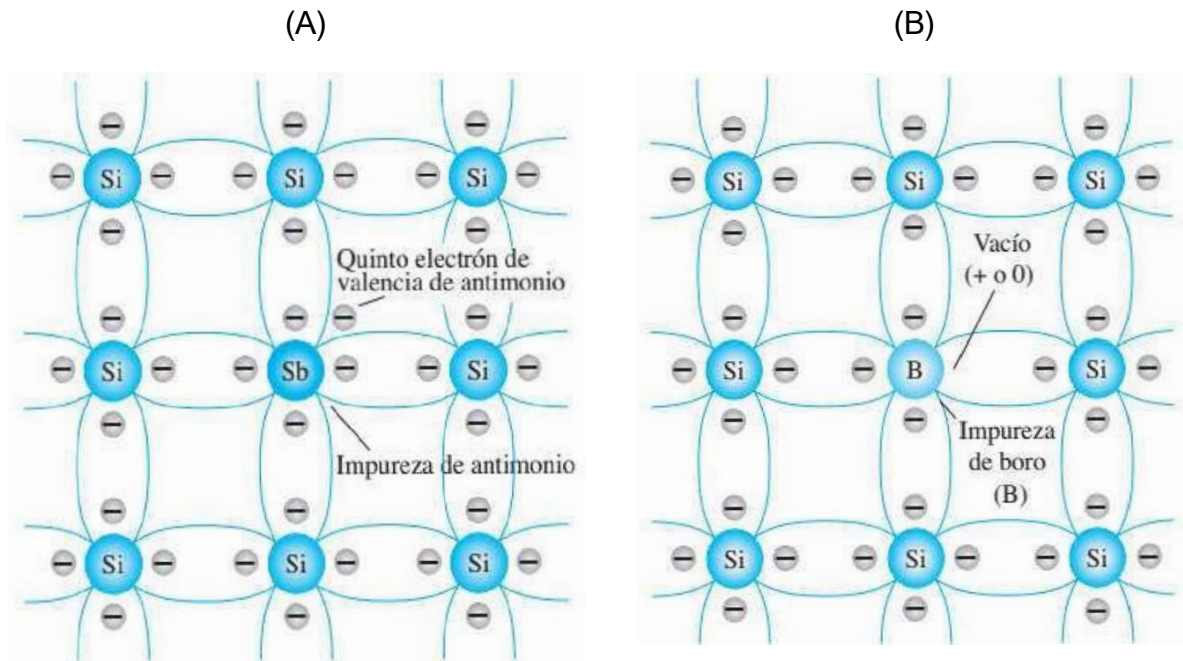


Figura 4. Semiconductores extrínsecos tipo n (A) y p (B) [26].

Efecto de la temperatura en los semiconductores

La temperatura tiene un efecto significativo en los semiconductores, particularmente en su E_g . La energía del ancho de banda prohibida de un semiconductor disminuye con el aumento de la temperatura. Esto se debe a la expansión térmica de la red cristalina y la interacción de los electrones con las vibraciones de la red (fonones). La ecuación de Varshni (Ec. 1) describe cómo la energía de banda prohibida de un semiconductor varía con la temperatura [28].

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T}$$

Ec.1

La relación entre la temperatura y la concentración de portadores (número de electrones o huecos presentes por unidad de volumen en el material) en un semiconductor es crucial para entender su comportamiento eléctrico.

En un semiconductor intrínseco, la concentración de portadores intrínsecos (n_i) depende fuertemente de la temperatura. Esta relación se puede expresar

mediante la siguiente ecuación [29].

$$n_i \propto T^{1.5} e^{-\frac{E_{g0}}{2kT}}$$

Ec.2

A medida que la temperatura aumenta, la concentración de portadores intrínsecos también aumenta de manera exponencial, debido a la mayor generación de pares electrón-hueco.

En semiconductores extrínsecos, la concentración de portadores mayoritarios también depende de la temperatura, aunque de manera diferente a los semiconductores intrínsecos. En estos casos la concentración de electrones y huecos se determina principalmente por la densidad de estados presentes en las bandas de conducción y valencia respectivamente. A bajas temperaturas, no todos los átomos donadores o aceptores están ionizados, pero a medida que la temperatura aumenta, más átomos se ionizan, incrementando la concentración de los mismos. Sin embargo, a temperaturas suficientemente altas, todos los átomos están ionizados y la concentración de portadores se estabiliza. La concentración de portadores de carga en un semiconductor en equilibrio térmico puede determinarse a partir de las expresiones dadas por las ecuaciones (3) y (4), correspondientes a los electrones (representados con la letra n) y huecos (representados con la letra p), respectivamente. Estas ecuaciones dependen de la temperatura del sistema y de la posición de la energía de Fermi (E_f), la cual representa el nivel energético con una probabilidad del 50% de estar ocupado por un electrón. En la ecuación (3), la concentración de electrones se relaciona con el borde de la banda de conducción (E_c), mientras que en la ecuación (4), la concentración de huecos se relaciona con el borde superior de la banda de valencia (E_v). En semiconductores intrínsecos, la energía de Fermi se localiza aproximadamente en el centro del gap de energía, reflejando una simetría en la generación térmica de electrones y huecos. En cambio, en semiconductores extrínsecos, la energía de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción en materiales tipo-n y hacia la banda de valencia en materiales tipo-p, debido a la

presencia de impurezas donadoras o aceptoras. Este comportamiento permite controlar la concentración de portadores a través del dopado y la temperatura, lo que resulta fundamental para el diseño y funcionamiento de dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. [29].

$$n = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{kT}}$$

$$p = N_v e^{-\frac{E_F - E_v}{kT}}$$

Ec.3 y 4

La movilidad de los portadores, μ ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$), describe la velocidad de deriva de una partícula en un campo eléctrico aplicado y tiene una dependencia con la temperatura que está en función de principalmente los siguientes parámetros: dispersión por fonones, dispersión por rugosidad superficial, dispersión Coulómbica por la presencia de impurezas en el volumen, y dispersión Coulómbica por la presencia de impurezas en la interfaz [30].

Energía del ancho de banda prohibida directa e indirecta

Banda prohibida Directa

Un semiconductor tiene un E_g directo cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en el mismo vector de onda (k) en el espacio de momento. Esto significa que un electrón puede saltar de la banda de valencia a la banda de conducción (o viceversa) sin cambiar su momento. Los semiconductores con E_g directo son muy eficientes en la absorción de fotones, ya que los electrones pueden hacer la transición entre bandas directamente con la energía del fotón absorbido. Esto resulta en una alta probabilidad de generación de pares electrón-hueco cuando se ilumina el semiconductor [31].

Banda prohibida Indirecta

Un semiconductor tiene un E_g indirecto cuando el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción ocurren en diferentes vectores de onda (k) en el espacio de momento. Para que un electrón haga la transición entre estas bandas, es necesario un cambio de momento que generalmente es facilitado por la interacción con fonones (vibraciones de la red cristalina). La absorción de fotones en semiconductores con E_g indirecto es menos probable en comparación con los de E_g directo, ya que la transición entre bandas requiere la participación simultánea de un fotón y un fonón. Esto hace que la absorción de luz sea menos eficiente [31].

Heterounión

Una heterounión es una interfaz que se forma entre dos materiales semiconductores con diferentes propiedades de E_g y afinidades electrónicas. Este tipo de unión tiene implicaciones significativas en las propiedades electrónicas y ópticas de los dispositivos semiconductores, siendo fundamental en aplicaciones como celdas solares [32].

Tipos de Heterouniones

Existen principalmente tres tipos de heterouniones: alineación de bandas tipo I, tipo II y tipo III. Cada tipo tiene características específicas que afectan las propiedades de los dispositivos semiconductores [32].

Tipo I (Alineación de bandas escalonada o Straddling gap):

En una heterounión de tipo I, las bandas de conducción y de valencia del material con mayor E_g se alinean de manera que ambas están dentro de las bandas correspondientes del material con menor E_g . Esto resulta en una localización espacial de los portadores de carga (electrones y huecos) en el mismo material, favoreciendo la recombinación radiativa y siendo útil en dispositivos emisores de

luz como LEDs y láseres [32].

Tipo II (Alineación de bandas escalonada o Staggered gap):

En este tipo de heterounión, la banda de conducción del material con mayor E_g está por debajo de la banda de conducción del material con menor E_g , y la banda de valencia del material con mayor E_g está por encima de la banda de valencia del material con menor E_g . Esta alineación facilita la separación espacial de los portadores de carga, con los electrones y huecos localizados en diferentes materiales. Esta característica es beneficiosa para dispositivos fotovoltaicos y fotodetectores, ya que minimiza la recombinación y permite una mejor separación de las cargas generadas [32].

Tipo III (Alineación de bandas rota o Broken gap):

En una heterounión de tipo III, las bandas de conducción y de valencia de los dos materiales se cruzan, creando una situación donde la banda de conducción del material con mayor E_g está por debajo de la banda de valencia del material con menor E_g . Este tipo de alineación es menos común pero tiene aplicaciones en transistores de alta movilidad y dispositivos túnel donde se necesita una alta inyección de corriente [32].

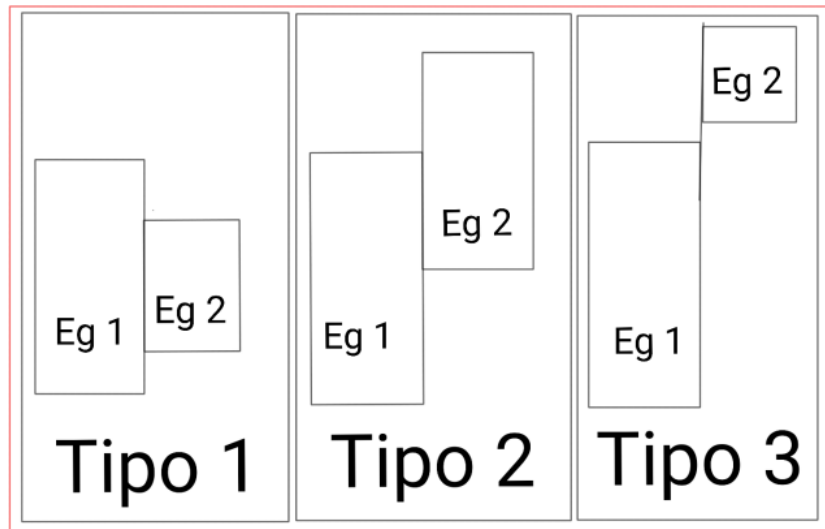


Figura 5. Tipos de heterouniones.

Regla de Anderson y la Estructura de Bandas

La regla de Anderson es una metodología utilizada para predecir la alineación de bandas en una heterounión. Esta regla considera la afinidad electrónica (χ) y la energía de ionización (E_i) de los materiales semiconductores involucrados [33].

Afinidad Electrónica (χ): Es la energía necesaria para mover un electrón desde el borde de la banda de conducción a un punto fuera del semiconductor. Esta propiedad es crucial para determinar la alineación de las bandas de conducción en la heterounión [34].

Energía de Ionización (E_i): Es la energía necesaria para remover un electrón desde el nivel de Fermi del material a un punto fuera del semiconductor [34].

Según la regla de Anderson, la diferencia en la afinidad electrónica entre los dos

materiales determina la discontinuidad de la banda de conducción (ΔE_c), mientras que la diferencia en las energías de ionización ajustadas por la afinidad electrónica determina la discontinuidad de la banda de valencia (ΔE_v) [33].

Niveles de Fermi

El nivel de Fermi es fundamental para determinar las propiedades electrónicas de los semiconductores. Es el nivel de energía en el que la probabilidad de encontrar un electrón es del 50% a temperatura cero Kelvin. En un semiconductor intrínseco, el nivel de Fermi se encuentra aproximadamente a mitad del E_g . En semiconductores dopados tipo n, el nivel de Fermi se desplaza hacia la banda de conducción, mientras que en semiconductores tipo p se desplaza hacia la banda de valencia [34].

Función de Trabajo

La función de trabajo es la energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel de Fermi hasta el vacío. Depende de la afinidad electrónica y de la posición del nivel de Fermi. La función de trabajo es importante para entender la emisión de electrones en dispositivos de vacío y la eficiencia de las celdas solares. En heterouniones, la diferencia en las funciones de trabajo de los materiales semiconductores afecta la alineación de bandas y el transporte de carga [34].

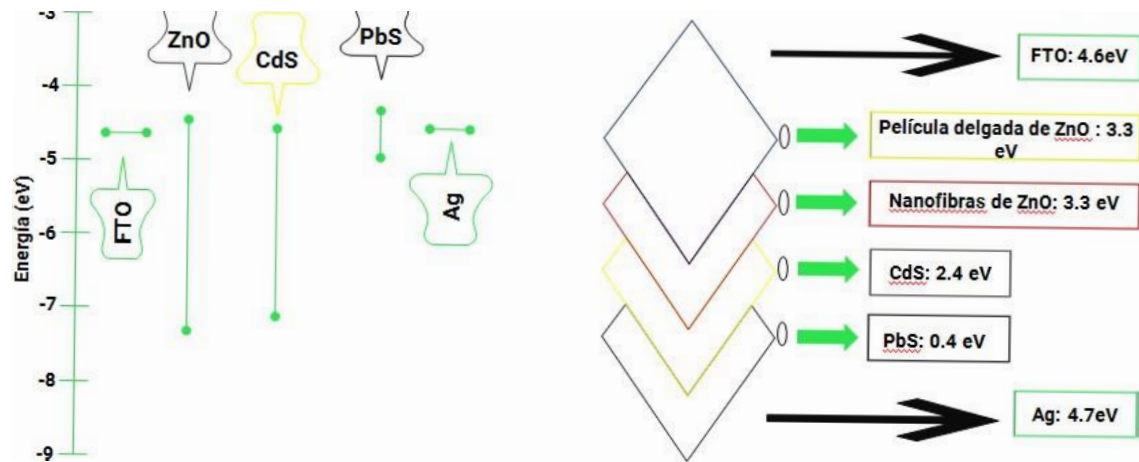


Figura 6. Diagrama de bandas de la celda solar fabricada.

Estructura cristalina de los semiconductores

Las propiedades estructurales de los semiconductores son fundamentales para comprender su comportamiento electrónico y óptico. La estructura cristalina de un semiconductor se refiere a la disposición ordenada y repetitiva de átomos en una red tridimensional. La red cristalina define la periodicidad y simetría del semiconductor, afectando directamente sus propiedades electrónicas y ópticas. La periodicidad de la red determina la formación de bandas de energía y el comportamiento de los portadores de carga. Los defectos en la estructura cristalina, como: vacantes, intersticiales y dislocaciones, pueden afectar negativamente las propiedades electrónicas y ópticas del semiconductor al introducir estados de trampa que recombinan portadores de carga [35].

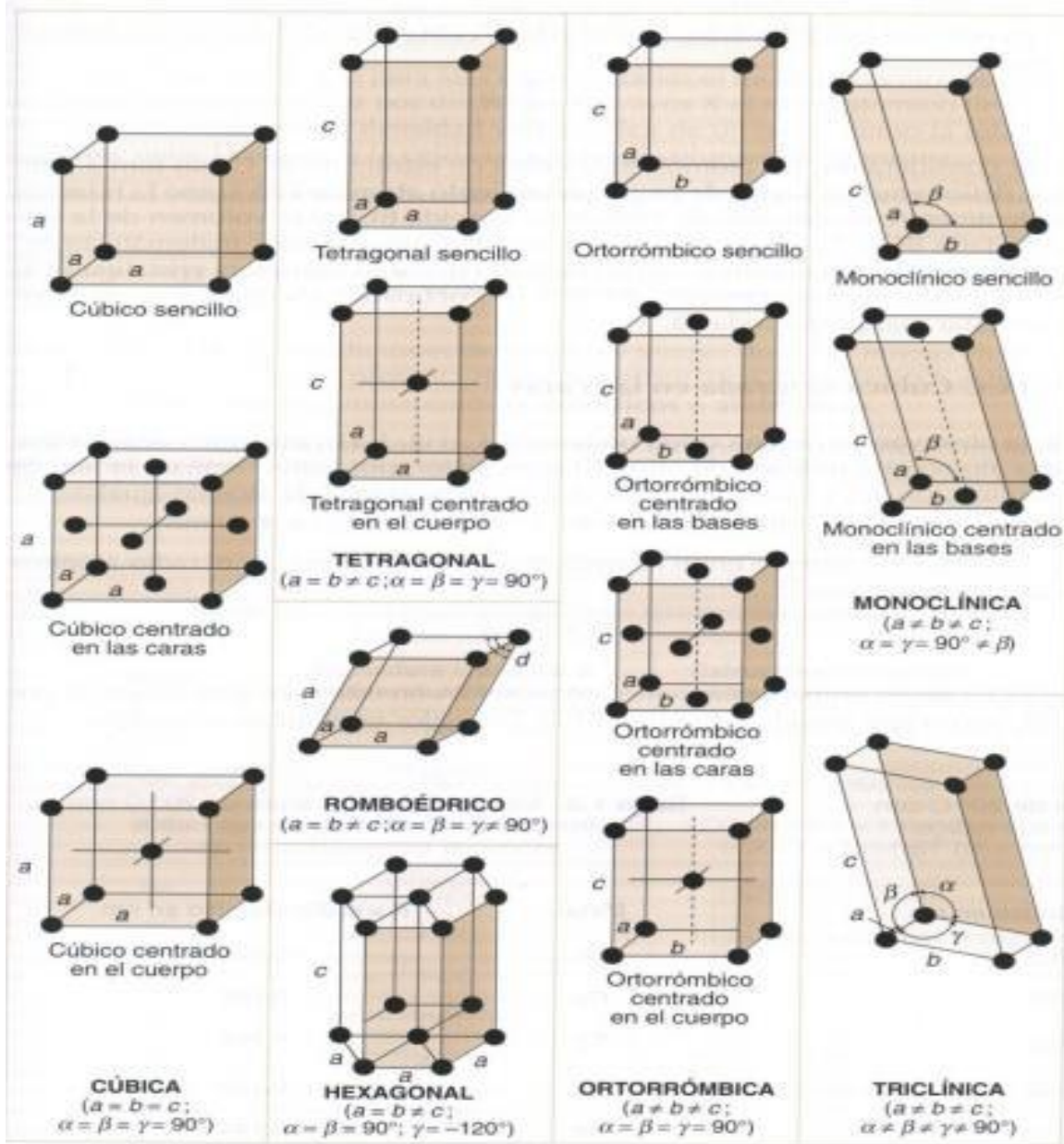


Figura 7. Tipos de estructuras cristalinas [36].

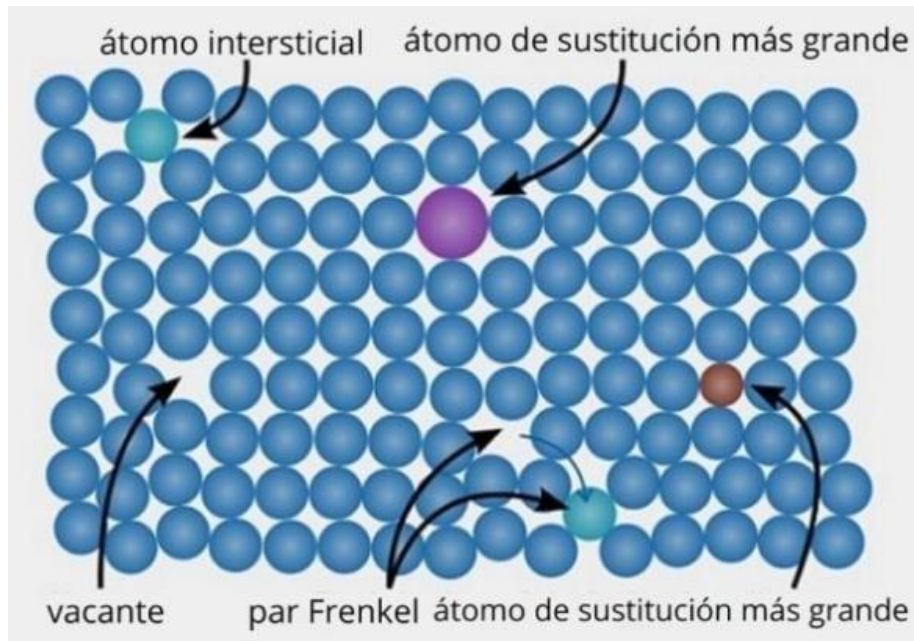


Figura 8. Tipos de defectos puntuales [37].

Cristalinidad

La cristalinidad se refiere al grado de orden en la estructura atómica de un material. Los semiconductores pueden ser cristalinos, policristalinos o amorfos, dependiendo del orden y la repetición de la red cristalina. Una alta cristalinidad resulta en menos defectos y dislocaciones, mejorando las propiedades electrónicas y ópticas del semiconductor. Los materiales con alta cristalinidad presentan una mayor movilidad de portadores de carga debido a la menor dispersión por defectos. Los granos más grandes en un material policristalino reducen la cantidad de límites de grano, lo que mejora la conductividad eléctrica al reducir la dispersión de portadores. Los cristalitas pequeños pueden aumentar la dispersión de portadores, reduciendo la movilidad electrónica y afectando negativamente las propiedades eléctricas del semiconductor [38], [39].

Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCO) son materiales semiconductores que combinan alta conductividad eléctrica con transparencia óptica en el espectro visible. Estos materiales juegan un papel crucial en diversas aplicaciones tecnológicas, especialmente en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos como celdas solares, pantallas táctiles, diodos emisores de luz (LEDs) y ventanas inteligentes [40].

Recombinación

La recombinación es un proceso fundamental en los semiconductores, donde los electrones de la banda de conducción se recombinan con los huecos en la banda de valencia, liberando energía en forma de luz o calor (Figura 9) [41]. En la recombinación radiactiva (A), un electrón de la banda de conducción se recombina con un hueco en la banda de valencia, emitiendo un fotón (luz) en el proceso. Este fenómeno es la base de la operación de LEDs y láseres semiconductores.

La recombinación no radiactiva implica procesos donde la energía liberada no se emite como luz, sino que se transfiere a fonones (vibraciones de la red) o a otros portadores de carga. Este tipo de recombinación ocurre a través de trampas de defectos en la banda prohibida del semiconductor. Estas trampas pueden capturar electrones y huecos, facilitando su recombinación sin emisión de luz. Los defectos en la red cristalina crean estados energéticos dentro del E_g . Posteriormente, los electrones caen en estas trampas y se recombinan con los huecos (B). Otro tipo de recombinación radiactiva es la recombinación Auger (C), en donde la energía liberada por la recombinación de un electrón y un hueco se transfiere a otro electrón, que es excitado a un nivel de energía más alto. Un electrón en la banda de conducción se recombina con un hueco, pero en lugar de emitir un fotón, la energía se transfiere a otro electrón, que es promovido a un nivel de energía más alto [42].

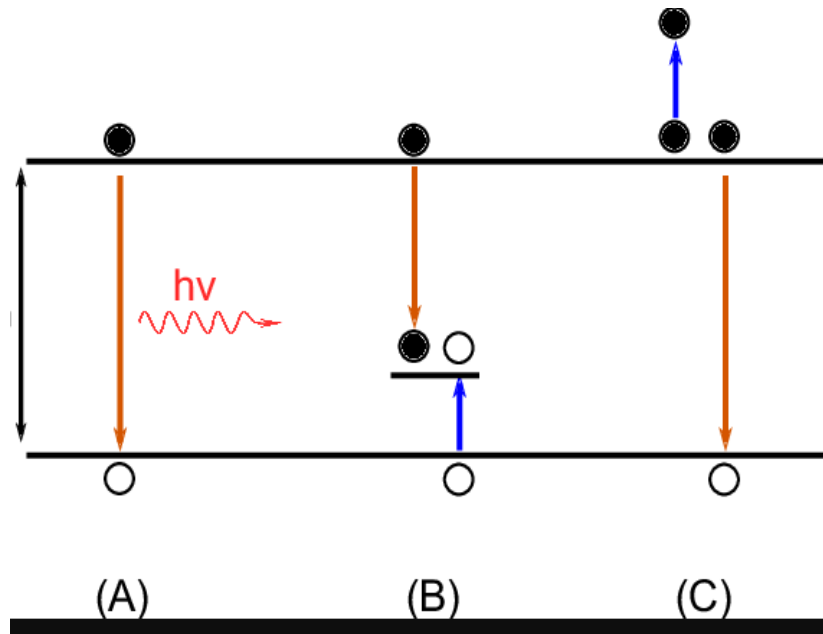


Figura 9. Tipos de recombinación.

Celdas solares

En la Figura 10 se observa el esquema general de una celda solar, también conocida como celda fotovoltaica. Este dispositivo convierte la luz solar directamente en electricidad mediante el efecto fotovoltaico. Está compuesta por materiales semiconductores n y p (A_1 y A_2 respectivamente), en donde n se refiere al semiconductor cargado negativamente o expresado de otra forma, con exceso de electrones y p se refiere a cargados positivamente o con exceso de huecos, mismos que son el componente principal de la celda solar. Su función es absorber los fotones con energía ($E=hf$) mayor que la energía del ancho de banda prohibida del semiconductor, lo que provoca la excitación de los electrones desde la banda de valencia (E_v) hacia la banda de conducción (E_c) generando en el proceso huecos en la banda de valencia con carga positiva. Durante este proceso el electrón y el hueco reciben energía cinética adicional derivada del exceso de energía del fotón ($hf-hf_0$) donde hf_0 es la energía mínima que el semiconductor requiere para formar el par electrón-hueco, dicha energía es disipada en forma de

calor dentro del dispositivo. Estos semiconductores pueden ser de película delgada, es decir de espesores realmente pequeños que van desde algunos cuantos nanómetros hasta decenas de micrómetros, lo cual vuelve a estos dispositivos ligeros y de menor costo. Suelen tener también una capa anti reflejante de un óxido conductor transparente (B) que se encuentra ubicada en la parte superior del material semiconductor tipo n, esta capa tiene la finalidad de reducir la cantidad de luz solar reflejada, permitiendo una mejor absorción por parte del semiconductor. Y finalmente se encuentran los electrodos (C), uno positivo (ánodo) y otro negativo (cátodo). Los electrones excitados se desplazan desde el semiconductor n del dispositivo hacia el cátodo desde el material semiconductor y de igual forma ocurre con los huecos en el semiconductor p, evitando así que se dé la recombinación de los mismos y permitiendo la generación de corriente eléctrica en el circuito externo. Finalmente, dentro del esquema se presenta la formación de la región de agotamiento (D) en la unión p-n que ocurre debido a la difusión de electrones del lado tipo n hacia el lado tipo p y de huecos del lado tipo p hacia el lado tipo n, generando una acumulación de portadores cargados que crea un campo eléctrico interno. Esta región juega un papel importante en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, como diodos y celdas solares, al separar y dirigir los portadores de carga y reducir la recombinación de electrones y huecos. Cuando se aplica un voltaje directo, la barrera de potencial de la región de agotamiento se reduce, permitiendo el flujo de corriente a través de la unión p-n [43] .

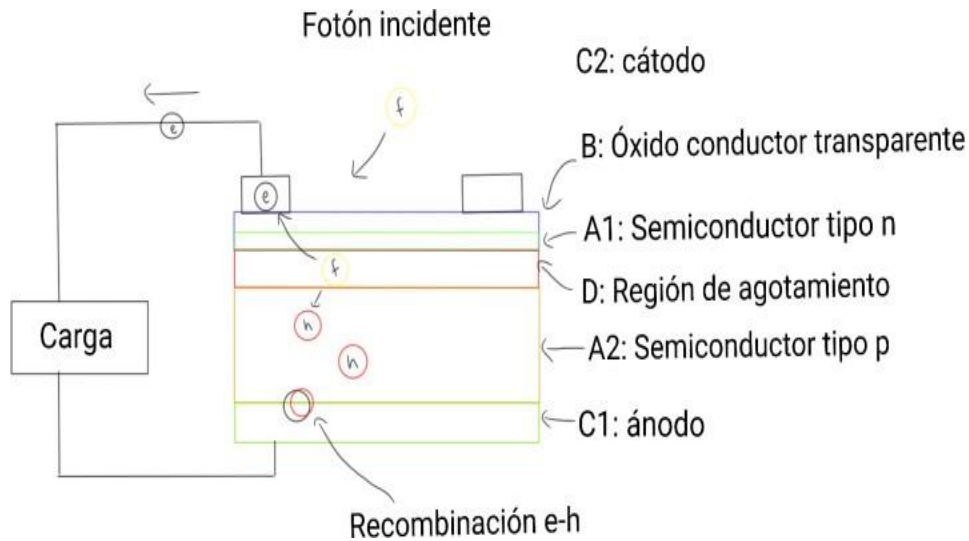


Figura 10. Esquema general de una celda solar.

Compatibilidad de red

Es fundamental seleccionar materiales con constantes de red similares para minimizar el desajuste y los defectos en la interfaz. La compatibilidad de la red no solo mejora la calidad del crecimiento epitaxial, sino que también asegura un mejor rendimiento del dispositivo facilitando la movilidad de los portadores. Adicionalmente, una compatibilidad adecuada puede contribuir a una mayor durabilidad y vida útil de la celda [44].

Deposito por baño químico

La técnica de depósito por baño químico (CBD) es un método sencillo y económico para depositar películas delgadas de materiales semiconductores sobre sustratos diversos [45]. Consiste en sumergir el sustrato en una solución acuosa que contiene los precursores necesarios para la formación del material deseado (Figura 11). El proceso comienza con la preparación de una solución que incluye iones metálicos, un agente complejante y un agente regulador de pH. Los agentes complejantes se utilizan para formar complejos solubles con los iones

metálicos, controlando así la liberación de estos iones en la solución y evitando su precipitación inmediata. El pH de la solución se ajusta mediante la adición de ácidos o bases, influyendo en la estabilidad de los complejos metálicos y en la velocidad de liberación de los iones necesarios para la formación de la película. El crecimiento de la película ocurre cuando el sustrato se sumerge en la solución y se mantiene a una temperatura controlada. Bajo estas condiciones, los iones metálicos y los aniones presentes en la solución reaccionan en la superficie del sustrato, formando el material deseado. Este crecimiento es controlado por parámetros como: la concentración de los precursores, la temperatura de la solución y la duración del depósito [46].

Controlar la tasa de depósito es crucial para garantizar una interfaz adecuada entre materiales con diferentes estructuras cristalinas. Al controlar la tasa de depósito de las películas delgadas, se pueden reducir las tensiones mecánicas y las discontinuidades en la interfaz entre los materiales, lo que contribuye a una mejor compatibilidad de red [47]. La técnica de CBD permite depositar semiconductores intrínsecos y doparlos para poder hacerlos tipo n o tipo p mientras que se controla el espesor con una alta reproducibilidad sin generar daños al medio ambiente [48].

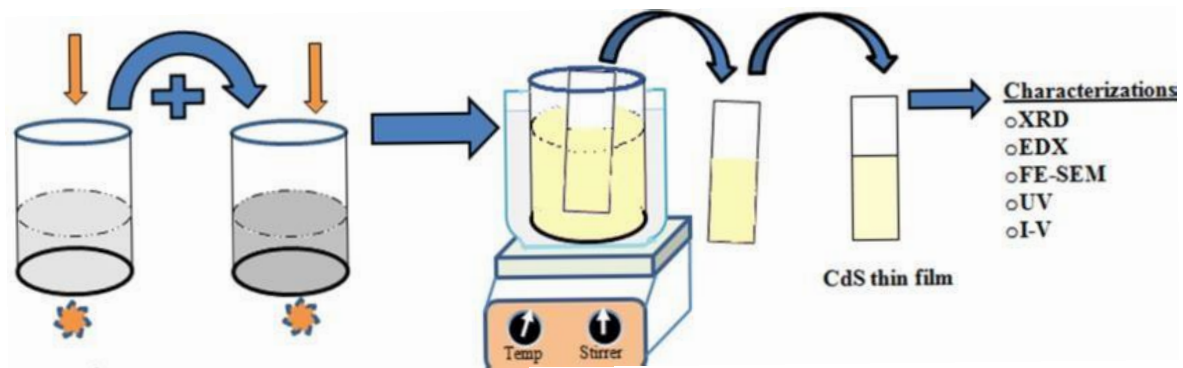


Figura 11. Depósito por baño químico [49].

Electrohilado

La técnica de electrohilado es un proceso utilizado para producir fibras ultrafinas a partir de soluciones poliméricas. Este método se basa en la aplicación de un alto voltaje para crear una diferencia de potencial entre una boquilla (donde se extruye la solución) y un colector, lo que resulta en la formación de fibras delgadas (Figura 12). El proceso comienza con la preparación de una solución polimérica, donde se disuelve el polímero en un solvente adecuado. La concentración de la solución es un parámetro crucial que afecta la viscosidad y la conductividad, influyendo en la formación de las fibras. Uno de los parámetros clave es el voltaje aplicado, que debe ser suficientemente alto para superar la tensión superficial de la solución y permitir la formación de un chorro de fluido desde la punta de la boquilla (A). Este hilo se estira y se adelgaza en el campo eléctrico, resultando en la formación de fibras delgadas (C). El voltaje influye en el diámetro de las fibras y la uniformidad del proceso. La distancia entre la boquilla y el colector, conocida como la distancia de trabajo, es otro parámetro importante. Esta distancia debe ser óptima para permitir el estiramiento y la solidificación de las fibras antes de que lleguen al colector. Una distancia demasiado corta puede resultar en fibras inestables, mientras que una distancia excesiva puede hacer que las fibras se rompan o se depositen de manera desordenada. El flujo de la solución polimérica, controlado mediante una bomba de jeringa, determina la cantidad de solución que se extruye por unidad de tiempo. Un flujo demasiado alto puede causar la formación de gotas en lugar de fibras, mientras que un caudal demasiado bajo puede interrumpir el proceso de formación de fibras continuas. El tipo de colector también es importante y puede ser un tambor giratorio o una placa plana (B), dependiendo de la aplicación deseada. La velocidad de rotación del tambor, si se usa, afecta la alineación y la orientación de las fibras depositadas. Además, las condiciones ambientales como la temperatura y la humedad relativa del entorno de electrohilado pueden influir en el proceso. La temperatura afecta la viscosidad de la solución polimérica, mientras que la humedad relativa puede influir en la

evaporación del solvente y en la solidificación de las fibras.

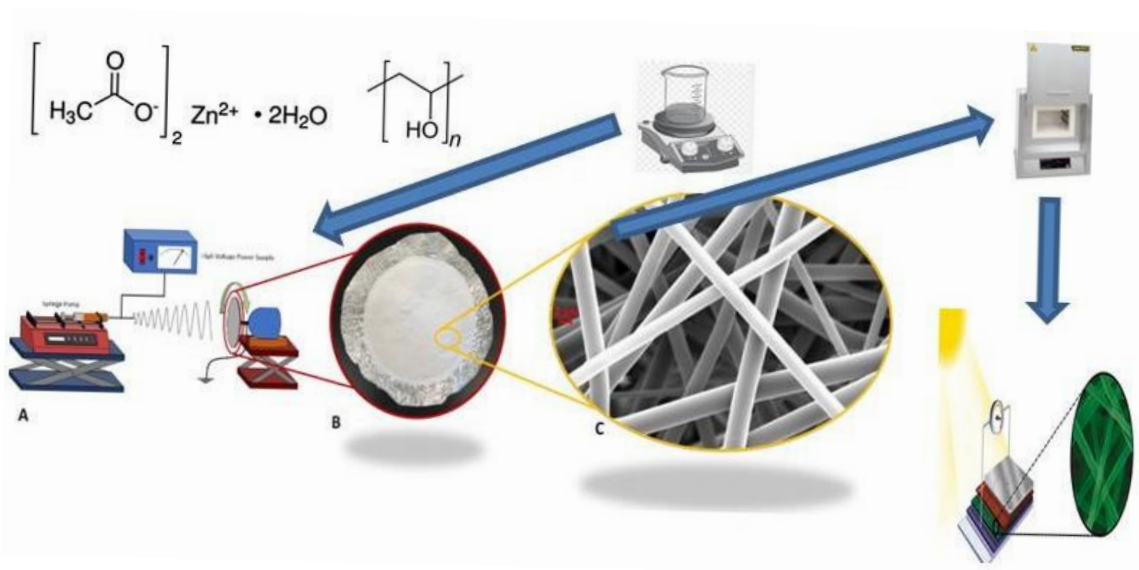


Figura 12. Esquema general del electrohilado.

Calcogenuros

El uso de calcogenuros para la producción de películas delgadas semiconductoras, particularmente el sulfuro de cadmio y el sulfuro de plomo, ha generado un gran interés en los últimos tiempos, debido a las propiedades que estos exhiben para su aplicación en diversos dispositivos, de los cuales destacan los fotovoltaicos. Un ejemplo de esto es la aplicación del CdS, sintetizado por CBD para actuar como capa ventana en diversas heteroestructuras y cuya finalidad es incrementar la eficiencia en celdas solares [50].

Sulfuro de cadmio

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor que ha sido ampliamente estudiado y utilizado en diversas aplicaciones, especialmente en celdas solares de película delgada. Su estructura cristalina, propiedades electrónicas, y características ópticas lo hacen particularmente adecuado para su uso como semiconductor tipo n en dispositivos fotovoltaicos. El CdS puede cristalizar en dos

estructuras principales: cúbica (blenda de zinc) y hexagonal (wurtzita), siendo la última la más común a temperatura ambiente [51]. En ambas estructuras, el CdS presenta una energía de ancho de banda prohibida directa, lo que significa que los electrones pueden hacer la transición directa desde la banda de conducción a la banda de valencia sin necesidad de cambiar su momento. Esta característica es fundamental para aplicaciones optoelectrónicas, ya que facilita la absorción y emisión de luz. El bandgap del CdS es de aproximadamente 2.42 eV a temperatura ambiente, lo que le permite absorber luz en la región visible del espectro solar, específicamente en el rango de 300 a 515 nm [52]. Esta propiedad es esencial para su uso en celdas solares, ya que puede captar una parte significativa del espectro solar.

Sulfuro de plomo

Por otra parte, el sulfuro de plomo (PbS) es un semiconductor con una energía de ancho de banda prohibida muy estrecha, el cual difiere respecto a otros semiconductores, puesto a que presenta una alta sensibilidad en su tamaño de grano (mucho más que la de semiconductores clásicos, tales como el Si), lo cual vuelve al PbS un gran candidato para dispositivos nanoestructurados y capa absorbente en celdas de multiunión [53]. El PbS cristaliza en una estructura cúbica de tipo galena, caracterizada por una disposición simétrica de los átomos de plomo y azufre. Esta estructura cristalina favorece propiedades electrónicas que son favorables para aplicaciones en dispositivos semiconductores. El PbS tiene un bandgap directo relativamente pequeño, de aproximadamente 0.41 eV a temperatura ambiente, lo que le permite absorber luz en la región del infrarrojo cercano (NIR) [54]. Esta capacidad de absorción en el NIR es especialmente útil en celdas solares, donde el PbS puede capturar y convertir la energía de longitudes de onda más largas que no son absorbidas por otros materiales semiconductores con bandgaps más grandes [55]. Al igual que con el CdS, las películas delgadas de PbS pueden ser sintetizadas en un solo paso por la técnica de CBD, lo cual permite obtener la heteroestructura CdS/PbS completa,

optimizando el proceso y reduciendo el consumo energético en el proceso de fabricación [12].

Óxido de zinc

Esto debido a sus altas transmitancias (entre 80 y 90% para películas delgadas) y a su capacidad de dispersar la luz, parámetro asociado a un índice de refracción relativamente alto que oscila entre 1.9-2.2 para longitudes de onda en la región visible [56]. Una de las técnicas más empleadas para sintetizar la película delgada de ZnO es el sol-gel, dado que nos permite obtener películas delgadas de alta calidad y a gran escala, además de ser una técnica simple y de bajo costo tanto de instrumentos como de compuestos precursores [57]. A través de distintos reportes se ha observado que este procedimiento no solo ofrece la facilidad de controlar la uniformidad del espesor de las películas sintetizadas, sino que por lo general produce estructuras con una orientación cristalina preferencial, característica morfológica que permite eficientizar el transporte de cargas, y para alcanzar este resultado es importante tomar en cuenta la concentración del sol, las condiciones del tratamiento térmico, los sustratos empleados y el espesor de la película. La orientación de los cristales suele ser orientada al eje c, que corresponde al plano 002 y es donde se presume hay la mayor densidad de átomos de Zn, esto es posible mediante un precalentamiento con una alta velocidad de calentamiento de alrededor de 10°C/min que permite obtener cristales de mayor dimensión y por consecuencia transmitancias de 92% para espesores de alrededor de 180nm [40]. Estudios enfocados en el depósito de películas delgadas con una síntesis por sol-gel y con un recubrimiento por centrifugación han encontrado que, condiciones de precalentamiento de alrededor de 275°C promueven la orientación en el eje-c y permiten valores de transmitancia por encima del 85% con un E_g de 3.3 eV, incluso con el uso de solventes con bajo punto de fusión como es el caso del isopropanol [58].

Óxido de fluor dopado con estaño

El óxido de estaño dopado con flúor, conocido comúnmente como FTO (por sus siglas en inglés), es un material compuesto principalmente de óxido de estaño (SnO_2) con una pequeña cantidad de flúor como dopante. El FTO es ampliamente utilizado como material de contacto en aplicaciones optoelectrónicas debido a sus propiedades únicas. El FTO presenta una resistividad típica en el rango de 10^{-3} a $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, lo cual es fundamental para su uso como electrodo transparente en dispositivos optoelectrónicos. Su densidad de portadores suele encontrarse entre 10^{20} y 10^{21} cm^{-3} , contribuyendo significativamente a su alta conductividad eléctrica. Además, el FTO es altamente transparente en la región visible del espectro electromagnético, con una transmitancia promedio superior al 80% en el rango de 400-700 nm. Esta propiedad es esencial para permitir el paso eficiente de la luz hacia las capas activas en dispositivos como celdas solares, LEDs y otros sistemas optoelectrónicos [59].

Plata

La plata (Ag) es otro material ampliamente utilizado como contacto en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos debido a sus excelentes propiedades eléctricas y su compatibilidad con otros materiales. La plata es un metal con una alta conductividad eléctrica que minimiza las pérdidas resistivas en los contactos eléctricos. La resistividad de la plata lo hace ideal para aplicaciones que requieren contactos de baja resistencia (contactos óhmicos) [60].

Caracterización de materiales:

La caracterización precisa de los materiales es fundamental para entender y optimizar su funcionamiento. Se utilizan diversas técnicas para analizar la morfología, composición, estructura, propiedades ópticas y eléctricas de las capas semiconductoras [61]-[63]:

Perfilometría

La perfilometría es una técnica utilizada para medir espesores y analizar la topografía superficial de películas delgadas. Consiste en registrar las variaciones de altura en una superficie con alta precisión, proporcionando información sobre el espesor de capas depositadas y sus características morfológicas. Es ampliamente utilizada en aplicaciones de materiales semiconductores, recubrimientos ópticos y películas funcionales [64].

Difracción de Rayos X (XRD):

La Difracción de Rayos X (XRD) cuyo propósito está enfocado en la evaluación de la estructura cristalina y el grado de cristalinidad del material. El principio de interpretación consiste en que: a mayor intensidad de difracciones de Bragg, habrá una mayor cristalinidad, y por consecuencia una mejora en la movilidad de los portadores de carga a consecuencia de una estructura cristalina más ordenada. El tamaño de cristalito es un parámetro fundamental puesto que los límites de grano están asociados a este parámetro y a su vez a los límites entre cristales, que da como consecuencia pérdidas de portadores de carga por la presencia de fronteras que interrumpen la trayectoria de los portadores hacia los electrodos [65].

El método de Debye-Scherrer permite determinar el tamaño de cristalito de un material policristalino a partir del ensanchamiento de los picos de difracción de rayos X (XRD). Este proceso se fundamenta en la ecuación de Scherrer, la cual relaciona el tamaño de las regiones coherentemente dispersoras (cristalitos) con el ensanchamiento de los picos de difracción [66]. La ecuación de Scherrer se expresa como: $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$, donde D es el tamaño promedio de cristalito, K es la constante de Scherrer (generalmente entre 0.89 y 1.0, dependiendo de la forma del cristalito), λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, β es el ancho total a la mitad de la altura del pico de difracción (FWHM) en radianes, y θ es el ángulo de difracción correspondiente al pico analizado [67]. El

ensanchamiento de los picos en un patrón de difracción puede deberse tanto al tamaño de los cristalitos como a la presencia de microdeformaciones internas. Este método es de gran importancia en la caracterización de materiales nanoestructurados, ya que permite evaluar el crecimiento de los cristalitos en función de tratamientos térmicos, modificaciones químicas o diferentes condiciones de síntesis. Además, es una herramienta clave en el análisis de semiconductores y recubrimientos delgados, donde el tamaño de cristalito influye directamente en las propiedades electrónicas y ópticas del material [68].

Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de la luz, que ocurre cuando la luz interactúa con las vibraciones elementales de las moléculas en un material. Tanto la espectroscopía Raman como la DRX proporcionan información sobre la estructura cristalina, aunque de maneras diferentes. La DRX mide la distancia entre planos atómicos, mientras que Raman mide las vibraciones de los enlaces entre los átomos. Los modos característicos proporcionan información sobre las vibraciones específicas de los átomos en la red cristalina. Estos modos son únicos para cada material y están relacionados con la presencia de fases, defectos, condiciones de crecimiento, estrés e impurezas [69]. El dopaje puede introducir nuevos modos vibracionales asociados con los átomos dopantes o con nuevas fases del material. Estos modos son generalmente de menor intensidad y pueden aparecer en diferentes regiones del espectro Raman, y a su vez puede introducir desorden en la red cristalina, resultando en un aumento del ancho de las bandas Raman. Este fenómeno es indicativo de una mayor dispersión de las vibraciones debido a la presencia de defectos y desorden en la red [70].

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM):

Consiste en una visualización de la morfología superficial que está directamente relacionada con la eficiencia de la celda solar. El principio de detección consiste

en la interacción del haz de electrones del instrumento con el semiconductor, permitiendo la generación de señales a partir de los electrones secundarios que son producidos por la interacción del haz primario con los electrones de la muestra, mismos que son utilizados para obtener imágenes topográficas de alta resolución, de igual forma ocurre con los electrones retrodispersados, los cuales son dispersados elásticamente por los átomos de la muestra y pueden proporcionar información composicional y la presencia de aglomerados y defectos que influyen directamente en las propiedades optoelectrónicas del dispositivo, finalmente los Rayos X característicos producidos por la interacción del haz con los átomos de la muestra, permiten la identificación elemental y la composición química mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDS). [71], [72].

Espectroscopía de Absorción UV-Vis y FT-IR:

La espectroscopía UV-Vis mide la absorción de luz en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético (aproximadamente de 200 a 800 nm). Un haz de luz de longitud de onda variable se pasa a través de la muestra, y se mide la cantidad de luz absorbida. Permite determinar las transiciones electrónicas y la energía del bandgap de semiconductores que absorben en la región UV-Visible [73]. De forma análoga la espectroscopía FT-IR mide la absorción de luz en la región infrarroja (aproximadamente de 700 nm a 1 mm). Un espectrómetro FT-IR utiliza un interferómetro para generar un espectro de interferencia que se transforma matemáticamente para obtener el espectro de absorción. Es útil para estudiar las vibraciones moleculares y la estructura cristalina, así como para caracterizar semiconductores que absorben en el infrarrojo [74]. El método de Tauc se basa en la relación entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón incidente. Para semiconductores directos, se grafica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, donde α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ es la energía del fotón. La intersección de la extrapolación de la región lineal con el eje de energía ($h\nu$) proporciona el valor del E_g del semiconductor [75]. Por otra parte, el método de Kubelka-Munk es utilizado para materiales que absorben en la región cercana al IR y se basa en la relación

entre la reflectancia difusa y la absorción. La función de Kubelka-Munk, $F(R) = (1 - R)^2 / 2R$, donde R es la reflectancia difusa, se utiliza para obtener una curva que se puede analizar para determinar el E_g [76].

Efecto Hall:

El efecto Hall se basa en la generación de un voltaje transversal (voltaje Hall) cuando una corriente eléctrica fluye a través de un material en presencia de un campo magnético perpendicular. Los portadores de carga (electrones o huecos) son desviados por la fuerza de Lorentz, acumulándose en los bordes del material y creando una diferencia de potencial [77]. Si el voltaje Hall es negativo, indica la presencia de electrones como portadores mayoritarios y si el voltaje Hall es positivo, indica la presencia de huecos como portadores mayoritarios. Para hacer uso de esta técnica se recurre a la aproximación de van der Pauw, que es un método utilizado para medir la resistividad y el efecto Hall en muestras de geometría arbitraria. Este método es especialmente útil para materiales en forma de películas delgadas y de formas irregulares. Por medio de esta técnica es posible estimar la movilidad y concentración de los portadores de carga, así como la resistividad [78].

Análisis de Corriente-Voltaje (C-V)

Las mediciones de corriente-voltaje son utilizadas para evaluar el rendimiento de una celda solar. Estas mediciones permiten determinar parámetros importantes como la eficiencia de conversión de energía, el factor de llenado, la corriente de cortocircuito y el voltaje de circuito abierto [79]. Su funcionamiento parte de la emisión de luz que simula el espectro solar (normalmente AM1.5G, que corresponde a la irradiación solar estándar en la superficie terrestre), se varía el voltaje aplicado a la celda solar y se mide la corriente resultante, y con este procedimiento se mide la I_{cs} (corriente que fluye cuando el voltaje a través de la celda es cero), V_{oc} (voltaje medido cuando no hay corriente fluyendo), la P_{max}

(potencia máxima que la celda solar puede entregar, calculada como el producto de la corriente y el voltaje en el punto de máxima potencia), el F.F. (que es $P_{max}/I_{cs} \cdot V_{oc}$) y la η (eficiencia del dispositivo para convertir la luz incidente en energía eléctrica) [80]

Las técnicas de caracterización desempeñan un papel fundamental para evaluar y comprender las modificaciones superficiales en el óxido conductor transparente (TCO) cuando se depositan películas delgadas y nanofibras electrohiladas de ZnO. Estas técnicas permiten analizar la calidad cristalina, la distribución elemental, la morfología y las propiedades físicas de las capas, aspectos esenciales para correlacionar las modificaciones realizadas con el desempeño potencial de las celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/PbS. En la actualidad, la mejora de los TCO es un desafío clave para optimizar la eficiencia y estabilidad de dispositivos fotovoltaicos. La propuesta de modificar superficialmente el TCO con ZnO no solo busca mejorar las propiedades eléctricas y ópticas del contacto transparente, sino también facilitar una mejor integración con las capas semiconductoras activas, lo que puede traducirse en una mayor eficiencia energética y mayor durabilidad del dispositivo. Por ello, la aplicación rigurosa de técnicas de caracterización es imprescindible para validar la efectividad de estas modificaciones y avanzar en el desarrollo de tecnologías solares más competitivas y sostenibles.

Hipótesis

La modificación superficial del óxido conductor transparente FTO con una bicapa compuesta por una película delgada de ZnO y nanofibras electrohiladas de ZnO mejorará la movilidad de portadores de carga y permitirá un incremento en la eficiencia de conversión de energía en la heteroestructura CdS/PbS.

Objetivos

Objetivo general

Determinar la eficiencia de la heteroestructura CdS/PbS al modificar la superficie del óxido conductor transparente FTO mediante el depósito de una bicapa formada por una película delgada de ZnO y nanofibras electrohiladas de ZnO.

Objetivos específicos

1. Establecer las condiciones para las síntesis de las nanofibras de ZnO por medio de la técnica de electrohilado, la heteroestructura CdS/PbS por medio de un depósito por baño químico y la película delgada de ZnO sintetizado por la técnica de sol-gel.
2. Determinar las propiedades ópticas, estructurales y morfológicas de las nanofibras de ZnO y las películas delgadas de ZnO, CdS y PbS y evaluar las propiedades eléctricas de las películas delgadas CdS, PbS y ZnO.
3. Fabricar tres dispositivos basados en: 1) la heteroestructura CdS/PbS sobre el óxido conductor transparente FTO, 2) la heteroestructura CdS/PbS sobre la superficie modificada del óxido conductor transparente FTO con una película delgada de ZnO y 3) la heteroestructura CdS/PbS sobre la superficie modificada del óxido conductor transparente con una bicapa conformada por una película delgada de ZnO/nanofibras de ZnO.
4. Determinar la eficiencia de una celda solar del tipo CdS/PbS mediante las mediciones de corriente-voltaje.

Metodología

Limpieza de substratos

Todos los semiconductores son depositados sobre vidrio Corning comercial lavado previamente en ultrasonido con solventes orgánicos en el siguiente orden: 10 minutos con acetona, 10 minutos con alcohol isopropílico y 10 minutos con alcohol etílico y todas las soluciones son preparadas con H₂O desionizada.

Depósito de los semiconductores

Sulfuro de cadmio

n-CdS: Preparar el baño químico mezclando una solución con 15 ml de cloruro de cadmio (CdCl₂ • 2.5H₂O), 0.05M, 15 ml de 0.5 M de citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇), 5 ml de 0.5 M de hidróxido de potasio (KOH), 5 ml de una solución buffer de borato pH:10 y 7.5 ml de tiourea (CS(NH₂)₂) con 52.5 ml de H₂O desionizada por tiempos de 45 y 60 minutos.

Sulfuro de plomo

p-PbS: Partir de 5 ml de acetato de plomo Pb(C₂H₃O₂)₂ 0.5 M, 2 ml de trietanolamina (C₆H₁₅NO₃) 1M, 5 ml de hidróxido de sodio 2 M (NaOH) y 6 ml de tiourea (CS(NH₂)₂) 1 M. La película delgada de PbS se deposita sumergiendo los sustratos en la solución precursora a 26°C, durante 4 y 5 horas.

Película delgada de óxido de zinc

Para la película delgada de ZnO se emplea por cada mol de acetato de zinc Zn(CH₃COO)₂•2H₂O, 2.5moles de etilenglicol, 0.15moles de glicerol, 5.92moles de 1-propanol y 2moles de trietilamina. Se parte de la mezcla de acetato de zinc y etilenglicol a 150°C por 30min. Una vez que llega a temperatura ambiente, se añade el glicerol y la mitad del 1-propanol con agitación constante y suave. Se prepara otra solución por separado con la otra mitad del 1-propanol y la

trietilamina para posteriormente ser incorporada a la solución transparente con agitación vigorosa hasta que desaparezca la turbidez. Se deposita por recubrimiento por inmersión (en inglés dip coating) a una velocidad de 2 cm/min con una sola capa y se lleva a tratamiento térmico a 500 °C por 6 horas.

Nanofibras de óxido de zinc

Se prepara la solución polimérica precursora de las fibras del ZnO partiendo de 0.07g/ml de acetato de zinc y una solución polimérica de alcohol de polivinilo (PVA) con 0.1g/ml en etanol/agua con relación en volumen de 1:9. Posteriormente, la solución es llevada a la jeringa del equipo de electrohilado. La distancia entre la punta del capilar y el colector (ITO) empleada es de 15cm. La velocidad de flujo empleada es 1ml/h y el voltaje aplicado es de 19kV. Las fibras obtenidas y el residuo de las soluciones precursoras son calcinadas de 500°C durante 6 horas.

Resultados

Caracterización Estructural

1.- Perfilometría

Espesores de los semiconductores obtenidos por perfilometría.

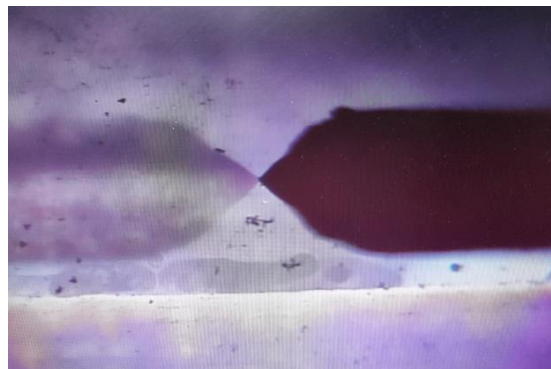


Figura 13. Esquema de medición por perfilometría

Tabla 1. Espesor de las películas delgadas

Semiconductor	Espesor (nm)
CdS-45min	109.3
CdS-60min	133.3
PbS-4h	254.6
PbS-5h	326.6
ZnO	451

Los resultados de espesor obtenidos por perfilometría muestran un crecimiento progresivo en función del tiempo de depósito para las películas delgadas analizadas. En el caso del CdS, se obtuvo un espesor de 109.3 nm para 45 minutos de depósito y 133.3 nm para 60 minutos. Estos valores son consistentes con los reportados en la literatura para películas delgadas de CdS depositadas por baño químico (CBD). Por ejemplo, Solís-López et al. (2020) reportaron espesores cercanos a 100-130 nm con tiempos similares y condiciones comparables, confirmando que el crecimiento está directamente relacionado con el tiempo de inmersión y la disponibilidad de reactivos durante la síntesis [81].

Para las películas de PbS, se observaron espesores de 254.6 nm para 4 horas de depósito y 326.6 nm para 5 horas, lo cual también es coherente con trabajos previos. Abdulkareem Al-Sammarraie et al. (2013) reportaron espesores en el rango de 200 a 350 nm para películas obtenidas por CBD, mostrando un comportamiento de crecimiento similar al encontrado en este estudio [82].

En el caso del ZnO, el espesor medido de **451 nm** se encuentra dentro del rango reportado en la literatura para películas delgadas obtenidas mediante la técnica **sol-gel combinada con dip coating (recubrimiento por inmersión)**. Según el estudio de Pandit et al. (2021), los espesores logrados mediante procesos similares pueden variar entre aproximadamente 150 nm y 600 nm, dependiendo de

variables como la concentración del precursor, la velocidad de extracción durante la inmersión, el número de ciclos aplicados y el tratamiento térmico posterior [83].

2.- Difracción de Rayos X

Para la identificación de las fases cristalinas presentes en las muestras de CdS, se recurrió al análisis comparativo con cartas cristalográficas de referencia. En este estudio se consideraron tanto la fase hexagonal tipo wurtzita (PDF 00-041-1049) como la fase cúbica tipo zinc blenda (PDF 01-089-0440), las cuales son estructuras comúnmente reportadas para el CdS dependiendo de las condiciones de síntesis. La comparación entre los difractogramas experimentales y estas cartas permitió confirmar la estructura cristalina predominante y evaluar la posible coexistencia de fases.

Sulfuro de cadmio a 45 minutos

El análisis de difracción de rayos X (XRD) permitió estimar un tamaño promedio de cristalito de **13.8 nm** mediante el método de Debye-Scherrer, valor que se encuentra dentro del rango reportado en la literatura (14-37 nm) para nanopartículas de CdS sintetizadas por métodos químicos como el hidrotermal, donde la ecuación de Scherrer y métodos de Williamson-Hall ofrecen estimaciones consistentes, tal como lo han mostrado Rashad et al. en 2019 [84].

El difractograma (Figura 14) revela una estructura cristalina compuesta por una mezcla de fases cúbica y hexagonal en el CdS, un fenómeno también documentado por Arbi et al. (2019), quien encontró que el uso de diferentes precursores, como $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, favorece la formación simultánea de ambas fases cristalinas. El depósito durante **45 minutos**, al limitar el tiempo de crecimiento, favorece la formación de la fase hexagonal, como lo sugiere la mayor intensidad de sus difracciones en comparación con la fase cúbica. Adicionalmente, los planos (111) de la fase cúbica y (002) de la fase hexagonal presentan solapamiento en el difractograma, dificultando la asignación individual de intensidades a cada fase

cristalina. Esta dificultad es común en películas delgadas con bajo espesor, como en este caso con un espesor de 109.3 nm donde el ruido de fondo del difractograma puede ser considerable. Este fenómeno ha sido reportado por el mismo autor, quien estudió películas de CdS en donde observaron la coexistencia de fases cúbica y hexagonal, con picos solapados y baja intensidad debido al espesor reducido de las películas, complicando la identificación clara de las fases [85].

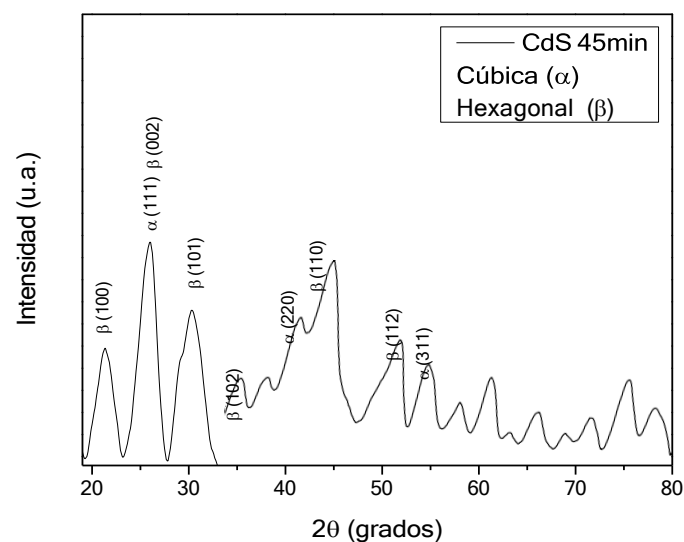


Figura 14. Difractograma de CdS con un depósito de 45 minutos.

Sulfuro de cadmio a 60 minutos

El análisis del difractograma (Figura 15) de la muestra de CdS depositada durante 60 min mostró cambios significativos respecto a la deposición de 45 min (Figura 14). En primer lugar, el tamaño de cristalito aumentó de ~ 13.8 nm a ~ 18.5 nm, lo cual es coherente con estudios previos que reportan un crecimiento lineal de tamaño cristalino con el tiempo de deposición mediante CBD, alcanzando tamaños entre 21 nm y 50 nm conforme el tiempo aumenta hasta 60 min [86]. Además, aumento la intensidad de las difracciones de Bragg, lo que puede

deberse a un mayor alineamiento y orden en los cristales. Se observa una disminución del ruido en el patrón de difracción, atribuida al mayor espesor de la capa depositada. Una capa más gruesa reduce la interacción con el sustrato proporcionando una señal de difracción más clara y definida. En esta muestra, los planos (311) de la fase cúbica y (112) de la fase hexagonal se encuentran en el mismo ángulo de difracción, lo cual complica la identificación de la fase predominante en esa región [87].

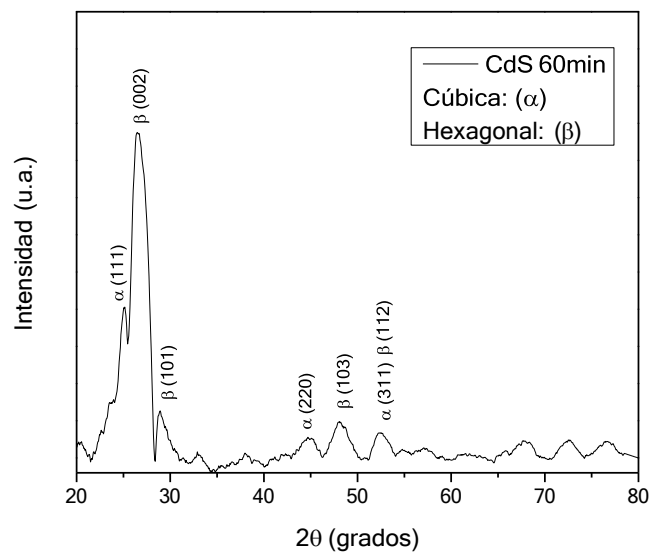


Figura 15. Difractograma de CdS con un depósito de 60 minutos.

Sulfuro de plomo depositado por 4 horas

La fase cristalina del PbS fue identificada mediante comparación con bases de datos cristalográficas. En particular, se utilizó la carta correspondiente a la estructura tipo galena (PDF 00-005-0592).

El análisis del difractograma (Figura 16) confirma la presencia de la fase galena (PbS) con estructura cúbica. El tamaño de cristalito estimado vía Debye-Scherrer

es de aproximadamente 17.5 nm, en concordancia con publicaciones que reportan rangos similares de ~ 8 a ~ 35 nm bajo diferentes condiciones de síntesis. La presencia de ruido en el patrón de difracción podría indicar cierto grado de desorden en la estructura cristalina o la presencia de impurezas en el material. Aunque las difracciones de Bragg son intensas, no están bien definidas. Esto podría ser debido a una mezcla de tamaños de grano, defectos cristalinos, o una distribución no uniforme de los átomos en la red cristalina [88].

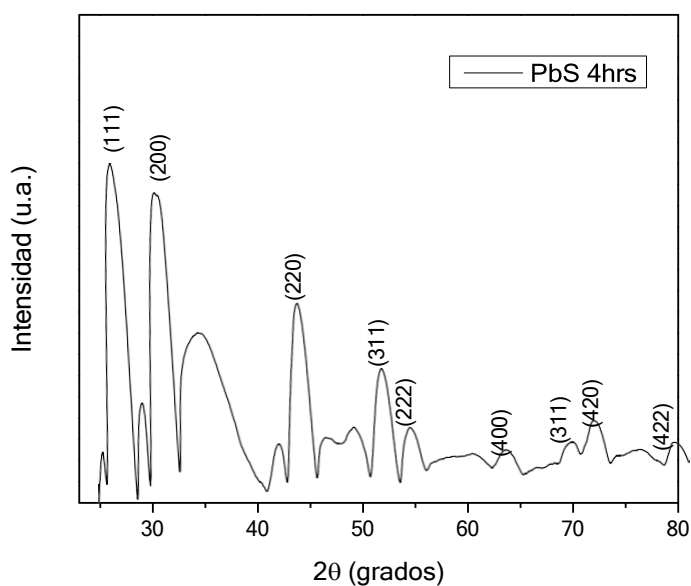


Figura 16. Difractograma de PbS con un depósito de 4 horas.

Sulfuro de plomo depositado por 5 horas

El análisis de difracción de rayos X (DRX) del PbS depositado durante 5 horas (Figura 17) revela una serie de mejoras significativas en comparación con la muestra depositada durante 4 horas. Se observa una mejora notable en la definición de las difracciones de Bragg. Esto revela una mayor calidad cristalina y un mejor ordenamiento de la estructura cristalina. La fase cúbica (galena) del PbS se identifica nuevamente. Esta fase es la estructura cristalina predominante en el

PbS y es fundamental para sus propiedades ópticas y eléctricas. El tamaño promedio de los cristalitas, calculado mediante el método de Debye-Scherrer, es de 20.4 nm. Este aumento en el tamaño de los cristalitas sugiere un crecimiento más uniforme y menos defectuoso de los granos cristalinos. Al igual que con el CdS la disminución en el ruido del difractograma puede atribuirse al ordenamiento estructural y al aumento en el espesor de la película depositada. Un menor ruido indica una mayor pureza y homogeneidad en la capa de PbS, así como una mejor cobertura del sustrato. **Estos resultados coinciden con los observados por Haddad et al., (2016)** quienes estudiaron películas delgadas de PbS depositadas por baño químico desde un sistema acuoso ($\text{Pb}(\text{OAc})_2\text{-NaOH-TU-TEA}$) y encontraron que al aumentar la temperatura de reacción de 40 °C a 70 °C (con tiempo constante de 60 min), el tamaño de cristalito aumentó de 15.3 nm a 20.2 nm, acompañando al predominio de la estructura cúbica galena [89].

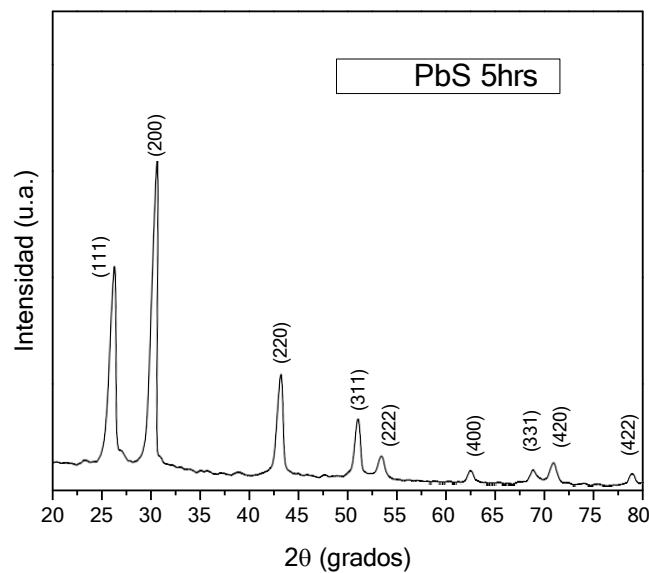


Figura 17. Difractograma de PbS con un depósito de 5 horas.

Óxido de zinc

El ZnO depositado sobre sustrato de ITO presentó una estructura hexagonal tipo wurtzita, identificada con la carta PDF 00-036-1451, mientras que el ITO se confirmó con la referencia PDF 00-089-4598.

El análisis del difractograma de la película delgada de ZnO (Figura 18) revela la presencia de la fase wurtzita, que es la estructura cristalina hexagonal típica de este material. El patrón de difracción muestra la presencia de la fase wurtzita del ZnO, confirmando que la película depositada mantiene su estructura cristalina hexagonal característica. Se caracterizaron las películas de ZnO depositadas sobre un sustrato de óxido de indio y estaño (ITO). Esto es importante para diferenciar las contribuciones de ambos materiales y asegurar que las observaciones corresponden específicamente al ZnO. Se observa un crecimiento preferencial en los planos (100) y (101) del ZnO. Este crecimiento preferencial indica que los cristales están orientados de manera que estos planos destacan en la estructura depositada. Estudios previos de Lee et al., en 2019 han reportado también orientaciones preferenciales (100) en películas delgadas de ZnO, lo cual coincide con los hallazgos en este trabajo; por ejemplo, en ZnO depositado mediante deposición atómica en capas se observó esta orientación predominante [90].

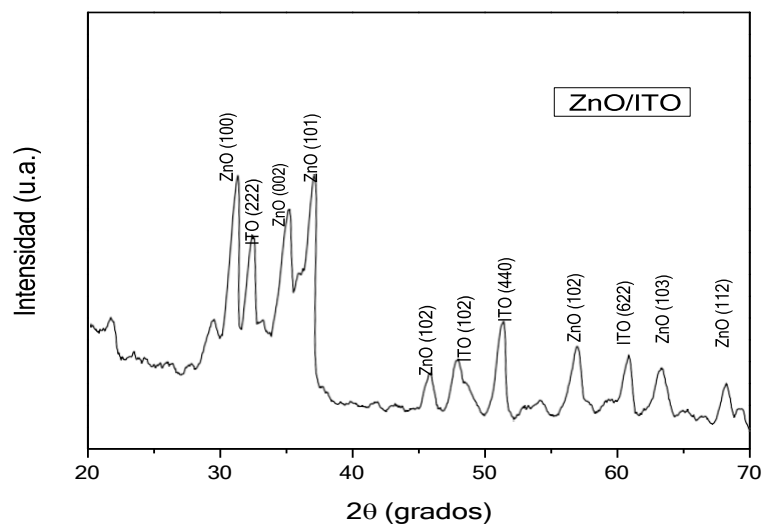


Figura 18. Difractograma de la película delgada de ZnO.

Nanofibras de óxido de zinc

El análisis de DRX de las nanofibras de ZnO depositadas sobre un sustrato de ITO revela varias características clave, de las cuales destaca la presencia de una difracción más intensa que se observa en el plano (100) del ZnO, indicando un crecimiento preferencial en esta orientación cristalina. Esto sugiere que las nanofibras de ZnO están alineadas predominantemente en la dirección del plano (100) y tienen la fase hexagonal (wurzita). A pesar de la presencia de ruido en el patrón de difracción, se observaron difracciones bien definidas en los planos característicos tanto del ZnO como del sustrato ITO. El ruido puede deberse a la morfología de las fibras del ZnO que no cubren en su totalidad el área superficial del sustrato. El tamaño de cristalito fue de 14.8 nm por el método de Debye-Scheerer. Orn et al., en 2025 reportaron una orientación preferencial (si bien en su caso es el plano (002)) y tamaño de cristalito calculado también mediante el método de Debye-Scherrer con un tamaño de 48 nm en películas delgadas de ZnO sobre sustrato ITO, lo que corrobora la confiabilidad del enfoque y metodología similares [91].

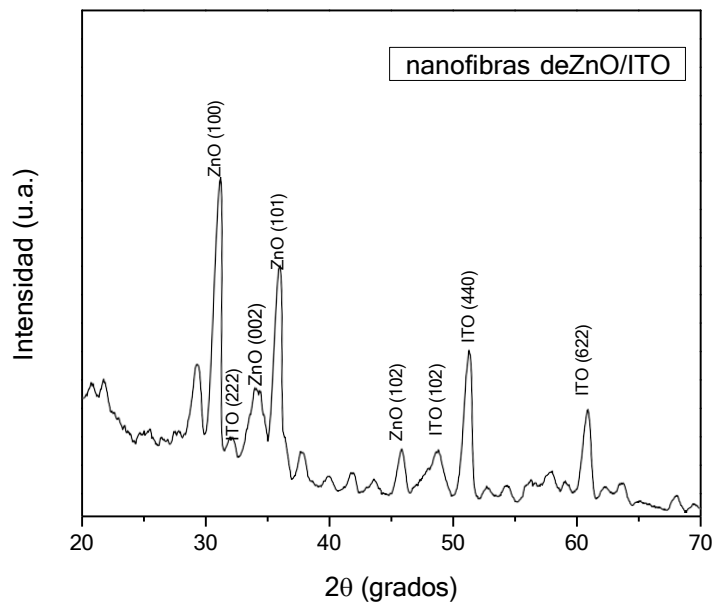


Figura 19. Difractograma de las nanofibras de ZnO.

Espectroscopía Raman

Sulfuro de plomo

El espectro (Figura 20) muestra un aumento notable en la intensidad del modo fonón óptico longitudinal (LO) en 136.42 cm^{-1} cuando el tiempo de depósito se extiende de 4 a 5 horas. Esto sugiere una mejora en la cristalinidad, y fue corroborado con los resultados obtenidos por DRX. Los modos ópticos longitudinales (LO) son aquellos en los que los átomos en la red vibran en direcciones opuestas a lo largo de la misma dirección del vector de onda. En un artículo de M. Palomino-Merino et al., en 2013 también se observó que en películas delgadas de PbS depositadas por baño químico, la intensidad del modo fundamental LO ($\sim 135\text{-}140\text{ cm}^{-1}$) aumentó de forma significativa con tiempos de depósito más largos; además, reportaron que las bandas Raman correspondientes al LO, 2LO y 3LO se hacen más evidentes y definidas conforme crece el tiempo de depósito [92].

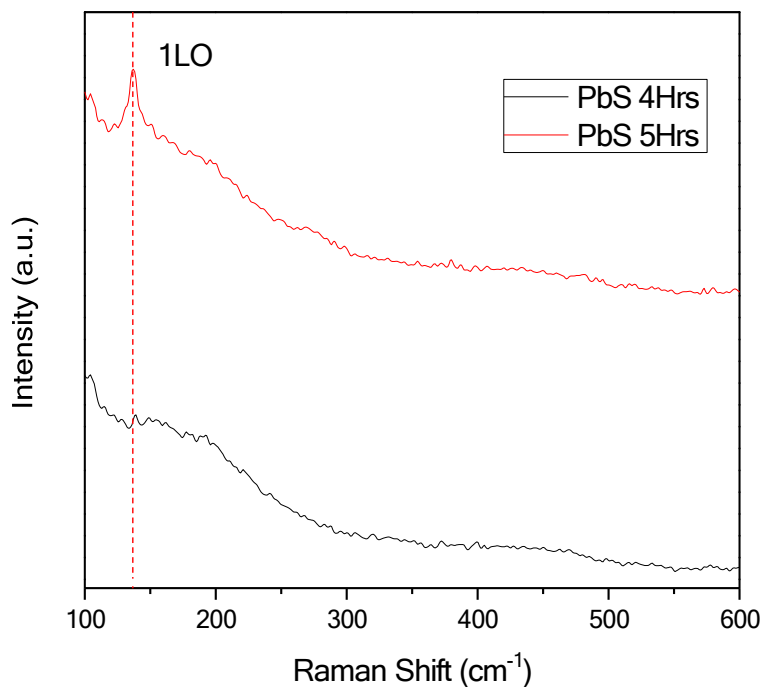


Figura 20. Espectro Raman del PbS.

Sulfuro de cadmio

A partir del espectro de Raman (Figura 21) del CdS depositado durante 45 y 60 minutos, se observa un modo óptico longitudinal (LO) notable a aproximadamente 300 cm^{-1} a los 45 minutos. Al extender el tiempo de depósito a 60 minutos, se revela un aumento en la intensidad del modo LO, junto con la aparición tenue de un segundo armónico (2LO) en el corrimiento Raman de 563 cm^{-1} , lo que indica una vibración a aproximadamente el doble de la frecuencia del modo LO principal. Este incremento en la intensidad de ambos modos sugiere una mejora en la cristalinidad del CdS conforme aumenta el tiempo de depósito, y se corrobora por el análisis de DRX. Estos resultados coinciden con lo reportado por Zeiri et al. (2007), quienes mediante espectroscopía Raman en estructuras nanométricas ultrafinas de CdS observaron claramente el modo LO alrededor de 300 cm^{-1} y sus primeros y segundos sobretonos [93].

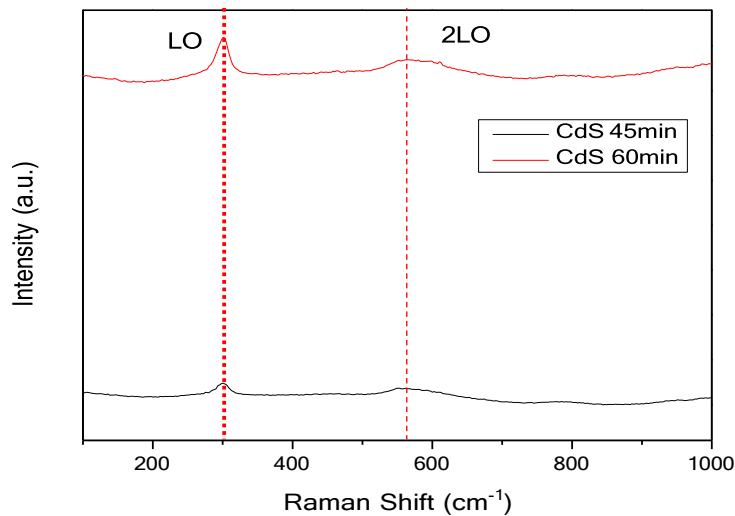


Figura 21. Espectro Raman del CdS.

Óxido de zinc

Los modos característicos del ZnO pueden observarse en el espectro Raman de la película delgada. El modo óptico longitudinal (LO) a 562.6 cm^{-1} indica vibraciones donde los átomos en la red cristalina vibran en fase a lo largo de la dirección del vector de onda, señalando una buena ordenación y estabilidad de la estructura cristalina. Por otro lado, el modo combinado de vibraciones acústicas longitudinales (LA) y transversales ópticas (TO) a 781.4 cm^{-1} revela la contribución de estas vibraciones a la dinámica de la red cristalina. Además, la presencia del segundo armónico del modo LO (2LO) a 1093.6 cm^{-1} indica la posibilidad de obtener una estructura cristalina bien definida y ordenada en la película de ZnO a raíz de una mayor coherencia en las vibraciones de la red cristalina. Esto coincide con lo observado por Cerqueira et al., en 2007 quienes demostraron que en ZnO en película delgada, el modo LO se intensifica significativamente y se realiza mediante un mecanismo de Fröhlich intra-banda, lo que favorece la aparición de sobretonos como el 2LO [94].

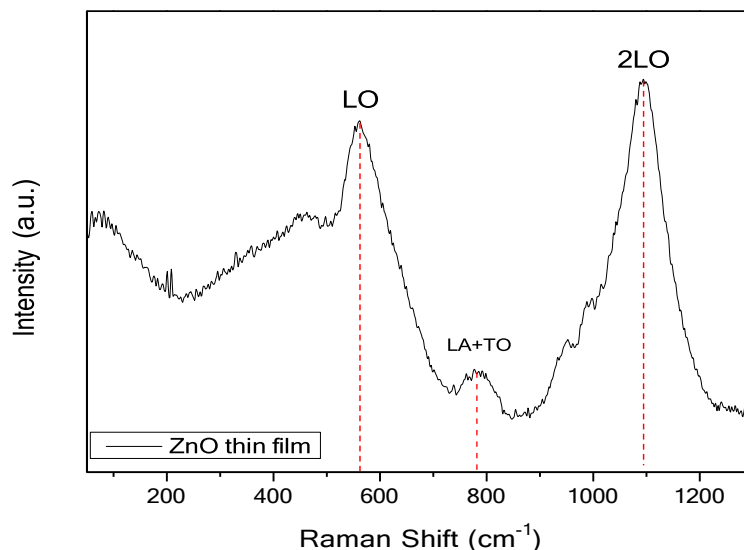


Figura 22. Espectro Raman del ZnO.

Caracterización óptica

Espectroscopía UV-Vis

Sulfuro de cadmio depositado de 45 minutos

A partir del espectro UV-Vis (Figura 23) para la película delgada de CdS depositada durante 45 minutos se observa un borde de absorción alrededor de 480 nm, muestra la transición entre las regiones de absorción fuerte y débil del material. Este resultado es consistente con las propiedades ópticas del CdS, un material semiconductor ampliamente utilizado en aplicaciones fotovoltaicas debido a su capacidad de absorber eficientemente la luz en el espectro visible. La posición del borde de absorción es un indicador directo de la energía de ancho de banda prohibida del material. Utilizando el método de Tauc para la estimación de E_g , se determinó un valor de 2.41 eV (Figura 23-B). Este valor es característico del CdS.

La energía de ancho de banda prohibida de 2.41 eV sugiere que el CdS depositado es un material con una buena capacidad para absorber luz en la región visible del espectro, lo cual es crucial para su rendimiento en celdas solares.

Además, la calidad de la película delgada, reflejada en el valor de E_g , indica una estructura cristalina adecuada y una baja presencia de defectos estructurales que podrían actuar como centros de recombinación no radiativa. Los resultados obtenidos en este estudio son consistentes con los reportados por Sandoval-Paz et al. (2023), quienes también observaron un borde de absorción en el espectro UV-Vis alrededor de 480 nm y estimaron una energía de banda prohibida (E_g) de aproximadamente 2.22 eV en películas delgadas de CdS depositadas por baño químico a baja temperatura y sin agente complejante. Estos resultados respaldan la capacidad del CdS para absorber eficientemente luz en la región visible, lo cual es crucial para su rendimiento en aplicaciones fotovoltaicas [86].

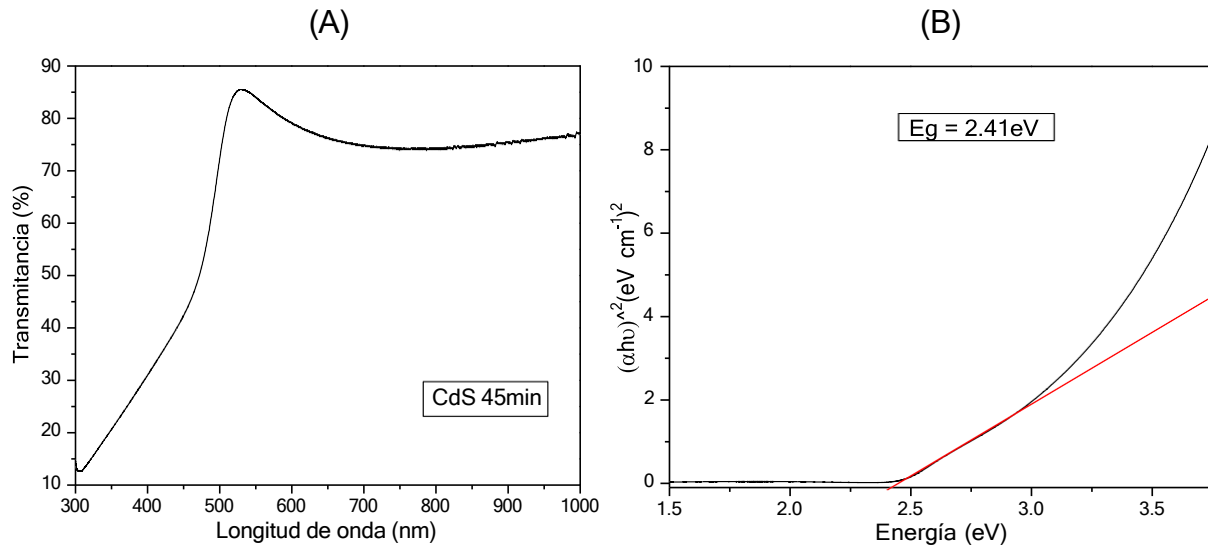


Figura 23. (A) Espectro de transmisión del CdS a 45 minutos de depósito y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc.

Sulfuro de cadmio depositado por 60 minutos

El espectro UV-Vis para la película delgada de CdS depositada durante 60 minutos (Figura 24) muestra un borde de absorción localizado alrededor de 480 nm. La determinación de la energía de ancho de banda prohibida (E_g) mediante el método de Tauc revela un valor de 2.44 eV (Figura 24). Este valor es superior al observado en películas de CdS depositadas durante tiempos menores, como los 45 minutos. La ligera variación en la energía de ancho de banda prohibida, de 2.41 eV a 2.44 eV, puede atribuirse a varios factores relacionados al proceso de depósito. Un mayor tiempo de depósito puede generar cambios en la microestructura y la morfología de la película delgada de CdS, afectando aspectos como: el tamaño de los cristalitas, la densidad de defectos y la uniformidad del espesor de la película. Mayor tiempo de depósito podría favorecer el crecimiento de granos más grandes y/o una mejor cristalización, lo que influye en las propiedades ópticas y electrónicas del material. Estas diferencias mínimas en E_g también pueden estar asociadas con la tensión interna de la película, la cual puede variar con el tiempo de depósito. Una mayor tensión puede resultar en una ligera modificación de la estructura de bandas, alterando la energía de ancho de

banda prohibida. Además, la concentración de impurezas y defectos, que actúan como centros de recombinación no radiativa, podría modificar con el tiempo de depósito, afectando las propiedades ópticas del CdS. Este resultado es consistente con los hallazgos reportados por Sandoval-Paz et al. (2023), quienes también observaron un borde de absorción alrededor de 480 nm en películas delgadas de CdS depositadas por baño químico a diferentes tiempos, y encontraron una ligera variación en la energía de banda prohibida asociada al tiempo de depósito, apoyando así la relación entre la microestructura y las propiedades ópticas del material [86].

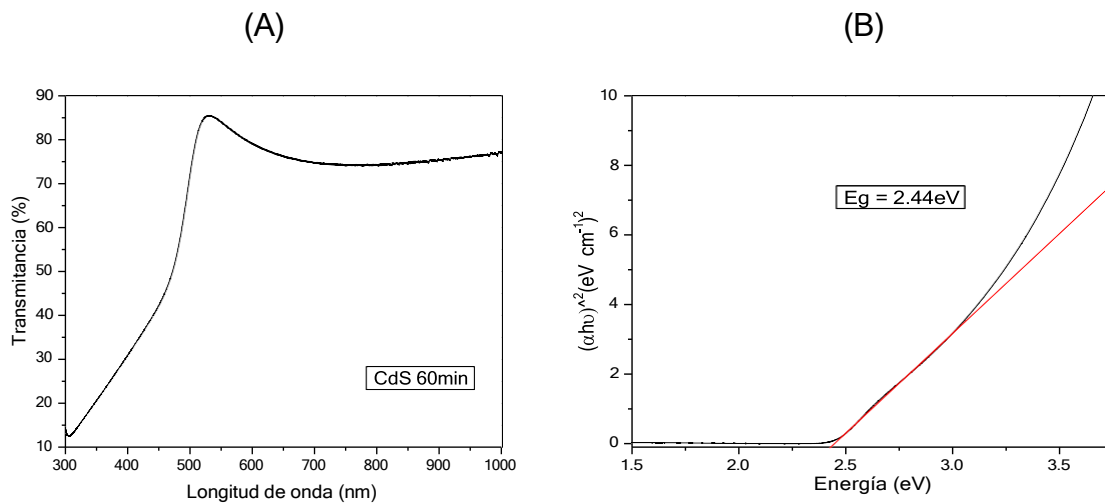


Figura 24. (A) Espectro de transmisión del CdS a 60 minutos de depósito y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc

Óxido de zinc

El análisis de espectroscopía UV-Vis para la película delgada de ZnO muestra un borde de absorción alrededor de los 350 nm, y una energía de ancho de banda prohibida de aproximadamente 3.3 eV (Figura 25). Este valor de E_g es característico del ZnO y tiene implicaciones importantes para su uso como ventana óptica semiconductor en la parte frontal de una celda solar. La alta energía de ancho de banda prohibida de 3.3 eV sugiere que el ZnO es un material

con una alta capacidad para transmitir la mayor parte del espectro visible de la luz solar. Esta propiedad es importante para una ventana óptica en una celda solar, ya que permite que la luz visible pase a través de la capa de ZnO y llegue a las capas activas subyacentes donde se produce la absorción y conversión de energía lumínica a eléctrica. El borde de absorción alrededor de los 350 nm indica que el ZnO absorberá la luz en el rango ultravioleta (UV) del espectro solar. Esto puede ser beneficioso, ya que la absorción de luz UV puede proteger las capas subyacentes de la celda solar de la posible degradación causada por la radiación ultravioleta, mejorando así la durabilidad y estabilidad del dispositivo. Este resultado es consistente con los hallazgos reportados por Srikant y Clarke (1997), quienes también observaron un borde de absorción alrededor de 350 nm en películas delgadas de ZnO y estimaron una energía de banda prohibida de aproximadamente 3.3 eV, respaldando así su uso como ventana óptica en celdas solares [95].

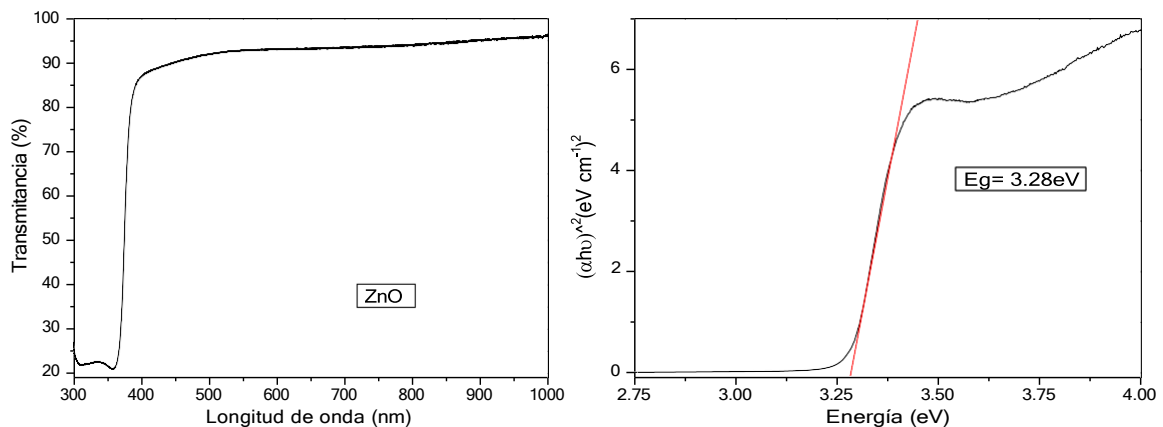


Figura 25. (A) Espectro de transmisión del ZnO y (B) aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc.

Espectroscopía UV-Vis-NIR

Sulfuro de plomo depositado por 4 horas

La caracterización de la película delgada de PbS con un tiempo de depósito de 4 horas mediante espectroscopía UV-Vis-NIR revela un ancho de banda prohibida de aproximadamente 0.4 eV (Figura 26). El valor de E_g fue estimado utilizando el método de Kubelka-Munk. Este método es particularmente útil para materiales semiconductores que se activan en la región del infrarrojo (IR), proporcionando una evaluación precisa de E_g en estos casos. Un ancho de banda prohibida de 0.4 eV sugiere que el PbS es un material semiconductor de banda estrecha, lo que lo hace altamente eficiente para la absorción de fotones en la región del infrarrojo cercano (NIR) del espectro electromagnético. Esto es fundamental para aplicaciones en celdas solares, ya que permite aprovechar una mayor porción del espectro solar, incluyendo la luz infrarroja, que representa una parte significativa de la energía solar disponible. El valor de E_g de 0.4 eV sugiere que el PbS tiene una baja energía de activación para la generación de pares electrón-hueco, lo que puede resultar en una mayor generación de corriente bajo irradiación infrarroja. Esto es especialmente importante en celdas solares, donde la capacidad de generar portadores de carga de manera eficiente a partir de la luz solar incidente es crucial para maximizar la conversión de energía. Este resultado es consistente con los hallazgos reportados por Thirumavalavan et al. (2015), quienes también observaron un valor de E_g de aproximadamente 0.4 eV en películas delgadas de PbS depositadas por baño químico, respaldando así su uso en aplicaciones fotovoltaicas que aprovechan la región infrarroja del espectro solar [96].

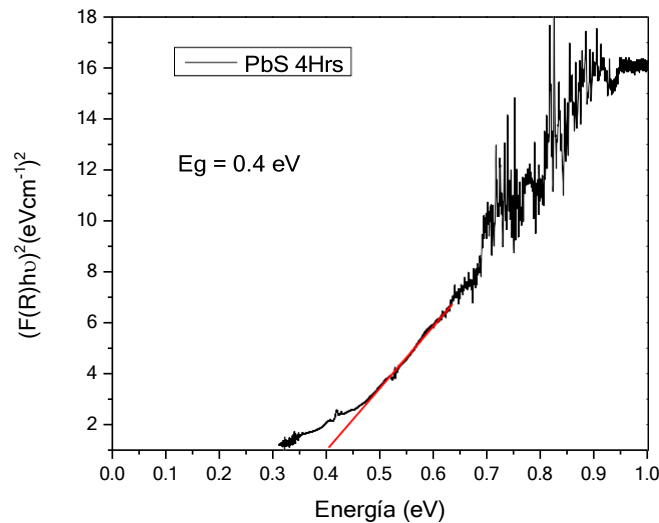


Figura 26. Aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para el PbS con un tiempo de depósito de 4 horas.

Sulfuro de plomo depositado por 5 horas

La película delgada depositada por 5 horas tiene un E_g fue de 0.41 eV (Figura 27). La diferencia de 0.01 eV en E_g es relevante. El aumento observado con un mayor tiempo de depósito podría estar relacionado a variaciones en la microestructura del material. Un tiempo prolongado favorece una mejor cristalización y posibles cambios en la densidad de defectos, lo que puede influir en la estructura de bandas del PbS. En particular, el tiempo adicional de depósito (1 hr) podría mejorar la cristalización y reducir la densidad de defectos, contribuyendo así al ligero aumento en el E_g observado en la película. La diferencia de 0.01 eV revela una variación en las propiedades electrónicas de las películas. Un ligero incremento E_g podría reducir la absorción de fotones de baja energía; sin embargo, la diferencia es mínima, por lo que el PbS sigue siendo un material altamente eficiente para la absorción de NIR. Este resultado es consistente con los hallazgos reportados por Rivera et al. (2012), quienes también observaron una energía de banda prohibida de aproximadamente 0.41 eV en películas delgadas

de PbS, respaldando así su uso en aplicaciones que requieren la absorción de fotones en la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético [97].

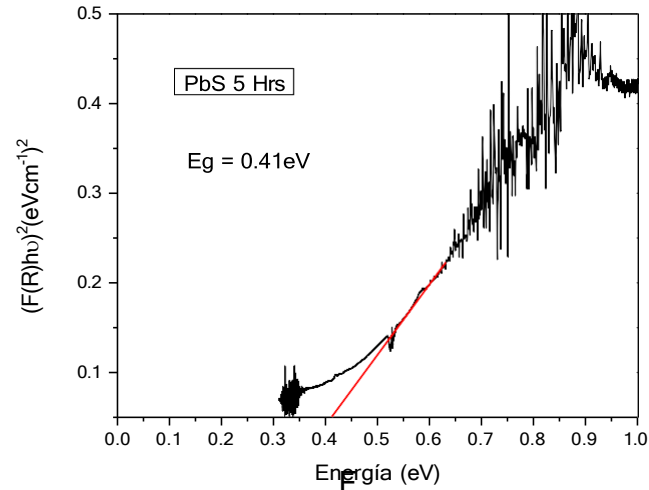


Figura 27. Aproximación de la energía de ancho de banda prohibida por el método de Tauc para el PbS con un tiempo de depósito de 5 horas.

Caracterización Morfológica y Química

Microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

Sulfuro de plomo

La caracterización estructural de películas delgadas de PbS depositadas por 4 y 5 horas fue realizada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) (Figura 28). Las imágenes obtenidas revelan diferencias notables en la morfología y uniformidad de las películas, así como en la distribución de elementos presentes. Las imágenes SEM (Figura 28) A y B muestran la película delgada de PbS depositada por 4 horas. Se observa una superficie con pequeños aglomerados, lo cual indica una estructura menos uniforme.

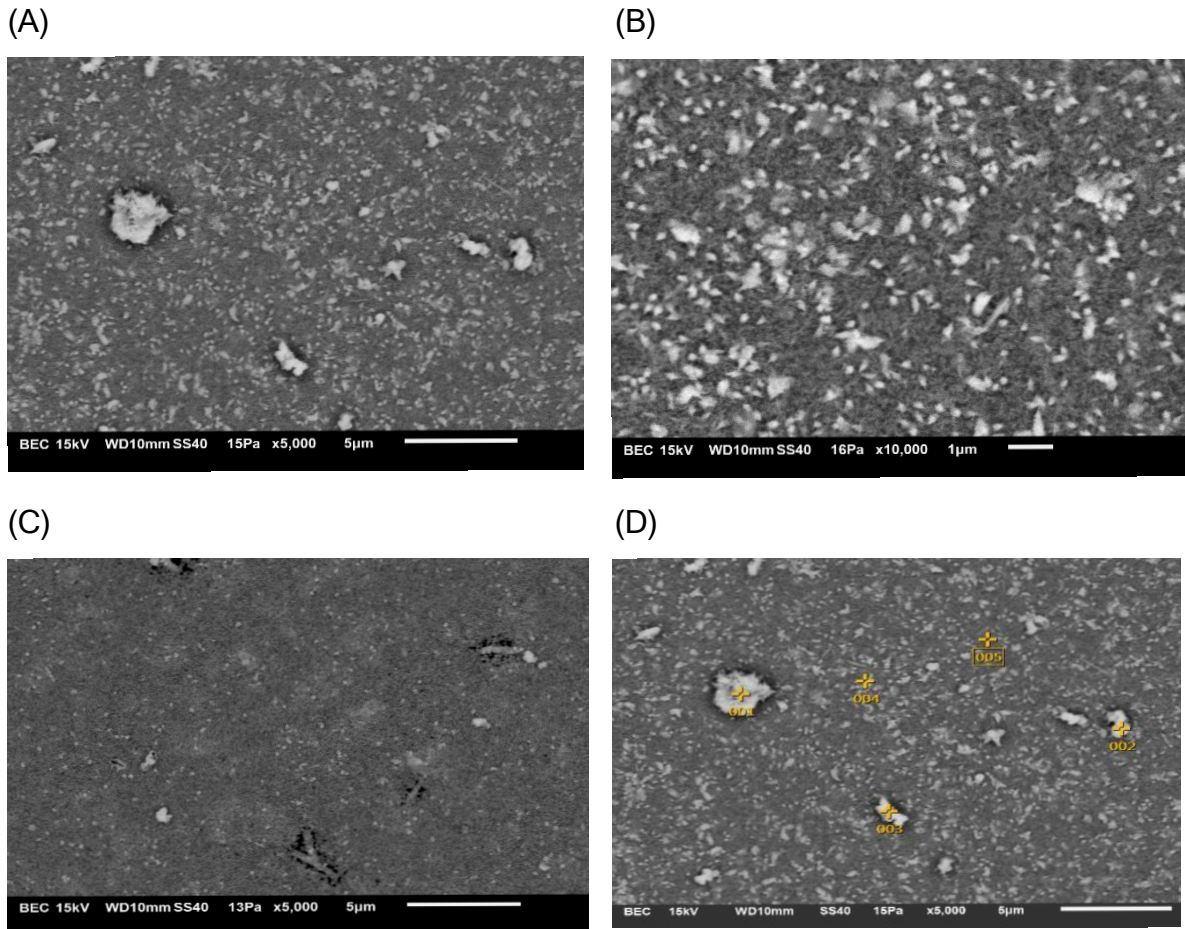


Figura 28. Imágenes SEM del PbS.

Estos aglomerados pueden ser el resultado de un crecimiento desordenado de los cristales de PbS durante el proceso de depósito. Las imágenes SEM C y D corresponden a la película delgada de PbS depositada por 5 horas. En estas micrografías, se observa una superficie más uniforme y con menos aglomerados en comparación con las películas depositadas por 4 horas. La mayor uniformidad y la reducción de aglomerados sugieren un crecimiento más controlado y una mejor cristalización del PbS con mayor tiempo de depósito. La imagen D incluye un análisis de espectroscopía de energía dispersiva (Tabla 2) para la película depositada por 5 horas. El análisis de EDS confirma la presencia de los elementos principales, plomo (Pb) y azufre (S), en proporciones de 87.15% y 12.85% respectivamente. Estos resultados son consistentes con estudios previos como el

de Ouari et al., que reportan la formación de películas delgadas de PbS con una estructura una morfología densa y rugosa . Además, la presencia de Pb y S en las proporciones esperadas indica una composición estequiométrica adecuada para aplicaciones en celdas solares y otros dispositivos optoelectrónicos [98].

Tabla 2. EDS para el PbS

Región de análisis	Pb (%)	S (%)
001	89.64	10.36
002	87.47	12.53
003	86.23	13.77
004	85.84	14.16
005	86.59	13.41
\bar{x}	87.15	12.85
Sd	1.51	1.51

Sulfuro de cadmio

Se presentan las imágenes correspondientes a la caracterización por SEM del CdS. Las imágenes SEM A y B (Figura 29) corresponden a la película delgada depositada por 45 minutos. En estas imágenes, se observa una superficie con una uniformidad moderada, pero con algunas áreas donde se pueden identificar aglomerados. Las imágenes SEM Figura 29 C y D corresponden a la película delgada de CdS depositada por 60 minutos. Se muestra una superficie homogénea y uniforme en comparación con la película depositada por 45 minutos. La mayor uniformidad sugiere un crecimiento cristalino más controlado y una reducción en la presencia de aglomerados. El análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se realizó en la imagen B (Figura 29) de la película depositada por 60 minutos, se confirmó la presencia de los elementos principales, cadmio (Cd) y azufre (S), en proporciones de 19.14% y 80.86%, respectivamente.

Este resultado es consistente con los hallazgos reportados por Kumar et al. (2018), quienes también observaron mediante SEM y EDS que un mayor tiempo de depósito de CdS favorece una superficie más uniforme y una composición estequiométrica adecuada, respaldando así la relación entre el tiempo de deposición y la morfología y composición de las películas delgadas [99].

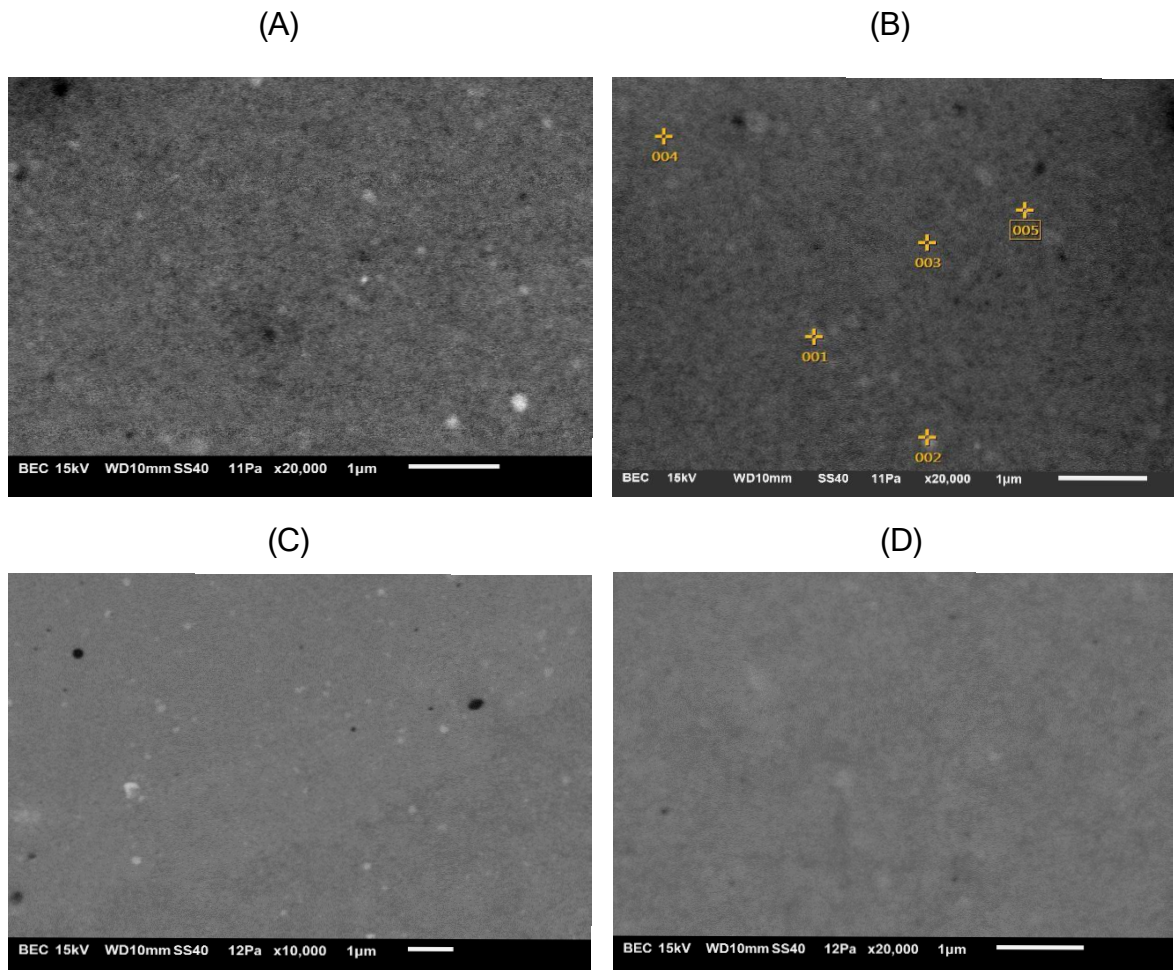


Figura 29. Imágenes SEM del CdS.

Tabla 3. EDS para el PbS

Región de análisis	Cd (%)	S (%)
001	24.69	75.31
002	18.20	81.80
003	16.90	83.10
004	19.09	80.91
005	16.81	83.91
\bar{x}	19.41	80.86
sd	3.24	3.24

Óxido de zinc

La imagen A (Figura 30) muestra una superficie uniforme y homogénea, sin la presencia de aglomerados o defectos notables. Esta uniformidad indica un crecimiento cristalino bien controlado y una alta calidad estructural del ZnO. La transparencia observada sugiere una buena calidad óptica, lo cual es fundamental para su uso como ventana óptica en dispositivos fotovoltaicos.

El análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) realizado en la imagen B (Figura 30) confirma la presencia de los elementos principales, zinc (Zn) y oxígeno (O), en proporciones cercanas a la relación de 80.34% y 19.66%, respectivamente. Aunque estas proporciones no son exactamente fijas y pueden presentar fluctuaciones debido a variaciones en la muestra y limitaciones de la técnica, se aproximan razonablemente a la relación 1:1 esperada para la formación estequiométrica de ZnO. Estos valores, calculados a partir de la relación atómica ideal, respaldan la composición predominante del óxido de zinc en la película analizada. En el estudio de D. Singh et al., en 2017, se investigaron las propiedades estructurales y ópticas de las nanoestructuras de ZnO, incluyendo análisis mediante SEM y EDS. Los resultados mostraron que la morfología de las nanopartículas de ZnO varía con la temperatura de calcinación, y la composición

química fue confirmada mediante análisis EDS, respaldando la relación entre las condiciones de síntesis y las propiedades estructurales y ópticas de las películas delgadas de ZnO [100].

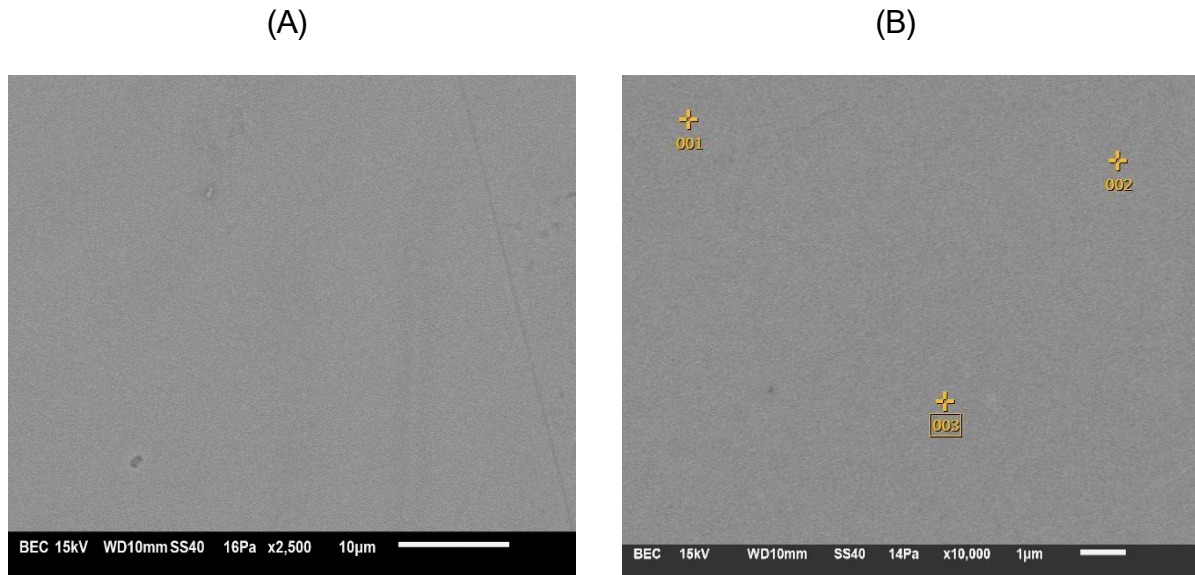


Figura 30. Imágenes SEM del Zn

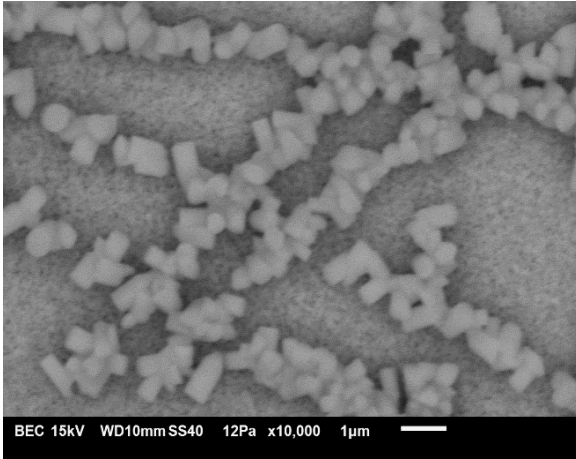
Tabla 4. EDS para el ZnO

Región de análisis	Zn (%)	O (%)
001	76.64	23.36
002	78.35	21.65
003	77.25	22.75
\bar{x}	77.41	22.59
sd	0.87	0.87

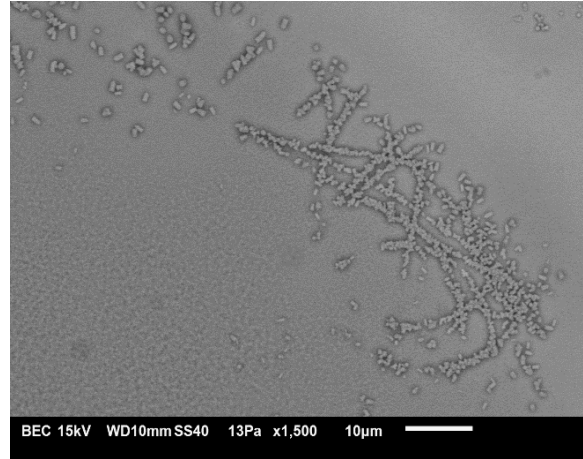
Nanofibras de óxido de zinc

La caracterización estructural de las nanofibras de óxido de zinc (ZnO) se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes SEM (Figura 31) A y B, a 10,000 aumentos, muestran una morfología que se asemeja a una estructura de rosario, la cual es en realidad una serie de aglomerados de nanofibras de ZnO. Estos aglomerados sugieren una tendencia de las nanofibras a agruparse, lo cual puede deberse a fuerzas intermoleculares o a las condiciones de síntesis [101]. La presencia de estos aglomerados puede tener varias implicaciones en las propiedades y aplicaciones de las nanofibras. Por ejemplo, la agrupación de nanofibras podría influir en la conductividad eléctrica y térmica, así como en la capacidad de las nanofibras para formar películas uniformes. La imagen de la Figura 31) SEM C, a 200,000 aumentos, proporciona una visión detallada de las nanofibras individuales, con diámetros medidos de 53.4 nm y 49.9 nm. Estos diámetros obtenidos reflejan la consistencia del proceso de síntesis, un factor clave para aplicaciones que dependen de propiedades asociadas con dimensiones precisas, como dispositivos electrónicos y optoelectrónicos. La mínima variación en los diámetros sugiere un control adecuado del proceso de fabricación, lo que favorece la obtención de propiedades más homogéneas y predecibles. Este resultado puede contrastarse con los hallazgos reportados por Smajlagić et al. (2024), quienes mediante SEM observaron que las nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método sol-gel presentan una estructura de agujas con diámetros en el rango de 0.02 a 0.2 μm , lo que respalda la relación entre las características de la síntesis, y sus implicaciones en la morfología y las propiedades estructurales de las nanofibras de ZnO [100].

(A)



(B)



(C)

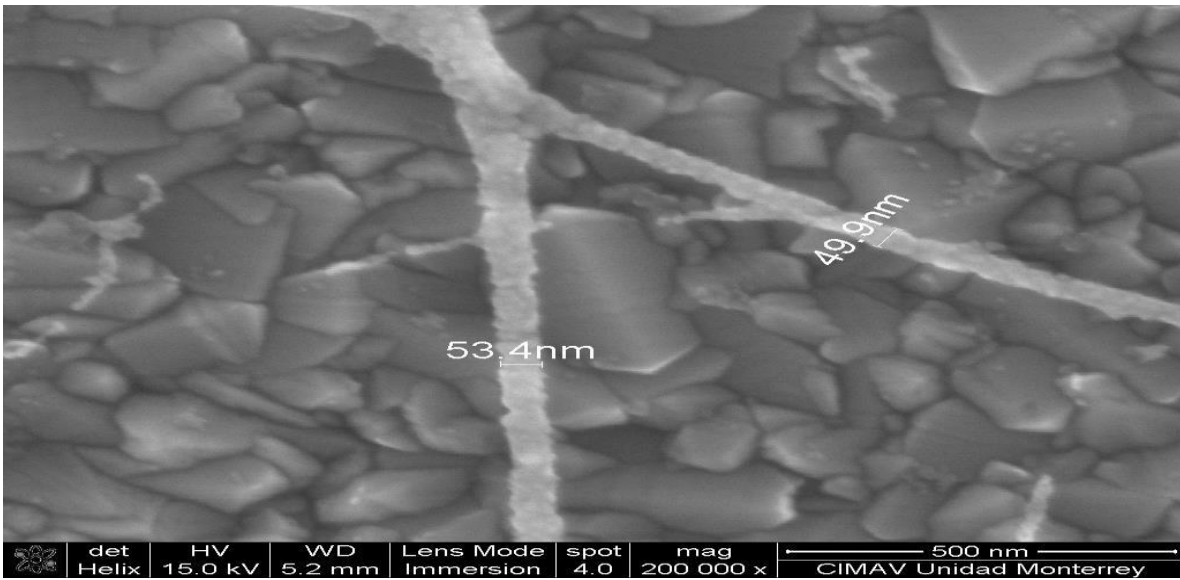


Figura 31. Imágenes SEM de las nanofibras de ZnO

Caracterización eléctrica

Efecto Hall

Sulfuro de cadmio

En las mediciones de efecto Hall realizadas sobre las películas delgadas de CdS depositadas durante 45 y 60 minutos, se observaron diferencias significativas en los valores promedio de concentración de portadores, movilidad de portadores y resistividad, lo cual sugiere variaciones en las propiedades electrónicas del material dependiendo del tiempo de deposición. Para las películas depositadas durante 45 minutos, la concentración de portadores promedio fue de $-1.46 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Este valor indica una mayor densidad de portadores en comparación con las películas depositadas durante 60 minutos, que mostraron una concentración de portadores de $-4.80 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La diferencia en la concentración de portadores puede atribuirse a cambios en la microestructura y la calidad de los cristales del CdS, así como a posibles variaciones en la formación de impurezas o defectos durante el proceso de depósito atribuida a la homogeneidad de las películas. La movilidad de portadores, que mide la facilidad con la que los portadores de carga pueden moverse a través del material, fue mayor en las películas depositadas durante 45 minutos, con un valor promedio de $6.57 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. En contraste, las películas depositadas durante 60 minutos presentaron una movilidad de $4.35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La menor movilidad en las películas de mayor tiempo de deposición podría deberse a un aumento en los defectos cristalinos o a la formación de una estructura más desordenada, que obstaculiza el movimiento de los portadores de carga. La resistividad de las películas también varió con el tiempo de depósito. Las películas de 45 minutos presentaron una resistividad promedio de $4.43 \times 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$, mientras que las de 60 minutos mostraron una resistividad mayor de $5.49 \times 10^4 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$. Este incremento en la resistividad para tiempos de deposición más largos puede ser una consecuencia directa de la disminución en la

concentración y movilidad de los portadores de carga. Una mayor resistividad sugiere que el material se vuelve menos conductor, lo cual puede afectar su rendimiento en aplicaciones electrónicas y optoelectrónicas. Comparando con los valores reportados en la literatura, donde se han encontrado concentraciones de portadores en el rango de 10^{14} a 10^{18} cm^{-3} y movilidades relativamente bajas, se observa una tendencia similar [102].

Tabla 5. Efecto Hall CdS

Muestra	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad de portadores (cm^2/Vs)	Resistividad (Ωcm)
CdS-45min	-1.46E15	6.57	4.43E4
CdS-60min	-4.80E14	4.35	5.49E4

Para las películas delgadas de PbS depositadas durante 4 y 5 horas se exhibe un comportamiento diferente. En las películas depositadas durante 4 horas, se encontró una concentración de portadores promedio de 7.19×10^{15} cm^{-3} . Este valor es significativamente menor que el observado en las películas depositadas durante 5 horas, que presentaron una concentración de portadores promedio de 1.69×10^{16} cm^{-3} . Este incremento en la concentración de portadores con el tiempo de deposición podría estar relacionado con un mayor número de centros de generación de portadores de carga. Las películas depositadas durante 4 horas mostraron una movilidad de $146 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, mientras que las depositadas durante 5 horas tuvieron una movilidad de $143 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. La ligera disminución en la movilidad para las películas de mayor tiempo de depósito podría sugerir un aumento en la dispersión de los portadores de carga, tal vez debido a una mayor cantidad de defectos o desorden en la estructura cristalina. En cuanto a la resistividad, las

películas depositadas durante 4 horas presentaron un valor promedio de 12.56 ohm·cm, considerablemente menor que los 32.79 ohm·cm encontrados en las películas depositadas durante 5 horas. La mayor resistividad en las películas con mayor tiempo de depósito es coherente con la mayor concentración de portadores y la ligera disminución en la movilidad, sin embargo, sugiere que a pesar de la mayor cantidad de portadores, la estructura del material podría estar limitando su capacidad para conducir electricidad de manera eficiente. Estos valores están en el rango de aquellos reportados en estudios previos, donde se ha observado que el PbS puede presentar concentraciones de portadores en el orden de 10^{15} cm^{-3} con movilidades altas cuando las condiciones de síntesis favorecen una estructura cristalina bien definida [103].

Tabla 6. Efecto Hall PbS

Muestra	Concentración de portadores ($/\text{cm}^3$)	Movilidad de portadores (cm^2/Vs)	Resistividad (Ωcm)
PbS-4h	7.19E15	146	12.56
PbS-5h	1.69E16	143	32.79

En la película delgada de ZnO se registró una concentración de portadores de $-1.49 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. La movilidad de los portadores en el ZnO se encontró en $5.85 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Aunque este valor no es particularmente alto, es suficiente para asegurar un buen flujo de portadores a través del material sin generar pérdidas significativas. En cuanto a la resistividad, el ZnO presentó un valor de $1.98 \times 10^5 \text{ ohm}\cdot\text{cm}$. La alta resistividad es beneficiosa para una ventana óptica, ya que reduce la posibilidad de corrientes parásitas que podrían afectar el rendimiento del dispositivo. Además, la alta resistividad ayuda a mantener las propiedades

aislantes del ZnO, lo que es crucial para su función en la estructura de la celda solar. Estos resultados son consistentes con los reportados por Makino et al. (2005), quienes, mediante un método de epitaxia por láser de haces moleculares, investigaron películas de ZnO tipo n. Ellos encontraron una concentración de portadores de 10^{16} cm^{-3} y una movilidad de $440 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a temperatura ambiente. Aunque la concentración de portadores en su estudio es aproximadamente un orden de magnitud mayor, ambos estudios coinciden en la tendencia de alta resistividad y movilidad moderada, lo que sugiere una calidad estructural adecuada para aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos [104].

Tabla 7. Efecto Hall ZnO

Muestra	Concentración de portadores ($/\text{cm}^3$)	Movilidad de portadores (cm^2/Vs)	Resistividad (Ωcm)
ZnO	-1.49E14	5.85	1.98E5

Mediciones de Corriente-Voltaje

Las mediciones de corriente-voltaje son un análisis fundamental para evaluar el desempeño fotovoltaico de las heteroestructuras CdS/PbS con y sin modificaciones con ZnO.

Tabla 8. Mediciones de Corriente-Voltaje

MUESTRA	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	P_{max} (W)	F.F.	Eficiencia (%)
Fibras ZnO + Película de ZnO en CdS/PbS	0.2629	1.0185E-4	1.46565E-4	0.22	0.001470
Película de ZnO en CdS/PbS	0.1633	6.7089E-5	8.49602E-5	0.24	0.000846
CdS/PbS	0.1101	1.8638E-5	1.27584E-6	0.28	0.000013

La incorporación de ZnO en la heteroestructura CdS/PbS muestra una mejora significativa en el V_{oc} pasando desde 0.1101 V a 0.1633 V con la inclusión de la película delgada de ZnO y finalmente alcanzando un 0.2629 V cuando se combina la película delgada de ZnO con nanofibras de ZnO. Estudios han demostrado que la adición de una capa de ZnO puede incrementar el V_{oc} debido a una mejor alineación de bandas y a la reducción de la recombinación de portadores en la interfaz [105]. En particular, la morfología del ZnO juega un papel crucial; por ejemplo, la utilización de nanofibras de ZnO ha mostrado mejorar la separación de cargas y reducir la recombinación, lo que se traduce en un aumento del V_{oc} [106]. En cuanto a la I_{sc}, la presencia de ZnO también contribuye a su incremento. La alta movilidad electrónica del ZnO facilita la conducción de electrones, reduciendo las pérdidas por recombinación [107]., esto podemos observarlo con un incremento en su magnitud desde 1.8638E-5 A a 1.0185E-4 A. Además, la morfología nanométrica del ZnO, como las nanofibras, proporciona caminos más

directos para el transporte de carga, mejorando la I_{sc} [108].

La P_{max} está directamente relacionada con V_{oc} e I_{sc} . La mejora en estos parámetros, debido a la incorporación de ZnO, conduce a un aumento en la P_{max} del dispositivo fotovoltaico. Sin embargo, el factor de llenado (F.F.) puede verse afectado por la resistencia serie introducida por la estructura de ZnO. Estudios sugieren que ciertas morfologías de ZnO, como las nanofibras, pueden aumentar la resistencia serie, lo que podría disminuir el F.F. [109]. Por lo tanto, es crucial optimizar la morfología del ZnO para equilibrar la mejora en V_{oc} e I_{sc} sin comprometer el F.F.

La eficiencia de conversión (η) es el parámetro más relevante en la evaluación del desempeño fotovoltaico. La incorporación de ZnO, especialmente en formas nanométricas, ha demostrado mejorar la eficiencia de dispositivos basados en CdS/PbS, partiendo de una eficiencia de 1.3E-5% a 8.5E-4% con la incorporación de la película delgada de ZnO y finalmente alcanzando una eficiencia de 1.5E-3% con la bicapa de nanofibras y película delgada de ZnO. Esto se atribuye a la mejora en la separación y transporte de cargas, así como a la reducción de la recombinación de portadores [110]. Sin embargo, es importante destacar que, aunque se observen mejoras, los valores de eficiencia pueden seguir siendo bajos en comparación con dispositivos comerciales, lo que indica la necesidad de optimizar aún más las propiedades estructurales y morfológicas del dispositivo en concreto.

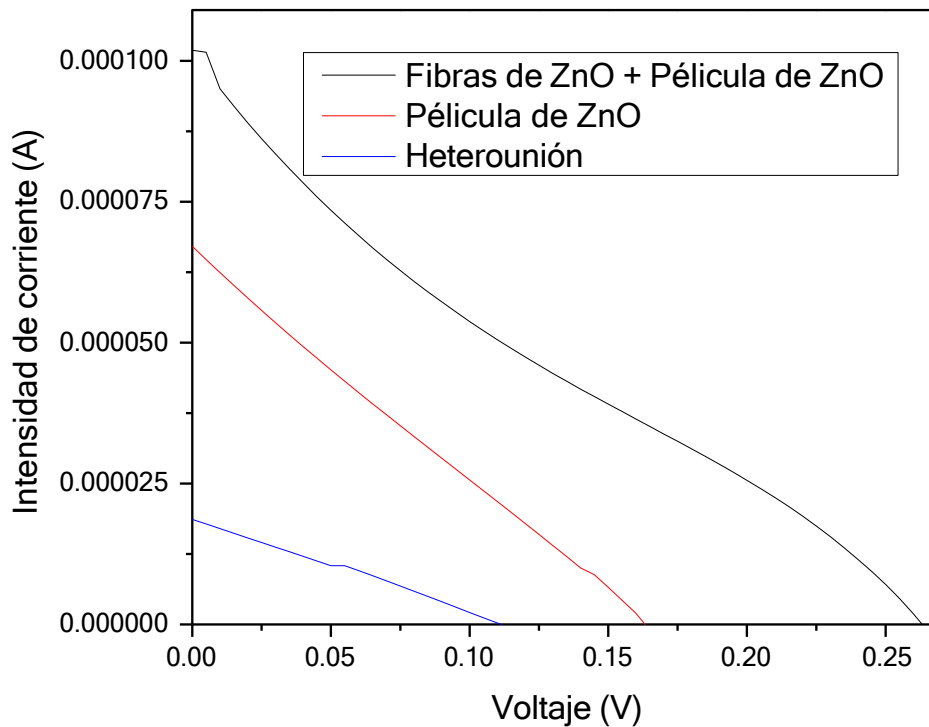


Figura 32. Diagrama de Corriente vs Voltaje

La intersección de la curva I-V con el eje de corriente indica la corriente de cortocircuito I_{sc} , que representa la máxima corriente generada cuando el voltaje es cero. Un aumento en I_{sc} sugiere una mejora en la generación y recolección de portadores de carga. La intersección con el eje de voltaje indica el V_{oc} , que es el máximo voltaje cuando no hay flujo de corriente. Un V_{oc} elevado está asociado con una menor recombinación de portadores y una mejor calidad de la unión p-n. La forma de la curva proporciona información sobre las resistencias internas de la celda. Una curva más cuadrada indica menores resistencias serie y mayores resistencias en paralelo, lo cual es deseable para un mejor desempeño [111].

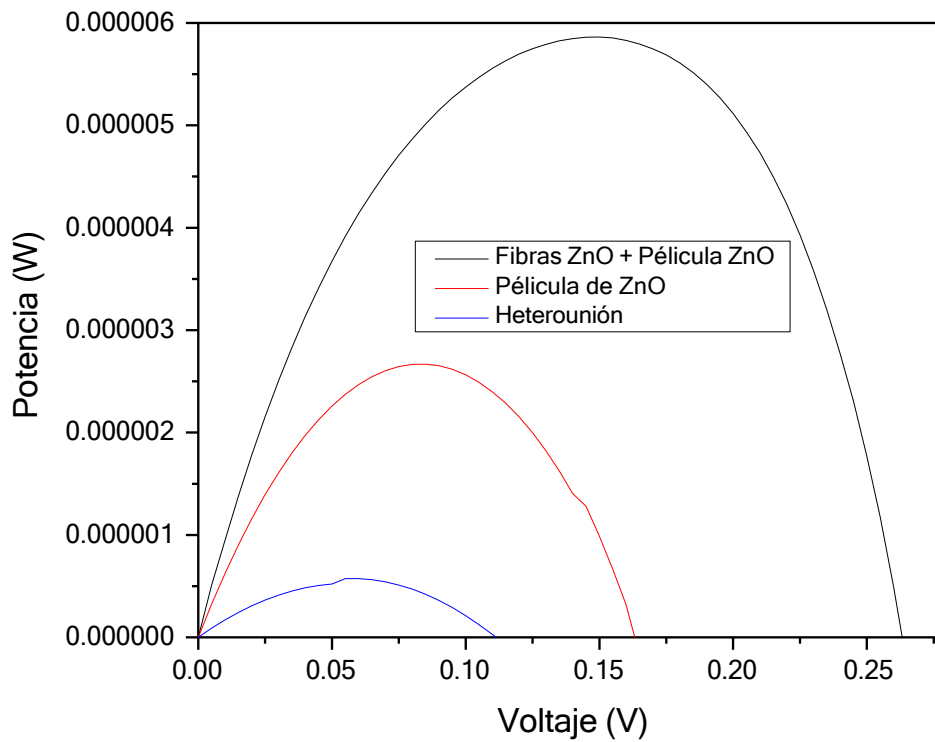


Figura 33. Diagrama Potencia vs Voltaje

Las curvas de potencia muestran la relación entre la potencia generada y el voltaje aplicado. Estas gráficas permiten identificar el punto de máxima potencia (P_{max}) que la celda puede entregar. El pico de la curva P-V indica el punto donde la celda entrega la máxima potencia. Este punto es crucial para determinar la eficiencia del dispositivo. Una curva más ancha y alta sugiere una mayor capacidad de la celda para mantener altos niveles de potencia en un rango amplio de voltajes, lo cual es beneficioso para aplicaciones prácticas [112].

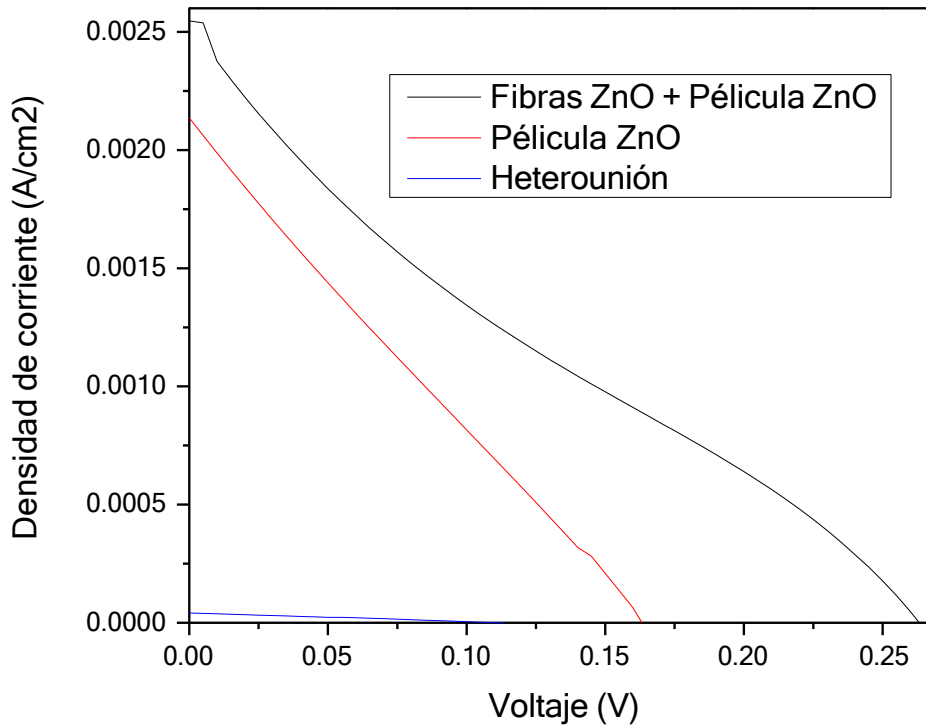


Figura 34. Diagrama de Densidad de Corriente vs Voltaje

La gráfica de densidad de corriente frente a voltaje (J-V) es fundamental para evaluar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos, como la celda solar basada en heteroestructuras CdS/PbS con capas de ZnO. Este análisis permite extraer parámetros clave que determinan la eficiencia y funcionalidad del dispositivo.

La gráfica de densidad de corriente frente a voltaje (J-V) obtenida para las heteroestructuras CdS/PbS con y sin modificación con ZnO muestra diferencias significativas en el desempeño fotovoltaico del dispositivo las curvas indican que la heteroestructura sin modificación presenta un J_{sc} de 4.6595×10^{-4} A/cm² mientras que la incorporación de una película delgada de ZnO incrementa este valor a 2.1366×10^{-3} A/cm² y la configuración con nanofibras de ZnO logra el máximo J_{sc} registrado de 2.5465×10^{-3} A/cm². Esta tendencia sugiere que la introducción de ZnO mejora la generación y transporte de portadores reduciendo la recombinación y facilitando la extracción de carga en la heteroestructura CdS/PbS lo que

concuenda con estudios previos que demuestran que la inclusión de ZnO en interfaces semiconductoras puede aumentar la recolección de electrones y disminuir las pérdidas por recombinación [113].

El factor de llenado (FF) presenta una ligera disminución con la inclusión de ZnO la heteroestructura sin ZnO exhibe un FF de 0.28 mientras que la configuración con película de ZnO lo reduce a 0.24 y la configuración con nanofibras a 0.22 esta disminución puede atribuirse a un aumento en la resistencia en serie debido a la presencia de ZnO en la interfase lo que sugiere que aunque el ZnO mejora la separación de cargas su deposición debe optimizarse para minimizar el impacto en la resistencia interna del dispositivo lo que coincide con estudios previos que indican que el control en la morfología y calidad de las capas intermedias es crucial para mantener un FF elevado en celdas solares basadas en heteroestructuras [114]. La eficiencia de conversión (η) calculada a partir de la curva J-V muestra una mejora notable con la incorporación de ZnO la heteroestructura sin modificación alcanza una eficiencia de solo $1.3 \times 10^{-5}\%$ mientras que la adición de una película delgada de ZnO incrementa este valor a $8.46 \times 10^{-4} \%$ y la configuración con nanofibras de ZnO logra una eficiencia máxima de $1.47 \times 10^{-3} \%$ lo que indica que la estructura de ZnO no solo mejora la recolección de portadores sino que también reduce la recombinación permitiendo una mayor conversión de la energía luminosa en energía eléctrica sin embargo estos valores siguen siendo bajos en comparación con tecnologías comerciales lo que sugiere que es necesario continuar optimizando la morfología del ZnO para maximizar la eficiencia lo cual ha sido reportado en estudios que demuestran que la orientación cristalina y la densidad de defectos en ZnO pueden influir significativamente en su desempeño como capa transportadora de electrones en celdas solares [115].

Conclusiones

Los resultados de esta investigación indican que la combinación de películas delgadas de CdS, PbS y ZnO en configuraciones heteroestructuradas presenta un gran potencial para su aplicación en celdas solares. Se comprobó que el depósito de CdS y PbS mediante el método de baño químico proporciona una base estable para incorporar diferentes estructuras tales como películas delgadas y nanofibras electrohiladas, mismas que ofrecen una alternativa prometedora para mejorar la eficiencia del dispositivo.

La caracterización estructural corroboró la formación de las fases cristalinas características de cada material. Por otro lado, los análisis morfológicos revelaron una distribución homogénea de los granos con orientación preferencial, así la como fabricación de nanofibras con un diámetro promedio de 51 nm. En cuanto a las propiedades ópticas, se verificó que los valores de energía de banda prohibida son adecuados para su función en la celda solar, permitiendo una absorción eficiente de la luz solar en distintas regiones del espectro electromagnético.

Desde el punto de vista eléctrico, los resultados del efecto Hall indican que las capas de CdS y ZnO presentan un comportamiento tipo n, mientras que el PbS actúa como un material tipo p. La concentración y movilidad de portadores variaron en función del tiempo de depósito, lo que sugiere que es posible ajustar estos parámetros para optimizar el desempeño del dispositivo

Los resultados de las mediciones de corriente-voltaje indican que la introducción de ZnO en la heteroestructura CdS/PbS mejora significativamente el comportamiento eléctrico del dispositivo. La mejora en V_{oc} e I_{sc} confirma que la presencia de ZnO optimiza la separación y el transporte de carga, reduciendo la recombinación de portadores; observando una mejora en la eficiencia en un orden magnitud con respecto a la heteroestructura CdS/PbS sin ZnO.

La morfología del ZnO es un factor crítico que puede influir en la resistencia en

serie y, por ende, en el factor de llenado. La incorporación de las fibras mejora en dos órdenes de magnitud la eficiencia de la heteroestructura CdS/Pb. Por lo tanto, es esencial continuar investigando y optimizando la morfología y las propiedades estructurales del ZnO para mejorar la eficiencia de conversión y otros parámetros fotovoltaicos en las heteroestructuras CdS/PbS.

A pesar de estas mejoras, la eficiencia de conversión energética sigue siendo baja en las configuraciones estudiadas, lo que indica la necesidad de optimizar la calidad de las heterouniones y reducir las pérdidas por recombinación. Para futuros estudios, se recomienda explorar tratamientos térmicos y dopaje controlado para mejorar la conductividad y minimizar defectos estructurales, así como optimizar la ingeniería de interfaces entre las capas semiconductoras.

Referencias

- [1] T. Physical and S. Basis, *Bulletin of the Chinese Academy of Sciences*, Bull. Chinese Acad. Sci., vol. 34, no. 2, pp. F0003-F0003, 2020. doi: 10.3724/sp.j.7103161536.
- [2] L. F. R. Betancur, –Global urban population growth over the past six decades,|| *An. Geogr. la Univ. Complut.*, vol. 44, no. 1, pp. 277-295, 2024. doi: 10.5209/aguc.94213.
- [3] I. E. A, *World Energy Outlook 2019 – Executive Summary*, World Energy Outlook 2019, p. 1, 2019. [Online]. Available: www.iea.org/weo – <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2019> – <https://webstore.iea.org/download/summary/2467?fileName=Japanese-Summary-WEO2019.pdf>
- [4] O. Liquids, –Petroleum & Other Liquids – This Week in Petroleum,|| vol. 17, no. February, pp. 1-8, 2018.
- [5] IRENA Renewable Cost Database, *Renewable Power Generation Costs in 2020*, 2020.
- [6] J. Delbeke, A. Runge-Metzger, Y. Slingenberg, and J. Werksman, –The Paris Agreement,|| *Toward a Climate Europe: Curbing Trend*, pp. 24-45, 2019. doi: 10.4324/9789276082569-2.

- [7] *Study of Bismuth-based Perovskite-like Materials for Solar Cell and Supercapacitor Applications*. The University of Edinburgh.
- [8] C. P. C. V. Bernardo, R. A. M. Lameirinhas, J. P. de Melo Cunha, and J. P. N. Torres, *A revision of the semiconductor theory from history to applications*, vol. 6, no. 6. Springer International Publishing, 2024. doi: 10.1007/s42452-024-06001-1.
- [9] L. L. Kazmerski, –The 70th anniversary of the Bell Telephone Laboratories Solar Battery discovery,|| *Solar Compass*, vol. 10, no. April, p. 100073, 2024. doi: 10.1016/j.solcom.2024.100073.
- [10] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, and A. Podestà, –Recent progress on CdTe/CdS thin film solar cells,|| *Solar Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 795-801, 2004. doi: 10.1016/j.solener.2004.07.011.
- [11] L. M. Peter, –The Grätzel Alternatives,|| pp. 1861-1867, 2011.
- [12] J. Hernández-Borja, Y. V. Vorobiev, and R. Ramírez-Bon, –Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process,|| *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 95, no. 7, pp. 1882-1888, 2011. doi: 10.1016/j.solmat.2011.02.012.
- [13] A. S. Obaid, M. A. Mahdi, Z. Hassan, and M. Bououdina, –Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell,|| *Superlattices Microstruct.*, vol. 52, no. 4, pp. 816-823, 2012. doi: 10.1016/j.spmi.2012.06.024.
- [14] A. S. Obaid, Z. Hassan, M. A. Mahdi, and M. Bououdina, –Fabrication and characterisations of n-CdS/p-PbS heterojunction solar cells using microwave-assisted chemical bath deposition,|| *Solar Energy*, vol. 89, pp. 143-151, 2013. doi: 10.1016/j.solener.2012.12.010.
- [15] D. Ho Yeon, B. Chandra Mohanty, S. M. Lee, and Y. Soo Cho, –Effect of band-aligned double absorber layers on photovoltaic characteristics of chemical bath deposited PbS/CdS thin film solar cells,|| *Scientific Reports*, vol. 5, no. September, pp. 1-7, 2015. doi: 10.1038/srep14353.
- [16] D. H. Yeon, B. C. Mohanty, C. Y. Lee, S. M. Lee, and Y. S. Cho, –High-Efficiency Double Absorber PbS/CdS Heterojunction Solar Cells by Enhanced Charge Collection Using a ZnO Nanorod Array,|| *ACS Omega*, vol. 2, no. 8, pp. 4894-4899, 2017. doi: 10.1021/acsomega.7b00999.
- [17] F. Mohtaram et al., –Electrospun ZnO nanofiber interlayers for enhanced performance of organic photovoltaic devices,|| *Solar Energy*, vol. 197, no. December 2019, pp. 311-316, 2020. doi: 10.1016/j.solener.2019.12.079.

- [18] V. P. Dinesh, R. Sriram Kumar, A. Sukhananazerin, J. Mary Sneha, P. Manoj Kumar, and P. Biji, –Novel stainless steel based, eco-friendly dye-sensitized solar cells using electrospun porous ZnO nanofibers,|| *Nano-Structures and Nano-Objects*, vol. 19, p. 100311, 2019. doi: 10.1016/j.nanoso.2019.100311.
- [19] M. J. Weber, *Handbook of Optical Materials*. CRC Press, 2002.
- [20] M. A. Green, –Third generation photovoltaics: Ultra-high conversion efficiency at low cost,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 9, no. 2, pp. 123-135, 2001. doi: 10.1002/pip.360.
- [21] A. Polman and H. A. Atwater, –Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics,|| *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 174-177, 2012. doi: 10.1038/nmat3269.
- [22] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, 2003.
- [23] C. W. Tang, –Two-layer organic photovoltaic cell,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 48, no. 2, pp. 183-185, 1986. doi: 10.1063/1.96937.
- [24] B. O'Regan and M. Grätzel, –A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films,|| *Nature*, vol. 353, no. 6346, pp. 737-740, 1991. doi: 10.1038/353737a0.
- [25] A. Shah, P. Torres, R. Tscharner, N. Wyrsch, and H. Keppner, –Photovoltaic technology: The case for thin-film solar cells,|| *Science*, vol. 285, no. 5428, pp. 692-698, 1999. doi: 10.1126/science.285.5428.692.
- [26] W. Shockley and H. J. Queisser, –Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells,|| *J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 3, pp. 510-519, 1961. doi: 10.1063/1.1736034.
- [27] A. Luque and S. Hegedus (eds.), *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. John Wiley & Sons, 2003.
- [28] P. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Principles to New Concepts*. Wiley-VCH, 2005.
- [29] H. Spanggaard and F. C. Krebs, –A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics,|| *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 83, no. 2-3, pp. 125-146, 2004. doi: 10.1016/j.solmat.2004.02.021.
- [30] G. Li, R. Zhu, and Y. Yang, –Polymer solar cells,|| *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 153-161, 2012. doi: 10.1038/nphoton.2012.11.

- [31] A. Jäger-Waldau, –Thin film photovoltaics,|| *Thin Solid Films*, vol. 451-452, pp. 384-390, 2004. doi: 10.1016/j.tsf.2003.10.106.
- [32] B. E. Hardin, H. J. Snaith, and M. D. McGehee, –The renaissance of dye-sensitized solar cells,|| *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 3, pp. 162-169, 2012. doi: 10.1038/nphoton.2012.22.
- [33] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop, –Solar cell efficiency tables (version 39),|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 20, no. 1, pp. 12-20, 2012. doi: 10.1002/pip.2163.
- [34] K. L. Chopra, P. D. Paulson, and V. Dutta, –Thin-film solar cells: An overview,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 12, no. 2-3, pp. 69-92, 2004. doi: 10.1002/pip.541.
- [35] S. M. Sze and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed. Wiley-Interscience, 2006.
- [36] H. J. Queisser, *Solid State Theory*. Springer, 2012.
- [37] U. Rau and M. Schmidt, –Electronic properties of Cu(In,Ga)Se₂ heterojunction solar cells—recent achievements, current understanding, and future challenges,|| *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1-2, pp. 141-146, 2001. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01868-1.
- [38] R. Po, A. Bernardi, J. C. Cabanillas-Gonzalez, and F. Di Stasio, –From polymers to perovskites: Recent advances in solution-processed photovoltaics,|| *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 140, pp. 53-70, 2015. doi: 10.1016/j.solmat.2015.03.027.
- [39] M. A. Green, –Silicon photovoltaic modules: A brief history of the first 50 years,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 13, no. 5, pp. 447-455, 2005. doi: 10.1002/pip.612.
- [40] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, T. Glatfelter, S. Ovshinsky, and D. Staebler, –Amorphous silicon alloy solar cells with low hydrogen content,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 49, no. 4, pp. 218-220, 1986. doi: 10.1063/1.97385.
- [41] M. Burgelman, P. Nollet, and S. Degraeve, –Modelling polycrystalline semiconductor solar cells,|| *Thin Solid Films*, vol. 361-362, pp. 527-532, 2000. doi: 10.1016/S0040-6090(99)00825-1.
- [42] T. Minemoto, T. Matsui, H. Takakura, Y. Hamakawa, T. Negami, Y. Hashimoto, T. Uenoyama, and M. Kitagawa, –Theoretical analysis of the effect of conduction band offset of window/CIS layers on performance of CIS solar cells using device simulation,|| *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 67, no. 1-4, pp. 83-88, 2001. doi: 10.1016/S0927-0248(00)00243-3.

- [43] M. A. Green, –Photovoltaic principles,|| *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostruct.*, vol. 14, no. 1-2, pp. 11-17, 2002. doi: 10.1016/S1386-9477(02)00361-2.
- [44] P. Würfel and U. Würfel, *Physics of Solar Cells: From Basic Principles to Advanced Concepts*, 2nd ed. Wiley-VCH, 2009.
- [45] J. H. Werner, –Heterojunctions and quantum wells,|| in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque and S. Hegedus, Eds. Wiley, 2003, pp. 245-274.
- [46] A. Polman, M. Knight, E. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, –Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges,|| *Science*, vol. 352, no. 6283, p. aad4424, 2016. doi: 10.1126/science.aad4424.
- [47] J. Britt and C. Ferekides, –Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 62, no. 22, pp. 2851-2852, 1993. doi: 10.1063/1.109629.
- [48] X. Wu, –High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells,|| *Sol. Energy*, vol. 77, no. 6, pp. 803-814, 2004. doi: 10.1016/j.solener.2004.06.006.
- [49] J. Poortmans and V. Arkhipov (eds.), *Thin Film Solar Cells: Fabrication, Characterization and Applications*. Wiley, 2006.
- [50] C. G. Granqvist, –Transparent conductors as solar energy materials: A panoramic review,|| *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 91, no. 17, pp. 1529-1598, 2007. doi: 10.1016/j.solmat.2007.04.031.
- [51] K. Ellmer, –Past achievements and future challenges in the development of optically transparent electrodes,|| *Nat. Photonics*, vol. 6, no. 12, pp. 809-817, 2012. doi: 10.1038/nphoton.2012.282.
- [52] D. Ginley, H. Hosono, and D. Paine (eds.), *Handbook of Transparent Conductors*. Springer, 2010.
- [53] T. Minami, –Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes,|| *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. S35-S44, 2005. doi: 10.1088/0268-1242/20/4/004.
- [54] T. Minami, –Substitution of transparent conducting oxide thin films for indium tin oxide transparent electrodes,|| *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 17, pp. 5822-5828, 2008. doi: 10.1016/j.tsf.2007.10.063.
- [55] H. Kim, C. M. Gilmore, A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, and D. B. Chrisey, –Transparent conducting oxide thin films for organic light-emitting devices,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 3, pp. 344-346, 1999. doi: 10.1063/1.123297.

- [56] A. Facchetti and T. J. Marks, *Transparent Electronics: From Synthesis to Applications*. Wiley, 2010.
- [57] H. Hosono, –Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application,|| *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9-20, pp. 851-858, 2006. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.01.073.
- [58] K. Nomura, H. Ohta, A. Takagi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, –Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors,|| *Nature*, vol. 432, no. 7016, pp. 488-492, 2004. doi: 10.1038/nature03090.
- [59] E. Fortunato, P. Barquinha, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, L. Pereira, and R. Martins, –Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature,|| *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 5, pp. 590-594, 2005. doi: 10.1002/adma.200401100.
- [60] K. Ellmer and R. Mientus, –Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of ZnO:Al, SnO₂:F and In₂O₃:Sn,|| *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 14, pp. 4620-4627, 2008. doi: 10.1016/j.tsf.2007.06.080.
- [61] P. Nunes, E. Fortunato, R. Martins, and A. Lopes, –Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis,|| *Thin Solid Films*, vol. 383, no. 1-2, pp. 277-281, 2001. doi: 10.1016/S0040-6090(00)01772-4.
- [62] T. A. Gessert, S. E. Asher, D. H. Levi, D. L. Young, M. R. Young, R. A. Moutinho, and R. Noufi, –ZnO films for solar cells grown by MOCVD,|| *Thin Solid Films*, vol. 403-404, pp. 288-292, 2002. doi: 10.1016/S0040-6090(01)01571-0.
- [63] T. Minami, H. Nanto, and S. Takata, –Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering,|| *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 5, pp. L280-L282, 1984. doi: 10.1143/JJAP.23.L280.
- [64] D. C. Look, –Recent advances in ZnO materials and devices,|| *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 80, no. 1-3, pp. 383-387, 2001. doi: 10.1016/S0921-5107(00)00604-8.
- [65] U. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, –A comprehensive review of ZnO materials and devices,|| *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 4, p. 041301, 2005. doi: 10.1063/1.1992666.
- [66] J. Hu and R. G. Gordon, –Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 47, no. 2, pp. 178-180, 1985. doi: 10.1063/1.96254.

- [67] K. Ellmer, –Resistivity of polycrystalline zinc oxide films: Current status and physical limit,|| *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 34, no. 21, pp. 3097-3108, 2001. doi: 10.1088/0022-3727/34/21/314.
- [68] A. K. Sharma, M. Kumar, M. Tomar, and V. Gupta, –Growth and characterization of ZnO thin films for solar cell applications,|| *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, vol. 24, no. 8, pp. 2822-2829, 2013. doi: 10.1007/s10854-013-1190-7.
- [69] K. T. R. Reddy, N. K. Reddy, and R. W. Miles, –Photovoltaic properties of ZnO/CdTe thin film solar cells,|| *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 90, no. 18-19, pp. 3041-3047, 2006. doi: 10.1016/j.solmat.2006.06.003.
- [70] M. A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon, and R. Noufi, –Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 7, no. 4, pp. 311-316, 1999. doi: 10.1002/(SICI)1099-159X(199907/08)7:4<311::AID-PIP274>3.0.CO;2-V.
- [71] W. N. Shafarman and J. Zhu, –Copper indium selenide and related alloys for photovoltaic applications,|| in *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, A. Luque and S. Hegedus, Eds. Wiley, 2003, pp. 567-616.
- [72] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, and M. Powalla, –New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 19, no. 7, pp. 894-897, 2011. doi: 10.1002/pip.1078.
- [73] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, and R. Noufi, –19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor,|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 16, no. 3, pp. 235-239, 2008. doi: 10.1002/pip.822.
- [74] M. A. Green, Y. Hishikawa, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie, –Solar cell efficiency tables (version 54),|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 27, no. 7, pp. 565-575, 2019. doi: 10.1002/pip.3171.
- [75] M. A. Green, E. D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, and A. W. Y. Ho-Baillie, –Solar cell efficiency tables (version 60),|| *Prog. Photovoltaics*, vol. 30, no. 7, pp. 687-701, 2022. doi: 10.1002/pip.3544.
- [76] J. Jean, P. R. Brown, R. L. Jaffe, T. Buonassisi, and V. Bulović, –Pathways for solar photovoltaics,|| *Energy Environ. Sci.*, vol. 8, no. 4, pp. 1200-1219, 2015. doi: 10.1039/c4ee04073b.
- [77] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, and W. C. Sinke, –Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges,|| *Science*, vol. 352, no. 6283, p. aad4424, 2016. doi: 10.1126/science.aad4424.

- [78] W. Shockley, –The theory of p-n junctions in semiconductors and p-n junction transistors,|| *Bell Syst. Tech. J.*, vol. 28, no. 3, pp. 435-489, 1949. doi: 10.1002/j.1538-7305.1949.tb03645.x.
- [79] R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, J. F. Wager, and D. A. Keszler, –Transparent thin-film transistors: Evaluation of zinc tin oxide as channel layer,|| *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 37, no. 20, pp. 2810-2813, 2004. doi: 10.1088/0022-3727/37/20/009.
- [80] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, –A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 25, p. 252101, 2005. doi: 10.1063/1.1949707.
- [81] R. Nagarajan and A. D. Draeseke, –p-type conductivity in transparent oxides: LaCuOS family,|| *Int. J. Inorg. Mater.*, vol. 3, no. 7, pp. 265-270, 2001. doi: 10.1016/S1466-6049(01)00107-9.
- [82] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, and H. Hosono, –Transparent p-type conducting oxides: Design and fabrication of p-n heterojunctions,|| *MRS Bull.*, vol. 25, no. 8, pp. 28-36, 2000. doi: 10.1557/mrs2000.149.
- [83] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, and S.-H. Wei, –Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors,|| *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 7, p. 075211, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.075211.
- [84] H. Hosono, –Recent progress in transparent oxide semiconductors: Materials and device application,|| *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15, pp. 6000-6014, 2007. doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.042.
- [85] J. Robertson, –High dielectric constant gate oxides for metal oxide Si transistors,|| *Rep. Prog. Phys.*, vol. 69, no. 2, pp. 327-396, 2006. doi: 10.1088/0034-4885/69/2/R02.
- [86] T. Kamiya, K. Nomura, and H. Hosono, –Present status of amorphous In-Ga-Zn-O thin-film transistors,|| *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 11, no. 4, p. 044305, 2010. doi: 10.1088/1468-6996/11/4/044305.
- [87] T. Kamiya and H. Hosono, –Material characteristics and applications of transparent amorphous oxide semiconductors,|| *NPG Asia Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 15-22, 2010. doi: 10.1038/asiamat.2010.5.
- [88] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, –Ambipolar oxide thin-film transistor,|| *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 32, pp. 3431-3434, 2011. doi: 10.1002/adma.201101416.

- [89] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, –Origins of threshold voltage shifts in room-temperature deposited and annealed a-In-Ga-Zn-O thin-film transistors,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 5, p. 053505, 2011. doi: 10.1063/1.3622639.
- [90] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, –Transparent conducting oxides for photovoltaics,|| *MRS Bull.*, vol. 32, no. 3, pp. 242-247, 2007. doi: 10.1557/mrs2007.41.
- [91] H. Hosono, –Ionic amorphous oxide semiconductors: Material design, carrier transport, and device application,|| *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no. 9-20, pp. 851-858, 2006. doi: 10.1016/j.jnoncrsol.2006.01.073.
- [92] Y. Furubayashi, T. Hitosugi, Y. Yamamoto, K. Inaba, G. Kinoda, Y. Hirose, T. Shimada, and T. Hasegawa, –A transparent metal: Nb-doped anatase TiO₂,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 25, p. 252101, 2005. doi: 10.1063/1.1949707.
- [93] R. E. Presley, C. L. Munsee, C.-H. Park, J. F. Wager, and D. A. Keszler, –Transparent thin-film transistors: Evaluation of zinc tin oxide as channel layer,|| *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 37, no. 20, pp. 2810-2813, 2004. doi: 10.1088/0022-3727/37/20/009.
- [94] A. Stadler, –Transparent conducting oxides—An up-to-date overview,|| *Materials*, vol. 5, no. 4, pp. 661-683, 2012. doi: 10.3390/ma5040661.
- [95] H. Hosono, K. Nomura, and H. Ohta, –Transparent oxide semiconductors for transparent electronics,|| *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, no. 5, pp. 845-851, 2009. doi: 10.1002/pssa.200881174.
- [96] H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, –P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO₂,|| *Nature*, vol. 389, no. 6654, pp. 939-942, 1997. doi: 10.1038/40087.
- [97] K. Ueda, T. Hase, H. Yanagi, H. Kawazoe, H. Hosono, H. Ohta, M. Orita, and M. Hirano, –Transparent p-type semiconductor: LaCuOS layered oxysulfide,|| *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 17, pp. 2701-2703, 2000. doi: 10.1063/1.1319521.
- [98] D. O. Scanlon and G. W. Watson, –Uncovering the origins of p-type conductivity in BaCuChF (Ch = S, Se, Te): The role of copper vacancies,|| *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 10, pp. 3655-3663, 2011. doi: 10.1039/c0jm02740h.
- [99] P. P. Edwards, A. Porch, M. O. Jones, D. V. Morgan, and R. M. Perks, –Basic materials physics of transparent conducting oxides,|| *Dalton Trans.*, vol. 19, pp. 2995-3002, 2004. doi: 10.1039/b402544f.

- [100] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, and S.-H. Wei, –Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors,|| *Phys. Rev. B*, vol. 78, no. 7, p. 075211, 2008. doi: 10.1103/PhysRevB.78.075211.
- [101] K. Nomura, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, –Origins of high mobility and low operation voltage of amorphous oxide TFTs: Electronic structure, electron transport, defects and doping,|| *J. Display Technol.*, vol. 5, no. 12, pp. 462-482, 2009. doi: 10.1109/JDT.2009.2027928.
- [102] S. Jeong, Y. Kim, H. C. Park, S. Seo, B. H. Ryu, J. Kim, and H. Kim, –High-performance solution-processed amorphous oxide thin-film transistors using a multi-component channel,|| *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 6, pp. 2082-2087, 2011. doi: 10.1021/am200274d.
- [103] E. Fortunato, P. Barquinha, and R. Martins, –Oxide semiconductor thin-film transistors: A review of recent advances,|| *Adv. Mater.*, vol. 24, no. 22, pp. 2945-2986, 2012. doi: 10.1002/adma.201103228.
- [104] K. Nomura, T. Kamiya, and H. Hosono, –Electronic structure of amorphous oxide semiconductors for high-mobility thin film transistors,|| *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 27, no. 4, pp. 1996-2000, 2009. doi: 10.1116/1.3168520.
- [105] C. G. Van de Walle, –Defect analysis and engineering in ZnO,|| *Phys. Status Solidi B*, vol. 229, no. 2, pp. 221-228, 2002. doi: 10.1002/1521-3951(200201)229:2<221::AID-PSSB221>3.0.CO;2-Z.
- [106] S. Lany and A. Zunger, –Anion vacancies as a source of persistent photoconductivity in II-VI and chalcopyrite semiconductors,|| *Phys. Rev. B*, vol. 72, no. 3, p. 035215, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.035215.
- [107] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, –Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO,|| *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 7, p. 075205, 2001. doi: 10.1103/PhysRevB.63.075205.
- [108] D. C. Look, B. Claflin, Y. I. Alivov, and S. J. Park, –The future of ZnO light emitters,|| *Phys. Status Solidi B*, vol. 241, no. 3, pp. 624-630, 2004. doi: 10.1002/pssb.200304230.
- [109] Ü. Özgür, D. Hofstetter, and H. Morkoç, –ZnO devices and applications: A review of current status and future prospects,|| *Proc. IEEE*, vol. 98, no. 7, pp. 1255-1268, 2010. doi: 10.1109/JPROC.2010.2044550.
- [110] A. Janotti and C. G. Van de Walle, –Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor,|| *Rep. Prog. Phys.*, vol. 72, no. 12, p. 126501, 2009. doi: 10.1088/0034-4885/72/12/126501.

- [111] C. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts, *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, 2010.
- [112] Z. L. Wang, –ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology,|| *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, vol. 64, no. 3-4, pp. 33-71, 2009. doi: 10.1016/j.mser.2009.02.001.
- [113] J. F. Wager, –Transparent electronics,|| *Science*, vol. 300, no. 5623, pp. 1245-1246, 2003. doi: 10.1126/science.1083311.
- [114] A. Facchetti, –p-Conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications,|| *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 3, pp. 733-758, 2011. doi: 10.1021/cm102419z.
- [115] K. Ellmer, –Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: Relation between the sputtering parameters and the electronic properties,|| *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 33, no. 4, pp. R17-R32, 2000. doi: 10.1088/0022-3727/33/4/201.