

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DE ZnS CON  
CITRATO DE SODIO PARA APLICACIONES  
FOTOVOLTAICAS”**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

PRESENTA

**HÉCTOR AYALA HERNÁNDEZ**

DIRIGIDA POR

**Dr. RAFAEL RAMÍREZ BON**

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2014.



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“DEPÓSITO QUÍMICO DE PELÍCULAS DE ZnS CON  
CITRATO DE SODIO PARA APLICACIONES  
FOTOVOLTAICAS”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES**

**PRESENTA**

**HÉCTOR AYALA HERNÁNDEZ**

**DIRIGIDA POR**

**Dr. RAFAEL RAMÍREZ BON**

**SINODALES**

**Dr. RAFAEL RAMÍREZ BON**

**DIRECTOR**

**Dr. JOSÉ DE JESÚS CORONEL HERNÁNDEZ**

**SINODAL**

**Dra. SANDRA A. MAYÉN HERNÁNDEZ**

**SINODAL**

**Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ**

**SINODAL**

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

*Dedicado a mis padres,  
Carmina y Héctor,*

*a mis hermanos.  
Carmina, Karen, Daniel,*

*a Laura.*

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres, por darme la vida y todo lo demás.

A mis hermanos, por su cariño, afecto, apoyo y ejemplo.

Al Doctor Rafael por darme la oportunidad de realizar el trabajo con él, por su apoyo ofrecido, su gran paciencia y disponibilidad. Por sus consejos, explicaciones, recomendaciones y por ser un ejemplo.

A Laura por estar conmigo, por su ejemplo, apoyo y confianza.

A mis colegas, por su apoyo, su compañía y los buenos momentos.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por ser mi segunda casa y mi alma máter.

A la Facultad de Química, por todo lo que ahí aprendí y recibí.

Al Centro de Investigación y Estudios Avanzados, por el espacio y el ambiente ofrecido que es muy propicio para el desarrollo de la investigación.

A mis maestros, por su dedicación, vocación y ejemplo.

A los tres pequeños astros: María Fernanda, Nicolás y Mateo.

A quien alguna vez me dio su apoyo y aliento.

*“Muchas personas mueren a los veinticinco y no son enterradas hasta sus setenta y cinco. Espero que no estés muerto, espero que no hayas logrado todo lo que vayas a lograr, espero que tus mejores días estén delante de ti. Entonces escribe algo que valga la pena leer o haz algo que valga la pena escribir”*

*Benjamin Franklin*

## ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	v
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1. Necesidad de energías renovables	1
1.2. Perspectiva actual de las celdas solares	5
1.3. Evolución de las celdas solares	6
1.4. Tecnología de películas delgadas	18
1.5. Importancia de la capa buffer en las propiedades de la celda	21
1.6. Propiedades y aplicaciones del sulfuro de zinc	24
1.7. Sustitución de CdS por ZnS	26
1.8. Deposición por baño químico	30
1.9. Deposición acelerada	34
1.10. Baño libre de amoníaco y sistema citrato de sodio – tiourea	35
1.11. Efecto de la microestructura	38
1.12. Compuestos ternarios	38
1.13. Desarrollo de una celda solar con CBD-ZnS	42
1.14. Dispositivos flexibles	45
2. HIPÓTESIS	48
3. OBJETIVOS	49
3.1 General	49
3.2 Específicos	49
4. METODOLOGÍA	50
4.1 Materiales	50

4.1.1. Material	50
4.1.2. Reactivos para preparar ZnS	50
4.2 Métodos	51
4.2.1. Deposición de películas de ZnS	51
4.2.1.1. Baño químico	51
4.2.2. Caracterización	51
4.2.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	51
4.2.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	51
4.2.2.3. Resistividad	51
4.2.3. Depósito de contactos	52
4.2.3.1. Erosión catódica	52
4.2.3.2. Pintura de plata	52
4.2.4. Estudio de morfología, topografía y determinación de espesores	52
4.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	52
4.2.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)	52
4.2.4.3. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible	52
4.3 Diseño experimental	53
4.3.1. Formulación, depósito, caracterización y análisis del sulfuro de zinc.	53
4.3.2. Depósito y análisis de ZnS sobre sustratos alternativos.	53
4.3.3. Depósito, caracterización y análisis de las películas de CdS de bicapa.	53
5. RESULTADOS	54
5.1. Formulación, deposición, caracterización y análisis del ZnS	54
5.2. Depósito y análisis de ZnS sobre sustratos alternativos	70
5.3. Depósito, carácterización y análisis de las películas de CdS y de bicapa	72
6. DISCUSIÓN	86
6.1. Formulación, depósito, caracterización y análisis del ZnS	86

6.2	Depósito y análisis de ZnS sobre sustratos alternativos	90
6.3.	Depósito, caracterización y análisis de las películas de CdS y de bicapa	91
7.	CONCLUSIONES	97
8.	REFERENCIAS	99

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Página
1. Parámetros de rendimiento de diferentes celdas solares con capa absorbente de CIGSSe.	22
2. Registro de las mayores eficiencias logradas con celdas solares base CIGS.	23
3. Características observadas y evaluadas macroscópicamente en las películas depositadas con variaciones en la formulación del baño químico.	54
4. Formulación M1 para depositar ZnS a 70 °C.	54
5. Espesor de las películas de ZnS en función del tiempo de depósito.	56
6. Formulación M2 para depositar CdS mediante baño químico a 70 C°.	72
7. Parámetros cristalinos de los posibles compuestos ternarios formados en la interfase de las películas de ZnS y CdS.	80
8. Resistividades calculadas para las diferentes películas depositadas.	81
9. Condiciones para el depósito de contactos sobre las películas	81

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Página
1. Proyección de las necesidades de producción de energía eléctrica y la producción estimada de cada combustible. La zona superior verde representa el suministro de energía eléctrica mediante dispositivos fotovoltaicos.	3
2. Estimación de los niveles de producción anuales y las reservas de los materiales extraídos. Para los datos de Ge la barra sólida representa las reservas de Estados Unidos y la línea discontinua una optimista estimación de las reservas mundiales (2004).	4
3. Límites potenciales en cada celda de película delgada.	18
4. Sección transversal vista con un microscopio electrónico de transmisión de una celda solar con capa buffer de CBD-ZnS.	20
5. Secuencia de la inclusión de capa buffer de CBD-ZnS en celdas solares base CIGS.	21
6. Estructuras del ZnS. De izquierda a derecha: Forma cúbica y hexagonal.	25
7. Difractograma de películas de ZnS depositadas mediante CBD con valores de pH de a) 11.5, b) 10.99, c) 10.31 y d) 10.	37
8. Comportamiento del espesor de películas de ZnS depositadas a diferente pH durante 3h.	37
9. Arriba: Cambio del $E_g$ según el material depositado a) CdS, b) ZnS/CdS, c) ZnS sin tratamiento térmico. Abajo: mismas películas con tratamiento térmico. Espectro de transmisión de tres celdas con diferente configuración: 1. Vidrio/TCO/CdS/CdTe, 2. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/CdTe, 3. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/ZnS/CdS/CdTe.	40
10. Espectro de eficiencia cuántica de tres celdas con diferente	40

configuración:

1. Vidrio/TCO/CdS/CdTe, 2. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/CdTe,
3. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/ZnS/CdS/CdTe.

11.	Rendimiento de la celda solar en función del espesor de la película de CBD-ZnS.	44
12.	Gráfica I-V de la mejor celda solar base CIGS con capa buffer de CBD-ZnS.	44
13.	Espectro de transmisión y reflexión de las películas depositadas con disminución del volumen de citrato de sodio en la fórmula.	55
14.	Espectro de transmisión y reflexión de las películas depositadas con disminución del volumen de cloruro de zinc en la fórmula.	55
15.	Espectro de transmisión y reflexión del sulfuro de zinc con la fórmula final de depósito M1.	56
16.	Espectro de transmisión de las películas de ZnS con tratamiento térmico.	57
17.	Espectro de transmisión del depósito de múltiples películas de ZnS.	58
18.	Curva para la determinación de $E_g$ del ZnS sobre sustrato de cuarzo.	59
19.	Comportamiento del $E_g$ en función de la temperatura de tratamiento térmico de las películas depositadas de ZnS.	60
20.	Difractograma de una película de ZnS depositada durante 180 min.	61
21.	Difractograma del ZnS en polvo.	61
22.	Difractograma de las películas de ZnS tratadas térmicamente a diferente temperatura.	62
23.	Espectro fotoelectrónico de rayos X para el zinc en la película	63
24.	Espectro fotoelectrónico de rayos X para el azufre en la	64

película.	
25. Gráfica I vs. V obtenida del analizador de parámetros semiconductores para la película de ZnS.	64
26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnS sobre sustrato de vidrio.	66
27. Imágenes de las películas de ZnS depositadas sobre ITO a diferente tiempo.	67
28. Imágenes del análisis de la topografía de las películas de ZnS, obtenidas mediante interferometría.	69
29. Espectro de transmisión y reflexión de películas de ZnS depositadas sobre sustrato de Polietilen naftalato (PEN).	70
30. Espectro de transmisión de las películas depositadas sobre sustrato híbrido ( $\text{SiO}_2$ con PMMA sobre PEN).	71
31. Espectro de reflexión de las películas de ZnS depositadas sobre sustrato de Si.	72
32. Espectro de transmisión y reflexión del CdS depositado mediante baño químico.	73
33. Determinación del ancho de banda para el CdS.	73
34. Espectro de difracción de rayos X para el CdS hexagonal.	74
35. Imágenes de la topografía de las películas de CdS sobre ITO (AFM).	75
36. Espectros de transmisión y reflexión de ZnS (depositado a diferente tiempo) sobre CdS en sustrato de vidrio.	75
37. Espectro de transmisión de las bicapas (ZnS depositado 60 min sobre CdS) tratadas térmicamente a diferente temperatura.	76
38. Espectro de transmisión de las bicapas (ZnS depositado 120 min sobre CdS) tratadas térmicamente a diferente temperatura.	76
39. Determinación del $E_g$ para la bicapa (ZnS depositado 180 min	77

sobre CdS) sin tratamiento térmico.	
40. Comportamiento del Eg de las bicapas (ZnS depositado 60 min sobre CdS) en función de la temperatura del tratamiento térmico.	78
41. Comportamiento del Eg de las bicapas (ZnS depositado 120 min sobre CdS) en función de la temperatura del tratamiento térmico.	78
42. Difractograma del efecto de interdifusión entre el CdS y el ZnS en función de la temperatura del tratamiento térmico y sin tratamiento térmico.	79
43. Imágenes obtenidas mediante SEM de la superficie de las películas de doble capa con el ZnS depositado a diferente tiempo.	82
44. Imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica de la topografía de las películas de doble capa sin tratamiento térmico.	83
45. Imágenes obtenidas mediante AFM de la topografía de las películas de doble capa con tratamiento térmico.	84
46. Comparación de películas para evaluar el comportamiento del ZnS como capa buffer a) CdS, b) ZnS sobre CdS sin TT, c) ZnS sobre CdS con TT.	84
47. Variación del pH durante la deposición de ZnS y CdS mediante baño químico.	85

## RESUMEN

En el presente trabajo fue desarrollado un método para depositar películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS) utilizando una formulación que no incluye amoníaco sino citrato de sodio como agente complejante. Se determinaron las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del ZnS, un material altamente resistivo que puede ser incluido en una celda solar de película delgada, es decir, de segunda generación. El ZnS actúa como capa *buffer*, una capa en la estructura de la celda que cumple con la función de evitar cortocircuitos en el sistema integrado, aumentar la eficiencia de la celda y además, es a la vez lo bastante transparente para no ofuscar el dispositivo. El material fue depositado con la técnica de deposición por baño químico; se estudiaron las condiciones para que esta técnica permita obtener una buena adherencia del material sobre diferentes sustratos (Vidrio Corning, polietilen naftalato PEN, silicio y polietilen naftalato con híbrido ( $\text{SiO}_2$  con polimetil metacrilato PMMA) y obtener los espesores necesarios para los estudios de caracterización y determinación de las propiedades ya mencionadas. Se logró sustituir el amoníaco, el cual ha sido empleado en los métodos tradicionales para depositar ZnS. Se evaluó el comportamiento del material sobre diferentes sustratos: Vidrio Corning, PEN, silicio y PEN/Híbrido con el fin de plantear expectativas de diseño, depósito y aplicaciones en dispositivos flexibles que puedan atender a la creciente demanda de desarrollo tecnológico en materia de sistemas fotovoltaicos. Por último, se estudió el comportamiento de una bicapa formada con ZnS y sulfuro de cadmio (CdS).

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Necesidad de energías renovables

La población humana ha alcanzado tales proporciones que se teme excederá la capacidad del planeta para sostenerla. El principal impacto de la población sobre el medio ambiente se relaciona con dos variables fundamentales: el consumo de recursos y la producción de desperdicios y de contaminantes.

Alrededor del 70% de las emisiones de CO<sub>2</sub> acumuladas en los últimos 50 años se deben al consumo excesivo de energía en países industrializados y están entre las principales causas del calentamiento global, amenazando la estabilidad y seguridad de toda la humanidad y de los procesos ecológicos en todo el mundo, particularmente en los países tropicales (Centeno, 2002).

La estabilización de la concentración de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en la atmósfera podría impedir alteraciones climáticas globales en el futuro, por lo que se requieren tecnologías para la producción de decenas de terawatts mediante energías renovables. La producción potencial combinada de energía mediante fuentes alternativas y no-solares parece insuficiente para cumplir con este objetivo. Consecuentemente, se espera que la producción de energía solar, especialmente la fotovoltaica, satisfaga esta demanda.

El modelo energético que tenemos no es sostenible, en primer lugar por estar haciendo uso de recursos no renovables y por el impacto al medio ambiente que genera. Es imperioso buscar alternativas viables que permitan mejorar las condiciones de vida sin afectación del medio ambiente y que estas alternativas en primer lugar puedan ser aplicadas conforme a los recursos y necesidades de cada región (Freundlich y col., 2008).

Producir energía limpia es apostar por las renovables, es frenar en gran medida las importaciones energéticas, es limitar el efecto invernadero y es también generar nuevas fuentes de trabajo. Las energías renovables pueden solucionar muchos de los problemas ambientales y coadyuvar con las acciones para combatir el cambio climático. México es un país que no puede darse el lujo de ignorar esto y resignarse simplemente a ser un receptor pasivo de los adelantos tecnológicos (Ojeda, 2007).

El desarrollo de tecnologías para producir energías renovables y libres de carbono representa una estrategia principal para el control de emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases de efecto invernadero. El objetivo es estabilizar la concentración atmosférica de CO<sub>2</sub> en el futuro hacia niveles que puedan impedir alteraciones climáticas peligrosas y posiblemente irreversibles. Para minimizar el riesgo de escenarios catastróficos, para fines de este siglo, el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático ha señalado la necesidad de producir decenas de terawatts con energías renovables. Más recientemente, el debate se ha centrado en la cuestión sobre la posibilidad de producir esta cantidad de energía con cualquiera de las tecnologías emergentes, ya sea a corto o a largo plazo. En la Figura 1 se muestra una proyección para el año 2070 de la demanda de energía eléctrica mundial. Para la segunda mitad de este siglo, la necesidad de electricidad del planeta superará los 10 TW. Para entonces, es muy probable que los combustibles fósiles (gas, petróleo y carbón) desempeñen un papel menos importante en la producción de electricidad ya que la concentración de CO<sub>2</sub> deberá mantenerse por debajo de 450 partes por millón en volumen (ppmv). Incluso, proyectando un crecimiento robusto del suministro de energía nuclear y eólica, posiblemente éstas tecnologías no se ajusten a los niveles de potencia requeridos.

La producción combinada de todas las fuentes de energía no-solar parece insuficiente para satisfacer la demanda de electricidad para lograr la estabilización de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

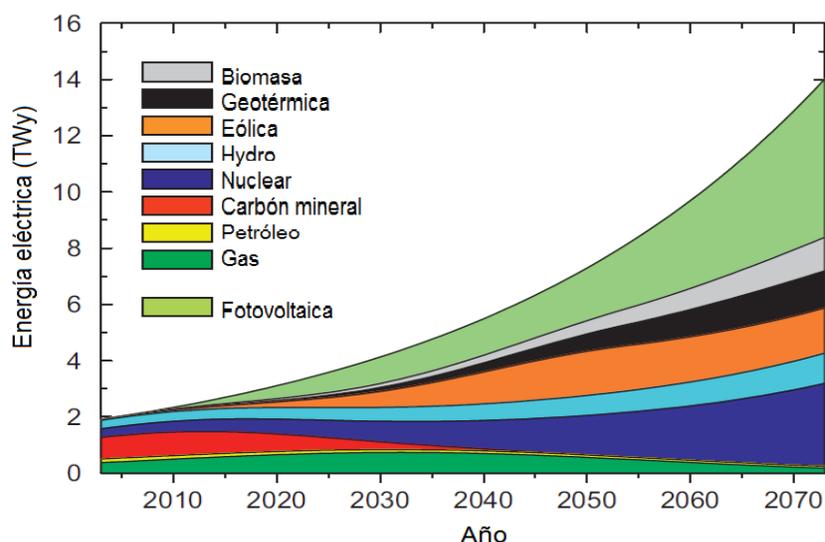


Figura 1. Proyección de las necesidades de producción de energía eléctrica y la producción estimada de cada combustible. La zona superior verde representa el suministro de energía eléctrica mediante dispositivos fotovoltaicos (Tomada de Freundlich y col., 2008).

En la Figura 2 se muestra la estimación de las reservas de materia prima para la fabricación de celdas solares inorgánicas. Se han calculado las cantidades necesarias de material por unidad de energía producida por cada tecnología de celdas solares y los resultados se han comparado con las estimaciones de las reservas mundiales de estos materiales. Este análisis establece un límite máximo en términos de sostenibilidad y capacidad de producción de energía para cada tecnología fotovoltaica.

Para los cálculos, se supone que cada celda solar funciona con una eficiencia de conversión comparable con el mejor rendimiento informado y que las celdas se exponen diariamente a una incidencia de radiación solar de 4 kWh/m<sup>2</sup> (1460 kWh/m<sup>2</sup> por año), promedio de insolación global. Para considerar los usos importantes de los materiales en otras tecnologías energéticas relacionadas (baterías, iluminación de estado sólido, electrónica de potencia, etc.) y teniendo en cuenta la necesidad de reciclar materias primas de paneles solares obsoletos (vida útil de 20 a 30 años), es razonable suponer que en cualquier momento menos del 25 % de las reservas

mundiales de materiales estaría disponible para la producción de energía fotovoltaica.

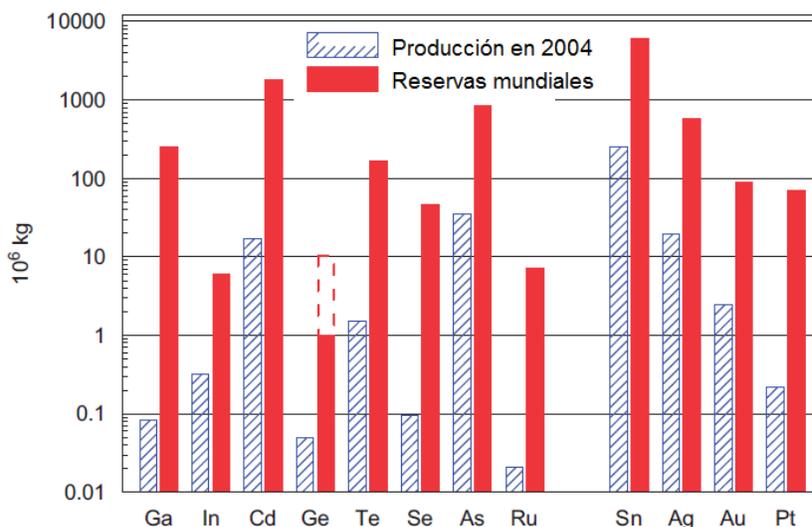


Figura 2. Estimación de los niveles de producción anuales y las reservas de los materiales extraídos. Para los datos de Ge la barra sólida representa las reservas de Estados Unidos y la línea discontinua una optimista estimación de las reservas mundiales (2004) (Tomada de Freundlich y col., 2008).

Estas suposiciones son bastante simples, ya que no tienen en cuenta la energía adicional necesaria para la fabricación de los paneles y la extracción de materias primas procedente del reciclaje. Además, se suponen rendimientos de fabricación del 100 % con eficiencias comparables a los resultados de la investigación actual; y por último se ha supuesto un 0 % de pérdidas en el reciclaje. Cabe señalar que también existe incertidumbre en las estimaciones de las reservas de muchos elementos, ya sea por la falta de información o debido a los procesos de extracción de muchos elementos clave, como In, Ga o Te que no se extraen directamente sino que son extraídos como subproductos de procesos de minería. Así, las estimaciones proporcionadas aquí deben considerarse como directrices cualitativas. El margen de error de estas estimaciones podría ser tan alto como medio orden de magnitud (Freundlich y col., 2008).

## 1.2. Perspectiva actual de las celdas solares

El objetivo primario de la investigación y desarrollo de celdas solares es reducir el costo de los sistemas y módulos fotovoltaicos que les permitan ser competitivos frente a las fuentes convencionales de energía eléctrica. Para esto, será necesario lograr un costo de M.N. \$20/Watt para los sistemas integrados. Hoy en día, la producción mundial de energía con módulos fotovoltaicos se estima en 160 MW y se observa un crecimiento anual entre 20 y 25 %. Por otro lado, el costo de producción energética de los módulos y los sistemas integrados es de M.N. \$40 a \$65/W y de \$80 a \$130/W respectivamente (Satyen y Sopori, 2000).

El mercado de los dispositivos fotovoltaicos es aún dominado por el silicio cristalino y policristalino. Teniendo en cuenta la gran producción y una evidente reducción del costo es cuestionable que el silicio sea capaz de cumplir con el objetivo de bajo costo a largo plazo como suministro de energía eléctrica a gran escala y frente a este objetivo, las películas delgadas pueden competir. Siendo optimistas se han visto los notables progresos que se han desarrollado en los últimos años en términos de alta eficiencia de conversión, estabilidad a largo plazo y el desarrollo de técnicas con varias tecnologías que permitan crear la fabricación a gran escala (Satyen y Sopori, 2000).

Los tres requisitos técnicos claves para la expansión del uso de las celdas solares son el bajo coste de fabricación, la alta fiabilidad y la alta eficiencia de conversión energética. La mayoría de la investigación y el desarrollo de sistemas fotovoltaicos están enfocados hacia estos tres requisitos (Green, 2000).

### 1.3. Evolución de las celdas solares

Primera generación. La primera generación de celdas fotovoltaicas consiste en una gran superficie de cristal simple de silicio con unión p-n. Estas celdas están fabricadas, usualmente, mediante proceso de difusión con obleas de silicio. Esta primera generación es actualmente la tecnología dominante en la producción comercial y constituyen, aproximadamente, el 86 % del mercado de celdas solares terrestres.

El material predominante es el silicio, por diferentes razones: el  $\text{SiO}_2$  es el segundo mineral más abundante en la corteza terrestre, posee un desarrollo en tecnología electrónica consolidado y un  $E_g$  adecuado para sus aplicaciones. Dependiendo de la calidad cristalina del Silicio, se distingue entre:

- Si monocristalino (m-Si). Silicio de muy alta calidad cristalina, al ser un solo cristal (aún así, contiene ciertas impurezas, etc.). Da lugar a celdas con eficiencias del 15-20 %.
- Si policristalino (p-Si). Silicio de menor calidad cristalina, crecido en un procesado más económico. Está constituido por diferentes cristales, lo que da lugar a las denominadas fronteras de grano, que son zonas que pueden contribuir a reducir la eficiencia.

El proceso de extracción de silicio hiperpuro para uso fotovoltaico parte de una fuente de  $\text{SiO}_2$  en forma de cuarzo o arena. De la arena se elimina el oxígeno a través de una reacción con carbono, a temperaturas de 1500-2000 °C. El Si resultante se denomina silicio de grado metalúrgico (MG-Si), con un uso muy extendido en la industria metalúrgica. Tiene una pureza del 98 %. Para la industria electrónica el grado de pureza no es aún suficiente y debe seguir refinándose, lo que se hace generalmente a través del proceso Siemens. El producto resultante es Si de

grado electrónico, con una pureza del 99.99999 %. Este proceso tiene la desventaja de que consume una gran cantidad de energía.

Dependiendo del proceso de crecimiento (tipo de horno, condiciones de crecimiento, etc.) se va a obtener m-Si o pc-Si. El siguiente proceso es la cristalización del Si, mediante un proceso de fusión de las pastillas de Si de grado electrónico y la posterior solidificación mediante un enfriamiento muy lento. De nuevo se consumen grandes cantidades de energía.

Para el crecimiento del m-Si se usa el método Czochralski: Se introduce el Si en un crisol, y se añaden impurezas de Boro (para doparlo tipo p), calentando a altas temperaturas para obtener un fundido. Después se introduce una varilla con un germen de Si, y se tira mientras se va enfriando y girando, obteniendo un lingote cilíndrico. Se obtiene así un lingote monocristalino de elevada calidad. (A pesar de ello hay una gran cantidad de impurezas de oxígeno, que reducen la vida media de los portadores minoritarios, y por ende la eficiencia).

Las técnicas de crecimiento de Si policristalino son más simples y baratas que las del m-Si. Se usan bloques de sección cuadrada, donde se introduce la carga de Si y se añade también Boro, fundiéndolo todo y dejándolo solidificar.

En este caso, la calidad del material es menor, ya que el crecimiento da lugar a múltiples granos. Aparecen así fronteras de grano, que introducen defectos y son zonas de recombinación de portadores.

El siguiente paso consiste en cortar el bloque solidificado en bloques rectangulares más pequeños, de donde se sacarán a continuación las obleas. A continuación cada bloque se lamina usando sierras multihilo, para dar lugar a obleas de 0.3 mm de espesor. Las obleas así producidas están dopadas tipo p debido a la inclusión de Boro. Los siguientes pasos son la limpieza de la oblea, texturizado, difusión de fósforo para producir la unión p-n, deposición de una capa antirreflejante y por último la deposición de contactos eléctricos. El texturizado se hace de forma que se forme una superficie no lisa (en general piramidal). Esto da lugar a una menor reflexión de la luz, y por tanto una mayor captura de los fotones incidentes. Adicionalmente, se

suele poner también una capa inferior reflectante, evitando pérdidas de fotones no absorbidos directamente. El último paso es la fabricación de los paneles o módulos fotovoltaicos, mediante la unión de las celdas solares (en serie y paralelo), y su encapsulado.

El encapsulado protege a las celdas solares de las condiciones climatológicas, da robustez al sistema y lo aísla eléctricamente del exterior. Para proteger las celdas se usa acetato de etilen-vinilo. Así, las celdas quedan embebidas, sin contacto con aire o humedad. El frente del panel tiene un vidrio templado resistente a los impactos, protegiendo a los módulos de los agentes meteorológicos.

La investigación y las continuas mejoras tecnológicas han permitido que la eficiencia de las celdas solares basadas en Si haya crecido de manera muy notoria. Para maximizar la eficiencia, el diseño de las celdas solares toma como principios:

- Incrementar la cantidad de luz colectada por la celda
- Incrementar la colección de portadores capturados por la unión p-n
- Minimizar la corriente de oscuridad
- Extraer la corriente sin pérdidas resistivas

Aunque las celdas basadas en pc-Si tienen menores eficiencias, las mejoras sobre las mismas y su menor costo las han hecho más competitivas que las basadas en m-Si y su mercado ha ido aumentando a costa de las de m-Si (Martínez, 2011).

Segunda generación. Las celdas solares de segunda generación son generalmente llamados celdas solares de película delgada (Al ser comparadas con las celdas basadas en silicio cristalino) hechas de capas de materiales semiconductores de tan sólo unos pocos micrómetros de espesor. La combinación del uso de menos cantidades de material y los procesos de fabricación con menor costo permiten a los fabricantes de paneles solares producir paneles solares con este tipo de tecnología a menores costos.

Hay básicamente tres tipos de celdas solares que se consideran dentro de esta categoría, silicio amorfo (a-Si), telururo de cadmio (CdTe) y selenuro de cobre indio y galio (CIGS).

Selenuro de cobre indio y galio (CIGS). El gran atractivo de este tipo de celdas solares es que son de bajo costo. Sin embargo, ha resultado ser mucho más difícil de producir celdas solares CIGS en grandes cantidades a precios competitivos con el nivel de eficiencia logrado en laboratorios, por lo que el jurado de inversionistas aún está deliberando sobre esta tecnología.

Las celdas hechas de CIGS son generalmente estructuras de heterounión en las que se forma la unión entre semiconductores que tienen diferentes bandas prohibidas. El material más común para la parte superior o capa ventana de los dispositivos es el sulfuro de cadmio (CdS), aunque se están empleando actualmente compuestos de zinc para mejorar la transparencia.

Si bien, hay muchas empresas que tratan de hacer celdas solares base CIGS con menores costos que la tecnología de las celdas solares de silicio, uno de los inconvenientes es que aun no se ha logrado estandarizar un proceso para su fabricación. Esto significa que cada inversionista tendrá que considerar los diversos procesos existentes para la fabricación de las celdas, los módulos y los paneles fotovoltaicos, lo que representa un riesgo en la inversión. En la actualidad, estos métodos se utilizan para la fabricación de celdas solares CIGS:

1. Sputtering. Es el proceso más común, en el que se evaporan en alto vacío simultáneamente las platinas de los elementos presentes (cobre, galio, indio) y, a continuación, la película resultante se hibrida con un vapor para formar el seleniuro final (CIGS). Este proceso es costoso y requiere mucho tiempo.
2. Nanosolar utiliza un proceso alternativo basado en una mezcla de los materiales en una solución, a continuación se realizan los depósitos de nanopartículas de los materiales precursores en el sustrato y se crece el material.

3. La galvanoplastia es otra alternativa de bajo costo para aplicar la capa de CIGS. SoloPower utiliza este método.
4. Un equipo de la Universidad de California ha creado celdas solares de  $\text{CIGSe}_2$  sin pasar por el proceso de evaporación al vacío. En su lugar, se prepara una solución con los materiales, se aplica sobre una superficie y se somete a un especializado tratamiento térmico.
5. AQT utiliza un proceso de pulverización catódica reactiva seca.

Con el registro de laboratorio CIGS eficiencia de celdas solares en apenas por debajo del 20 % durante varios años, la nueva tendencia de la investigación CIGS se ha desplazado a la investigación sobre los métodos de deposición de bajo costo que podrían ser una alternativa frente a los costosos procesos de vacío.

Hasta ahora la promesa de desarrollo de la tecnología de celdas solares CIGS ha sido mayor que los resultados, pero se vislumbran ciertas ventajas:

1. La capa activa (CIGS) puede ser depositada en una forma policristalina directamente sobre láminas de vidrio recubiertos de molibdeno o bandas de acero. Esto utiliza menos energía que el crecimiento de cristales grandes, lo cual es un paso necesario en la fabricación de celdas solares de silicio cristalino. También a diferencia de silicio cristalino, estos sustratos pueden ser flexibles.
2. Una de las ventajas medioambientales de las tecnologías de celdas solares CIGS tienen sobre las celdas de CdTe debido a que utiliza cantidades mucho más bajas de cadmio, en forma de CdS.
3. Tanto las celdas solares de CdTe como las de CIGS muestran una mayor resistencia al calor que las celdas solares base silicio.

Sin embargo, aquí se consideran algunas desventajas:

1. Al igual que todos los paneles solares de película delgada, las de base CIGS no han alcanzado las eficiencias de las celdas base silicio cristalino. Sin embargo, son las más eficientes de la tecnología de película delgada.

2. Hasta ahora no ha sido posible crear paneles solares que puedan competir en cuanto a costo con los paneles de pc-Si o CdTe (Alchemie, 2013).

Teluro de cadmio (CdTe). Las celdas solares policristalinas de CdS/CdTe tienen en la actualidad una eficiencia de conversión fotovoltaica de 19.6 %. (NREL, 2014).

Por su simplicidad, bajo costo en su procesamiento y buenos resultados, las celdas solares de CdTe son consideradas una excelente opción para la conversión fotovoltaica y la producción a gran escala de módulos fotovoltaicos basados en la tecnología de películas delgadas. La vida media de los paneles fotovoltaicos del tipo CdS/CdTe va desde los 20 hasta los 30 años dependiendo de los materiales involucrados, la técnica de depósito, el tipo de encapsulado, el lugar donde están expuestos dichos paneles, la cantidad de radiación solar, la temperatura a la que se llegan a encontrar y otros factores.

La eficiencia de conversión fotovoltaica y la estabilidad en la respuesta eléctrica de las celdas solares de éste tipo dependen en gran medida del tipo de material utilizado como contacto posterior. Entre los contactos más utilizados figuran: Cu/Au, ZnTe, Cu/Mo; Sin embargo, una desventaja del cobre como contacto es que debido a su pequeño radio atómico provoca su interdifusión a través de las fronteras de grano del CdTe y se ha demostrado que este fenómeno afecta además la estabilidad fotoeléctrica y así entonces la eficiencia de conversión (Mendoza, 2012).

Para la segunda generación de celdas solares tecnología, una gran ventaja es que los materiales que al ser depositados en forma de película delgada producen costos mucho menores que los de Silicio. Tienen por el contrario el inconveniente de tener eficiencias menores. En cuanto a nivel de producción masiva, ambos factores pudieran compensarse.

Silicio amorfo (a-Si). Una implementación en la tecnología de películas delgadas consiste en la producción de cilindros de Si amorfo. El material obtenido en este caso está curvado, y es preciso aplanarlo posteriormente.

En el caso de a-Si, el procesado más típico consiste en partir del fundido de Si y mediante un proceso de tirado, extraer capas delgadas, donde el Si tiene una calidad

cristalina pobre (amorfo). Este tipo de celdas exhibe un pobre rendimiento, con una eficiencia alrededor de 5 %.

En general, una de las grandes ventajas de este tipo de celdas de película delgada es su gran flexibilidad, lo que no se consigue con las celdas de c-Si y pc-Si. Esto las hace especialmente atractivas para multitud de diseños.

Este tipo de celdas ya está en el mercado, adquiriendo cotas importantes de producción, sobre todo las celdas basadas en CdTe. Dado que las tecnologías de capa delgada son más económicas, se puede recuperar mucho antes la inversión efectuada (Martínez, 2011).

Tercera generación. La tercera generación de celdas fotovoltaicas que se están proponiendo en la actualidad son muy diferentes de los dispositivos semiconductores de las generaciones anteriores, ya que no presentan la típica unión p-n para separar los portadores de carga generados. El desarrollo de celdas solares fotovoltaicas de tercera generación, que no dependan de elementos escasos y que, además, tengan un bajo costo de fabricación y producción masiva y también reduzcan las emisiones de contaminantes es de vital importancia. Ante tal perspectiva se han desarrollado las celdas de tercera generación, entre las que se encuentran las celdas Grätzel, las celdas de multiunión, celdas de heterounión y celdas orgánicas:

Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC's). Esta tecnología fue desarrollada por el Profesor Michael Grätzel y un equipo de investigadores en 1991. Estas celdas convierten la luz en electricidad a través de un proceso cíclico y regenerativo en el que no se produce un cambio químico neto, y que tiene muchas similitudes con el proceso de la fotosíntesis. Este tipo de celdas están formadas por una película fina de una matriz porosa formada por nanopartículas de un semiconductor con un alto ancho de banda prohibida, normalmente dióxido de titanio. El dióxido de titanio se deposita sobre un sustrato conductor de plástico o vidrio, y

entonces una monocapa de moléculas de colorante se adsorbe químicamente sobre la superficie de este semiconductor. Esta película fina sensibilizada con el colorante está en contacto con un electrolito que contiene un par redox que actúa como conductor de huecos. Al absorber un fotón, las moléculas de colorante pasan a un estado excitado, desde el que transmiten un electrón a la banda de conducción del semiconductor. Los electrones inyectados viajan por el semiconductor hasta el circuito externo, y en el cátodo reducen la especie oxidada del electrolito, la cual, una vez reducida se encarga de regenerar al colorante, cerrándose así el ciclo regenerativo. Cuando se trata de celdas solares de estado sólido, el electrolito líquido es reemplazado por un semiconductor tipo P.

Actualmente, el máximo de eficiencia de conversión de luz en energía eléctrica obtenida con este tipo de celdas es del 15 %, que aunque inferior a la que se obtiene con celdas basadas en silicio, es una eficiencia muy prometedora. Además, son eficientes captando luz difusa, por lo que pueden trabajar en días nublados o lluviosos, lo que las hace especialmente interesantes para su empleo en edificios autosuficientes. Debido a esto, según las condiciones de iluminación, la energía total que estas celdas generan a lo largo del día puede ser mayor que la obtenida con celdas de silicio. Además, pueden ser fabricadas usando técnicas de impresión “*roll to roll*”, son semiflexibles, semitransparentes, ligeras y están fabricadas con materiales de bajo coste y altamente disponibles.

La producción de DSSCs puede ser escalada en meses y hoy en día es la única tecnología fotovoltaica de tercera generación que está lista para su producción a gran escala. Las limitaciones de este tipo de celdas son principalmente encontrar una solución efectiva al problema del sellado del dispositivo, y aumentar la eficiencia hasta el nivel de las celdas fotovoltaicas de silicio (Abengoa research, 2013).

Celdas solares de multiunión. Con la tradicional celda solar de una sola capa, mucha energía de la luz incidente no se convierte en electricidad. Si un fotón incidente tiene menos energía que el ancho de banda de los materiales semiconductores, los fotones no pueden ser absorbidos, ya que no hay suficiente energía para excitar un

electrón de la banda de valencia hacia la banda de conducción. Por lo tanto, ninguna luz con menos energía que el ancho de banda se aprovecha en la celda solar. Si un fotón incidente tiene más energía que el ancho de banda, el exceso de energía se convertirá en calor ya que el electrón sólo puede absorber la cantidad exacta de energía necesaria para desplazarse a la banda de conducción. Las células solares multiunión pueden hacer un mejor uso del espectro solar por tener múltiples capas de semiconductores con diferentes anchos de banda. Cada capa está hecha de un material diferente, que por lo general es un semiconductor III-V, y absorbe una porción diferente del espectro. La capa superior tiene el mayor ancho de banda de modo que sólo los fotones más energéticos son absorbidos en esta capa. Los fotones menos energéticos deben pasar por la capa superior, ya que no son lo suficientemente energéticos para generar excitones (pares electrón-hueco) en el material. Cada capa, yendo desde la cima hasta el fondo, tiene un ancho de banda menor que la anterior. Por lo tanto, cada capa absorbe los fotones que tienen energías superiores a los anchos de banda de esa capa y nada del ancho de banda de la capa superior. La forma más común de la celda solar multiunión se compone de tres capas, lo que se llama una célula solar triple-unión (Arqui, 2009).

Celdas solares orgánicas. Las celdas solares inorgánicas han sido optimizadas y actualmente pueden operar con eficiencias de conversión de potencia eléctrica mayor al 20 %. La aplicación de esta tecnología solar inorgánica es encontrada en muchos instrumentos de uso común. No obstante, la tecnología fotovoltaica basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros elementos requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub>.

Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio. Desde el descubrimiento de los semiconductores orgánicos, ha existido un notable esfuerzo para que estos materiales puedan emular

el comportamiento de dispositivos basados en sustancias inorgánicas. Ejemplos de estos dispositivos orgánicos son las celdas solares, los transistores de efecto de campo y los diodos emisores de luz. Fue solo hasta años recientes que el progreso logrado en la investigación básica y aplicada ha permitido considerar los materiales orgánicos para ser usados como una alternativa viable en esas aplicaciones, denominadas de forma genérica “optoelectrónicas”.

Como caso particular, en los últimos 20 años se han dedicado grandes esfuerzos para desarrollar diodos emisores de luz orgánicos (OLEDs). La maduración de la tecnología de los OLEDs impulsó a otras tecnologías basadas en materiales orgánicos como los transistores de efecto de campo (OFETs) y las celdas solares (OPVs).

La evolución de la eficiencia de conversión lograda desde la década de los 70s en las celdas OPVs ha sido impactante: en 1975 fue del 0.001 %, en 1986 del 1 %, en 2006 fue del 5.5 %, en 2009 del 6.1 % y actualmente (2012) se han reportado eficiencias superiores al 9 %. No obstante, la mayoría de las investigaciones reportan eficiencias típicas entre 3 y 5 %. Tanto el incremento de la eficiencia y de la vida útil de las celdas OPVs, como del almacenamiento de la energía eléctrica obtenida permitirán a mediano plazo competir con la tecnología inorgánica convencional.

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años).

Por otra parte, en cuestión del costo para la generación de energía a partir de celdas OPVs, debemos de tener en cuenta que en Estados Unidos la generación de energía eléctrica actual por medio de celdas solares inorgánicas se estima en unos 30 centavos de dólar por kWh, mientras que el precio de la energía eléctrica producida por medios tradicionales es de unos 8 centavos de dólar. De la misma manera, para la fabricación de las celdas basadas en silicio normalmente se requiere de cuartos limpios. Esto es, que para producir estas celdas inorgánicas se requiere control en la cantidad de partículas del aire, temperatura, humedad, flujo de aire, presión interior del aire, iluminación, etcétera. Por el contrario, para producir las celdas OPVs no se

requiere tener un control estricto de los parámetros antes mencionados y éstas pueden fabricarse en laboratorios con equipos mucho más económicos sin necesidad de cuartos limpios. Por lo anterior, se puede estimar cuántas veces más económica será la producción de celdas OPVs en comparación con el costo de producción de celdas inorgánicas.

Cuando se habla de residuos contaminantes con el uso de celdas inorgánicas se habla de que durante la producción de los paneles solares se tienen emisiones como el CO<sub>2</sub> y de que, después de su vida útil (unos 20 años), se tienen residuos como el telururo de cadmio y el plomo de las soldaduras. Para el caso de las celdas OPVs, no se tendrán este tipo de contaminantes y, al contrario, seguramente en el desarrollo de nuevos materiales se buscará reducir al mínimo este problema. Otra dificultad que se observa en la producción de celdas inorgánicas, en particular con silicio cristalino, es su rigidez, la nula transparencia óptica y su considerable masa.

En cuanto a las celdas de materiales poliméricos, un aspecto atractivo es que se buscará desarrollar tecnología de electrónica flexible que pueda emplearse en una cantidad considerable de productos de uso común y así mismo en diseños arquitectónicos.

A la vista de lo expuesto previamente, para que las celdas OPVs tengan realmente un impacto comercial profundo es necesario que las eficiencias de conversión de luz solar a eléctrica sean mayores al 10 %, con un tiempo de vida de varios años y que cuenten con sistemas de almacenamiento de energía adecuados. Para lograr este impacto, se hace notar que el número de publicaciones y de grupos de investigación en este campo se ha incrementado considerablemente en los últimos años.

Las primeras investigaciones de una celda solar orgánica datan de 1959, cuando un cristal de antraceno fue estudiado exhibiendo un fotovoltaje relativamente bajo y una muy pobre eficiencia. Hoy en día, las celdas OPVs son dispositivos basados en la combinación de compuestos orgánicos tales como polímeros semiconductores, moléculas de bajo peso molecular y/o algunos derivados de fulerenos (C<sub>60</sub>). Estos compuestos deben conjuntar dos funciones básicas: a) la fotogeneración de carga eléctrica y b) el transporte de las mismas a través de una unión p-n muy similar a las

mostradas por las de origen inorgánico. La combinación de polímeros orgánicos y fulerenos completan la combinación del tipo p-n, donde el polímero rico en electrones y con un  $E_g$  relativamente pequeño es excitado por la absorción de fotones y transfiere los electrones hacia el otro componente. Los polímeros funcionan como materiales del tipo p -conductores de huecos- y, de forma general, el fullereno tiene el carácter del tipo n -aceptor y conductor de electrones. Las combinaciones de estos materiales dan origen principalmente a dos tipos de arquitecturas las cuales son conocidas como “heterounión de bicapas” y “heterounión de volumen” (BHJ). En la primera, los materiales son depositados en forma de capas secuenciales, una encima de la otra entre los dos electrodos. En la segunda, una mezcla (de volumen) de donador y aceptor es depositada entre los dos electrodos favoreciendo en gran medida el área de contacto entre estos dos materiales, y con ello la formación de los excitones y fotogeneración de carga. La arquitectura BHJ ha demostrado ser muy conveniente y eficiente.

Recientemente, se ha estimado teóricamente que las eficiencias de conversión de las celdas solares con material orgánico pudieran alcanzar más del 10 % y con ello, se predice que este tipo de celdas serán de competencia o de complemento con las celdas producidas con base a material inorgánico.

La rapidez de desarrollo de las celdas solares poliméricas está relacionada en buena medida con el diseño y síntesis de nuevos polímeros y moléculas que presenten una fuerte absorción en el intervalo de la radiación visible e infrarroja cercana emitida por el Sol. En la actualidad, se han estudiado una gran cantidad de polímeros conductores de huecos.

De esta manera, con la finalidad de optimizar las celdas solares orgánicas poliméricas, se debe trabajar arduamente en el diseño de nuevos compuestos. Éstos deben ser capaces de realizar una eficiente conversión fotovoltaica a partir de la radiación solar y tener una alta conjugación para que puedan transportar las cargas adecuadamente (Barbosa et. al., 2012).

#### 1.4. Tecnología de películas delgadas

La tecnología en películas delgadas es una base para el desarrollo de la electrónica del estado sólido (Göde y col., 2007). El caso de las tecnologías de celda solar de película delgada se resume en la Figura 3. Se consideran dos celdas solares base silicio: silicio nanocristalino (nano-Si) con un 10.1 % de eficiencia y otra de silicio amorfo (a-Si) con un 9.5 %:

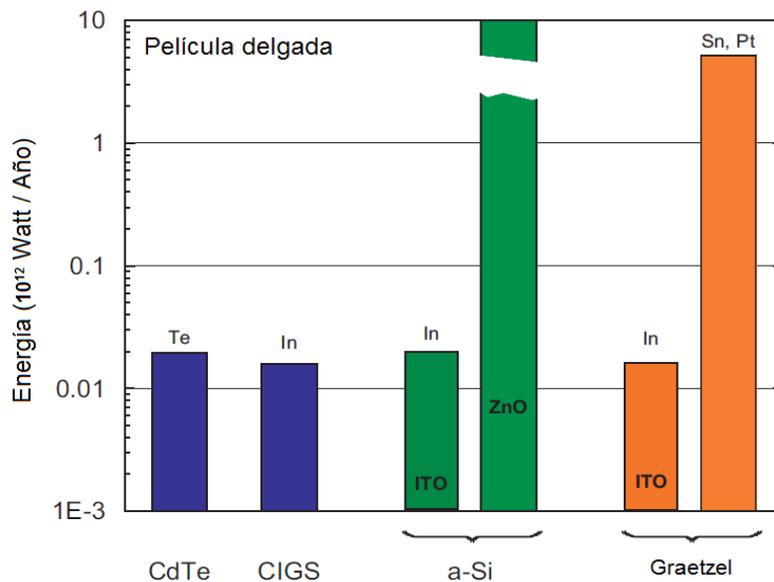


Figura 3. Límites potenciales en cada celda de película delgada (Tomada de Freundlich y col., 2008).

Con la sustitución de electrodos de ZnO por una capa delgada de óxido de indio (ITO) y el empleo de la tecnología de celdas solares de nano-Si y a-Si se puede superar un obstáculo importante para alcanzar la producción de varios terawatts. La tecnología de nano-Si incorpora una rejilla delgada de plata (Ag) y por lo tanto se pueden presentar limitaciones en base a las reservas de este metal.

Asumiendo una eficiencia de 16.5 %, la estimación de reservas de telurio (Te) limitan el potencial de producción de energía de los dispositivos fotovoltaicos base CdTe a niveles inferiores de una décima parte de los terawatts. Del mismo modo se han

informado eficiencias superiores al 19 % con celdas solares base CIGS. Sin embargo, empleando estas celdas solares sólo se alcanzarían 0.02 TW por año debido a la escasez de indio (In) (Freundlich y col., 2008).

Las celdas solares de película delgada base  $\text{CuInS}_2$  policristalino,  $\text{CuInSe}_2$  policristalino y aleaciones relacionadas  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  y  $\text{Cu(In,Ga)(S,Se)}_2$  (CIGS y CIGSSe) son de gran interés para los dispositivos fotovoltaicos debido a la eficacia superior al 18 %, que se ha conseguido utilizando CdS como capa ventana.

Las mejores uniones activas en celdas solares se producen cuando una capa delgada capa de CdS se deposita mediante deposición en baño químico (CBD). Sin embargo, existe un progreso considerable utilizando compuestos de Zn depositados mediante CDB en celdas solares base CIGS y CIGSSe (Ennaoui y col., 2003).

En los últimos años, se han alcanzado eficiencias superiores al 18 % con celdas solares de película delgada basadas en  $\text{Cu(In, Ga)Se}_2$  (CIGS). Estas celdas solares fueron fabricadas usando típicamente el sulfuro de cadmio (CdS) como capa ventana depositado por baño químico (CBD) con el fin de proteger la región de unión de los daños por el bombardeo iónico durante y después de la deposición de óxido de zinc (ZnO) para evitar modificar la superficie de la capa absorbente (CIGS). Sin embargo, se puede lograr una mejora en la corriente continua de cortocircuito ( $J_{SC}$ ) mediante la sustitución de CdS por otros materiales adecuados con más amplios anchos de banda de energía prohibida. Además, el uso de cadmio es indeseable, visto por la seguridad ambiental.

Frente a esta problemática se ha desarrollado recientemente una celda solar de película delgada base CIGS, libre de cadmio, con una eficiencia de conversión de 18.1 % con una capa ventana de ZnS depositada por baño químico mostrada en la Figura 4 (Nakada y col., 2003).

Las celdas solares de películas delgada base CIGS han atraído la atención como celda solar de última generación, ya que han demostrado alta eficacia de conversión y resistencia a largo plazo. Tienen alta resistencia a la radiación y son adecuadas en aplicaciones espaciales. Recientemente, se ha notado una escasez de suministro en

el mercado de silicio grado metalúrgico, y se espera que tales celdas solares de bajo costo replacen a las celdas solares de Si que acaparan aproximadamente el 90 % del mercado actual (Ando e Iwashita, 2012).

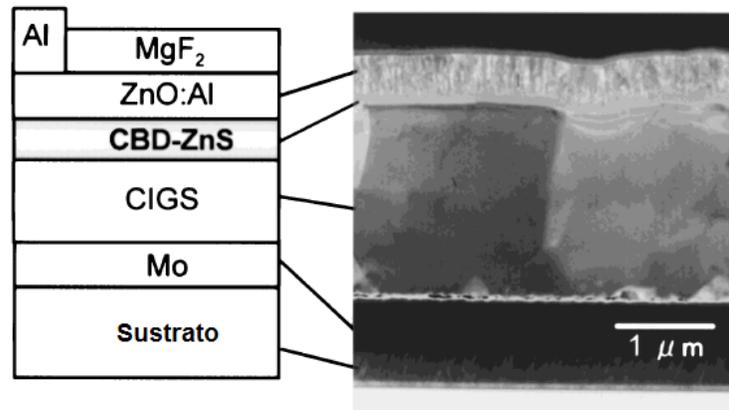


Figura 4. Sección transversal vista con un microscopio electrónico de transmisión de una celda solar con capa ventana de CBD-ZnS (Tomada de Nakada y Mizutani, 2002).

El telururo de cadmio es uno de los principales materiales empleados para la fabricación de celdas solares de película delgada. Pequeños dispositivos a nivel laboratorio han demostrado eficiencias de 16.0 % mientras que los módulos con grandes superficies han superado el 9.0 %. El hecho de que una variedad de tecnologías de deposición pueda ser utilizada para fabricar celdas solares eficientes de CdTe demuestra la flexibilidad de este material con respecto al método de fabricación, y la diferencia con otros materiales que sólo se obtienen con ciertas técnicas de fabricación. El CBD es el método de producción del componente “Apollo” (CdS/CdTe) de las celdas solares fabricadas por BP Solar (Ferekides y col., 2000; O’Brien, 2000).

### 1.5. Importancia de la capa ventana en las propiedades de la celda

Un enfoque en la preparación de celdas y módulos con capas buffer libres de Cd demuestra que esta capa tiene influencia sobre el rendimiento y la estabilidad de las celdas. Para dar un ejemplo, en la Figura 5 se compara la estructura de todas las celdas que dan altos rendimientos con la capa buffer CBD-ZnS. Mientras que en el caso de celdas base  $\text{CuInS}_2$  y  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$  se sustituye únicamente el CBD-CdS por la capa de CBD-ZnS, en el caso de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  las mejores y más estables eficiencias se han obtenido mediante la sustitución o eliminación total de las capas de ZnO. Los registros de celdas con CBD-ZnS se preparan depositando la capa ventana conductora transparente directamente sobre la capa buffer. Hariskos y Hubert mostraron que la sustitución de ZnO por  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  puede mejorar la eficiencia y la estabilidad de las celdas. Los mejores módulos en Showa Shell con CBD-ZnS se preparan cambiando el método de deposición de capas de ventanas y mediante el uso del método de deposición química organometálica en fase de vapor (Metal.Organic Chemical in Vapour phase Deposition MOCVD).

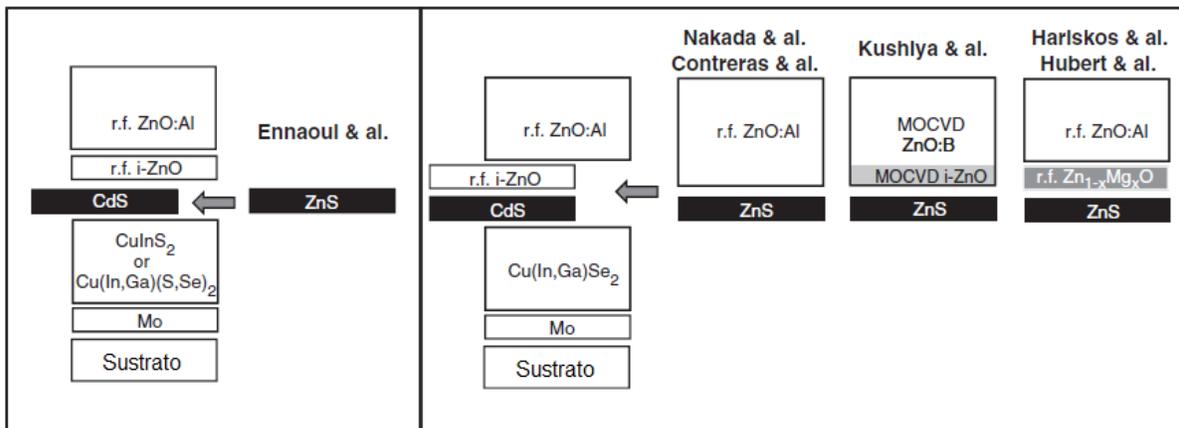


Figura 5. Secuencia de la inclusión de capa buffer de CBD-ZnS en celdas solares base CIGS (Tomada de Naghavi y col., 2011).

Asimismo, una comparación de las eficiencias de celdas solares sin CdS muestra que para los materiales como  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ , la capacidad de llegar a eficiencias equivalentes o superiores a las celdas con CdS es altamente dependiente de la técnica que se utilice para el depósito. Comúnmente, se observa un rendimiento más bajo en las celdas solares que tienen capas buffer depositadas al vacío en comparación con las celdas solares de capa intermedia procesada químicamente, como el CBD, la deposición de capas atómicas (ALD) o una capa de iones de gas de reacción (Ion Layer Gas Reaction ILGAR). Sin embargo, para las celdas sin CdS alcanzan sus mayores eficiencias con posteriores tratamientos térmicos o de pasivación.

En el Cuadro 1 se compara el rendimiento de diferentes celdas solares que han sido fabricadas y certificadas por el NREL (Laboratorio Nacional de Energías Renovables de Estados Unidos) en las que se ha modificado la capa buffer tanto en composición como en características. Por otra parte se hace la comparación en el Cuadro 2 de diferentes celdas solares de gran escala y el progreso tecnológico frente al desarrollo de dispositivos libres de cadmio (Ennaoui y col., 2003; Hariskos y col., 2005; Naghavi y col., 2011).

Cuadro 1. Parámetros de rendimiento de diferentes celdas solares con capa absorbente de CIGSSe.

Capa buffer	Área ( $\text{cm}^2$ )	$\eta$ (%)	FF (%)	$J_{sc}$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (mV)
Sin capa	0.5	5.09	54.31	30.06	312
Zn con tratamiento	0.5	12.1	69.9	33.6	515
CBD-ZnSe	0.48	13.6	73	34.4	554.1
CBD-ZnS	0.48	14.4	72.7	34.2	577.6
CBD-CdS	0.5	14.6	73.7	33.7	588

Cuadro 2. Registro de las mayores eficiencias logradas con celdas solares base CIGS.

Capa buffer	Área (cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)	Compañía
CBD-CdS	6500	13	Würth Solar
CBD-ZnS	900	14.3	Showa Shell
CBD-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	717	9.7	Showa Shell
ALD-In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	714	12.9	ZSW
CBD-ZnSe	20	11.7	HMI/Siemens
ILGAR-ZnO	20	10.9	HMI/Shell Solar

Está demostrado que el comportamiento variable de los dispositivos con capa buffer de CBD-ZnS, aun con tratamientos posteriores, no puede explicarse sólo por las propiedades de la interfaz capa buffer/capa absorbente sino que también deben tomarse en cuenta las propiedades de la interfaz capa buffer/capa ventana. Pero mientras que la caracterización y el estudio de las interfaces de la capa buffer/CIGS parece ser uno de los factores más importantes para obtener una alta eficiencia de conversión fotovoltaica y numerosos trabajos se centran en este tema, pocos han dado a conocer la importancia de la interfaz capa buffer/capa ventana.

Con el fin de remplazar el CBD-CdS del proceso, debe realizarse un importante estudio y comparación de los diferentes métodos de deposición de procesamiento químico (CBD, ALD y otros) y, más concretamente, el estudio y la comparación del papel de la interfaz con la capa ventana.

La perspectiva actual es que las alternativas del material de capa buffer debe tener cinco características comunes:

- a. Ser de tipo n con el fin de formar una unión p-n con la capa absorbente.
- b. Tener un ancho de banda de energía prohibida lo suficientemente amplio para la absorción limitada de luz.

- c. El proceso y la selección del material de la capa buffer debe proporcionar una alineación con la banda de conducción del  $\text{Cu(In, Ga)(S, Se)}_2$  y el  $\text{ZnO}$ .
- d. El proceso para la deposición debe tener la capacidad de pasivar la superficie de la capa absorbente.
- e. Ser de fácil conformación.

Los dos primeros requisitos no son demasiado difíciles de encontrar y se cumplen más o menos en todos los materiales alternativos de capa buffer estudiados hasta ahora. Sin embargo, los tres últimos requisitos son mucho más difíciles de satisfacer y son más dependientes del material absorbente, la capa ventana y del proceso de deposición. El método de deposición, así como las propiedades de la capa buffer en la interfaz con el material absorbente (CIGS) deben elegirse de modo que se minimicen los defectos en la interfaz (Naghavi y col., 2011).

## 1.6. Propiedades y aplicaciones del ZnS

El sulfuro de zinc ( $\text{ZnS}$ ) es un semiconductor II-VI (Al ser el Zn y el S elementos de los grupos IIB y VIA de la tabla periódica) con una amplia gama de aplicaciones. Debido al valor de ancho de banda prohibida de 3.7 eV y a su conductividad característica de semiconductor tipo-n, el  $\text{ZnS}$  es un fuerte candidato para ser utilizado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos tales como diodos emisores de luz azul, dispositivos electroluminiscentes, moduladores electroópticos, revestimientos ópticos, capa ventana en celdas solares de película delgada y otros dispositivos fotovoltaicos. En el área de la óptica,  $\text{ZnS}$  se puede usar como reflectores y filtros dieléctricos debido a su alto índice de refracción y su alta transmitancia en el intervalo visible del espectro. En bulto, el  $\text{ZnS}$  tiene un ancho de banda de energía prohibida directa de 3.65 eV (Nasr y col., 2006; Srivastava y col., 2006).

Las características de banda de energía para el ZnS están bien definidas y documentadas: En forma cúbica,  $a=0.541$  nm, posee una banda prohibida directa de 3.68 eV a 295 K y en forma hexagonal los parámetros de red son  $a=0.382$  nm y  $c=2.49$  nm teniendo una banda prohibida directa entre 3.74 y 3.87 eV a 300 K (Göde y col., 2007). En la figura 6 se presentan las estructuras cristalinas para el sulfuro de zinc en forma cúbica y en forma hexagonal.

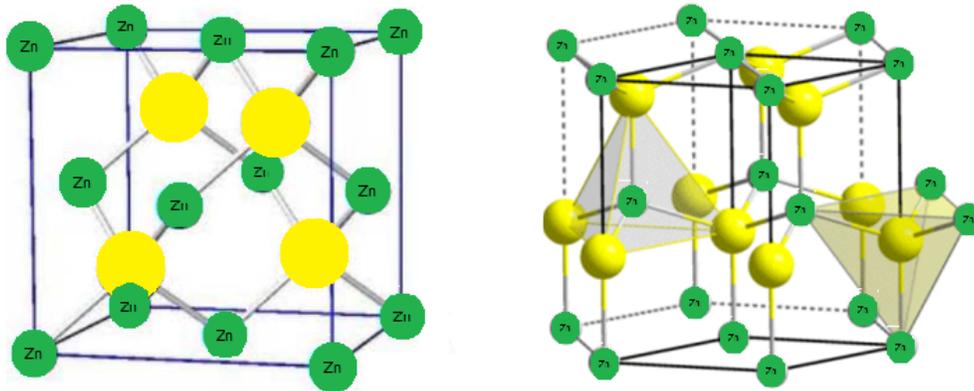


Figura 6. Estructuras del ZnS. De izquierda a derecha: Forma cúbica y hexagonal (Tomada de Dickerson y col., 1992).

Las propiedades ópticas como el índice de refracción ( $n$ ) y el coeficiente de extinción ( $k$ ) del ZnS se han estudiado en un amplio intervalo espectral. Por ejemplo, el índice de refracción en el rango de longitud de onda de 4000 Å a 14,000 Å viene dado por la relación empírica

$$n^2 = 5.164 + \frac{1.208 \times 10^7}{\lambda^2 - 0.732 \times 10^7}$$

encontrando una variación de 2.4687 a 4509 Å a 2.32 a 7085 Å, con el coeficiente de extinción correspondiente con variaciones del orden de  $10^{-5}$  a  $10^{-6}$  (Arenas y col., 1997).

Son muy bien conocidas y empleadas las técnicas para depositar películas delgadas de ZnS como erosión catódica por radiofrecuencia (RF-Sputtering), deposición por vapor químico (Chemical Vapour Deposition CVD), rocío pirolítico, deposición de capas atómicas (Atomic Layer Deposition ALD) y deposición por baño químico (Chemical Bath Deposition CBD); esta última es una técnica muy atractiva por que posee una serie de ventajas sobre los métodos convencionales. Las principales ventajas son el bajo costo, baja temperatura de operación y el recubrimiento de grandes superficies (Göde y col., 2007).

Se han depositado películas delgadas de ZnS mediante baño químico para su aplicación como capa buffer con películas delgadas de  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Cu}_x\text{S}$  y  $\text{PbS}$ . Análisis con XPS han demostrado la formación de películas delgadas de ZnS adherentes a los sustratos de vidrio. Esta adhesión de las películas delgadas ZnS han contribuido al desarrollo de la técnica de depósito fotográfico de película delgada (Arenas y col., 1997).

### 1.7. Sustitución de CdS por ZnS

El sulfuro de cadmio (CdS) es el material más usado como capa ventana en celdas solares de película delgada. Sin embargo, está presente la toxicidad en el uso y la producción de CdS. Esto ha servido como estímulo para llevar a cabo investigaciones con el propósito de desarrollar una capa ventana libre de cadmio (Cd).

La fabricación de CdS por CBD a gran escala de celdas solares representa un grave problema ambiental debido a la gran cantidad de residuos que contienen cadmio. Esto es debido a la técnica de CBD tiene un rendimiento material muy bajo (aprox. 2 %). Además, este proceso utiliza amoníaco, que es altamente volátil, tóxico y dañino para el medio ambiente. Hay varios informes publicados en los últimos años sobre la

optimización del proceso CBD para la deposición de CdS. El objetivo principal de estos trabajos es, o bien, lograr la reducción de los residuos que contienen cadmio ó eliminar el amoníaco del proceso. Los esfuerzos realizados por optimizar el proceso CBD incluyen la reutilización de residuos químicos en los procesos de deposición posteriores y la utilización de formulaciones con menos cadmio y concentraciones bajas de amoníaco o incluso sin éste (Ramírez y col., 2004).

Se han investigado diversos materiales libres de cadmio para su aplicación como capa buffer entre los que están:  $\text{In}(\text{OH})_3$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{S}, \text{O})_2$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Zn}(\text{Se}, \text{OH})$ ,  $\text{In}(\text{OH}, \text{S})$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{O}, \text{S}, \text{OH})$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnInSe}$ . Por desgracia, las eficiencias de conversión de los dispositivos fabricados con algunos de estos materiales no son tan altas como las de los dispositivos fabricados que incluyen CdS (Nakada y col., 2003).

La sustitución del CdS por otros materiales como capa ventana en celdas de tipo  $\text{CuInS}_2$ , y otros tipos de celdas solares de película delgada es una línea de investigación para obtener celdas más eficientes y con elementos no tóxicos. El sulfuro de indio y el sulfuro de zinc depositado por baño químico (CBD) son posibles candidatos para sustituir el CdS, ya que ofrecen mejores propiedades como capa ventana, debido a sus diferentes anchos de banda de energía prohibida mayores ( $E_g = 2.2 \text{ eV}$  y  $E_g = 3.6 \text{ eV}$  para el  $\text{In}_2\text{S}_3$  y el  $\text{ZnS}$ , respectivamente), transparencia, y en general buenas propiedades de la película (compacto, adherente y de buena conformación). La ventaja adicional del  $\text{ZnS}$  es su mayor ancho de banda de energía prohibida, lo que resulta en una transmisión de fotones de alta energía hacia la región de unión aumentando la eficiencia cuántica de la celda (Göde y col., 2007).

Generalmente, en celdas solares con capa absorbente de  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  o  $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{SSe})_2(\text{CIGSSe})$  se requiere una capa buffer para obtener una alta eficiencia de conversión de radiación solar a electricidad. Sin embargo, la producción masiva de películas delgadas por baño químico representa un grave problema ambiental debido a la gran cantidad de residuos de cadmio derivados del proceso.

En la mayoría de los laboratorios, la estructura estándar de las celdas de película delgada base  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (CIGS) incluye una capa muy delgada de CdS depositado mediante baño químico (CBD) entre la capa absorbente CIGS y el electrodo frontal transparente de óxido de zinc (ZnO). Los efectos benéficos de la modificación de la capa buffer es una protección de la superficie la interfaz del CIGS durante la deposición de una ventana posterior. Se demostró una eficiencia de 19.2 % en celdas de laboratorio de  $0.5 \text{ cm}^2$ , un 16.6 % en minimódulos de  $16 \text{ cm}^2$ , y un 13 % en módulos de  $60 \times 120 \text{ cm}^2$ . En la última década, se han hecho serios esfuerzos por sustituir la capa ventana de CdS por otros materiales no tóxicos y de baja absorción por las siguientes razones:

- a. Los riesgos ambientales previstos derivados de la aplicación de un procesamiento de CdS en una línea de producción de módulos base CIGS.
- b. Los problemas tecnológicos esperados causados por un proceso de no alcanzar el vacío adecuado en una línea de depósito.
- c. El potencial incremento en la generación de corriente en la región espectral de 350 a 550 nm y por lo tanto aumentar la eficiencia de la celda.
- d. La prohibición del cadmio en los equipos eléctricos o electrónicos por las normas legales en diferentes países que representan un problema de *marketing* para los módulos de película delgada que contienen cadmio (Hariskos y col., 2004).

Un posible sustituto del CdS es el ZnS, que ha sido investigado principalmente como capa buffer en dispositivos de tipo  $\text{ZnO}/\text{ZnS}/\text{CuInS}_2$ . Y en trabajos recientes ya se ha considerado el ZnS como capa buffer con eficiencias notables de 10.7 % y un 11.4 % con capa buffer de  $\text{In}(\text{OH,S})$  depositados mediante CBD. Por otro lado, las películas con una mezcla de  $\text{ZnS}-\text{In}_2\text{S}_3$  pueden tener posibilidades adicionales como capa buffer de las celdas solares, por poseer con una amplia gama de propiedades en

términos de absorción de luz y morfología (Srivastava y col., 2006; Asenjo y col., 2007; Goudarzi y col., 2008).

No hay muchos trabajos que se refieren a la mezcla ZnS-In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en la literatura. Se ha depositado (Zn, In)<sub>x</sub>S<sub>y</sub> con y sin NH<sub>4</sub>OH. Se ha señalado la existencia de varios compuestos en las películas preparadas a partir de solución ácida, y se han informado eficiencias de 4.5 % con celdas solares basadas en CuInS<sub>2</sub>. Estas películas incluyen probablemente, junto con los sulfuros, óxidos e hidróxidos metálicos en diferentes proporciones como compuestos secundarios resultantes del proceso CBD (Asenjo y col., 2007).

Las celdas solares de película delgada basadas en CIGS, CuInSe<sub>2</sub> y CuInS<sub>2</sub> han mostrado eficiencias promisorias cercanas al 10 %. Estos materiales calcogenuros cuaternarios o ternarios son los candidatos para la producción a gran escala debido al bajo consumo de material y técnicas de preparación adecuados para grandes áreas y además los dispositivos base CIGS con capa buffer pueden ser fabricados con una configuración de sustrato o superestrato (Dale y col., 2007; Huang y col., 2011).

Se han logrado altas eficiencias de conversión con celdas solares base CIGS que incluyen una capa buffer de CdS depositada mediante CBD (<100 nm de espesor) antes que la bicapa de ZnO depositada por erosión catódica de radiofrecuencia (Película delgada de ZnO de alta resistividad (i-ZnO) / Película gruesa de ZnO dopada con Al (ZnO:Al) de baja resistividad (n-ZnO)). Sin embargo, los esfuerzos se concentran también en la sustitución de la capa buffer de CdS para evitar el uso de cadmio tóxico y desarrollar tecnologías fotovoltaicas ecológicas. La banda de energía prohibida del CdS es 2.42 eV, que corresponde a una longitud de onda alrededor de 520 nm. Por lo que la luz con longitud de onda menor a 520 nm no puede transmitirse hacia la capa absorbente, lo que resulta en una caída de la eficiencia. Se han estudiado con bastante éxito los materiales alternativos, los cuales han sido Zn(OH,S), ZnO, In<sub>x</sub>(OH,S)<sub>y</sub> depositados mediante CBD y el In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> mediante deposición física de vapor. Entre estos materiales alternativos, los materiales para

capa buffer con In han atraído gran atención recientemente. Por otra parte, la cantidad de CdS puede reducirse mediante la inclusión de una capa muy delgada de material no tóxico entre el CdS y la capa absorbente (Huang y col., 2011).

Independientemente de los aspectos de la toxicidad, la compatibilidad o residuos, los fabricantes de celdas solares base CIGS, aun aplican preferentemente una capa ventana de CBD-CdS simplemente porque estas capas brindan una mayor eficiencia y están bien establecidos los métodos para depositar el material a gran escala. Obviamente, los materiales de CdS no conducen a una mayor eficiencia por si solo, es muy importante la técnica de deposición, ya que celdas base CIGS con capa ventana de CdS depositados por deposición física de vapor (PVD) han mostrado una eficiencia significativamente más baja que las celdas con la capa de CBD-CdS (Naghavi y col., 2011).

Durante los últimos años, se han realizado investigaciones sobre el aumento de la eficiencia de conversión con celdas base CIGS utilizando una capa buffer de ZnS, que tiene un bajo impacto sobre el medio ambiente, contrariamente al CdS. Sin embargo, la película delgada de ZnS es difícil de fabricar en comparación con la película delgada de CdS y presenta inconvenientes, tales como la presencia de un grupo hidroxilo (-OH), agrietamiento y baja cristalinidad por lo que es necesario resolver estos problemas y fabricar películas de CBD-ZnS cristalinas y sin grietas con el fin de aumentar la eficiencia de conversión de las celdas (Ando e Iwashita, 2012).

#### 1.8. Depósito por baño químico

La técnica por CBD se ha empleado durante muchos años para fabricar películas delgadas de materiales semiconductores. Esta técnica es simple, rentable y puede ser aplicada en escala industrial, estas características la vuelven una técnica muy conveniente (Goudarzi y col., 2008).

Se han utilizado diversas técnicas para depositar películas delgadas de ZnS como evaporación térmica, rocío pirolítico, epitaxia de haz molecular, erosión catódica con plasma de H<sub>2</sub>, MOCVD, epitaxia metalorgánica en fase de vapor MOVPE ; además técnicas en fase líquida, como la deposición electroquímica y el depósito de baño químico (CBD). Entre ellos, la deposición por baño químico es la menos costosa y de más baja temperatura, además permite la deposición sobre sustratos que tienen una superficie irregular o forma compleja. La técnica de CBD utiliza una reacción química controlada para efectuar la deposición de una película delgada por precipitación. En el método experimental más típico, los sustratos se sumergen en una solución alcalina que contiene la fuente de calcogenuro, el ión metálico, una base y un agente complejante. Este último se utiliza para controlar la disociación del ion metálico. El amoníaco y la hidracina han sido las opciones convencionales para llevar a cabo los depósitos de ZnS. Además, con ésta técnica no se presentan muchos de los problemas asociados a la elevada temperatura de otras técnicas, en los que se incluyen el aumento de la concentración de defectos puntuales, la evaporación y descomposición de las películas delgadas de ZnS (Srivastava y col., 2006; Göde y col., 2007; Nasr y col., 2008; Ando e Iwashita, 2012).

La deposición por baño químico se basa en la liberación controlada de iones metálicos (M<sup>2+</sup>) y iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) en una solución acuosa en la que se sumergen los sustratos. La liberación de iones metálicos (M<sup>2+</sup>) se controla mediante el uso de un agente complejante adecuado. La deposición se inicia con la fase de nucleación seguido por la fase de crecimiento en la que el espesor de la película aumenta con el tiempo hasta que se agotan los iones constituyentes de la película (Srivastava y col., 2006).

La liberación de iones metálicos es controlada por la formación de complejos, por ejemplo, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>. El suministro de iones sulfuro (S<sup>2-</sup>) se logra mediante la descomposición de un sulfuro orgánico, usualmente tiourea o tioacetamida. La solubilidad del compuesto producido ayuda a mantener la estequiometría del material depositado y como resultado se pueden obtener materiales altamente homogéneos. La técnica se ha utilizado ampliamente para depositar CdS y esto se refleja en los

numerosos artículos sobre el tema. La deposición de ZnS mediante CBD es una propuesta más difícil que la de CdS.

Se ha informado sobre la deposición de ZnS en un sistema compuesto de hidrazina, amoníaco, tiourea y sulfato de amonio. Se ha estudiado el depósito a temperatura ambiente, a 218 °C y a temperaturas más altas. En el crecimiento a temperatura ambiente la composición del baño se mantiene constante. Sin embargo, existen algunas limitaciones en el uso de modelos de equilibrio para describir los procesos que ocurren en estos baños químicos, aunque ya se han podido establecer estos modelos para depositar CdS (O'Brien y col., 2000).

La mayoría de las formulaciones documentadas en la literatura para depositar películas de CdS con la técnica de CBD se basan en un sistema con una sal de cadmio, amoníaco y tiourea. La concentración de cadmio típica en estas formulaciones varía entre 2 y 4 mg de Cd por mL de solución de reacción. Se ha encontrado el citrato de sodio puede ser más conveniente que el amoníaco para ser utilizado como agente complejante (Ramírez y col., 2004).

Se ha estudiado por separado la importancia de los complejos ternarios (dos ligandos y uno de metal) para la deposición de ZnS, la influencia de la concentración de NH<sub>3</sub> en las propiedades de las películas depositadas, el crecimiento de película delgada de ZnS con la adición aminas, los efectos del amoníaco en el depósito ZnS y el uso de citrato trisódico como agente complejante en la deposición de películas delgadas de ZnS (Srivastava y col., 2006).

En la última década, las capas buffer de compuestos de Zn depositadas mediante CBD han atraído gran atención y han demostrado su potencial para obtener altas eficiencias en celdas solares base CIGS. El desarrollo de la capa buffer de CBD-ZnS inició en la Escuela Nacional Superior de Química de París en 1992, con un nivel de eficiencia de 9 a 10 %. Para depositar ZnS mediante CBD, se utiliza generalmente tiourea como fuente de azufre y amoníaco como agente complejante. La calidad de las películas de ZnS se controla por la concentración de amoníaco. Hoy en día, se han desarrollado celdas que muestran una eficiencia de 14 a 18 % con celdas

solares base CIGS. En el caso del óxido de zinc (ZnO), los intentos de crecer el material directamente sobre vidrio y algunos otros sustratos no condujeron a ningún resultado en la mayoría de los trabajos, o se obtuvieron crecimientos irreproducibles; y donde se logró un crecimiento se obtuvo una película demasiado delgada. Y la deposición concurrente de ZnS, ZnO, e hidróxido de zinc  $Zn(OH)_2$  puede producir como resultado muchas composiciones y fases diferentes (ZnS, ZnO y  $Zn(OH)_2$ ).

La deposición por baño químico de ZnS es más compleja y difícil que la deposición de CdS. Se han hecho considerables esfuerzos por hacer celdas solares base CIGS libres de Cd, sin embargo, dichas celdas son generalmente menos eficientes y con resultados menos reproducibles que las que contienen CdS. Es necesaria más investigación para establecer las condiciones para depositar películas de ZnS mediante CBD con soluciones amoniacales (Chu y col., 2009).

Se han obtenido elevadas eficiencias en celdas solares con capas ventana de CBD-CdS generalmente depositadas mediante técnicas de procesamiento químico como CBD, ILGAR, ALD y rocío pirolítico.

La técnica de CBD implica la precipitación de un compuesto en la solución sobre un sustrato adecuado. Con esta técnica se pueden obtener capas delgadas y bien conformadas (30-40 nm), por lo general a una temperatura entre 60 y 80 °C, utilizando una solución acuosa con amoníaco y tiourea (Naghavi y col., 2011).

Varios documentos explican la influencia de la deposición por baño químico en la formación de uniones p-n. El proceso CBD proporciona una oportunidad para eliminar contaminaciones en la superficie del CIGS por el ataque del amoníaco. Una característica además importante que se presenta en el método CBD es la pasivación de la superficie del CIGS.

ILGAR es un proceso secuencial, cíclico, donde se aplica primero una solución de un compuesto precursor a un sustrato por inmersión o pulverización, a continuación, un gas reactivo ( $H_2S$  para sulfuros de metal o  $NH_3$  para hidróxidos u óxidos) se coloca sobre la película precursora sólida, que se convierte en el producto final. Estos dos pasos se repiten hasta que se obtiene el espesor de capa deseado. En el caso de la

pirólisis por spray, se forma una capa sobre un sustrato calentado a través de una reacción química de precursores químicos descompuestos térmicamente.

Por otro lado, aunque la deposición de capa atómica (Atomic Layer Deposition ALD) es una técnica de deposición química de vapor, el proceso sigue siendo similar al rocío pirolítico donde el crecimiento de la película tiene lugar a partir de precursores en fase de vapor que se transportan a la zona de deposición por un gas portador inerte. ALD es un proceso pulsado donde las reacciones químicas se llevan a cabo sobre la superficie del sustrato controlando el crecimiento de la película.

Lo que tienen en común estas técnicas es que no dañan la superficie de la capa absorbente, proporcionan un recubrimiento altamente homogéneo incluso para películas muy delgadas. De hecho, como la capa buffer es muy delgada, es muy importante que sea un depósito uniforme y sin huecos. Todas estas técnicas de deposición pueden intervenir en los cambios estructurales, químicos y electrónicos en la interfaz buffer/CIGS de acuerdo a los precursores químicos que sean agregados al proceso. Este punto en común parece ser clave para lograr una alta eficiencia en celdas solares base CIGS libres de Cd ya que conducen a la presencia de una densidad muy baja de defectos en la interfaz buffer/absorbente (Naghavi y col., 2011).

### 1.9. Deposición acelerada

La deposición de ZnO o ZnS mediante CBD requiere tiempo de reacción como algunas decenas de minutos en comparación con el tiempo de deposición del CdS (<10 min). Esto parece ser el cuello de botella para la aplicación industrial.

Con el fin de reducir el tiempo de deposición de una capa de CBD-Zn(O,S) una estrategia razonable es usar aditivos de bajo coste y no tóxicos, siempre y cuando no se obstaculice el rendimiento del dispositivo (Buffière y col., 2011).

Muchos investigadores han informado sobre el uso de un segundo ligando en el baño químico para la deposición de ZnS. La hidrazina es una opción para depositar ZnS por CBD. El uso de amoníaco y tiourea sin hidrazina resulta en películas poco homogéneas y poco adherentes. Se ha observado que la adición de hidrazina mejora la homogeneidad, disminuye la rugosidad y aumenta la tasa de crecimiento. Se ha sugerido que la etapa determinante de la velocidad para el proceso heterogéneo puede implicar la disociación de un enlace  $Zn^{2+} - L$ . Otra sugerencia fue que el ion complejo de la hidrazina tiene un número de coordinación más bajo por lo que existe impedimento estérico para que se pueda dar una unión con el ion sulfuro. Una cosa que debe apreciarse es que a un pH constante, la adición de un segundo ligando sólo puede conducir a una disminución de la concentración de iones metálicos libres. En el caso de zinc, esto reducirá la sobresaturación con respecto a cualquier otra fase de óxido/hidróxido o el mismo sulfuro.

Con la adición de hidrazina, trietanolamina o etanolamina para baños que contienen amoníaco aumenta la tasa de crecimiento de películas delgadas. Usando hidrazina se logra una tasa máxima de crecimiento de hasta  $3 \text{ mol/dm}^3$ . La hidrazina acelera la hidrólisis de la tiourea. Otras aminas tienden a aumentar la tasa de crecimiento, pero no cambia significativamente la disociación en el baño. La hidrazina y la trietanolamina participan en la descomposición de la tiourea. Existe un cierto efecto de tales aminas en la velocidad a la que se suministra el sulfuro al sistema (O'Brien y col., 2000).

#### 1.10. Baño libre de amoníaco y sistema citrato de sodio-tiourea

La deposición por baño químico se realiza normalmente bajo presión atmosférica, atmósfera de aire y con temperaturas cercanas a la ambiente por lo que es preferible frente a las técnicas convencionales en fase gaseosa que requieren

mucha energía. En la mayoría de trabajos se ha empleado un agente complejante para el catión y una solución amoniaca (Sahraei y col., 2008).

En procesos anteriores se ha utilizado generalmente amoníaco, el cual es volátil, tóxico, altamente perjudicial para el medio ambiente y además su alta volatilidad implica que el pH de la solución cambie durante el proceso de deposición, viéndose reflejada esta situación en resultados irreproducibles (Goudarzi y col., 2008).

Se ha demostrado que se pueden obtener las películas delgadas de alta calidad de CdS mediante un sistema cadmio - citrato de sodio - tiourea. En este sistema, el agente complejante es el citrato de sodio, un compuesto orgánico económico e inocuo.

Además de la eliminación de amoníaco en el proceso CBD, este sistema tiene algunas otras ventajas importantes. El sistema cadmio-citrato de sodio-tiourea para la deposición de películas delgadas de CdS emplea una solución reguladora de pH. Las soluciones reguladoras son generalmente mezclas de ácidos o bases débiles y sales. La acción reguladora consiste en la reducción de los iones  $\text{OH}^-$  o  $\text{H}^+$  para mantener constante el pH de la solución. El objetivo de utilizar un buffer de pH en el proceso libre de amoníaco en el baño químico fue mejorar el control del pH en la reacción, ya que este parámetro es uno de los factores clave en el proceso de deposición. En la Figura 7 se puede observar la influencia del pH en la cristalinidad de las películas de ZnS depositadas mediante CBD con solución amoniaca y en la Figura 8 el mismo efecto del pH en el espesor de la película (Nasr y col., 2006; Ramírez y Col., 2009).

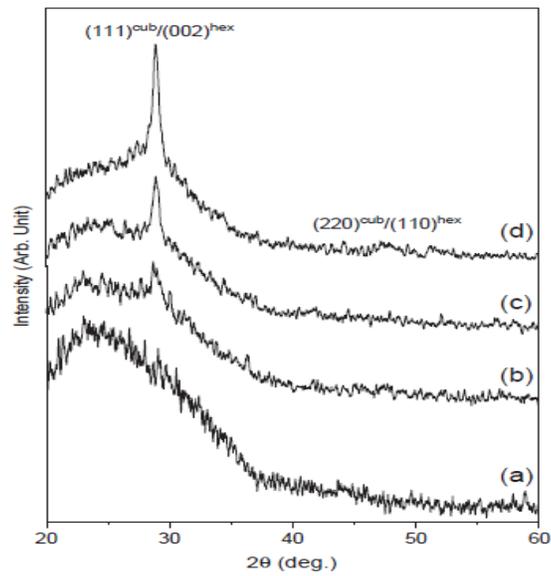


Figura 7. Difractograma de películas de ZnS depositadas mediante CBD con valores de pH de a) 11.5, b) 10.99, c) 10.31 y d) 10. (Tomada de Nasr y col. 2006).

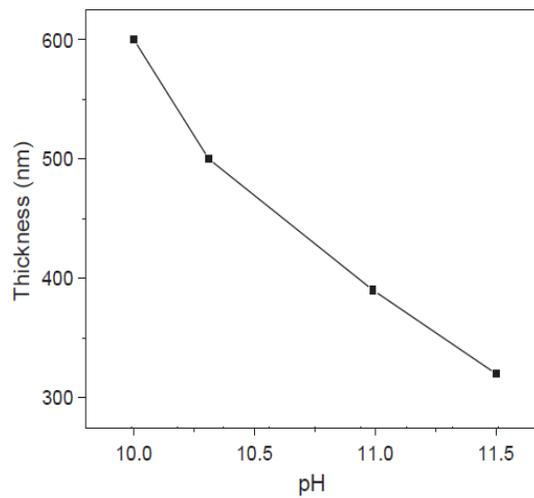


Figura 8. Comportamiento del espesor de películas de ZnS depositadas a diferente pH durante 3h. (Tomada de Nasr y col., 2006).

### 1.11. Efecto de la microestructura

En los dispositivos de película delgada policristalina, el rendimiento y la calidad dependerán críticamente de la microestructura, tamaño de grano y la distribución, así mismo de la densidad de defectos, que es a su vez afectada por la deposición y condiciones de deposición de las posteriores capas, así como el espesor de las películas. En los últimos años, varios métodos han evolucionado para preparar películas delgadas de materiales con estructuras que tienen una amplia gama de aplicaciones. Generalmente, en películas delgadas, independientemente de la técnica utilizada, se pueden desarrollar esfuerzos debido a la red y/o al desajuste por expansión térmica entre la película delgada y el sustrato. Esta tensión puede alterar las propiedades mecánicas y optoelectrónicas debido a la distorsión del parámetro de red y por lo tanto disminuir el rendimiento y vida útil del dispositivo fabricado. La distorsión del parámetro de red se puede dar por esfuerzos de compresión como de tensión, la temperatura de deposición, el espesor de las películas y el control del crecimiento de grano junto con la morfología de la superficie. También se ha reportado recientemente que la estructura y morfología de la superficie cambian con el espesor de la película, alterando las características de transmisión óptica y otras propiedades electrónicas (Prathap y col., 2008).

### 1.12. Compuestos ternarios

Los sulfuros de zinc y de cadmio son compuestos semiconductores con una amplia gama de aplicaciones potenciales. Estos materiales tienen ciertas similitudes, ambos existen en forma cúbica y hexagonal, además tienen un amplio ancho de banda de energía prohibida. En celdas solares que utilizan constantemente capa ventana de CdS, la inclusión de materiales con ancho de banda más amplio como el

ZnS o el  $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$  puede conducir a una disminución de pérdidas de conversión fotovoltaica con mejoras en la corriente de cortocircuito de la celda (O'Brien y col., 2000).

Los compuestos ternarios del tipo  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$  son materiales muy prometedores para una variedad de aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, fotoluminiscentes y debido a sus anchos de banda de energía prohibida cualquiera de estos materiales puede ser una capa ventana excelente en celdas solares de película delgada con materiales absorbentes policristalinos (Doña y Herrero, 1995; Chow y Oladeji, 2005).

La razón es la posibilidad de adaptar las propiedades semiconductoras de estos materiales entre los valores correspondientes de los compuestos binarios y así diseñar las propiedades de estos materiales de acuerdo a los requisitos de los dispositivos. En los últimos años se han desarrollado numerosas formas para fabricar estos materiales con técnicas como evaporación, deposición por vapor químico, erosión catódica, crecimiento por capas en fase vapor, adsorción sucesiva de capas, etc. Sin embargo, sólo unos pocos artículos reportan la deposición por baño químico a pesar de ser una de las técnicas más comunes para la deposición de películas delgadas de estos materiales (Doña y Herrero, 1995).

Se pueden obtener películas delgadas de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$  con propiedades ópticas y eléctricas entre los valores del CdO y el ZnO. El ZnS ( $E_g = 3.7$  eV) y el  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ , ( $E_g$  de 2.6 eV a 3.3 eV para  $0.5 < x < 1$ ) son materiales prometedores para usarse como capa buffer en celdas solares de película delgada con procesamiento de bajo costo. Es posible obtener películas delgadas de ZnS y de  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$  por CBD. Y con un posterior tratamiento térmico es viable producir celdas solares con una capa buffer de ZnS o  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ . El ZnS y el  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$  pueden ser utilizados como capa buffer en celdas solares base CdTe, aunque el ZnS/CdTe tiene una mayor eficiencia de conversión (Contreras y col., 2000).

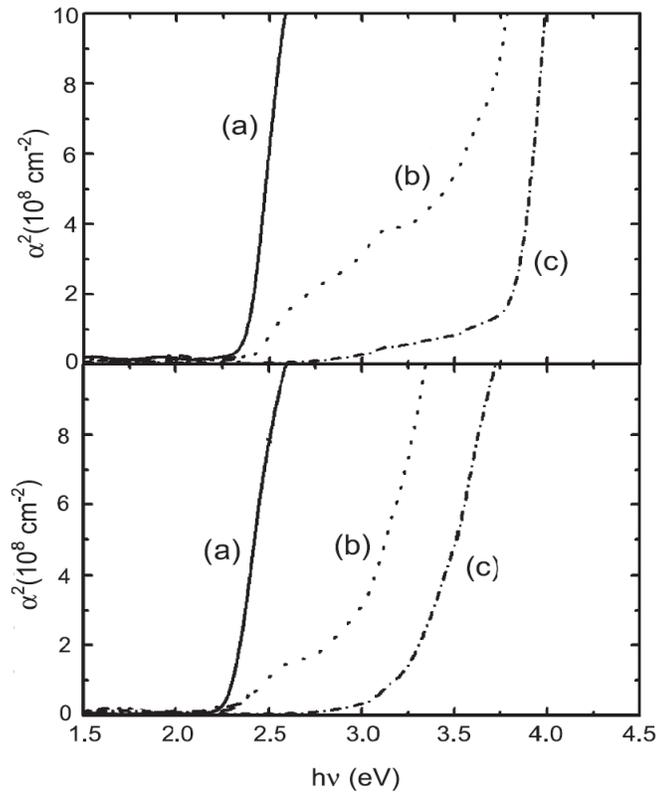


Figura 9. Arriba: Cambio del  $E_g$  según el material depositado a) CdS, b) ZnS/CdS, c) ZnS sin tratamiento térmico. Abajo: mismas películas con tratamiento térmico. (Tomada de Chow y Oladeji, 2005).

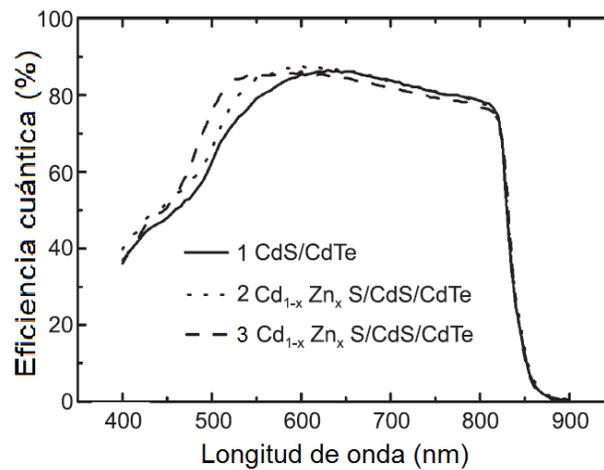


Figura 10. Espectro de eficiencia cuántica de tres celdas con diferente configuración: 1. Vidrio/TCO/CdS/CdTe, 2. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/CdTe, 3. Vidrio/TCO/ZnS/CdS/ZnS/CdS/CdTe. (Tomada de Chow y Oladeji, 2005).

La posibilidad de obtener compuestos semiconductores ternarios a partir de compuestos binarios como CdS, ZnO y ZnS permite manipular la constante de red y el ancho de banda de energía prohibida, controlando la relación Cd:Zn en la composición del material. Al elegir la composición adecuada, es posible obtener el semiconductor ternario con propiedades específicas situadas entre los valores de las propiedades de los compuestos binarios puros (Castillo y col., 2001).

En la Figura 9 se muestra la variación del ancho de banda de tres diferentes capas ventana y se observa que el valor intermedio corresponde a una bicapa de ZnS sobre CdS. En la parte de arriba se muestra el ancho de banda de las películas sin un tratamiento térmico aplicado, contrariamente a la parte de abajo donde las películas fueron tratadas térmicamente a 400 °C.

Para el caso de la eficiencia cuántica de una celda solar completa, se puede apreciar en la Figura 10 el aumento de absorción en la región de longitudes de onda cortas (<600 nm) que implica la inclusión de una o varias capas de CBD-ZnS en el dispositivo. Se muestran tres diferentes configuraciones de dispositivos, siendo el de menor eficiencia cuántica la celda con interfaz que no contiene CBD-ZnS (Chow y Oladeji, 2005).

La síntesis de compuestos semiconductores ternarios como el  $Cd_xZn_{1-x}S$  y también el  $Cd_xZn_{1-x}O$  en forma de películas delgadas se ha realizado mediante varias técnicas de deposición. El CBD proporciona un método sencillo para depositar tales películas. Sin embargo, la diferente solubilidad y los coeficientes de disociación de los iones facilitan más a las deposición de CdS que del ZnS. Así, en lugar de obtener películas de  $Cd_xZn_{1-x}S$ , se obtienen películas de CdS y ZnS mezclados al ser codepositados. Es necesario seguir esta línea de investigación para encontrar las condiciones óptimas de crecimiento de películas de  $Cd_xZn_{1-x}S$  o  $Cd_xZn_{1-x}O$  mediante CBD. También es interesante aplicar esta técnica de deposición para determinar los tipos de películas que se pueden obtener a partir de una reacción que contiene dos iones diferentes metálicos como Cd y Zn (Castillo y col., 2001).

Las celdas solares de película delgada base CIGS han demostrado elevadas eficiencias en los últimos años. Actualmente se buscan materiales alternativos para la heterounión con los materiales absorbentes mencionados, con el fin de mejorar la absorción de fotones de onda corta. Los dispositivos con capa ventana de composición  $Zn_xCd_{1-x}S$  han mostrado una mejor respuesta debido a su amplio  $E_g$  respecto al del CdS. Mediante la variación de la proporción de Zn y Cd en  $Zn_xCd_{1-x}S$ , se puede obtener un ancho de banda óptimo. En estudios recientes se han optimizado los parámetros para mejorar el comportamiento de las celdas. Se ha estudiado el efecto de diversos parámetros de deposición en el rendimiento del dispositivo y se han fabricado celdas solares con  $Zn_xCd_{1-x}S/CIGS$  con eficiencias de conversión comparables a las de CdS/CIGS2. Se ha incrementado la corriente de cortocircuito, así como se han logrado mayores tensiones eléctricas de circuito abierto (Bashkar y col., 2009).

### 1.13. Desarrollo de una celda solar con CBD-ZnS

Se han publicado trabajos por parte de diversos grupos que informan sobre el desarrollo de celdas solares de película delgada base CIGS con una eficiencia superior al 18 %. Estas celdas solares fueron fabricadas típicamente usando sulfuro de cadmio (CdS) como capa buffer depositada mediante CBD con el fin de proteger la región de unión de los daños ocurren durante el bombardeo iónico en la deposición posterior de ZnO y pudieran modificar la superficie de la capa absorbente (CIGS).

La capa buffer de CBD-ZnS es procesada químicamente con  $ZnSO_4$  (0.16 M), amoníaco (7.5 M), tiourea (0.6 M) en solución acuosa a 80 °C. Se depositan capas con espesores de 30 nm aproximadamente en un lapso de 15 min usando sustratos de vidrio. Las capas gruesas se obtuvieron mediante la repetición de este proceso. Los análisis de XPS revelan que una gran cantidad de oxígeno se incluye en las películas de CBD-ZnS en la forma de  $Zn(OH)_2$  y ZnO. Mediante un análisis de

espectroscopía de desorción térmica (TDS) se reveló que está presente también C y S, probablemente originarios de la tiourea. A partir de mediciones de transmisión óptica, el ancho de banda de energía prohibida se estimó en 3.8 eV, correspondiente con el valor mismo del material cristalino. Posteriormente se depositan películas de CIGS con 2-2.5  $\mu\text{m}$  de espesor mediante epitaxia de haz molecular (MBE) sobre un sustrato de vidrio corning recubierto con Mo. Con este método, primero se deposita una capa de  $\text{CuGaSe}_2$  de 0.2  $\mu\text{m}$  de espesor, a 350 °C con el fin de mejorar la adhesión de la interfaz Mo/CIGS y formar un gradiente de Ga. En primer lugar se coevaporan In, Ga y Se a 350 °C, seguido por evaporación del Cu y Se a 550 °C. Finalmente se coevaporan In, Ga y Se a 550 °C para formar una composición de película con un exceso ligero de In y Ga.

La estructura de la celda solar es:  $\text{MgF}_2/\text{ZnO:Al}/\text{CBD-ZnS}/\text{CIGS}/\text{Mo}/\text{Vidrio}$ . Normalmente se deposita una capa de ZnO entre la capa buffer de CBD-ZnS y el contacto transparente de óxido de zinc dopado con aluminio (ZnO:Al) con el fin de aumentar la eficiencia de la celda. Sin embargo, esta capa no se utiliza para celdas solares CBD-ZnS/CIGS, ya que los dispositivos CBD-ZnS/CIGS sufren deterioro por el plasma utilizado en la deposición posterior de ZnO por erosión catódica.

El proceso de fabricación fue el siguiente: depósito de una capa de Mo de 0.8  $\mu\text{m}$  de espesor sobre un sustrato de vidrio marca Corning mediante erosión catódica con magnetrón a temperatura ambiente. Después se deposita una capa absorbente CIGS sobre el Mo. Después de esto, se deposita la capa buffer de CBD-ZnS sobre la capa absorbente. El dispositivo CBD/CIGS/Mo/Vidrio se trata térmicamente a 200 °C en aire durante 10 min inmediatamente después de la deposición del CBD-ZnS con el fin de aumentar la eficiencia de la celda. Después se deposita una capa conductora transparente de ZnO:Al con 0.6  $\mu\text{m}$  de espesor mediante erosión catódica con magnetrón de radio frecuencia a temperatura ambiente en atmósfera de argón. Por último, la fabricación de la celda solar se completa con la deposición de contactos frontales de Al sobre el ZnO:Al seguido de un recubrimiento antirreflejante de  $\text{MgF}_2$  con 0.1  $\mu\text{m}$  de espesor.

Las características I-V de los dispositivos se miden usando un simulador solar a una temperatura de 24 °C. La Figura 11 muestra la relación entre el rendimiento de las celdas y el espesor de la capa buffer de CBD-ZnS. Como puede verse, el rendimiento fotovoltaico de las celdas mejora notablemente cuando el espesor de la capa aumenta a 130 nm. Este rendimiento mejorado de la celda se atribuye a la reducción de los posibles cortocircuitos por la inclusión de una capa buffer de alta resistividad entre el conductor transparente ZnO:Al y la capa absorbente (CIGS). El rendimiento de la celda, sin embargo, disminuye en dispositivos que tienen una capa buffer de 200 nm de espesor debido a que aumenta la resistencia en serie de la celda por la alta resistividad de la capa de CBD-ZnS.

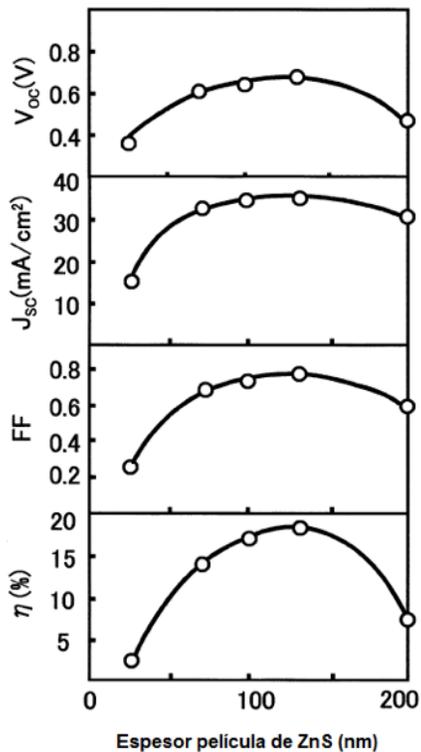


Figura 11. Rendimiento de la celda solar en función del espesor de la película de CBD-ZnS (Tomada de Nakada y Mizutani, 2002).

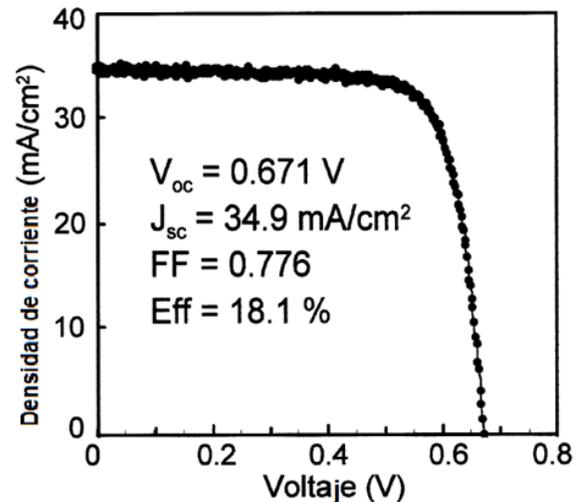


Figura 12. Gráfica I-V de la mejor celda solar base CIGS con capa buffer de CBD-ZnS (Tomada de Nakada y Mizutani, 2002).

La Figura 12 muestra las características I-V de la mejor celda solar base CIGS con una capa buffer de CBD-ZnS de 130 nm de espesor, logrando una eficiencia del 18.1 % con  $V_{oc} = 0.671$  V,  $J_{sc} = 34.9$  mA/cm<sup>2</sup>, FF=0.776, y un área activa de 0.155 cm<sup>2</sup>. Esta eficiencia es el valor más alto reportado hasta el momento para las celdas solares libres de Cd base CIGS.

El aumento de la eficiencia refleja un aumento en la corriente de cortocircuito del dispositivo ( $J_{sc}$ ). Por otro lado, el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) es menor que el de los dispositivos CBD-CdS/CIGS. Como resultado, las celdas solares base CIGS con capa buffer de CBD-ZnS muestran casi la misma eficiencia que las celdas que utilizan capa buffer de CBD-CdS (Nakada y col., 2002).

#### 1.14. DISPOSITIVOS FLEXIBLES

Uno de los principales inconvenientes en dispositivos electrónicos flexibles, basados en semiconductores orgánicos es la degradación en el rendimiento que sufren cuando se exponen al medio ambiente. Comúnmente se requiere de una encapsulación con el fin de aumentar la vida útil del dispositivo. Generalmente, los dispositivos tales como los dispositivos orgánicos emisores de luz (OLED's), que utilizan electrodos químicamente reactivos, tienen la mayor sensibilidad a la humedad y la degradación que se observa en la interfaz capa orgánica-electrodo. En este caso particular, la tecnología de permeabilidad de la película barrera necesita alcanzar una resistencia contra la difusión de agua y oxígeno hacia la interfaz del orden de  $10^{-6}$  g/m<sup>2</sup>día, para garantizar 10 años de vida útil al dispositivo flexible.

Recientemente ha incrementado el uso de sustratos poliméricos en las aplicaciones tecnológicas de dispositivos electrónicos flexibles debido a sus potenciales beneficios, por ejemplo: el bajo costo, el peso ligero, la transparencia, impresión, seguridad, flexibilidad, maleabilidad, etc. Sin embargo, estos materiales tienen dos

deficiencias importantes e inherentes, que son la baja energía de reactividad de su superficie y la alta permeabilidad ante gases y vapores. Por lo tanto, cuando se utilizan sustratos poliméricos en dispositivos electrónicos, es necesaria una capa impermeable para prevenir la difusión de la humedad.

Los materiales típicos empleados como capa impermeable en dispositivos electrónicos orgánicos son películas delgadas de óxidos inorgánicos, tales como alúmina, nitruro de silicio y sílice. La deposición de capas atómicas (Atomic Layer Deposition ALD) es un proceso que permite depositar películas lisas y muy uniformes. Se han determinado excelentes propiedades dieléctricas de películas delgadas de alúmina depositadas por ALD libres de defectos. Esta característica hace de la alúmina depositada por ALD un material muy adecuado para la capa impermeable. Sin embargo, la fragilidad de la alúmina limita el espesor de la barrera a sólo unos pocos nanómetros. Este problema es muy importante en dispositivos flexibles donde la tensión mecánica aumenta considerablemente por la flexión. Un enfoque para resolver este problema consiste en combinar estos óxidos inorgánicos con materiales mucho más flexibles (orgánicos) en un sistema multicapa. Las capas intermedias orgánicas flexibles tienen varias características; moderar los esfuerzos de tensión en las capas de material inorgánico duro, interrumpir el crecimiento de los defectos y aumentar la trayectoria del gas que se difunde. Esto da como resultado una difusión en estado estacionario más lenta.

El desarrollo de nuevos sistemas permite diseñar y preparar materiales con propiedades específicas relacionadas con la presencia de un grupo particular de átomos o moléculas dentro del sistema, que confieren una funcionalidad adecuada para todo tipo de dispositivos.

En los últimos años se han dedicado esfuerzos al desarrollo de cerámicos modificados orgánicamente mediante el proceso de Sol-Gel, considerados como un nuevo tipo de materiales híbridos. En estos materiales, los polímeros orgánicos son químicamente incorporados a una red inorgánica a nivel molecular y sus propiedades son determinadas por la composición global y la relación de material orgánico y

material inorgánico. Por lo tanto, una de las principales ventajas de los materiales híbridos es que sus propiedades pueden ser controladas de acuerdo a la composición química durante su procesamiento. En trabajos previos se ha documentado el procesamiento Sol-Gel a baja temperatura de un compuesto híbrido Polimetilmetacrilato-Sílice (PMMA-SiO<sub>2</sub>) con comportamiento mecánico controlable. Se han obtenido películas de material híbrido muy homogéneas, de elevada transparencia y rugosidad muy baja, variando la cantidad de material orgánico agregado a la reacción, depositados sobre diferentes sustratos poliméricos (Ramírez y Col., 2011).

## 2. HIPÓTESIS

Es posible utilizar el citrato de sodio como agente complejante de iones  $Zn^{2+}$  en sustitución del amoníaco en el proceso de depósito de películas delgadas de sulfuro de zinc mediante la técnica de deposición por baño químico para desarrollar un método más eficiente y menos contaminante en la fabricación de capas *buffer* para celdas solares de películas delgadas.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. General

Depositar películas delgadas de ZnS usando como agente complejante citrato de sodio mediante la técnica de deposición por baño químico para aplicaciones fotovoltaicas.

#### 3.2. Específicos

Desarrollar un método para depositar sulfuro de zinc mediante la técnica de deposición por baño químico, excluyendo el uso de amoníaco en la formulación.

Evaluar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas depositadas de ZnS para posibles aplicaciones fotovoltaicas.

Depositar películas de ZnS sobre vidrio, polietilen naftalato (PEN), silicio y sustrato híbrido de polimetil metacrilato (PMMA) con sílice ( $\text{SiO}_2$ ) sobre PEN.

## 4. METODOLOGÍA

### 4.1. Materiales

#### 4.1.1. Material

- Vasos de precipitados de 100 mL
- Pipetas graduadas de 5 y de 10 mL
- Matraces aforados de 100 mL
- Sustratos de vidrio marca corning
- Portasustratos
- Pinzas metálicas
- Espátulas
- Algodón
- Piceta con agua desionizada
- Papel absorbente

#### 4.1.2. Reactivos para preparación de ZnS

- Cloruro de zinc 0.1 M
- Citrato de sodio 0.5 M
- Hidróxido de potasio 0.5 M
- Solución buffer pH10
- Tiourea 0.5 M
- Agua desionizada

## 4.2. Métodos

### 4.2.1. Deposición de películas de ZnS

4.2.1.1. Baño químico. Para llevar a cabo la deposición de los materiales se emplea la técnica de deposición mediante baño químico. El proceso se realiza durante el tiempo necesario para obtener los espesores requeridos a una temperatura de 70 °C.

### 4.2.2. Caracterización

4.2.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Se emplea esta técnica para obtener información de los elementos presentes en la película y la forma en que los átomos están enlazados.

4.2.2.2. Difracción de rayos X (XRD). Se analizarán las películas depositadas con un difractómetro de rayos X para determinar la cristalinidad del material depositado.

4.2.2.3. Resistividad. Determinar éste parámetro nos da información importante para evaluar la funcionalidad del material en una estructura completa de una celda solar. Además, de acuerdo a la magnitud de esta propiedad se puede intuir la presencia del material que se desea. Esta prueba se realizará en un analizador de parámetros semiconductores.

#### 4.2.3. Depósito de contactos

4.2.3.1. Erosión catódica. Mediante esta técnica se depositarán los contactos óhmicos metálicos sobre la superficie de las películas para determinar la resistividad del material. Los materiales para fabricar los contactos son oro y aluminio.

4.2.3.2. Pintura de plata. Además de los contactos de oro y aluminio se harán depósitos de contactos óhmicos de plata. Esto se realiza con una pintura que contiene plata en disolventes orgánicos y se aplica sobre la superficie del material. En la mayoría de los casos es imprescindible realizar un posterior tratamiento térmico para asegurar la completa evaporación de los disolventes.

#### 4.2.4. Estudio de morfología, topografía y determinación de espesores

4.2.4.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM). Se harán análisis de la morfología y la homogeneidad del material depositado mediante la observación de las muestras en un microscopio electrónico de barrido.

4.2.4.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM). Éste análisis nos permitirá conocer la rugosidad y la topografía de la película depositada.

4.2.4.3. Espectrofotometría Ultravioleta-Visible. Con el análisis espectrofotométrico es posible determinar el espesor de las películas depositadas. En función de ciertas variables físicas se obtiene el espesor y el espectro de transmisión y reflexión característico de cada material.

### 4.3. Diseño experimental

#### 4.3.1. Formulación, depósito, caracterización y análisis del sulfuro de zinc.

Con el fin de establecer una fórmula para depositar sulfuro de zinc sobre sustratos de vidrio se harán variaciones en la concentración y el volumen de los reactivos observando la uniformidad del depósito así como la adherencia que este tenga al sustrato. Se realizarán depósitos con diferentes duraciones para evaluar el crecimiento de la película en función del tiempo y finalmente se harán los respectivos análisis con las distintas técnicas para caracterizar el material.

#### 4.3.2. Depósito y análisis de ZnS sobre sustratos alternativos.

El depósito de sulfuro de zinc sobre sustratos alternativos es un experimento para poder obtener películas de material sobre sustratos alternativos y en el posible caso evaluar la calidad de los depósitos y realizar la caracterización. Este experimento se realiza frente a la tendencia observada respecto al desarrollo de dispositivos fotovoltaicos flexibles.

#### 4.3.3. Depósito, caracterización y análisis de las películas de CdS y de bicapa.

Como parte final en el proyecto se observará la funcionalidad que pueda tener el ZnS como capa *buffer* cuando es depositado sobre una película de CdS. Con las técnicas empleadas en la caracterización del ZnS se realizarán los análisis para caracterizar los materiales y además observar el comportamiento de ambas películas al estar juntos.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Formulación, depósito, caracterización y análisis de ZnS.

Para lograr los depósitos de ZnS se realizaron modificaciones a una fórmula establecida en el Centro de Investigación de Estudios Avanzados para depositar películas de sulfuro de cadmio. Con base en las modificaciones realizadas, se hicieron los depósitos se evaluaron macroscópicamente y se observaron ciertas cualidades (Cuadro 3).

Cuadro 3. Características observadas y evaluadas macroscópicamente de las películas depositadas con variaciones en la formulación del baño químico.

Experimento	Adherencia	Uniformidad
Variación volumen de citrato de sodio	Mala	Deficiente
Variación de volumen de cloruro de zinc	Regular	Deficiente
Fórmula M1	Muy buena	Buena

Para analizar el material como una posible inclusión como capa ventana en un dispositivo fotovoltaico se obtuvieron los espectros de transmisión y reflexión de las películas depositadas (Figuras 13-15).

Cuadro 4. Formulación M1 para depositar ZnS a 70 °C

Compuesto	Fórmula	Concentración (M)	Volumen (mL)
Cloruro de zinc	ZnCl <sub>2</sub>	0.1	20
Citrato de sodio	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> Na <sub>3</sub>	0.5	20
Hidróxido de potasio	KOH	0.5	5
Buffer pH 10	--	--	5
Tiourea	CS(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0.5	10
Agua	H <sub>2</sub> O	--	40

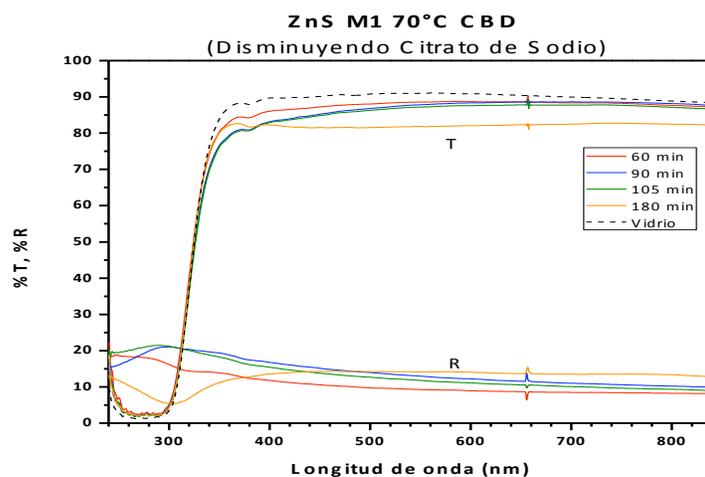


Figura 13. Espectro de transmisión y reflexión de las películas depositadas con disminución del volumen de citrato de sodio en la fórmula.

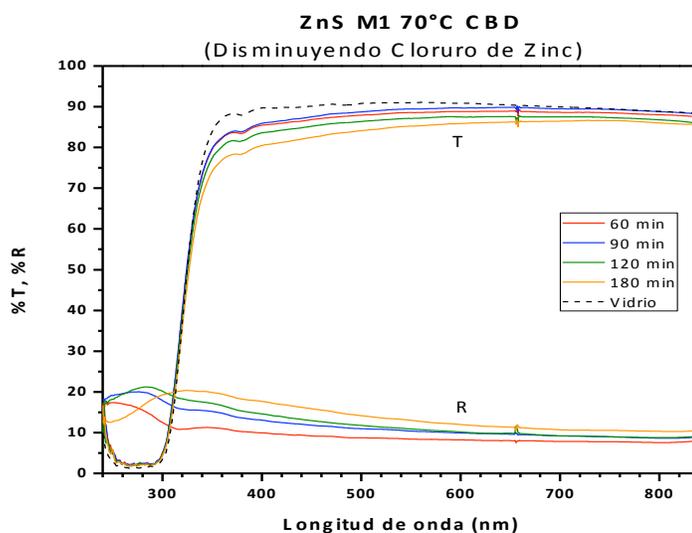


Figura 14. Espectro de transmisión y reflexión de las películas depositadas con disminución del volumen de cloruro de zinc en la fórmula.

En los espectros aprecia que la transmisión óptica de todas las películas es mayor al 80 % en toda la región del espectro visible. Algunas de las películas alcanzan un porcentaje de transmisión óptica casi del 90 %. La transmisión de las películas se reduce al aumentar el tiempo de depósito debido al aumento gradual en el espesor de la película. La caída abrupta de la transmisión óptica observada en los espectros

alrededor de 350 nm se produce por la absorción óptica del sustrato de vidrio. Mientras que la reflexión tiene valores de entre 10 y 20 % en el intervalo de medición.

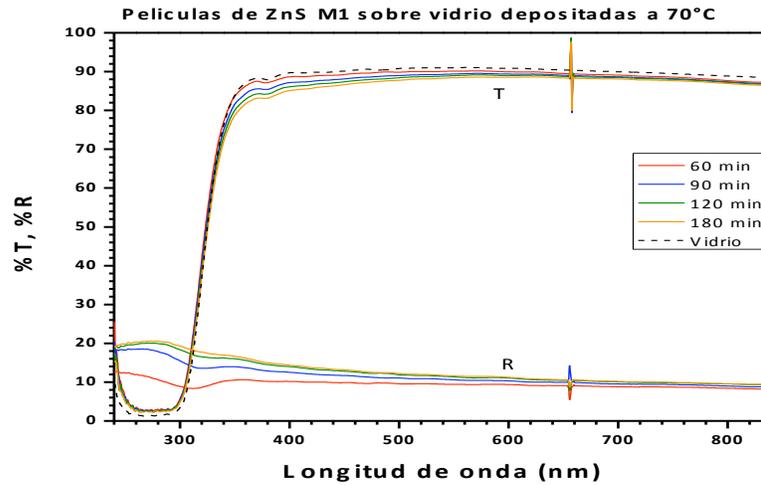


Figura 15. Espectro de transmisión y reflexión del sulfuro de zinc con la fórmula final de depósito M1.

De acuerdo a lo observado, se tomó la decisión de emplear la fórmula M1 (Cuadro 4) para depositar películas con las características adecuadas. Se varió el tiempo de depósito (30, 60, 120 y 180 min) para determinar si hay relación entre el tiempo de depósito y el espesor de la película (Cuadro 5). Además de haber presentado una buena adherencia y uniformidad sobre el sustrato, las películas presentan alta y con esto es posible su utilización en dispositivos fotovoltaicos.

Cuadro 5. Espesor de las películas de ZnS en función del tiempo de depósito.

Tiempo de depósito (min)	Espesor (nm)
30	10
60	15
120	23
180	26

Posteriormente, se realizaron tratamientos térmicos a las películas de ZnS a temperaturas de 250, 300, 350 y 400 °C para observar sus efectos en diferentes

propiedades. En primer lugar, se observa un efecto en la transparencia; A medida que la temperatura de tratamiento aumenta la película disminuye su transparencia, siendo de esta manera el tratamiento a 250 °C el que menor efecto presenta sobre la transparencia y por el contrario, el tratamiento a 400 °C. Otro efecto del tratamiento térmico observado en estos espectros es el corrimiento del borde de absorción de las películas de ZnS hacia mayores longitudes de onda. Como se analizará más adelante, este corrimiento está relacionado con la disminución del ancho de banda de energía prohibida de las películas de ZnS con la temperatura del tratamiento térmico.

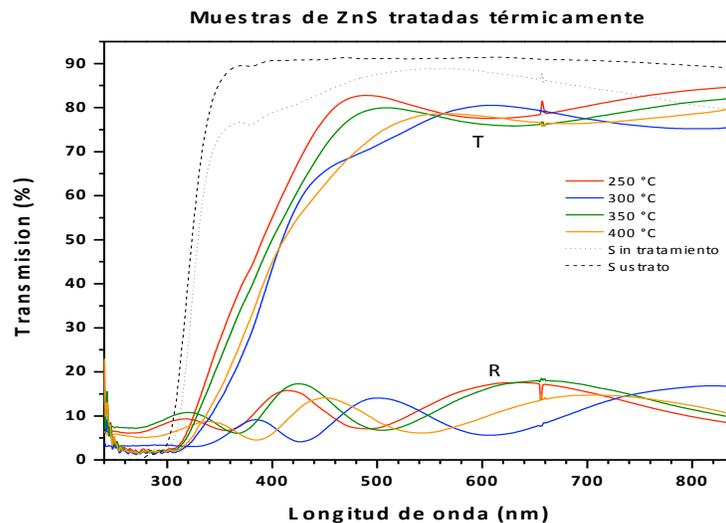


Figura 16. Espectro de transmisión de las películas de ZnS con tratamiento térmico.

También se realizaron depósitos múltiples de películas de ZnS para determinar sus espesores y posteriormente utilizar las muestras más gruesas en análisis diversos. En el espectro de transmisión se pueden apreciar depósitos mucho más robustos y conforme se aplicaba más material la uniformidad se vio reducida.

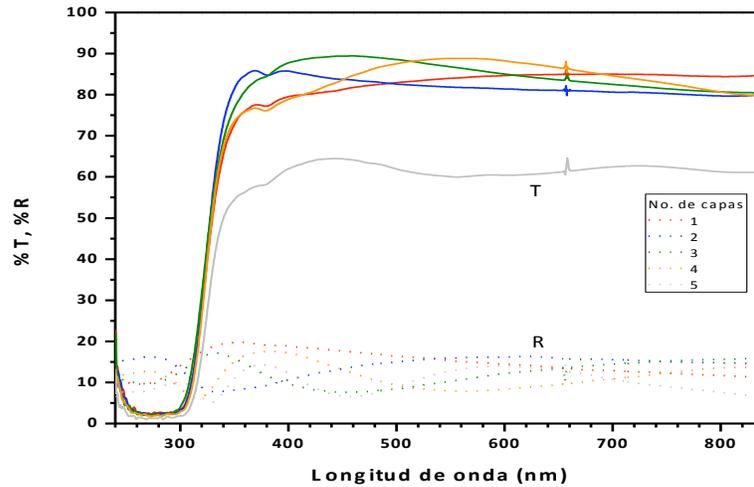


Figura 17. Espectro de transmisión del depósito de múltiples películas de ZnS.

En la Fig. 17 se muestran los espectros de transmisión y reflexión óptica de las películas de ZnS en función del número de capas aplicadas, en donde se aprecia la disminución de la transmisión óptica al incrementar el número de capas.

#### Determinación del ancho de banda de energía prohibida (Gap)

Como parte fundamental del desarrollo del trabajo, se determinó el ancho de banda prohibida de las películas depositadas. En primer lugar, para poder estimar el valor más preciso, se depositó ZnS sobre cuarzo, esto debido a que los sustratos de vidrio absorben en la región donde el ZnS aún es transparente, ocultando el borde de absorción de las películas. Después se obtuvo el espectro de transmisión para la película depositada, y a partir de esos datos se calculó el ancho de banda prohibida para el ZnS (Figura 18).

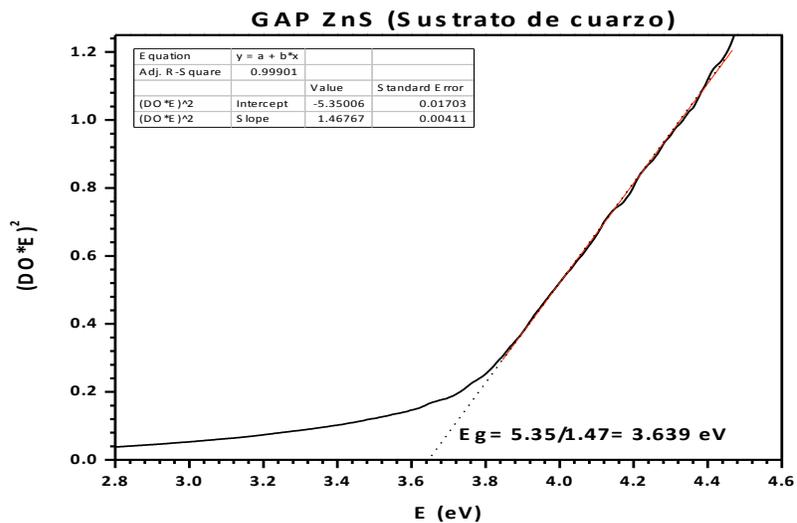


Figura 18. Curva para la determinación de  $E_g$  del ZnS sobre sustrato de cuarzo.

La gráfica anterior muestra la relación entre la energía de banda prohibida  $E$  y el producto cuadrado de la densidad óptica por la misma energía  $(DO * E)^2$ . De acuerdo al modelo de transiciones directas entre bandas de energía parabólicas (Pankove, 1971) el ancho de banda de energías prohibidas se obtiene mediante el ajuste lineal en el borde de absorción del espectro  $(DO * E)^2$  en función de  $E$ , como se muestra en la Figura 18. Para esto, se realiza una serie de transformaciones a partir del espectro de transmisión de las películas depositadas. Se calcula la energía del ancho de banda prohibida de acuerdo a la ecuación:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$h$  = Cte. de Planck

$c$  = Velocidad de la luz

$\lambda$  = Longitud de onda

Y la densidad óptica:

$$DO = \log \frac{1}{\left(\frac{\%T}{100}\right)}$$

%T = Porcentaje de transmisión

Con los datos obtenidos para cada longitud de onda del espectro se realiza la curva y se realiza una aproximación en el aumento de la pendiente para estimar el Gap.

Con la aplicación de tratamientos térmicos (Atmósfera de 90 % N<sub>2</sub> y 10 % H<sub>2</sub>) a las películas de ZnS se observaron variaciones en el E<sub>g</sub> de acuerdo a la temperatura empleada durante el tratamiento (Figura 19).

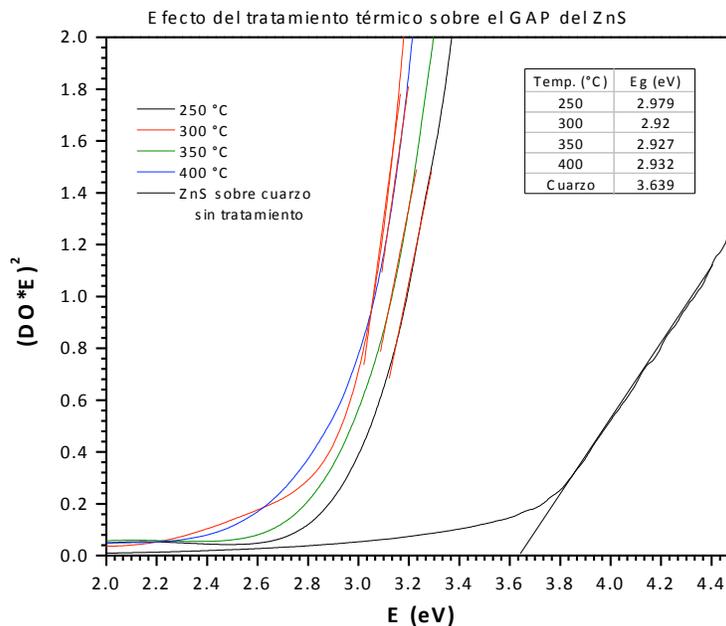


Figura 19. Comportamiento del E<sub>g</sub> en función de la temperatura de tratamiento térmico de las películas depositadas de ZnS.

Estos resultados muestran que el ancho de banda de energía prohibida de las películas disminuyó desde 2.979 eV para la película tratada a 250 °C, hasta 2.92 eV para la película tratada a 300 °C.

## Caracterización mediante difracción de rayos X

La difracción mediante rayos X permite obtener información del material y su cristalinidad. Con esta finalidad se analizó primero una película delgada (aprox. 25 nm) de ZnS depositada sobre vidrio, cuyo patrón de difracción se muestra en la Figura 20. Como se observa en esta figura, no hay picos de difracción definidos que permitan identificar la estructura cristalina de las películas.

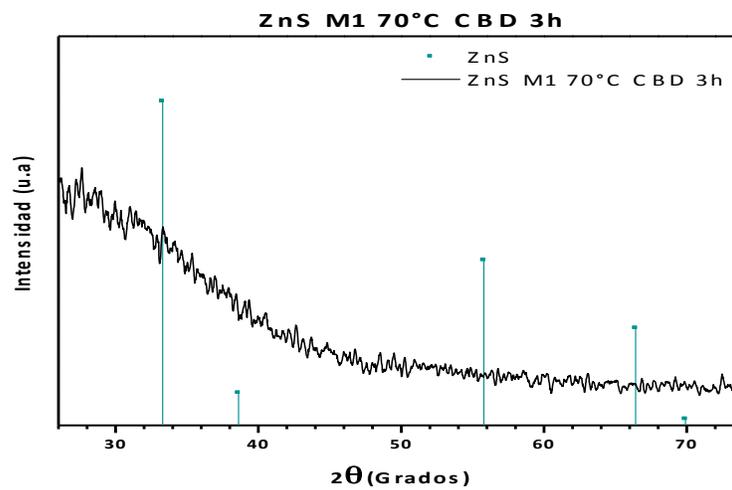


Figura 20. Difractograma de una película de ZnS depositada durante 180 min.

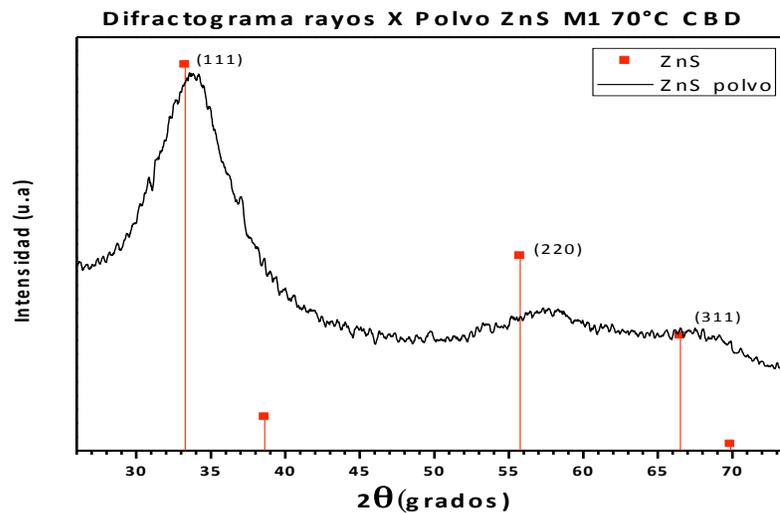


Figura 21. Difractograma del ZnS en polvo.

Por lo anterior se procedió a analizar los polvos que precipitaron durante el baño químico de la misma película, se sometieron a un secado durante una hora con una temperatura de 100 °C. El patrón de difracción de estos polvos se muestra en la Figura 21 que presenta tres picos de difracción, indicados en el patrón, para cada orientación de los planos cristalinicos en los ángulos correspondientes de la fase cúbica de ZnS.

En el caso de las películas delgadas, fue posible obtener después patrones de difracción de rayos X para muestras que fueron tratadas térmicamente, desde 250 hasta 400 °C. De acuerdo con la bibliografía, estas películas lograron presentar picos de conteo para la orientación de los planos cristalinicos en los ángulos correspondientes de la fase cúbica de ZnS, mostrados en la Figura 22.

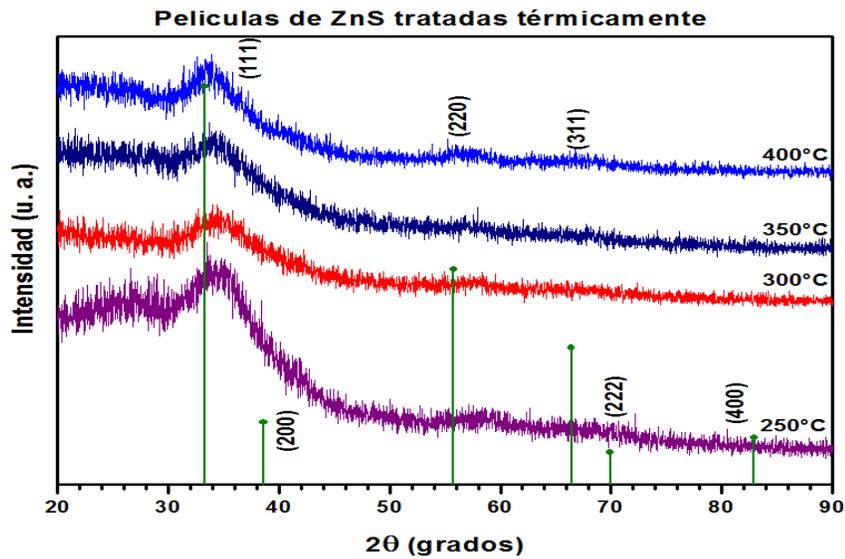


Figura 22. Difractograma de las películas de ZnS tratadas térmicamente a diferente temperatura.

## Caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) permite calcular la energía del enlace entre los elementos presentes en la muestra, y de esta manera se pueden determinar los materiales que estén presentes en la película. En este trabajo se realizó una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X a una película de ZnS. Un primer espectro (Figura 23) demuestra la presencia de átomos de Zn con los picos de conteo en los valores de 1046.8 y 1023.7 eV para las energías de enlace. Un segundo espectro (Figura 24) muestra la presencia de átomos de azufre con una energía de enlace de 163.6 eV. Estos valores de la energía de enlace de Zn y S corroboran que ambos están enlazados químicamente formando el compuesto semiconductor ZnS.

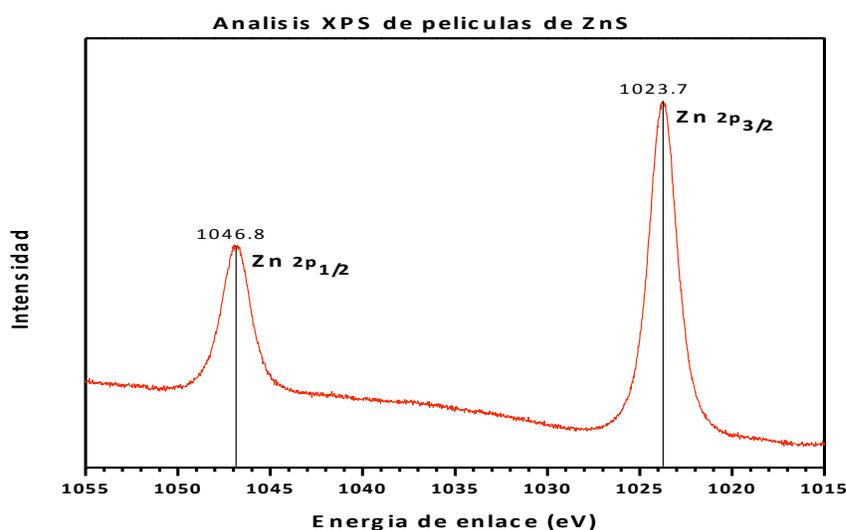


Figura 23. Espectro fotoelectrónico de rayos X para el zinc en la película.

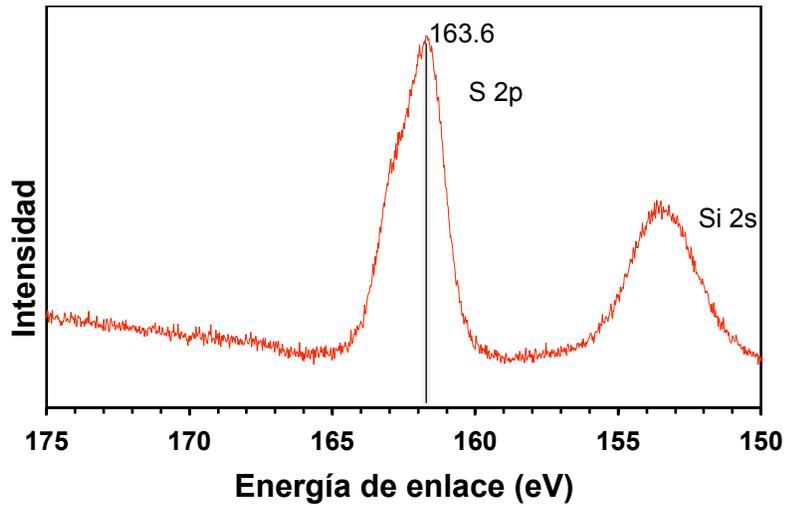


Figura 24. Espectro fotoelectrónico de rayos X para el azufre en la película.

#### Determinación de resistividad

Referente a las propiedades eléctricas del material, se logró determinar la resistividad del material con contactos de oro y mediante el analizador de parámetros semiconductores de dos puntas se obtuvo la curva de relación entre la corriente eléctrica (I) y tensión eléctrica o voltaje (V) aplicado entre los electrodos depositados en el material (Figura 25):

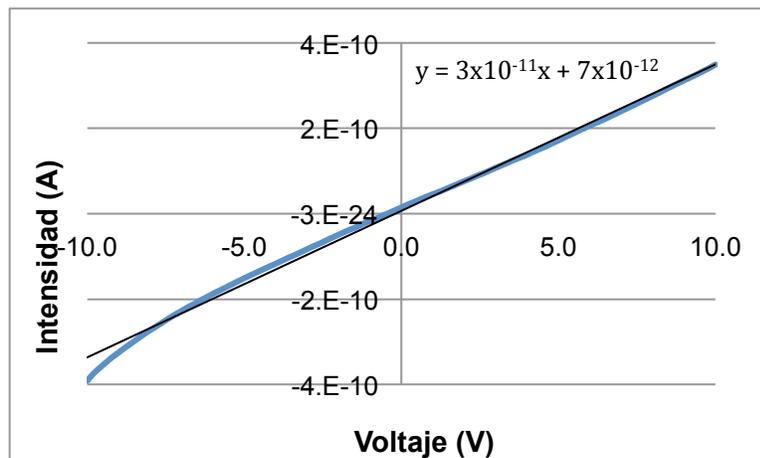


Figura 25. Gráfica I vs V obtenida del analizador de parámetros semiconductores para la película de ZnS.

A partir de la pendiente de la curva y las dimensiones de la película:

$$\text{Pendiente} = R^{-1} = 3 \times 10^{-11} \text{ ohm}^{-1}$$

$$\text{Distancia entre contactos} = L = 0.25 \text{ cm}$$

$$\text{Resistencia} = R = 3.33 \times 10^{10} \text{ ohm}$$

$$\text{Espesor} = w = 2.37 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\text{Tamaño contacto (cm)} = a = 0.4$$

$$\text{Área (cm}^2\text{)} = A = 9.48 \times 10^{-6}$$

Se obtuvo la resistividad total de la hoja (resistividad del material más la resistividad de los dos contactos),

$$\rho_{hoja} = \frac{RA}{L} = 1.26 \times 10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$$

Resistividad contactos (Au) =  $\rho_c = 2.2 \times 10^{-6}$  (World Gold Council, 2004).

De la diferencia entre la resistividad de la hoja y el doble de la resistividad de los contactos resulta el valor de la resistividad del material:

$$\rho_{película} = \rho_{hoja} - 2\rho_c = 1.26 \times 10^6 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$$

El valor obtenido es bastante elevado, característico de un material semiconductor que coincide además con lo informado en trabajos previos (Prathap y col., 2008).

Análisis de superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Para evaluar la calidad de las películas se analizaron las mismas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía de fuerza atómica (AFM), y microscopía mediante interferometría. En el análisis de las imágenes de las películas de ZnS observadas mediante SEM se aprecian núcleos de material dispersos,

apareciendo en gran cantidad, aunque muy diminutos, en el menor tiempo de depósito (Figura 26 a). Posteriormente, en la película de 60 min (Figura 26 b), se observa una disminución en la cantidad de núcleos pero aumenta el grosor de estos.

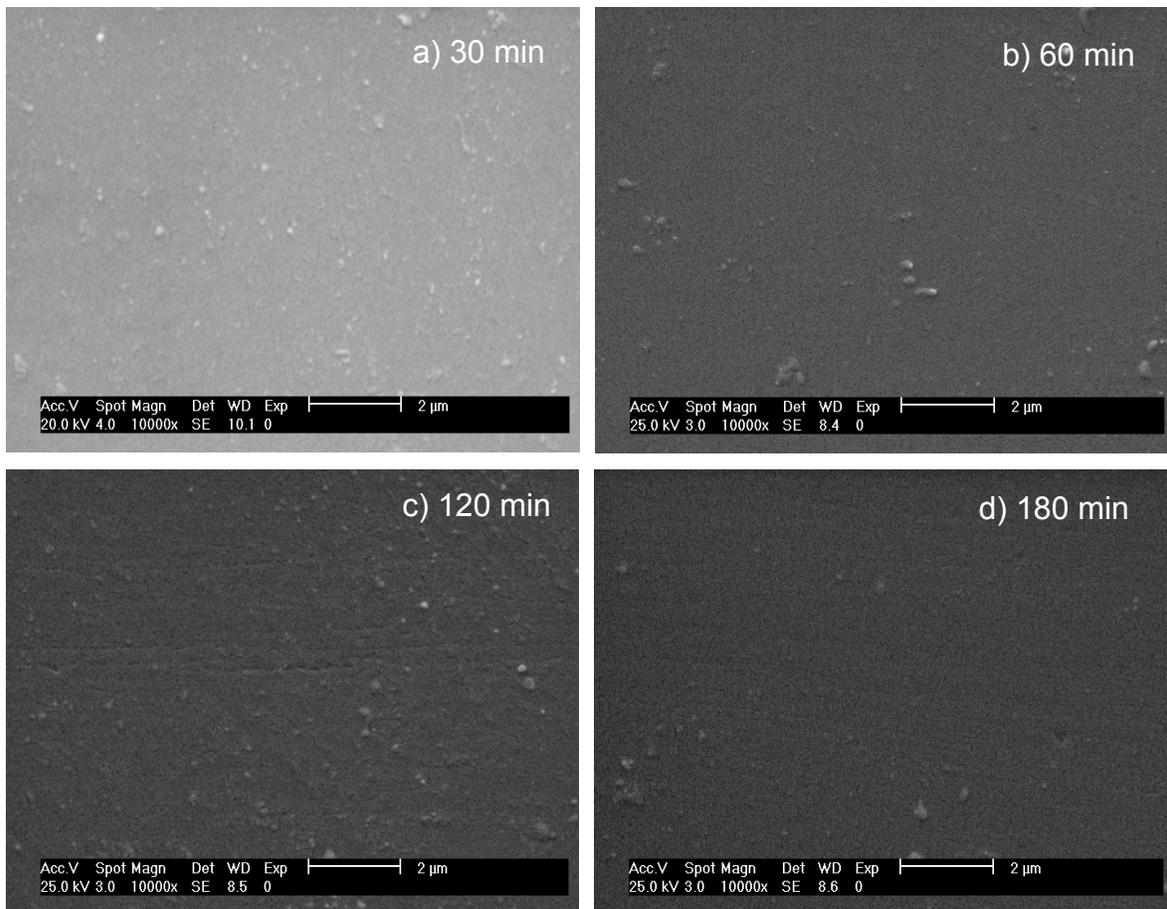


Figura 26. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de las películas de ZnS sobre sustrato de vidrio.

En la película de 120 min (Figura 26c) se vuelve a observar mayor número de núcleos, esta vez más gruesos. Por último, en la película de 180 min (Figura 26d) es apreciable una dispersión de los núcleos, aunque en menor cantidad ligeramente más gruesos y aumenta la uniformidad de la superficie.

## Imágenes mediante SEM de películas de ZnS depositadas sobre ITO

Se realizó un depósito de ZnS sobre un sustrato de Óxido Indio-Estaño (Indium tin oxide, ITO) y se observaron las películas mediante SEM. Se apreciaron diferencias respecto a los depósitos hechos sobre vidrio. En la primera película (Figura 27 a) se observa un núcleo muy grueso y aparecen aislados algunos más diminutos. En la película de 60 min (Figura 27 b) se observa un depósito muy homogéneo con la aparición de escasos núcleos diminutos.

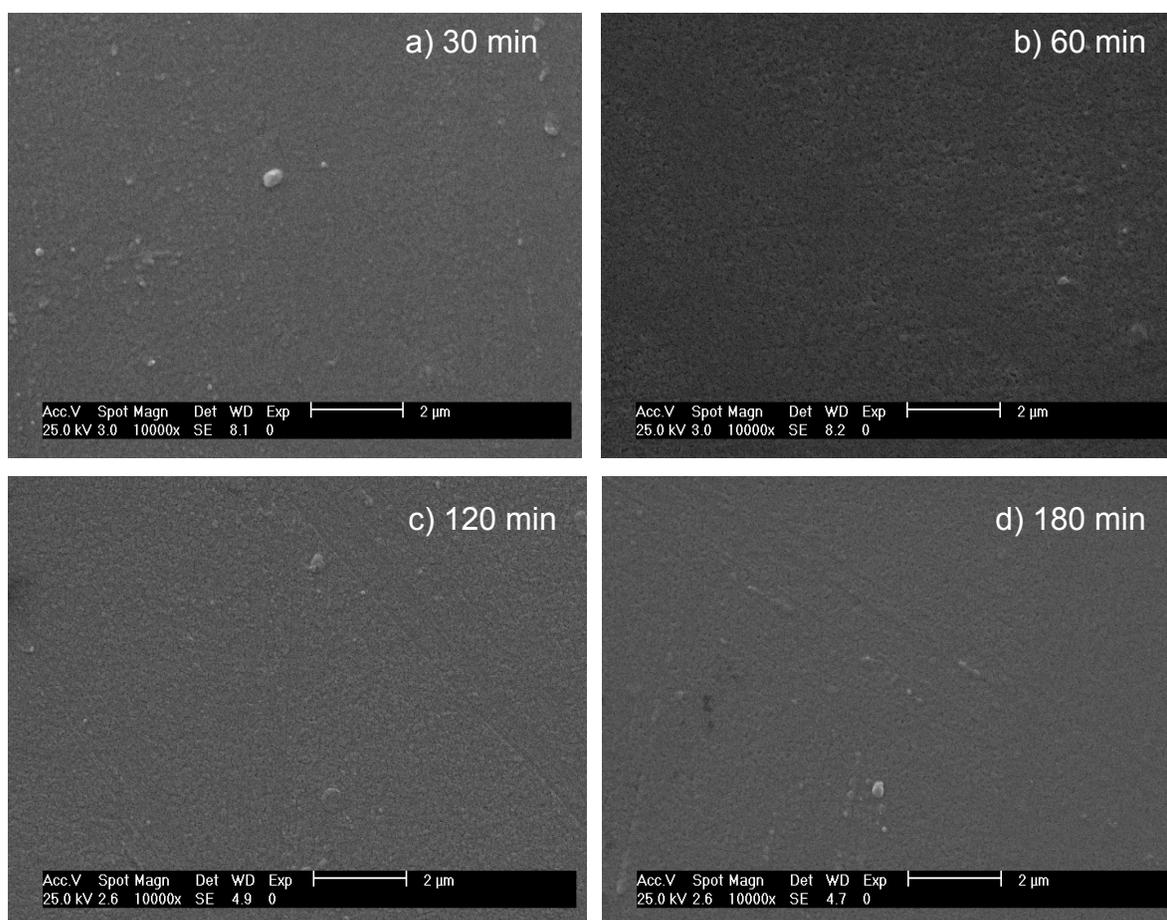


Figura 27. Imágenes de las películas de ZnS depositadas sobre ITO a diferente tiempo.

En la imagen de la tercer película (Figura 27 c) se alcanzan a apreciar dos núcleos gruesos y otros muy diminutos dispersos, con una buena uniformidad de la superficie. Para la película de mayor tiempo de depósito (Figura 27 d) se obtuvo una imagen que muestra un núcleo grande y grueso y otros más pequeños, algunas regiones de crecimiento alienadas, probablemente formadas durante la limpieza de la película después del depósito. En general, en los depósitos de ZnS sobre sustrato de ITO es considerable el aumento de la uniformidad del depósito y la disminución en cantidad y tamaño de los núcleos.

Análisis de topografía de las películas de ZnS mediante interferometría.

En el caso de la topografía de las películas de ZnS, las muestras se analizaron mediante interferometría. En las imágenes se pueden apreciar depósitos uniformes y núcleos de material en diferentes regiones que son escasos y muy diminutos en la película de 30 min (Figura 28 a) pero en las muestras con 60 min de depósito (Figura 28 b), y posteriores, se incrementa la cantidad y el tamaño de ellos. A diferencia de los núcleos en la película de 60 min, los núcleos de la película de 120 min (Figura 28 c) se pueden apreciar ligeramente más anchos aunque en cantidad relativamente semejante. Sin embargo, para las películas con 180 min de depósito (Figura 28 d) se aprecian núcleos más cortos aunque no menos anchos; esto puede propiciarse a un depósito uniforme sobre la película después del crecimiento de los núcleos.

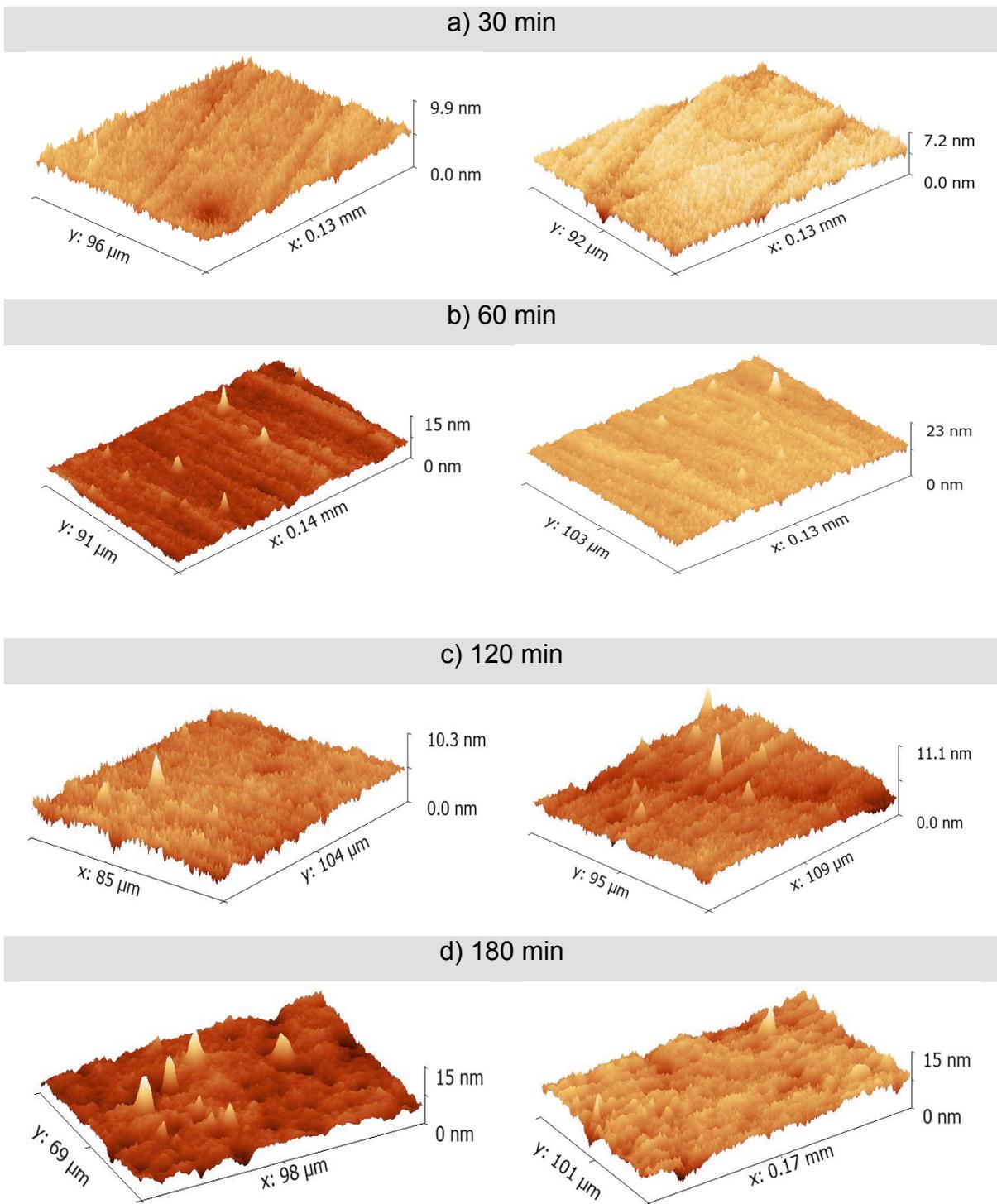


Figura 28. Imágenes del análisis de la topografía de las películas de ZnS, obtenidas mediante interferometría.

## 5.2. Depósito y análisis de películas de ZnS sobre sustratos alternativos.

Se realizaron además experimentos para evaluar la calidad del depósito sobre diferentes sustratos como PEN, Si y un material híbrido (PMMA-SiO<sub>2</sub> sobre PEN). Previamente, cada sustrato fue sometido a un proceso de limpieza especial para cada material y se depositó mediante baño químico. Para realizar los depósitos de ZnS sobre los materiales se continuó empleando la fórmula M1 y una temperatura de 70 °C.

Sobre el PEN se realizaron depósitos de 2, 3, 4 y 5 horas, aunque se observó un crecimiento con pobre uniformidad (Figura 29).

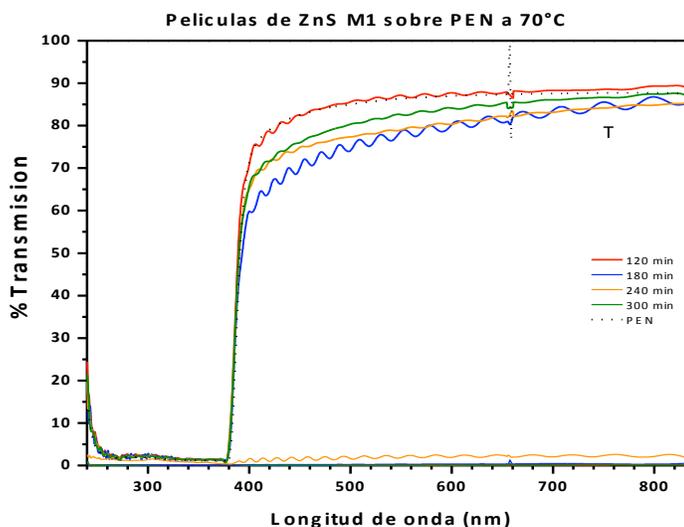


Figura 29. Espectro de transmisión y reflexión de películas de ZnS depositadas sobre sustrato de Polietilen naftalato (PEN).

En los espectros de transmisión óptica de la Figura 29 se observa que el sustrato de PEN es menos transparente que los sustratos de vidrio, con una transmisión óptica en la región visible de alrededor de 85 %. Además el borde de absorción del PEN se encuentra en alrededor de 400 nm como también puede observarse en estos

espectros. Por otra parte, la reflexión óptica de las películas de ZnS en estos es muy baja, menor al 5 % en todos los casos.

Sobre el sustrato de silicio se realizaron depósitos a diferentes tiempos: 3, 4, 5 y 6 h. En el espectro de reflexión se revela que no existe un depósito uniforme sobre el sustrato (Figura 30).

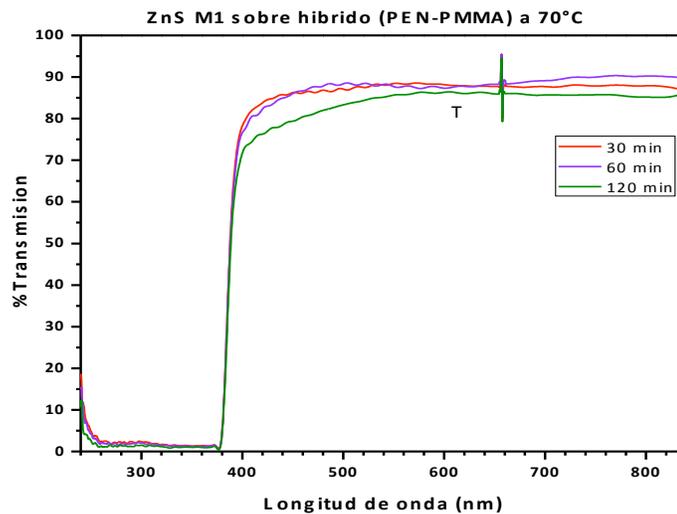


Figura 30. Espectro de transmisión de las películas depositadas sobre sustrato híbrido ( $\text{SiO}_2$  con PMMA sobre PEN).

El sustrato de PEN con una película delgada de  $\text{SiO}_2$ -PMMA, depositada mediante spin coating, no muestra uniformidad de depósito aunque si una buena adherencia al sustrato. En la Figura 31 se presenta su espectro de transmisión.

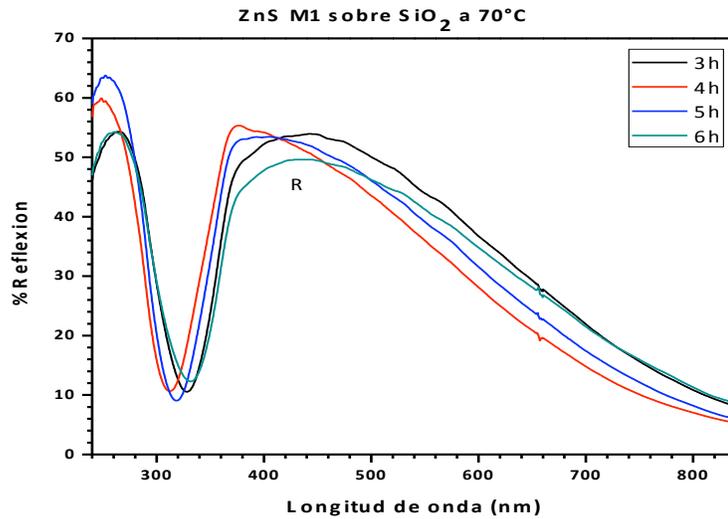


Figura 31. Espectro de reflexión de las películas de ZnS depositadas sobre sustrato de silicio.

### 5.3. Depósito, caracterización y análisis de las películas de CdS y de bicapa.

#### Depósito de películas de CdS

Los depósitos de CdS mediante baño químico se realizaron con una formulación ya establecida (Cuadro 6) y las películas fueron analizadas para conocer algunas de sus propiedades.

Cuadro 6. Formulación M2 para depositar CdS mediante baño químico a 70 °C

Sustancia	Fórmula	Concentración (M)	Volumen (mL)
Cloruro de cadmio	$\text{CdCl}_2$	0.05	15
Citrato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$	0.5	15
Hidróxido de potasio	KOH	0.5	5
Buffer pH 10			5
Tiourea	$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	0.5	7.5
Agua	$\text{H}_2\text{O}$		52.5

Se muestra el espectro de transmisión, donde se observa la región de transmisión, el espectro resulta característico del CdS (Figura 32). Además se calculó el valor del  $E_g$  para el CdS, 2.31 eV (Figura 33).

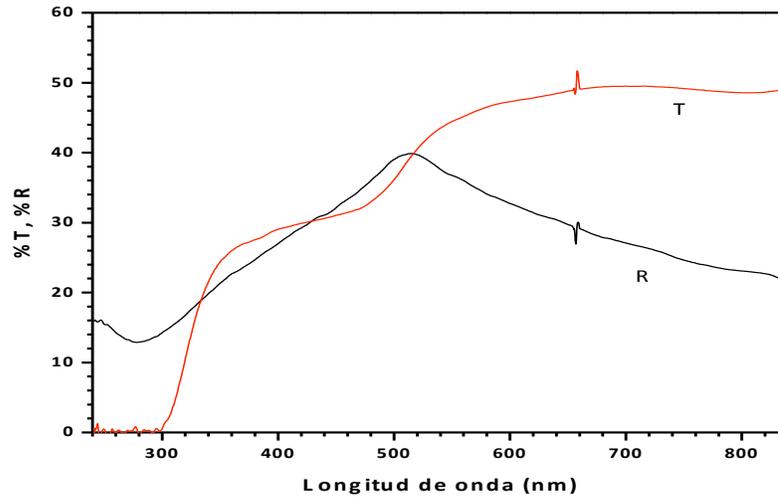


Figura 32. Espectro de transmisión y reflexión del CdS depositado mediante baño químico.

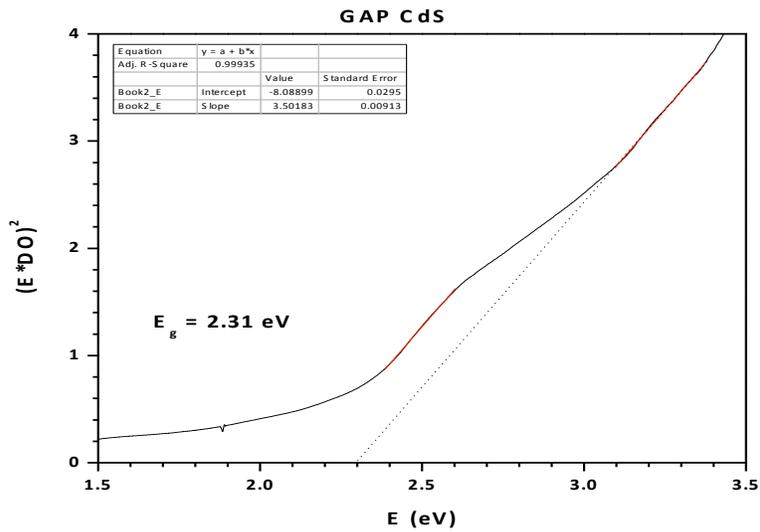


Figura 33. Determinación del ancho de banda para el CdS.

Se logró determinar el valor de resistividad para el material siendo de  $1.26 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  y de  $2.58 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  con contactos de plata y aluminio, respectivamente (Cuadro 8). Y se determinó el espesor de las películas depositadas, siendo alrededor de 40 nm.

Posteriormente como prueba de caracterización, se realizó una medida de difracción de rayos X de una película de CdS. En el difractograma (Figura 34) se presentan los picos de conteo para los planos (111), (200), (220) y (311) característicos de los cristales de CdS hexagonal. La alta intensidad del pico de difracción producido por los planos (002) indica que las películas tienen un crecimiento preferencial en la dirección cristalina (002). Además, el corrimiento de los picos hacia ángulos mayores, comparados con las posiciones de referencia de la fase hexagonal, indican que las distancias interplanares en la película de CdS son menores que la del CdS en bulk. Esto es debido a los esfuerzos originados durante el depósito entre la película y el sustrato.

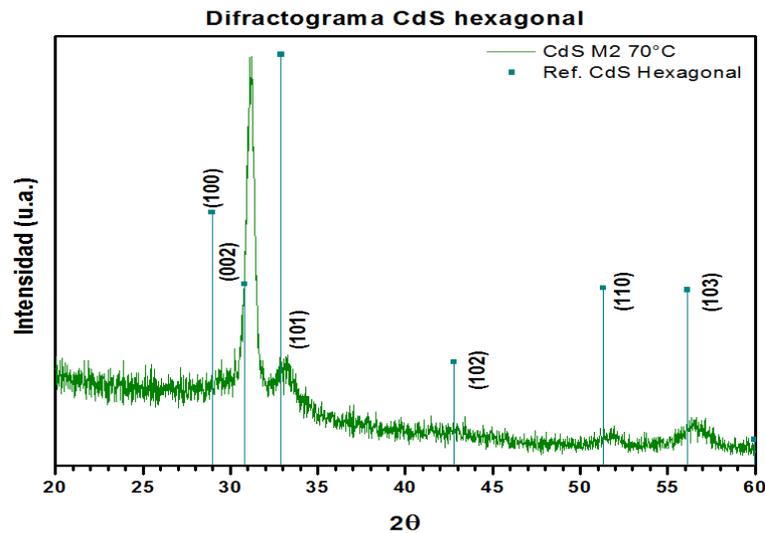


Figura 34. Espectro de difracción de rayos X para el CdS hexagonal.

Finalmente se observó la topografía de las películas CdS mediante microscopía de fuerza atómica. En las figuras correspondientes (Figura 35 a y b) se observa un crecimiento de numerosos núcleos en la región de la película analizada.

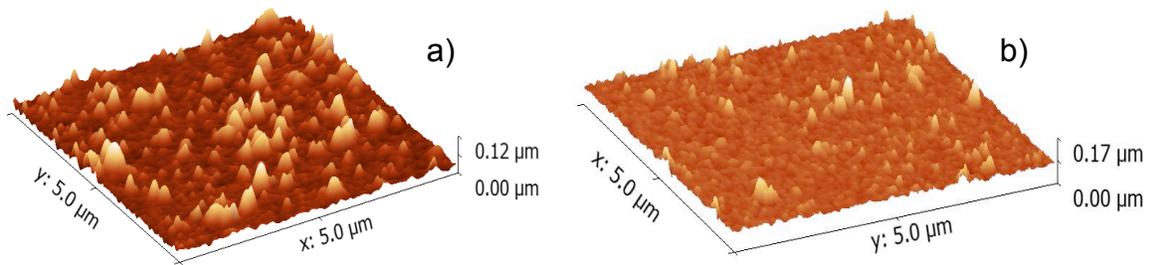


Figura 35. Imágenes de la topografía de las películas de CdS sobre ITO (AFM).

### Caracterización de películas de doble capa CdS-ZnS.

En los espectros de transmisión y reflexión óptica mostrados (Figura 36) se puede apreciar claramente la relación existente entre el aumento de la transmisión y el espesor de la película de ZnS, depositada sobre una película de CdS, incrementando la transparencia de las películas desde la que tiene una películas de ZnS depositada por 30 min hacia la que fue depositada por 180 min. Así mismo se aprecia la disminución de la reflexión. Es considerable el aumento en la transmisión que sucede cuando es depositada una película de ZnS sobre la película de CdS (En 750 nm aumenta casi un 25 % y a los 400 nm aumenta 15 %).

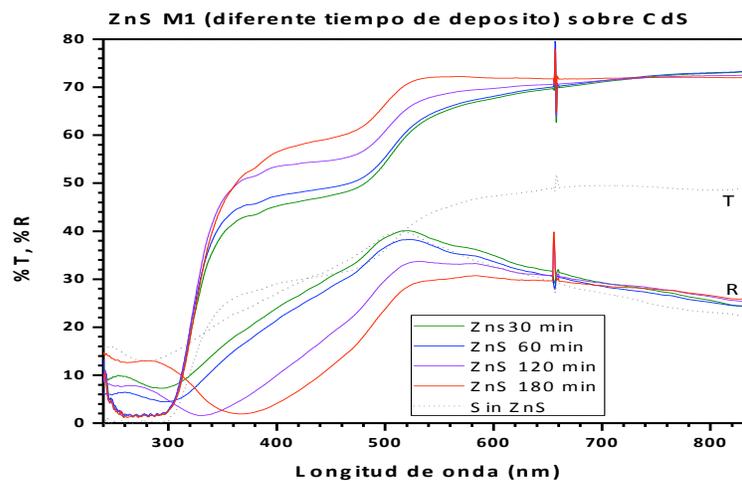


Figura 36. Espectros de transmisión y reflexión de ZnS (depositado a diferente tiempo) sobre CdS en sustrato de vidrio.

Se realizaron tratamientos térmicos a las dos películas que contienen una capa de CdS y sobre ésta, una capa de ZnS depositada durante 60 y 120 min (alrededor de 16 y 25 nm respectivamente). En el espectro del ZnS de 16 nm (Figura 37) se muestra que la transmisión aumenta proporcionalmente a la temperatura del tratamiento térmico. En la longitud de onda de 480 nm se logra un aumento en la transmisión de 5 % y 10 % con los tratamientos a 350 y 400 °C respectivamente.

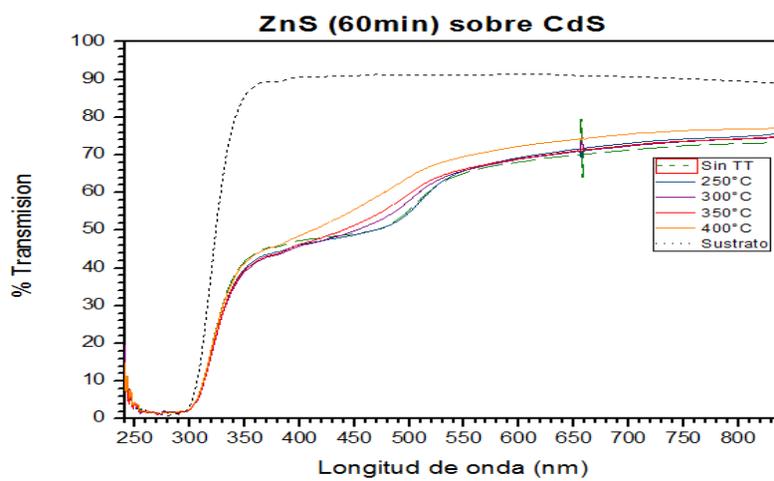


Figura 37. Espectro de transmisión de las bicapas (ZnS depositado 60 min sobre CdS) tratadas térmicamente a diferente temperatura.

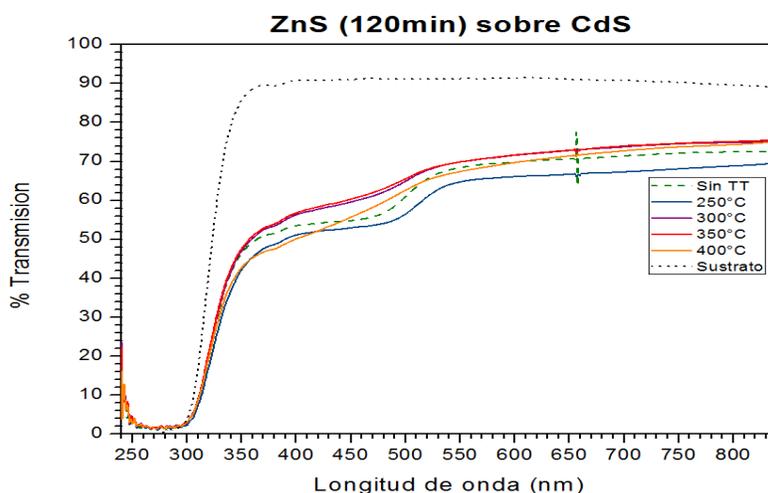


Figura 38. Espectro de transmisión de las bicapas (ZnS depositado 120 min sobre CdS) tratadas térmicamente a diferente temperatura.

Por su parte, el espectro de la película la película que contiene ZnS de 25 nm (Figura 38) presenta una disminución de transmisión para el material sometido a tratamientos térmicos de 250 y de 400°C, contrariamente a las películas sometidas a 300 y 350°C que presentan un ligero aumento.

Determinación del ancho de banda de energía prohibida.

Un efecto observado en las películas que contienen ZnS sobre CdS es la variación del ancho de banda. Puesto que previamente se calculó el valor de esta propiedad para ambos materiales, siendo de 2.31 y de 3.63 eV para el CdS y el ZnS, respectivamente, ahora se determinó el valor del  $E_g$  de la bicapa y se obtuvo un valor alrededor de 2.24 eV (Figura 39).

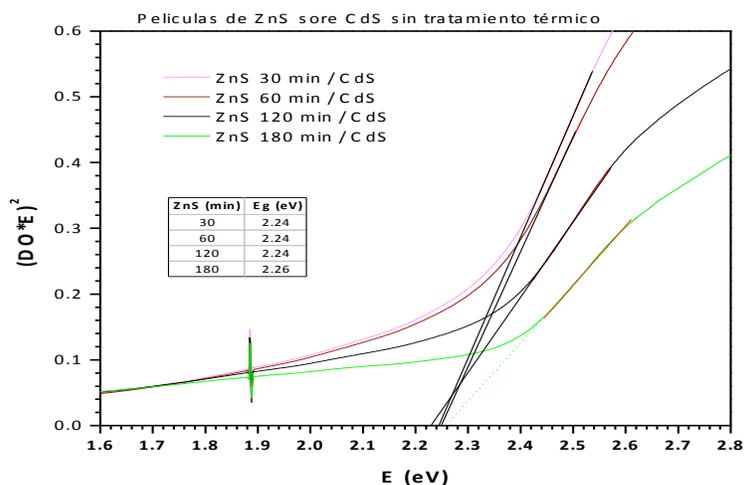


Figura 39. Determinación del  $E_g$  para la bicapa sin tratamiento térmico.

Posteriormente, con la aplicación de tratamientos térmicos a las películas se volvió a determinar el valor del  $E_g$  para las bicapas que contienen ZnS de 16 nm (Figura 40) y 25 nm (Figura 41). El resultado muestra un cambio en el valor que descendió hasta un mínimo de 2.208 eV presentado en las películas con ZnS de 16 nm tratado

a 300 °C. De la misma manera disminuyeron los valores del  $E_g$  para la película con ZnS de 25 nm, en este caso los valores están en un intervalo de 2.12 eV a 2.196 eV.

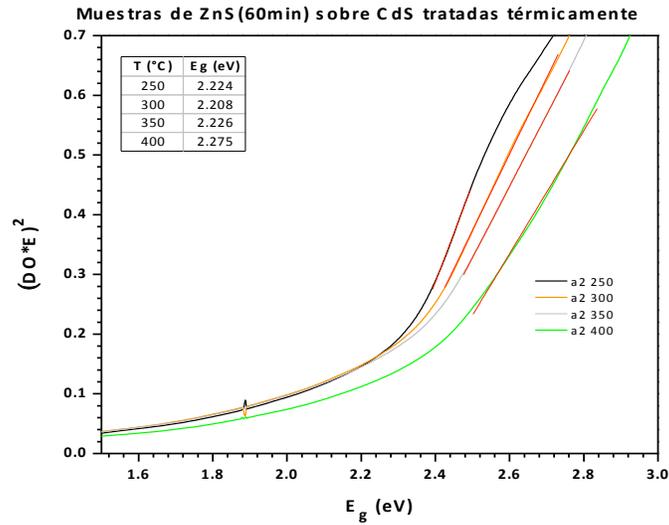


Figura 40. Comportamiento del  $E_g$  de las bicapas (ZnS depositado 60 min sobre CdS) en función de la temperatura del tratamiento térmico.

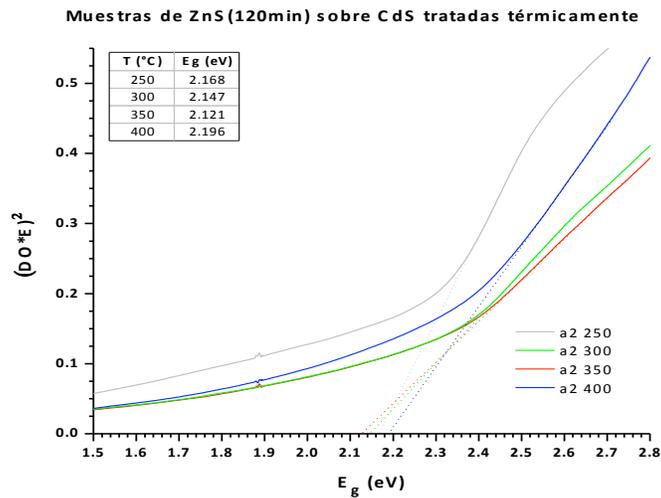


Figura 41. Comportamiento del  $E_g$  de las bicapas (ZnS depositado 120 min sobre CdS) en función de la temperatura del tratamiento térmico.

## Caracterización de las películas de doble capa mediante difracción de rayos X

Se realizó un análisis de las películas que contienen bicapa de ZnS depositado durante 60 y 120 min mediante difracción de rayos X para determinar los parámetros de cristalinidad del material. En la Figura 42 se observa la orientación de los planos de los cristales del material presente y en la misma figura comparativa se integran los difractogramas del material previo y posterior a los diferentes tratamientos térmicos.

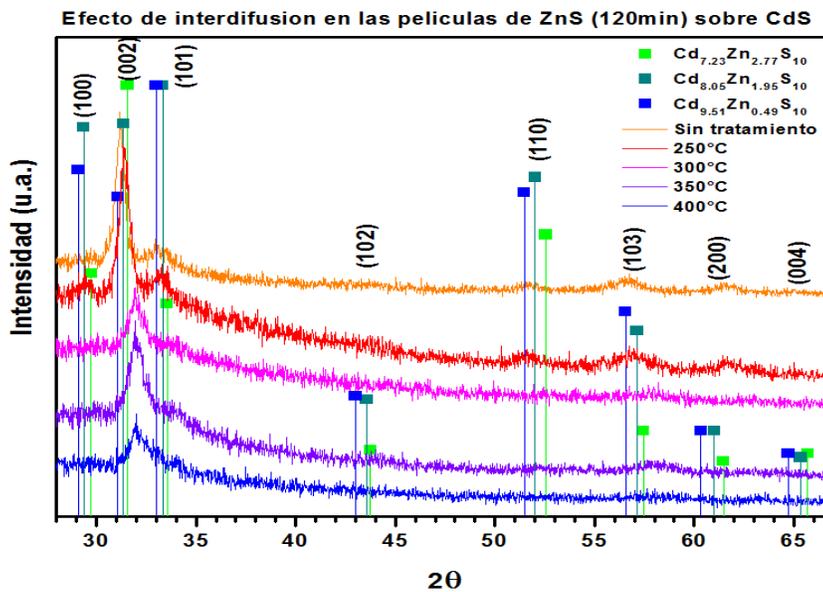


Figura 42. Difractograma del efecto de interdifusión entre el CdS y el ZnS en función de la temperatura del tratamiento térmico y sin tratamiento térmico.

El Cuadro 7 se presentan algunas de las características de los cristales formados en las películas de los compuestos ternarios, ordenados en función del contenido de Zn.

Cuadro 7. Características cristalinas de los posibles compuestos ternarios formados en la interface de las películas de ZnS y CdS.

<b>Material</b>	<b>Composición Zn</b>	<b>2<math>\theta</math></b>	<b>(h k l)</b>	<b>d(Å)</b>
CdS	0	30.81	0 0 2	3.37
		32.89	1 0 1	3.16
		51.31	1 1 0	2.07
		56.12	1 0 3	1.90
Cd <sub>9.51</sub> Zn <sub>0.49</sub> S <sub>10</sub>	0.49	31.07	0 0 2	3.34
		32.99	1 0 1	3.15
		51.47	1 1 0	2.06
		56.56	1 0 3	1.89
		60.33	2 0 0	1.78
Cd <sub>8.05</sub> Zn <sub>1.95</sub> S <sub>10</sub>	1.95	31.36	0 0 2	3.31
		33.32	1 0 1	3.12
		52.01	1 1 0	2.04
		57.12	1 0 3	1.87
		61.02	2 0 0	1.76
Cd <sub>7.23</sub> Zn <sub>2.77</sub> S <sub>10</sub>	2.77	31.55	0 0 2	3.29
		33.54	1 0 1	3.10
		52.57	1 1 0	2.02
		57.46	1 0 3	1.86
		61.48	2 0 0	1.75

La aparición de fases ternarias en las bicapas tratadas térmicamente indica que la temperatura produjo interdifusión entre las películas de CdS y ZnS originando la formación de dichas fases ternarias.

Determinación de la resistividad de la bicapa.

Se determinó la resistividad para las películas con diferente conformación (CdS sobre ZnS sustrato de vidrio, CdS sobre ZnS sustrato de ITO y ZnS sobre CdS con y sin tratamiento térmico) mediante un análisis de parámetros semiconductores (Cuadro 8). Los resultados obtenidos muestran cierta relación entre la conformación de la

bicapa ya que presentan valores que oscilan entre órdenes desde  $10^2$  hasta  $10^5$  de acuerdo con la conformación de la interfase y en este caso, con el espesor de la película de ZnS.

Cuadro 8. Resistividades calculadas para las diferentes películas depositadas.

Material	Espesor ZnS (nm)	Resistividad (ohm*cm)	Material contactos
CdS/ZnS/Vidrio	10.4	$3.83 \times 10^3$	Plata
	17.4	$3.80 \times 10^3$	Plata
	23.8	$2.11 \times 10^3$	Plata
	25.2	$3.53 \times 10^3$	Plata
CdS/ZnS/ITO	10.4	$3.94 \times 10^4$	Plata – ITO
	17.4	$4.27 \times 10^4$	Plata – ITO
	23.8	$1.76 \times 10^5$	Plata – ITO
	25.2	$1.77 \times 10^5$	Plata – ITO
ZnS/CdS sin TT	10.4	$2.87 \times 10^2$	Plata
	17.4	$3.51 \times 10^3$	Plata
	23.8	$4.03 \times 10^2$	Plata
	25.2	$1.66 \times 10^3$	Plata
ZnS/CdS con TT	17.4	$2.70 \times 10^4$	Oro
	23.8	$2.84 \times 10^4$	Oro
CdS	-	$1.26 \times 10^3$	Plata
	-	$2.58 \times 10^4$	Aluminio
ZnS	237.5	$1.26 \times 10^6$	Oro

Cuadro 9. Condiciones para el depósito de contactos sobre las películas.

Material de contacto	Técnica	Tiempo (min)
ALUMINIO	Sputtering	5 min
PLATA	Pintura	--
ORO	Sputtering	5 min

## Análisis de superficie para las películas de doble capa

Para evaluar la calidad de los depósitos de las bicapas se analizaron las superficies de las películas mediante microscopía electrónica de barrido. Las imágenes muestran la conformación de las películas de doble capa, donde primero se depositó CdS y posteriormente ZnS. Esta vez se pueden apreciar núcleos más numerosos sobre la superficie de la película con depósito de ZnS de 30 min (Figura 43 a), en la siguiente imagen (Figura 43 b) se muestran núcleos mas atenuados, probablemente por la mayor cantidad de ZnS depositado uniformemente sobre la superficie, así mismo en la siguiente imagen (Figura 43 c) se muestran núcleos grandes aunque en menor número.

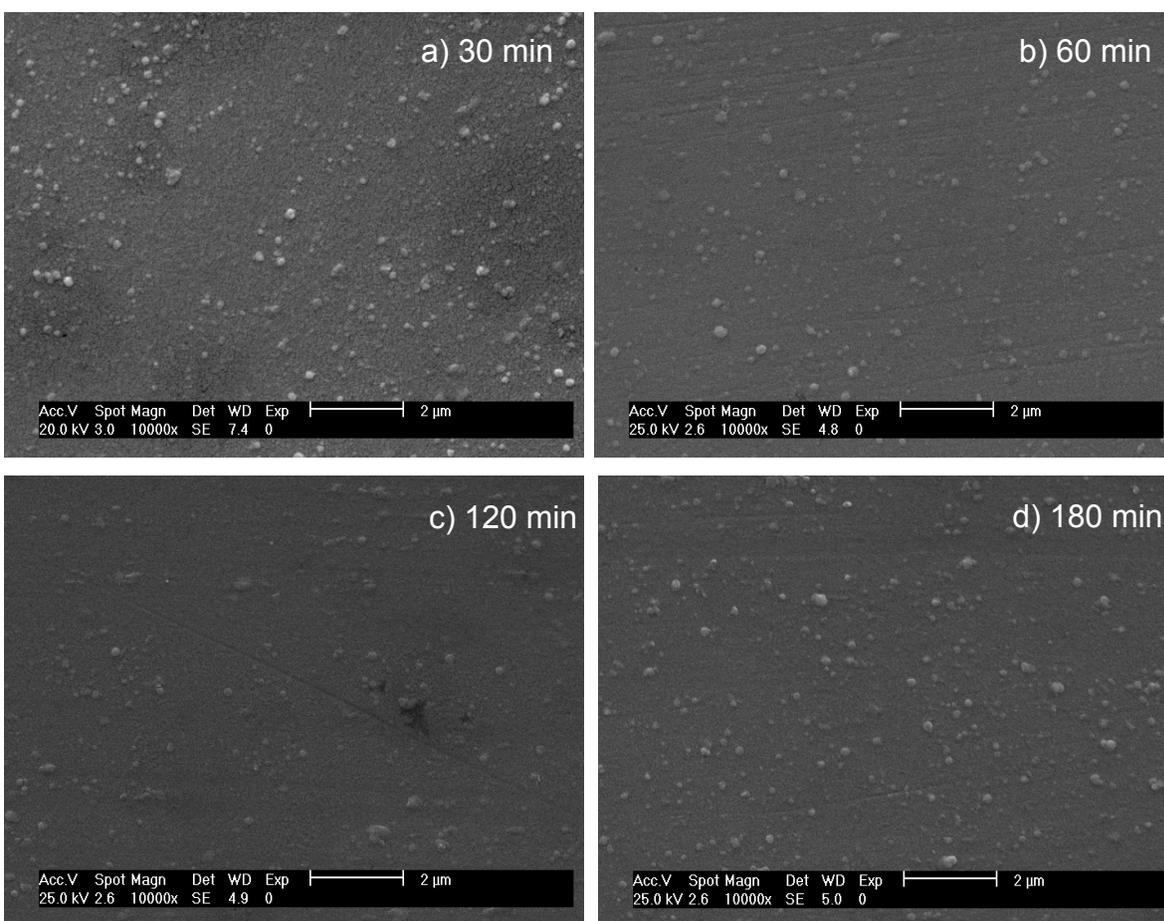


Figura 43. Imágenes obtenidas mediante SEM de la superficie de las películas de doble capa con el ZnS depositado a diferente tiempo.

Finalmente se muestra la imagen (Figura 43 d) de la películas con un depósito de ZnS durante 180 min, ahora se presentan núcleos más grandes y más numerosos. De forma general, en la última película se forman núcleos de ZnS en tanto que en las películas con menor cantidad de ZnS se aprecian los núcleos de CdS cubiertos por una delgada capa de ZnS.

Análisis de topografía mediante microscopía de fuerza atómica.

Se obtuvieron imágenes mediante AFM en las cuales se aprecian núcleos dispersos en la superficie de la película con un tamaño máximo de  $0.19\ \mu\text{m}$  para la película con una capa de ZnS de 30 min (Figura 44 a), mientras que para la película con capa de ZnS depositada durante 180 min (Figura 44 b) los núcleos más altos alcanzan  $0.15\ \mu\text{m}$ .

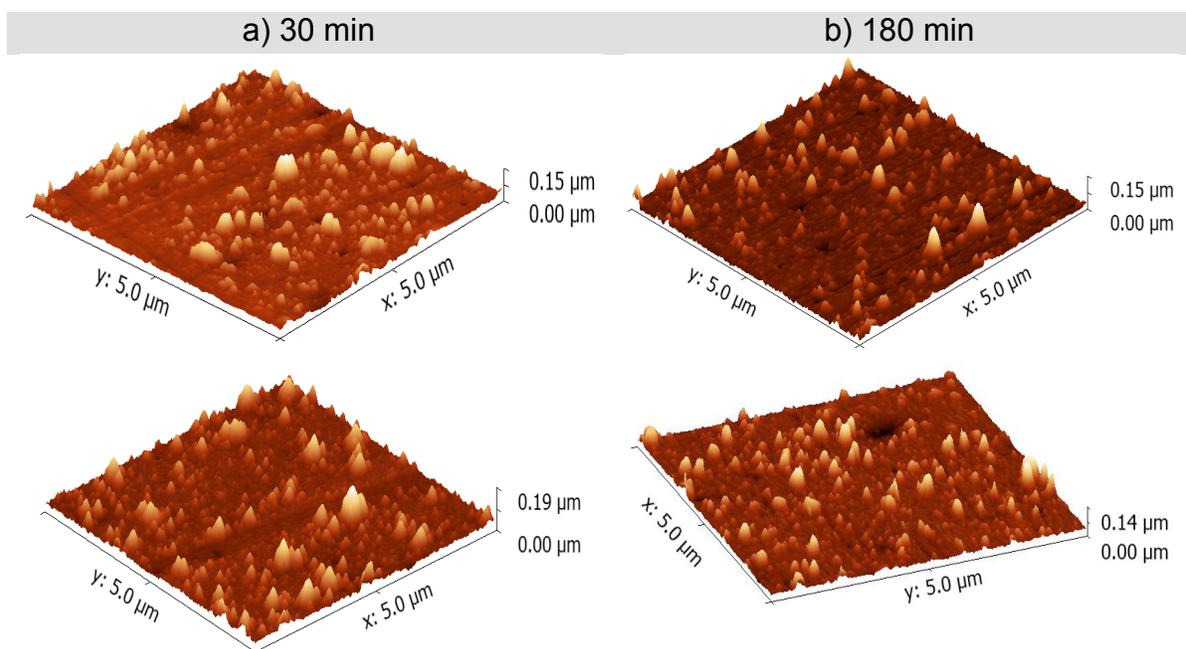


Figura 44. Imágenes obtenidas mediante microscopía de fuerza atómica de la topografía de las películas de doble capa sin tratamiento térmico.

Con el tratamiento térmico que se aplicó a las películas se produjo una notable reducción del tamaño de los núcleos de material, ya que de un orden para las películas sin tratamiento térmico estaba entre 150 y 160 nm, ahora es de 57 a 76 nm (Figura 45 a y 45 b).

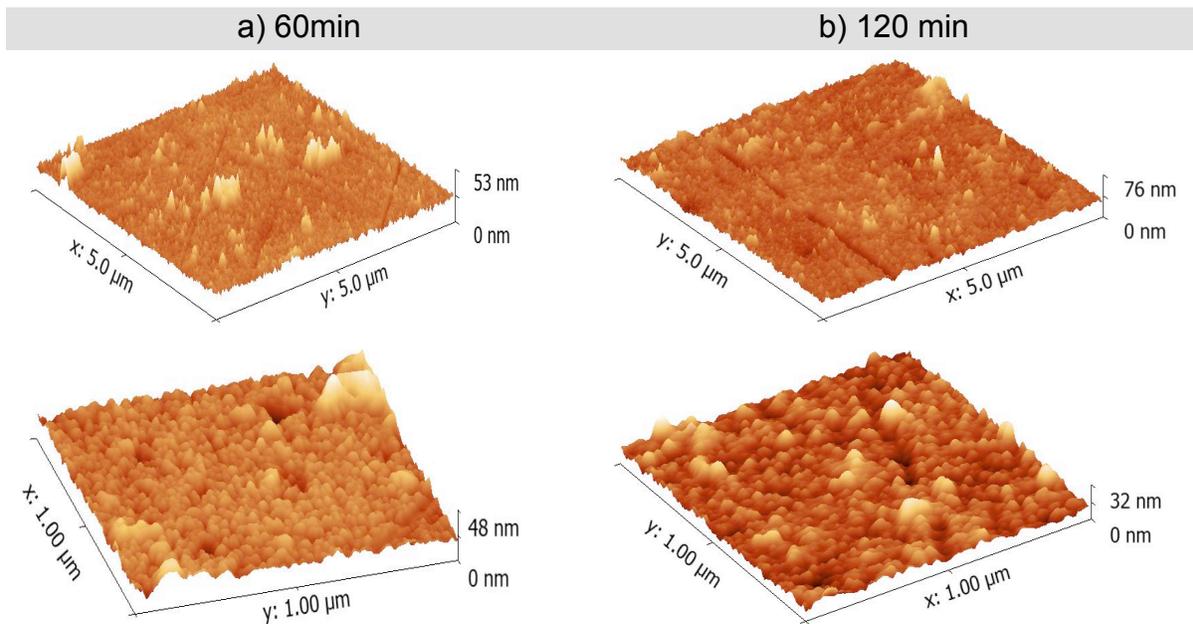


Figura 45. Imágenes obtenidas mediante AFM de la topografía de las películas de doble capa con tratamiento térmico.

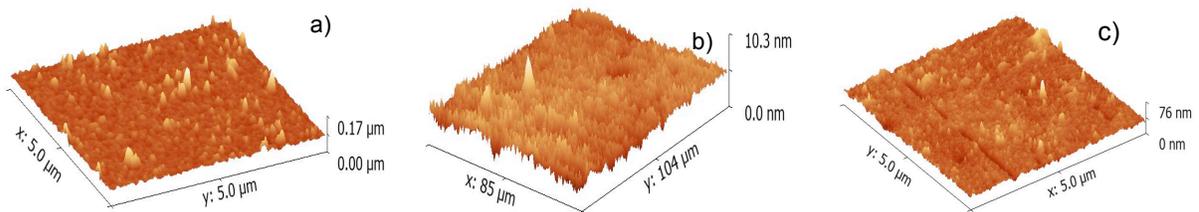


Figura 46. Comparación de películas para evaluar el comportamiento del ZnS como capa buffer a) CdS, b) ZnS sobre CdS sin TT, c) ZnS sobre CdS con TT.

En la Figura 46 se compara la topografía de tres películas para evaluar el desempeño del ZnS como capa buffer al ser depositado uniformemente sobre el CdS y conformar una capa ventana más plana. El CdS presenta un crecimiento muy poco uniforme, núcleos de hasta 130 nm de alto, muy repetidos en toda la superficie (Figura 46 a). El ZnS es agregado posteriormente y el tamaño de los núcleos aumenta, éstos se hacen más altos aunque en cantidad son reducidos por la probable uniformidad que confiere el ZnS a la película al ser una capa buffer (Figura 46 b). Finalmente, una película de doble capa es sometida a un tratamiento térmico y se aprecia la reducción de tamaño y la cantidad de núcleos grandes, éstos ahora presentan un tamaño máximo de 76 nm (Figura 46 c).

#### Evolución del pH durante depósitos de CdS y ZnS

En la figura 47 se presenta la evolución del pH durante el baño químico de ambos materiales: CdS y ZnS. Para el caso del CdS se observa una caída abrupta del pH en comparación con la del ZnS, en la cual hay una mayor estabilidad durante el proceso de depósito.

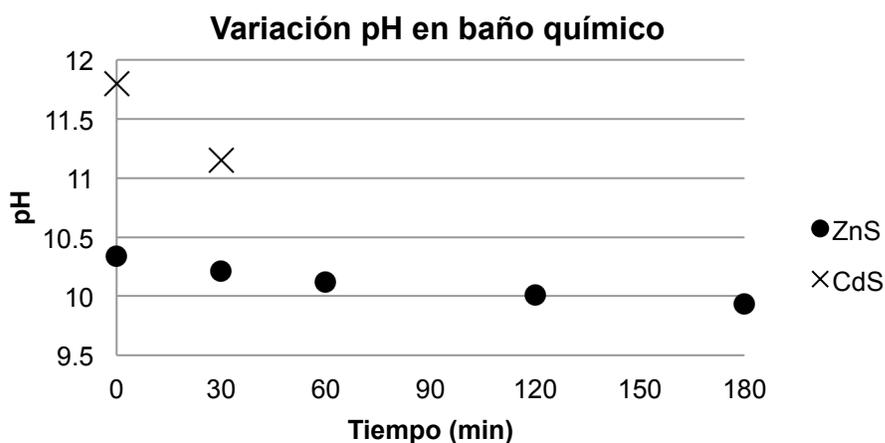


Figura 47. Variación del pH durante la deposición de ZnS y CdS mediante baño químico.

## 6. DISCUSIÓN

### 6.1. Formulación, deposición, caracterización y análisis de las películas de ZnS sobre sustratos de vidrio.

Inicialmente, se buscó establecer una fórmula para depositar sulfuro de zinc mediante la técnica de baño químico. En los compuestos se incluyó cloruro de zinc, hidróxido de potasio, citrato de sodio, solución reguladora de pH, tiourea y agua desionizada. Se realizaron variaciones en la formulación: Los experimentos en los que se redujo el volumen de citrato de sodio mostraron una baja adherencia del ZnS al sustrato y además baja uniformidad del depósito. Por su parte, el experimento donde se redujo el volumen de cloruro de zinc se apreció una mejor adherencia, sin embargo una uniformidad deficiente.

Se encontró finalmente, el volumen preciso de cada compuesto para poder depositar ZnS, ya que las películas mostraron buenas características al ser observadas macroscópicamente, además se lograron realizar depósitos reproducibles y se procedió a emplear ésta formulación para el desarrollo del proyecto.

Para efectos de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos es necesario que el ZnS como capa *buffer* presente una elevada transparencia. Con este propósito en particular, se realizaron depósitos de ZnS durante diferente tiempo (30, 60, 120 y 180 min) y se observaron los espectros de transmisión para cada depósito, viéndose en los espectros una elevada transmisión de luz cercana al 80% desde una longitud de onda de 340 nm y mayor a 85% a partir de los 400 nm. Se observó además el efecto proporcional del tiempo de depósito en el espesor de la película, 10, 15, 23 y 26 nm.

En los espectros de transmisión para los depósitos donde inicialmente se hicieron variaciones en la formulación, se observó cierta irreproducibilidad, debido a la poca

uniformidad del depósito, y además no se observó relación entre el tiempo de depósito y el espesor de la película.

Posteriormente se aplicaron tratamientos térmicos a las películas de ZnS para determinar ciertos efectos en las propiedades del material. Un efecto observado fue la disminución en la transparencia del depósito, ya que se redujo en un 5 a un 7% la transmisión, lo que atrae una reducción en la eficiencia cuántica del material. Sin embargo, cuando el tratamiento térmico se aplica a las películas de ZnS con CdS se observa un efecto contrario en el cual aumenta la eficiencia cuántica, punto discutido en la tercera parte. La atmósfera empleada promovió un tratamiento de pasivación para remover posibles impurezas presentes sobre la superficie del material.

Se realizó complementariamente un experimento, observando el aumento en el espesor y evaluando la calidad de la película de ZnS con el depósito de múltiples capas. Se realizaron de 1 a 5 depósitos con un tiempo de 180 minutos cada uno. Se observó un aumento significativo en el espesor de las películas de acuerdo al número de capas, sin embargo no se apreció uniformidad en los depósitos después de la primera capa. Las películas más gruesas se emplearon posteriormente para la determinación de la resistividad del material y además para la caracterización mediante difracción de rayos X.

#### Determinación del ancho de banda de energía prohibida

Es de interés conocer el ancho de banda de energía prohibida de los materiales empleados en dispositivos fotovoltaicos para determinar la capacidad del dispositivo de transmitir energía hacia la interfase activa. Por lo tanto, se determinó el  $E_g$  del material, habiéndose depositado sobre cuarzo para evitar interferencia con el  $E_g$  del vidrio, y de esta manera se obtuvo un valor de 3.639 eV. En las películas tratadas térmicamente el valor del  $E_g$  cambió, con una disminución hasta 2.92 eV con el tratamiento de 300 °C. Lo que se debe a un efecto de transformación de la nanoestructura del material.

## Caracterización mediante difracción de rayos X

En esta parte del estudio del ZnS, se emplearon películas delgadas de ZnS sobre vidrio y el polvo restante que precipita durante el depósito en baño químico. Al principio se observó que el ZnS que se deposita es amorfo mientras no se someta a un tratamiento térmico, ya que este tratamiento promueve el crecimiento de grano y aumenta la cristalinidad del material. Por su parte, el polvo seco y sometido a un tratamiento térmico a 100°C durante 1 hora mostró cristalización del material.

Complementariamente, se realizó un tratamiento térmico a las películas en atmósfera con forming gas (90% N<sub>2</sub> + 10% H<sub>2</sub>) para poder cristalizar el material depositado y eliminar posibles impurezas. El difractograma reveló que efectivamente se logró una cristalización del material y los picos de conteo más sobresalientes nuevamente refieren a la presencia de ZnS en fase cúbica con la misma orientación de planos.

## Caracterización mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

Se realizó una espectroscopia fotoelectrónica de rayos X a una película de ZnS. Éste análisis contribuyó a tener absoluta certeza sobre la presencia de ZnS en las películas depositadas, habiéndose comparado la información obtenida con la informada en trabajos previos (Laajalehto y col. 1994).

## Determinación de la resistividad.

En este experimento se empleó una película gruesa (~125 nm) y se logró determinar la resistividad del material colocando contactos de oro mediante la técnica de sputtering sobre la superficie de una película de ZnS. El valor obtenido es bastante elevado, característico de un material semiconductor.

Análisis de superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

En este análisis de las películas de ZnS se apreciaron núcleos de material dispersos, apareciendo en gran cantidad, aunque muy diminutos, después hay una disminución en la cantidad de núcleos pero aumenta el grosor de estos. A medida que continuó el depósito aumentó el tamaño de los núcleos y finalmente una disminución de éstos pero un aumento en la uniformidad de la película.

También se realizó un depósito de ZnS sobre un sustrato de óxido de Indio impurificado con estaño (ITO) y se observaron las películas mediante SEM. Sobre este sustrato se observó un depósito más uniforme con el crecimiento muy reducido de núcleos y a medida que se depositó el material se mantuvo la uniformidad en el depósito con pequeñas variaciones en cuanto a la cantidad y el tamaño de los núcleos.

Análisis de topografía mediante interferometría.

Las imágenes revelaron depósitos uniformes sobre la superficie del sustrato con la formación aleatoria de algunos núcleos de material en diferentes regiones. De acuerdo con lo anterior y con el análisis de las imágenes obtenidas mediante SEM, se puede observar un crecimiento homogéneo con algunos núcleos de material. En función del tiempo, se aumentó el espesor de la película y crecieron algunos núcleos dispersos que al final se hicieron menos notables por el crecimiento homogéneo de la película.

## 6.2. Depósito y análisis de películas de ZnS sobre sustratos alternativos.

Como parte del proyecto se realizaron experimentos para evaluar la calidad del depósito de películas de ZnS sobre diferentes sustratos como polietileno naftalato (PEN), silicio y un material híbrido (polimetilmetacrilato PMMA con SiO<sub>2</sub> sobre PEN). Sobre el PEN se realizaron depósitos de 2, 3, 4 y 5 horas. Aunque se observó un crecimiento de material, la película presentó una pobre uniformidad y buena adherencia aún cuando el material se sometió a esfuerzos para deformar la película. Para el caso del silicio, se realizaron depósitos a diferentes tiempos: 3, 4, 5 y 6 h. Se logró depositar el material con un crecimiento gradual en función del tiempo pero no se apreció un crecimiento homogéneo sobre la superficie, sin embargo se observó buena adherencia del material al sustrato.

El depósito sobre PEN con una película delgada de SiO<sub>2</sub>-PMMA, depositada mediante spin coating, no muestra uniformidad de depósito aunque si una buena adherencia al sustrato. Éste sustrato híbrido permite el desarrollo de dispositivos flexibles y con la adición del SiO<sub>2</sub> permite reducir la difusión de agentes ambientales que puedan degradar en corto tiempo el material y así disminuir la vida útil de un dispositivo.

Esta parte del proyecto se dedicó para evaluar la calidad de los depósitos de ZnS sobre sustratos diferentes al vidrio y poder plantear el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos con la inclusión del ZnS. Aunque probablemente las condiciones de depósito no fueron adecuadas, se obtuvo depósito y crecimiento de material sobre los tres diferentes sustratos.

### 6.3. Depósito, caracterización y análisis de las películas de CdS y de bicapa.

#### Depósito de películas de CdS

Los depósitos de CdS mediante la técnica de baño químico se realizaron con una formulación ya establecida en el centro de investigación y posteriormente, las películas fueron analizadas para conocer algunas de sus propiedades y otros aspectos sobre éste material usualmente empleado en la investigación y producción de dispositivos fotovoltaicos ya en escala mundial.

#### Caracterización de CdS

Primero se observó el espectro de transmisión, donde se observa la región de transmisión, el espectro resulta característico del CdS. Además se calcularon los valores para el  $E_g$  y la resistividad del material, obteniendo resultados característicos del material. Adicionalmente se realizó un análisis mediante difracción de rayos X de una película de CdS, donde se observa la presencia de un material cristalino con la orientación de los planos característicos del CdS hexagonal. Se determinó el ancho de banda de energía prohibida (2.31 eV) como parte de la caracterización.

Mediante espectrofotometría junto con un proceso computarizado de iteraciones entre determinadas variables físicas se conocieron los espesores de las películas depositadas, y se determinó que se pueden obtener espesores reproducibles alrededor de 40 nm para un depósito de CdS durante 20 minutos a 70 °C mediante baño químico.

En cuanto a la topografía de este material, se realizaron análisis de la superficie de una película de CdS depositada sobre sustrato de vidrio con ITO mediante

microscopía de fuerza atómica y en las figuras correspondientes se observó un crecimiento irregular con la presencia de numerosos núcleos de material. Con los posteriores depósitos de ZnS se espera aumentar la uniformidad de la película y ver disminuido el tamaño de los núcleos.

Depósito de la película de ZnS sobre CdS.

Para continuar con la tercera parte del proyecto se evaluó la calidad de las películas de ZnS depositadas sobre una película previamente depositada de CdS. Ambos materiales se depositaron mediante baño químico. En cuanto al CdS, se comentó anteriormente sobre la formulación, la temperatura y el tiempo ya establecidos para el depósito. Sin embargo, no se había depositado ZnS sobre CdS y los resultados fueron positivos ya que se logró el crecimiento del material y se observó buena adherencia, crecimiento homogéneo y además crecimiento gradual en función del tiempo. De esta manera se procedió a analizar las características y propiedades de las películas de doble capa y su posible efecto en el desempeño de un dispositivo fotovoltaico.

Caracterización de películas de doble capa.

Con la observación de los espectros de transmisión se puede apreciar la relación proporcional que hay entre la disminución de la transmisión y el espesor de la película de ZnS. Por otra parte, es considerable el aumento de la transmisión que ocurre cuando es depositada una película de ZnS sobre la película de CdS. Con esto se comprueba la transparencia que adquiere la capa ventana con el depósito de una capa buffer en un dispositivo fotovoltaico y además el incremento en la potencial eficiencia cuántica de un dispositivo fabricado.

Con el tratamiento térmico a las películas de doble capa se produjo un efecto que aumentó la transparencia, probablemente causado por un efecto de interdifusión entre las películas de ZnS y CdS y la cristalización de los materiales presentes.

La película con mayor contenido de ZnS, por su parte, presentó un aumento de 6% en una longitud de onda de 480 nm, y además una disminución de transmisión para el material sometido a tratamientos térmicos de 250 y de 400°C, lo que puede ser ocasionado por que no se lleva a cabo un efecto de interdifusión con 250°C mientras que a 400°C puede estar presentándose una descomposición del material.

Determinación del ancho de banda de energía prohibida.

Se determinó el valor del  $E_g$  de la bicapa y se obtuvo un valor de 2.24 eV. Con el CdS, la luz incidente con una energía mayor a 2.31 eV es reflejada, en cambio, con la inclusión de ZnS se observa una disminución en la cantidad de energía, entre 2.24 y 2.26 eV, que es transmitida hacia la capa absorbente de la celda solar.

Posteriormente, con la aplicación de tratamientos térmicos a las películas de doble capa se volvió a determinar el valor del  $E_g$  y el resultado fue una ligera disminución del ancho de banda de energía prohibida ya que los valores disminuyeron hasta un mínimo de 2.208 eV, lo que representa un aprovechamiento ligeramente menor que el de las películas de doble capa sin el tratamiento térmico.

Caracterización de las películas de doble capa.

Se realizó un análisis de las películas de doble capa mediante difracción de rayos X para determinar los parámetros de cristalinidad del material. En el difractograma se presenta un efecto interesante probablemente ocasionado por un efecto de

interdifusión favorecido por el incremento de la temperatura durante los respectivos tratamientos térmicos.

Se observó un corrimiento de los picos de conteo hacia ángulos mayores por la disminución de la distancia interplanar en las celdas unitarias que obedece a la ley de Bragg. Con el efecto de interdifusión, la distancia interplanar disminuye conforme al incremento del contenido de  $\text{Zn}^{2+}$  en la celda, ya que posee un radio iónico menor (0.075 nm) que el  $\text{Cd}^{2+}$  (0.097 nm). Lo anterior ocurre ya que al aumentar la temperatura se inicia un proceso de interdifusión entre el CdS y el ZnS, propiciando de esta manera la probable formación de materiales ternarios con composiciones de tipo:  $\text{Cd}_{9.51}\text{Zn}_{0.49}\text{S}_{10}$ ,  $\text{Cd}_{8.05}\text{Zn}_{1.95}\text{S}_{10}$  y  $\text{Cd}_{7.23}\text{Zn}_{2.77}\text{S}_{10}$ .

Determinación de la resistividad.

Los resultados obtenidos muestran cierta relación con la configuración (sustrato o súperestrato) de la bicapa ya que presentan valores que varían entre órdenes de  $10^2$  y  $10^5$ . Lo anterior se debe a la posición del ZnS respecto al CdS y a los contactos, ya que el ZnS es el material más resistivo y así la trayectoria de los electrones puede cambiar. En el caso de una celda solar, cabe mencionar la necesidad de una resistencia en serie lo suficientemente baja para lograr un aumento en la eficiencia de la celda con una configuración de superestrato. En este caso, la resistividad está en órdenes de  $10^4$  y  $10^5$ .

En cuanto al efecto sobre la resistividad del material después de tratarlo térmicamente aumentó el valor, probablemente por el proceso de interdifusión en la interfase de las películas de CdS y ZnS y la aparición de fronteras de grano en el material que actúan como centros de dispersión de portadores de carga incrementando la resistencia de la interfase.

## Análisis de superficie mediante microscopía electrónica de barrido

Para evaluar la calidad de los depósitos de las bicapas se analizaron las superficies de las películas mediante microscopía electrónica de barrido. En base a lo observado en las imágenes, podría decirse que a medida que se deposita el ZnS, primero se cubre la superficie de CdS, después los núcleos de CdS y así va disminuyendo la rugosidad de la película hasta que comienza un crecimiento de núcleos de ZnS en los depósitos de mayor tiempo.

## Análisis de topografía mediante microscopía de fuerza atómica.

En las imágenes obtenidas mediante AFM son notables los numerosos núcleos que aún permanecen después del primer depósito de ZnS, sin embargo para el depósito más largo se observa la reducción de la rugosidad en gran parte de la región observada.

Con la aplicación de tratamientos térmicos se produjo una notable reducción en el tamaño de los núcleos de material, debido a la remoción de impurezas que posiblemente estaban sobre la superficie.

Se observó además la comparación de películas de CdS, doble capa sin tratamiento térmico y doble capa con tratamiento térmico, para evaluar la rugosidad de la película y el desempeño del ZnS en este aspecto como una de las funciones de una adecuada capa buffer. De esta manera se observa un crecimiento de núcleos de CdS que posteriormente son atenuados con el ZnS que se deposita sobre la superficie y finalmente con el tratamiento térmico hay una reducción notable en la rugosidad.

## Evolución del pH durante depósitos de CdS y ZnS

Adicionalmente se midió el pH durante el depósito de ZnS, el resultado demuestra que el efecto que favorece la utilización de citrato de sodio como agente complejante, ya que se logra una estabilización del pH con la adición del hidróxido de potasio y la solución buffer. Este resultado favorece el empleo de esta composición del baño químico frente al tradicionalmente empleado hidróxido de amonio ya que en trabajos previos se ha observado una mayor variación de pH que afecta las propiedades de la película y de esta manera la eficiencia de la celda solar.

## 7. CONCLUSIONES

Se logró establecer una formulación libre de amonio para depositar películas delgadas de sulfuro de zinc mediante la técnica de baño químico.

El citrato de sodio sirve como agente complejante para tomar los iones  $Zn^{2+}$  y liberarlos gradualmente durante el proceso de deposición.

Los depósitos de películas de ZnS resultan con buena adherencia, alta transparencia óptica y uniformidad sobre los sustratos de vidrio.

Para los sustratos de silicio, PEN y PEN-Híbrido se abre un campo de estudio para establecer la formulación y las condiciones de depósito más adecuadas que permitan depositar el material sobre esos sustratos.

La composición establecida del baño químico permite depositar ZnS con un cierto control del espesor de la película, dependiendo del tiempo de proceso. Este espesor puede variar de 10 a 26 nm.

El  $E_g$ , tanto del ZnS como de la bicapa, sufrió una disminución cuando las películas fueron tratadas térmicamente.

El ZnS permanece amorfo sobre la película, lográndose un proceso de cristalización hasta que el material se somete a un tratamiento térmico.

El material crece de manera más uniforme sobre el sustrato con ITO.

Al depositar una película de ZnS sobre el CdS la transmisión aumenta considerablemente y más aún cuando la bicapa se somete a un tratamiento térmico.

El efecto de interdifusión entre ambos materiales aumenta conforme la temperatura del tratamiento térmico se eleva y se propicia la formación de compuestos ternarios de composición  $Cd_{10-x}Zn_xS_{10}$

La resistividad del material puede cambiar de acuerdo a la configuración del dispositivo que se busque fabricar.

El crecimiento de películas de CdS es poco uniforme pero este efecto disminuye al agregar la película de ZnS, actuando de esta manera como capa buffer.

Con el tratamiento de pasivación se eliminaron impurezas que probablemente se encuentran y acumulan sobre la película.

La adición de hidróxido de potasio y solución buffer permite estabilizar del pH durante el proceso de depósito del ZnS.

Se logró depositar, caracterizar el ZnS y evaluar sus propiedades para que el material pueda presentarse como fuerte candidato para emplearse como capa buffer en dispositivos fotovoltaicos.

## 8. REFERENCIAS

**Abengoa**, Abengoa Research, Celdas solares nanoestructuradas, [monografía en internet]. Sevilla, España, **2013** [consultado 17 julio 2013]. Disponible en: <http://rastreandolared.blogspot.mx/2013/06/celdas-solares-nano-estructuradas.html>

**Alchemie** limited inc. Solar cells. [monografía en internet] Utah, Estados Unidos, **2013** [consultado 14 julio 2013]. Disponible en <http://www.solar-facts-and-advice.com/solar-cells.html>

**Ando**, Shizutoshi, Iwashita T., Preparation and Characterization of ZnS Thin Films by the Chemical Bath Deposition Method. *Thin Solid Films*. **2012**;520:7076-7082.

**Arenas**, O. L., M. T. S. Nair, P. K. Nair, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing. *Semiconductors science and technology*. **1997**; 12:1323-1330.

**ARQUI**, Revista Arqui. Celdas solares de multiunión [monografía en internet]. Málaga, España, **2009** [consultado 14 julio 2013]. Disponible en: <http://www.arqui.com/arquitienda/documentos/articulos/d763-01.pdf>

**Asenjo**, B., Chaparro A.M., Gutiérrez M. T., Herrero J., Klaer J., Study of  $\text{CuInS}_2/\text{buffer}/\text{ZnO}$  solar cells, with chemically deposited  $\text{ZnS-In}_2\text{S}_3$  buffer layers. *Thin Solid Films*. **2007**;515:6036-6040.

**Barbosa** García, O., Maldonado J. L., Ramos Ortiz G., Rodríguez M., Pérez E., Pichardo J. L., Ornelas N., et. al. Celdas solares orgánicas como fuente de energía Sustentable. *Acta universitaria UGTO* **2012**;22: 36-48.

**Bhaskar**, K., Parag V., Shirish P., Neelkanth D., Galymzhan K.,  $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$  as a heterojunction partner for  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$  thin film solar cells. *Thin Solid Films*. **2009**;517:2295-2299.

**Buffière**, M., Harel S., Arzel L., Deudon C., Barreau N., Kessler J., Fast chemical bath deposition of  $\text{Zn(O,S)}$  buffer layers for  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$  solar cells. *Thin Solid Films*. **2011**;519:7575-7578.

**Castillo**, S. J., M. Sotelo L. M., Zingaro R. A., Ramírez B. R., Espinoza B. F., Guillemette R., Domínguez M. A.,  $\text{ZnO}/\text{CdS}$  bilayers prepared by concurrent

deposition from a chemical bath. *Thin Solid Films. Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **2001**;62:1069-1073.

**Centeno**, J. César. Población y medio ambiente. *Interciencia [serie en internet]* **2002** [consultado 23 enero 2013]; 27:217. Disponible en:

<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=33906801>

**Chow**, Lee, Olajedi I., Synthesis and processing of CdS/ZnS multilayer films for solar cell application. *Thin Solid Films.* **2005**;474:77-83.

**Chu**, J.B., Huang S.M., Zhang D.W., Bian Z.Q., Li X.D., Sun Z., Yin X.J., Nanostructured ZnO thin films by chemical bath deposition in basic aqueous ammonia solutions for photovoltaic applications. *Applied Physics A: Materials Science and Processing.* **2009**;95:849-855.

**Contreras**, P. G., O. Vigil, Ortega L. M., Morales A., Vidal J, Albor A. M., New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells. *Thin Solid Films.* **2000**;361-362:378-382.

**Dale**, P. J., Samantilleke A. P., Shivagan D., Peter M. L., Synthesis of cadmium and zinc semiconductor compounds from an ionic liquid containing choline chloride and urea. *Thin Solid Films.* **2007**;515:5751–5754.

**Dickerson**, Richard E., Gray H. B., Darensbourg B. Y., Darensbourg D. J., Principios de química. 3ª edición. Barcelona, España: Editorial Reverté, 1992;507.

**Doña**, J.M., J. Herrero. Chemical bath codeposited CdS-ZnS film characterization. *Thin Solid Films.* **1995**;268:5-12.

**Ennaoui**, A., Eisele W., Lux-Steiner M., Niesen T. P., Karg F., Highly efficient Cu(Ga,In)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells with zinc-compound buffer layers. *Thin Solid Films.* **2003**; 431-432:335-339.

**Ferekides**, C. S., Marinskiy D., Viswanathan V., Tetali B., Palekis V., Selvaraj P. , Morel D., High efficiency CSS CdTe solar cells. *Thin Solid Films.* **2000**;361-362:520-526.

**Freundlich**, A., Feltrin, A., Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics. *Renewable energy.* **2008**;33:180-185.

**Göde F.**, C. Gümüs M. Zor, Investigations on the physical properties of the polycrystalline ZnS thin films deposited by the chemical bath deposition method. *Journal of Crystal Growth*. **2007**;299:136-141.

**Goudarzi A.**, G. Moteyaden, R. Sahraei, H. Ahmadpoor. Ammonia-free chemical bath deposition of nanocrystalline ZnS thin film buffer layer for solar cells. *Thin Solid Films*. **2008**; 516:4953-4957.

**Green, M.**, Energía fotovoltaica, 1a edición Sydney: Editorial Acirbia, **2000**

**Hariskos, D.**, Spiering S., Powalla M., Buffer layers in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and modules. *Thin Solid Films*. **2005**;480-481:99-109.

**Huang, S. M.**, Li Z.Q., Shi J.H., Zhang D.W., Liu Q., Sun Z., Chen W., Yang Z., Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with double layered buffers grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. **2011**;520:333–337.

**Laajalehto K.**, Kartio I., Nowak P. “An XPS studies of cleanmetal sulfides surfaces”. *Applied Surface Science* 1994;81:11-15.

**Martínez, Oscar S.** Desarrollo de las celdas solares como alternativa energética favorable al medio ambiente. Cátedra Europa [monografía en internet]. Valladolid, España, **2011** [Consultado 17 julio 2013]. Disponible en: [http://www.alba.eis.uva.es/energias\\_fotovoltaicas\\_catedra\\_europa\\_barranquilla\\_colombia.pdf](http://www.alba.eis.uva.es/energias_fotovoltaicas_catedra_europa_barranquilla_colombia.pdf)

**Mendoza P.**, R., Aguilar Hernández, J., Contreras-Puente, G., Sastre Hernández, J. Estudio comparativo de la degradación de celdas solares de CdTe con CdS procesado por CBD y CSVT. *Revista Mexicana de Física* **2012**;5: 397-403.

**Naghavi, N.**, Renou G., Bockelee V., Donsanti F., Genevee P., Jubault M., Guillemoles J. F., Lincot D., Chemical deposition methods for Cd-free buffer layers in Cl(G)S solar cells: Role of window layers. *Thin Solid Films*. **2011**;519:7600-7605.

**Nakada, T.**, Hongo, M., Hayashi E., Band offset of high efficiency CBD-ZnS/CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*. **2003**; 431-432:242-248.

**Nakada, T.**, Mizutani M., 18% Efficiency Cd-Free Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells Fabricated Using Chemical Bath Deposition (CBD)-ZnS Buffer Layers. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2002**;41:L165-L167.

**Nasr, T. B.**, Kamoun N., Guasch C., Physical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition. *Applied Surface Science*. **2008**;254:5039-5043.

**Nasr**, T. B., Kamoun N., Kanzari M., Bennaceur R., Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. **2006**;500:4-8.

National Renewable Energy Laboratory, National Center for Photovoltaics. **NREL**, Registros de eficiencias de celdas solares [Monografía en internet] Estados Unidos, **2013** [Consultado 24 de noviembre de 2013]. Disponible en:

[http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

**O'brien**, Paul, Otway J., Smyth-Boyle D., The importance of ternary complexes in defining basic conditions for the deposition of ZnS by aqueous chemical bath deposition. *Thin Solid Films*. **2000**;361-362:17-21.

**Ojeda**, Salazar, Dolores. Energías alternativas y ambios climáticos [monografía en internet]. Querétaro: CICATA-IPN, **2007**, [consultado 24 enero 2013]. Disponible en: [http://www.escatep.ipn.mx/Documents/ComiteAmbiental/ENERGIAS\\_ALTERNATIVA S.pdf](http://www.escatep.ipn.mx/Documents/ComiteAmbiental/ENERGIAS_ALTERNATIVA S.pdf)

**Pankove**, J.I. *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publications Inc, New York, **1971**.

**Prathap**, P., N. Revathi, Y. P. Venkata Subbaiah, K. T. Ramakrishna R. Thickness effect on the microstructure, morphology and optoelectronic properties of ZnS films. *Journal of Physics: Condensed Matter*. **2008**;20:035205.

**Ramírez** B. R., Martínez L. V. H., Gnade B. E., Quevedo L.M.A. Permeation studies on transparent multiple hybrid SiO<sub>2</sub>-PMMA coatings-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> barriers on PEN substrates. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2011**; 59:345–351.

**Ramírez** B. R., Ortuño L. M., Sotelo L. M., Mendoza G. A., Chemically deposited CdS films in an ammonia-free cadmium-sodium citrate system. *Thin Solid Films*. **2004**;457:278-284.

**Ramírez** B. R., R. Ochoa L. R., Sandoval P. M., Ortuño L. M., Sotelo L. M. Observations on the influence of pH control on the properties of chemically deposited CdS films in an ammonia-free system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **2009**;70:1034-1041.

**Sahraei** R., G. Motedayen, A. Goudarzi. Compositional, structural, and optical study of nanocrystalline ZnS thin films prepared by a new chemical bath deposition route. *Journal of Alloys and Compounds*. **2008**; 466:488-492.

**Satyen** K. Deb, B. Sopori, *Recent Advances in Thin Film Solar Cells - Handbook of Thin Film Devices*, Ed. Academic Press, Burlington, **2000**:311-362.

**Srivastava** S. K., Poulomi R., Ota J. R., Crystalline ZnS thin films by chemical bath deposition method and its characterization. *Thin Solid Films*. **2006**;515:1912–1917.