



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Estudio sobre las propiedades optoelectrónicas de la
heteroestructura ZnO/CdS para su aplicación en
celdas solares de CdTe

por

Analuisa Guadalupe Pérez Calvillo

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](#).

Clave RI: FQMAC-309162



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

Estudio sobre las propiedades optoelectrónicas de la heteroestructura ZnO/CdS
para su aplicación en celdas solares de CdTe
Tesis

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

Presenta:
Ing. Analuisa Guadalupe Pérez Calvillo

Dirigido por:
Dr. Francisco Javier de Moure Flores

Dr. Francisco Javier de Moure Flores
Presidente

Firma

Dr. José Santos Cruz
Secretario

Firma

Dr. Rufino Nava Mendoza
Vocal

Firma

Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández
Suplente

Firma

Dra. Karen Rodríguez Rosales
Suplente

Firma

Dra. Silvia Lorena Amaya Llano
Director de la Facultad

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

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
FECHA DE APROBACION
México

Agradecimientos

A Dios por otorgarme las habilidades y capacidades para lograr mis sueños.

A mi familia por su apoyo incondicional, porque siempre los sentí cerca aun estando lejos, por siempre recibirme con los brazos abiertos.

A Ricardo Garza por ser un soporte muy importante para mí, por siempre estar, por acompañarme en este camino y ser mi motivación. Gracias por crecer juntos, apoyándonos mutuamente.

A mi director de tesis por ayudarme a formarme como maestra, por su paciencia y disposición en resolver todas mis dudas pude culminar mi trabajo satisfecha. Gracias a su mentoría adquirí disciplina, juicio, y organización, lo cual me llevaré para toda la vida.

A mi comité de tesis por brindarme su apoyo y buena disposición para colaborar, por sus consejos y ayuda en todo momento.

A Karen Rodríguez por convertirse en la amiga que necesitaba, por inspirarme a ser mejor persona y por acompañarme durante estos dos años de formas que nunca imagine.

A mis amigas de tochito porque, aunque no lo sepan, contribuyeron a ser un espacio de distracción para mí, un espacio seguro, de risas y diversión, y me ayudaron a ver la vida diferente. Su compañía fue ese empuje fundamental para culminar mis estudios.

A mis compañeros de maestría, por ser personas únicas con las que compartí este trayecto, me llevo aprendizajes de cada uno de ustedes y pesar de todo los recuerdo con cariño.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|--|----|
| Índice de figuras..... | 4 |
| RESUMEN..... | 7 |
| ABSTRACT | 8 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 10 |
| 2. ANTECEDENTES | 13 |
| 2.1 Celdas solares | 13 |
| 2.2 Heteroestructura CdS/CdTe | 14 |
| 2.3 Oxido de Zinc..... | 15 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 16 |
| 3.1 Semiconductores..... | 16 |
| 3.2 Unión p y n | 20 |
| 3.3 Efecto fotovoltaico..... | 22 |
| 3.4 Telururo de Cadmio | 23 |
| 3.5 Sulfuro de Cadmio | 24 |
| 3.6 Configuración superestrato y sustrato de una celda solar | 24 |
| 3.7 Baño químico | 26 |
| 3.8 Sublimación de espacio cercano | 27 |
| 3.9 Tratamiento de activación..... | 29 |
| 3.10 Eficiencia en celdas solares | 30 |
| 3.11 Caracterización..... | 32 |
| 3.11.1 Espectroscopia Raman | 32 |
| 3.11.2 Difracción de rayos X..... | 33 |
| 3.11.3 Caracterización óptica por UV-Vis..... | 35 |

| | | |
|--------|--|----|
| 3.11.4 | Caracterización eléctrica por efecto Hall | 36 |
| 4. | HIPÓTESIS | 38 |
| 5. | OBJETIVO GENERAL..... | 38 |
| 6. | OBJETIVOS PARTICULARES | 38 |
| 7. | METODOLOGÍA..... | 39 |
| 7.1 | Limpieza de sustratos..... | 39 |
| 7.2 | Depósito por baño químico..... | 39 |
| 7.3 | Sublimación de espacio cercano | 41 |
| 7.4 | Tratamiento de activación..... | 41 |
| 7.5 | Caracterización..... | 41 |
| 8. | RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 42 |
| 8.1 | Películas de CdS por baño químico..... | 43 |
| 8.1.1 | Caracterización estructural | 43 |
| 8.1.2 | Caracterización óptica | 48 |
| 8.1.3 | Caracterización eléctrica..... | 56 |
| 8.1.4 | Caracterización morfológica | 57 |
| 8.2 | Películas de CdTe por sublimación en espacio cercano | 61 |
| 8.2.1 | Caracterización estructural | 61 |
| 8.2.2 | Caracterización óptica | 64 |
| 8.2.3 | Caracterización morfológica | 66 |
| 8.3 | Celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe | 69 |
| 9. | CONCLUSIONES..... | 77 |

Índice de tablas

| Tabla | | Página |
|-------|---|--------|
| 1 | Concentración de soluciones iniciales para el depósito por baño químico. | 40 |
| 2 | Parámetros estructurales de las películas de CdS a diferentes concentraciones de precursores. | 43 |
| 3 | Ancho de banda prohibida del CdS a diferentes concentraciones de precursores. | 50 |
| 4 | Espesores promedio de las películas de CdS depositadas a diferentes concentraciones de precursores sobre ZnO. | 50 |
| 5 | Espesores promedio de las películas de CdS depositadas a diferentes concentraciones de precursores sobre vidrio común. | 52 |
| 6 | Propiedades eléctricas de las películas de CdS a diferentes concentraciones de precursores depositadas sobre vidrio común. | 54 |
| 7 | Parámetros fotovoltaicos de las celdas de CdTe con diferentes concentraciones de precursores para la película de CdS. | 66 |
| 8 | Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M, con tratamiento de activación a diferente temperatura. | 66 |
| 9 | Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M. | 68 |
| 10 | Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M. | 69 |

Índice de figuras

| Figura | | Página |
|--------|--|--------|
| 1 | Promedio mundial de la fracción molar de CO ₂ de 1984 a 2019 [2]. | 10 |
| 2 | Estructura de bandas de un metal, semiconductor y aislante (modificado de [19]). | 17 |
| 3 | (a) Semiconductor tipo p (b) Semiconductor tipo n (modificado de [21]). | 19 |
| 4 | Proceso del efecto fotovoltaico (modificado de [23]). | 23 |
| 5 | Configuración sustrato (izq) y superestrato (der). | 25 |
| 6 | Representación esquemática de la sublimación de espacio cercano (modificado de [13]). | 28 |
| 7 | Patrón de difracción del oro [20]. | 34 |
| 8 | Ejemplo ilustrativo del cálculo del ancho de banda mediante la relación de Tauc [40]. | 36 |
| 9 | Dibujo de efecto Hall en una muestra delgada idealizada con el campo magnético perpendicular a el plano conductor, asumiendo la conducción de electrones (modificado de [43]). | 37 |
| 10 | Procedimiento de síntesis de películas de CdS por baño químico. | 40 |
| 11 | Difracción de rayos X de películas de CdS sobre vidrio/FTO (inciso A) y vidrio (inciso B). | 44 |
| 12 | Espectros Raman del primer lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio sobre vidrio/FTO/ZnO. | 45 |

| | | |
|----|---|----|
| 13 | Espectros Raman del segundo lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio sobre vidrio/FTO/ZnO. | 46 |
| 14 | Espectros de transmitancia del primer lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio. | 47 |
| 15 | Espectros de transmitancia del segundo lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio. | 49 |
| 16 | Espectros de transmitancia para películas de CdS depositadas sobre vidrio común a diferentes concentraciones de precursores. | 50 |
| 17 | Gráfica ilustrativa de los espesores promedio de películas de CdS sobre ZnO a diferentes concentraciones de precursores. | 52 |
| 18 | Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d). | 56 |
| 19 | Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d). | 57 |
| 20 | Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d). | 58 |
| 21 | Difracción de rayos X de películas de CdTe depositadas por CSS sobre vidrio/FTO/ZnO/CdS. | 60 |
| 22 | Difracción de rayos X de películas de CdTe depositadas por CSS sobre vidrio/FTO/CdS. | 60 |

| | | |
|----|--|----|
| 23 | Espectros Raman de películas de CdTe depositadas por sublimación de espacio cercano sobre vidrio/FTO/ZnO/CdS. | 61 |
| 24 | Estimación del ancho de banda prohibida de una película de CdTe depositada por sublimación de espacio cercano. | 62 |
| 25 | Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda. | 63 |
| 26 | Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda. | 64 |
| 27 | Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda. | 65 |
| 28 | Curvas corriente voltaje de celdas solares de CdTe depositadas sobre la estructura vidrio/FTO/ZnO/CdS/CdTe (inciso a) y vidrio/FTO/CdS/CdTe (inciso b). | 66 |
| 29 | Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M. | 68 |
| 30 | Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M. | 69 |

- 31 Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M. 70

RESUMEN

Cada vez es mayor el uso de combustibles fósiles debido a la fuerte dependencia del ser humano a su uso descontrolado. Además del agotamiento de dichos recursos no renovables, los niveles de contaminación han crecido de forma inminente, provocando gases de efecto invernadero, cambio climático, entre otros problemas. A raíz de esta situación, la comunidad científica se ha enfocado en la generación de energía a partir de fuentes renovables. El desarrollo de celdas solares ha crecido exponencialmente, ya que se cuenta con la ventaja de que el sol provee más energía del requerimiento mundial actual. En este trabajo se desarrollaron celdas fotovoltaicas basadas en la heteroestructura CdS/CdTe, semiconductores tipo n y tipo p respectivamente, cuyas propiedades ópticas y eléctricas los convierten en candidatos prometedores para obtener celdas con altas eficiencias. Los métodos de procesamiento de dichos materiales son prácticos a nivel laboratorio y es posible llevarlos a gran escala. Se propuso la incorporación de una capa de ZnO de alta resistencia que se obtuvo por erosión catódica a radiofrecuencia, para reducir la densidad de corriente interfacial entre el óxido conductor transparente y el CdS. Se obtuvieron películas de CdS sobre substratos de vidrio/SnO₂:F/ZnO y vidrio/SnO₂:F mediante baño químico variando las concentraciones de los precursores de síntesis (tiourea y cloruro de amonio). Las películas de CdS fueron caracterizadas con diferentes técnicas. Mediante difracción de rayos X se identificó la fase hexagonal, así como los parámetros estructurales. Las películas presentaron alta transmitancia, alrededor de 80% a partir de los 500 nm. Las propiedades eléctricas se encuentran fuertemente influenciadas por la concentración de precursores y del espesor de las películas. Posteriormente, sobre la película de CdS se depositó CdTe mediante sublimación de espacio cercano. Las

celdas fabricadas se sometieron a un tratamiento térmico con MgCl_2 a diferentes temperaturas. Se evaluaron las propiedades fotovoltaicas de las celdas con y sin ZnO, la incorporación de una película de ZnO de alta resistencia incrementó la eficiencia del dispositivo en un 2%. Los resultados se discuten en términos de los parámetros de obtención de las películas de CdS y de la temperatura de activación.

Palabras clave: Baño químico, Sublimación en espacio cercano, CdS, CdTe, ZnO

ABSTRACT

Everytime there is an increase in the use of fossil fuels due the strong dependency of the humans to their uncontrolled use. Besides the resource depletion, contamination levels have grown causing greenhouse gases, climate change and other problems. This situation has led the scientific community to focus to the energy generation from renewable sources. The solar cells development has grown exponentially, with the advantage that the sun provides more energy than the actual world requirement. This works centers on the photovoltaic cell development based on the heterostructure CdS/CdTe pair of semiconductors type n and p respectively, which optical and electric properties convert them in promising candidates to obtain cells with higher efficiencies work property to obtain cells with high efficiencies. The processing methods of this materials are practical at laboratory level and it is possible to take them to big scale, and from which processing methods are practical at laboratory level as at big scale. It was proposed the incorporation of a high resistance layer of ZnO which was obtained by sputtering, to reduce the interfacial current density between the transparent conductive oxide and the CdS. We obtained CdS films on glass/FTO/ZnO substrates and glass/FTO through chemical bath technique varying the precursors concentrations for the synthesis (thiourea and chloride ammonium). The CdS thin films were characterized by different techniques. Through XRD the hexagonal phase was identified as well the structural parameters. The films presented high transmittance nearly 80% above the 500 nm. The electrical properties have a strong influence by the precursor concentrations and thickness of

the films. Subsequently, above the CdS film CdTe was deposited by closed space sublimation. The produced cells were submitted to a thermal treatment with $MgCl_2$ at different temperatures. The photovoltaic properties of the cells with and without ZnO were evaluated, the incorporation of high resistance ZnO film increase the efficiency of the devices in 2%. The results were discussed in terms of the parameters to obtain CdS films and the activation process temperature.

DECLARACIÓN DE RESPONSABILIDAD DE ESTUDIANTE:

Declar que los datos propios obtenidos en esta investigación fueron generados durante el desarrollo de mi trabajo de tesis de forma ética y que reporto detalles necesarios para que los resultados de esta tesis sean reproducibles en eventuales investigaciones futuras.

Finalmente, este manuscrito de tesis es un trabajo original en el cual se declaró y dio reconocimiento a cualquier colaboración o cita textual presentadas en el documento.



1. INTRODUCCIÓN

Uno de los retos más grandes que enfrentamos como generación hoy en día es la transición de combustibles fósiles al uso de energías limpias. Debido a la fuerte dependencia a fuentes de energía no renovables y sumado al crecimiento de la población, se tiene como consecuencia el aumento de los niveles de CO_2 y otros gases de efecto invernadero en la atmósfera de la tierra. Esto provoca graves problemas medioambientales como; aumento de la temperatura promedio del planeta, deshielo de los polos y por lo tanto aumento en el nivel del mar, extinción de especies, entre muchos más. Las emisiones globales de CO_2 relacionadas a la producción de energía fueron de más de 1.2 billones de toneladas en 2021, a pesar de la reducción de 66% vista en el año 2020 a raíz de la pandemia. Un incremento de este tamaño representa el 4 % de aumento y es el segundo más alto en la historia [1]. En la Figura 1 se ilustra el promedio mundial de como la concentración de CO_2 en fracción molar ha aumentado desde el año 1984 hasta el 2019, lo cual muestra una tendencia muy notoria hacia el incremento en los niveles de dicho compuesto.

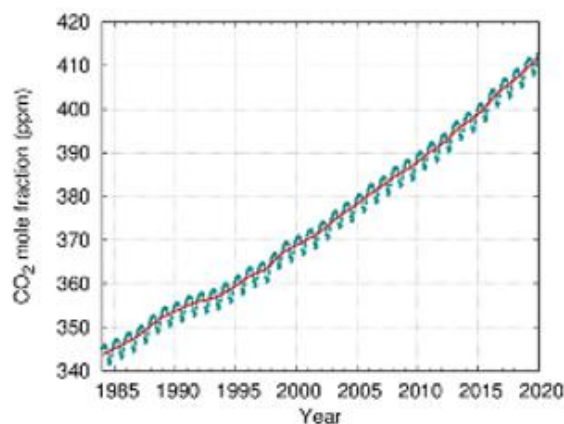


Figura 1. Promedio mundial de la fracción molar de CO_2 de 1984 a 2019 [2].

Los antecedentes sobre los combustibles fósiles nos dejan un panorama en el que la vida se desarrolla alrededor de estos, globalmente más de 80% del requerimiento

de energía mundial es derivado de combustibles fósiles, con un 33% para el crudo, 28% para el carbón y 21% para el gas natural aproximadamente [3]. Por lo que cada vez es más caro y difícil extraer combustibles fósiles condenando a la sociedad actual a atravesar una crisis de energía y a ejecutar pasos de acción urgentes. Debido a esto se abre paso al desarrollo e investigación de alternativas sustentables para producir energía, como lo son: la energía eólica, solar, nuclear, hidroeléctrica, mareomotriz, geotérmica y los biocombustibles. Gracias a estas vías de energía limpia y a los esfuerzos colectivos es posible plantear escenarios prometedores para el medio ambiente, si se implementan y se llevan a cabo adecuadamente estrategias para frenar los impactos al planeta derivados del uso de combustibles fósiles. Una proyección esperanzadora es que el consumo global de energía basado en fuentes renovables, incremente de un 18% de energía total usado en 2010 hasta un 35% para 2035 [4]; además de que gobiernos de todos los continentes han firmado acuerdos y llevados a cabo protocolos para mejorar la situación actual en busca de un panorama favorable.

Entre las diferentes energías limpias que existen, destaca la energía solar por su amplia variedad de usos y aplicaciones, razones que han desembocado en un rápido crecimiento alrededor del mundo. Sin embargo, sigue siendo estudiada debido a los diferentes materiales y métodos que se pueden emplear para producir energía con una mayor eficiencia y durabilidad.

En cuanto a la energía solar fotovoltaica, México ocupó en 2020 uno de los 4 principales instaladores en América Latina, con una capacidad de 1.5 GW, se posicionó después de Brasil y por delante de Chile y Argentina [5]. Las tasas de crecimiento anual en centrales solares, fotovoltaicas y de concentración, observaron valores de 49.2 y 30.9% en el periodo 2006-2015 respectivamente, las más altas a nivel mundial [6].

El uso de celdas solares ha crecido los últimos años en los países más desarrollados y la tendencia nos indica que irá en aumento debido a las múltiples ventajas que presenta. Actualmente las celdas solares inorgánicas de segunda generación

presentan una eficiencia aproximadamente entre el 22% y 28% [7], por lo que diferentes grupos de estudio se han enfocado en incrementar su rendimiento probando diferentes técnicas de procesamiento e incluso se ha incorporado el uso de nanotecnología.

El telururo de cadmio (CdTe) y el sulfuro de cadmio (CdS) son actualmente dos de los compuestos más prometedores para su uso en dispositivos fotovoltaicos. La hetero unión de este par es de las más efectivas en celdas solares y por sus buenas propiedades fotovoltaicas pueden ser usados en gran variedad de dispositivos [7]. A través de los años se han sintetizado y depositado las películas de estos materiales por diferentes técnicas como los son: el depósito por erosión catódica, electro depósito, baño químico, evaporación a alto vacío, sublimación de espacio cercano, entre otras [7]. Se ha reportado que la técnica de sublimación de espacio cercano es la técnica más efectiva para el depósito de películas de telururo de cadmio, y pueden ser empleadas en la heteroestructura CdTe/CdS en celdas solares [7]. Para el caso del sulfuro de cadmio, la eficiencia más alta que se obtuvo en celdas de CdTe fue empleando películas de CdS preparadas mediante baño químico, este método es altamente potencial por su bajo costo y facilidad de procesamiento [3]. La configuración de una celda solar inorgánica puede llegar a ser compleja debido a la variedad de compuestos y estructuras que puedan ser efectivas y funcionales a largo plazo. Recapitulando un poco en los estudios realizados en esta área, se ha encontrado que para la fabricación de celdas solares es común usar sustratos de vidrio recubiertos con un óxido conductor transparente como lo son: el Óxido de Indio y Estaño, Óxido de Zinc dopado con Aluminio y Óxido de Estaño dopado con Flúor (ITO, ZAO, FTO por sus siglas en inglés respectivamente).

Sin embargo, estudios recientes han mostrado una debilidad en dichas configuraciones, donde una alta porción de la luz incidente que llega a la celda solar se queda absorbida en la capa de CdS y no alcanza a llegar a la capa absorbente de CdTe, por lo que es necesario reducir el espesor de dicha película de CdS para

mitigar estas pérdidas. Como consecuencia, se han derivado deficiencias en el desempeño de las celdas, debido a una degradación en las propiedades fotovoltaicas causadas por la discontinuidad y no uniformidad de las películas delgadas de CdS, provocando huecos o vacancias que a su vez producen corto circuito en la celda [8]. Se ha estudiado el uso de capas transparentes de alta resistividad (HRT por sus siglas en inglés) entre las capas del óxido conductor transparente y el sulfuro de cadmio, y se ha reportado que mejora la morfología de las películas de CdS e incrementa el desempeño de la celda de CdTe. El uso de estas películas transparentes de alta resistividad de entre 100-200 nanómetros de espesor pueden impedir el paso de impurezas provenientes desde el óxido conductor transparente y/o desde el sustrato dando así mejores resultados [8]. Este trabajo se basa en la fabricación de celdas solares de CdTe/CdS procesadas mediante sublimación de espacio cercano y baño químico respectivamente, con la incorporación de una capa de alta resistividad de ZnO entre el óxido conductor transparente y el CdS, con el fin de evaluar las propiedades optoelectrónicas de la celda y así mejorar su desempeño.

2. ANTECEDENTES

2.1 Celdas solares

Una celda solar es un dispositivo electrónico en el cual se convierte directamente la energía de la luz del sol en electricidad debido al efecto fotovoltaico, el cual es un fenómeno físico y químico [9]. La luz que impacta en la celda solar produce tanto corriente como voltaje para generar capacidad electrónica. Este proceso requiere primero, un material en que la absorción de la luz eleve a un electrón a un nivel más alto de energía, seguido del movimiento de este electrón de alta energía en la celda solar hacia un circuito externo. El electrón entonces disipa su energía en el circuito externo y regresa a la celda solar. Una gran variedad de materiales y procesos pueden satisfacer potencialmente los requerimientos para la conversión fotovoltaica de energía, sin embargo, en la práctica se usa en gran medida materiales semiconductores en la forma de unión p y n [9].

Comúnmente las celdas solares son nombradas de acuerdo con el material semiconductor del cual están hechas. Estos materiales deben tener ciertas características para absorber la luz del sol. Las celdas solares pueden fabricarse de una sola capa de material absorbente de luz (única unión) o usar múltiples configuraciones físicas (múltiples uniones) para tomar ventaja sobre diferentes mecanismos de absorción y de separación de carga [9].

Así mismo, las celdas solares pueden clasificarse como celdas de primera, segunda y tercera generación. Las celdas de primera generación (también llamadas convencionales, tradicionales o de oblea) están hechas a partir de silicón cristalino, son la tecnología fotovoltaica comercialmente predominante, e incluye materiales como poli silicón y silicón monocristalino. Las celdas de segunda generación son las de película delgada, que incluyen silicón amorfo, CdTe y las celdas CIGS (cobre, indio, galio y selenio) las cuales son comercialmente significantes en la escala de utilidad para estaciones de energía fotovoltaica o también para sistemas de energía pequeños. La tercera generación de celdas solares incluye un número de tecnologías de película delgada, comúnmente descritos como fotovoltaicos emergentes, muchos de ellos no han sido comercializados apropiadamente y siguen siendo investigados o en fase de desarrollo [9].

2.2 Heteroestructura CdS/CdTe

Las celdas solares CdTe/CdS son dispositivos de hetero unión p-n en los cuales una película delgada de CdS forma la capa ventana tipo n y la capa absorbente de CdTe es depositada sobre la capa ventana.

La primera celda solar significativa de CdTe en condiciones de laboratorio fue reportada en 1972 por Bonnet y Rabnehorst, quienes desarrollaron una celda solar con película delgada de la hetero unión p-n CdTe-CdS con una eficiencia del 6% [10]. Años más tarde en 1982 Tyan, Pérez-Albuerne y colaboradores, fabricaron películas delgadas de CdTe/CdS obteniendo una eficiencia del 10% [11]. Más adelante, en 1993 Ferek-ides, Wu y colaboradores reportaron eficiencias del 15.8 % y 16.5 % para celdas solares de película delgada de CdTe/CdS [12]. El grupo de

Kodak logró un nivel de eficiencia del 10 % depositando CdTe mediante sublimación de espacio cercano, optimizando la temperatura de depósito y el contenido de oxígeno en el ambiente de depósito [13]. El récord de eficiencia obtenido para una celda solar de CdS/CdTe era de 20.4% en un nivel laboratorio, y 16.1% en paneles solares [9].

Años después, la compañía First Solar logró aumentar drásticamente el porcentaje de eficiencia de conversión de energía de celdas solares basadas en Teluro de Cadmio de 16.5% (donde se mantuvo estancada mucho tiempo) hasta 22.1 %, rompiendo récord a nivel laboratorio, aumentando el interés de los investigadores sobre estos dispositivos [14].

2.3 Oxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un fotocatalizador popular con una alta actividad y estabilidad química, presenta propiedades únicas como que no es tóxico, su disponibilidad abundante y por lo tanto su bajo costo. El ZnO es un semiconductor con un ancho de banda prohibida de 3.3 eV [15], por lo que puede ser usado como óxido conductor transparente en la configuración de las celdas solares. Debido a la naturaleza del óxido de zinc, provee características como alta transparencia, y excelentes propiedades eléctricas, lo cual lo convierte en una prometedora alternativa del FTO y el ITO en la aplicación para celdas solares de película delgada.

Diferentes grupos de investigación han estudiado las propiedades de la heteroestructura ZnO/CdS para distintos tipos de celdas, tal como lo es el trabajo de Uwe Rau y Marion Schmidt [16] quienes propusieron la necesidad de una capa de ZnO intrínseco debido a la no homogeneidad de la película policristalina absorbente y para prevenir partes altamente defectuosas en la película, con esto se busca dominar el voltaje en circuito abierto del dispositivo completo. Ellos comentan que al menos, para las celdas de película delgada de CIGS, la presencia de i-ZnO puede impedir que el nivel de Fermi se acerque mucho a la banda de conducción en la superficie del material y puede obstruir de esta forma la generación de defectos adicionales [16].

También resulta importante estudiar el efecto del espesor de las capas de ZnO, CdS y CdTe en la eficiencia de celdas solares, tal como el equipo de Devanshi Parashar y compañía [17] lo hicieron en una simulación numérica en la cual optimizaron los valores de espesor para estas capas. Obtuvieron finalmente que el sulfuro de cadmio es un buen compañero del telururo de cadmio, sin embargo, mayor espesor en la capa de CdS da como resultado una reducción en la eficiencia debido a su alta absorbanza óptica. La bicapa ventana de ZnO/CdS con una combinación de espesores de 250 nm/50 nm respectivamente llevaron a una mejor eficiencia. Debido al alto ancho de banda y la baja absorbanza del óxido de zinc, se favorecen las características para elegirlo como pareja del CdS [17].

Cuando óxido de zinc es empleado como una capa transparente de alta resistencia una pequeña parte del espectro ultravioleta se pierde, esto se debe a que la brecha óptica del ZnO es más baja si se compara, por ejemplo, con el SnO₂. Sin embargo, se tiene una ganancia inesperada en la interacción entre la ventana (CdS) y el contacto frontal. De hecho, al ser compuestos II-VI el óxido de zinc y el sulfuro de cadmio interactúan mejor juntos durante tratamientos a altas temperaturas, típicos en el proceso de telururo de cadmio, como resultado se obtiene mayor densidad en la superficie y películas de CdS libre de huecos estructurales [8].

3. MARCO TEÓRICO

3.1 Semiconductores

Todos los materiales presentan una banda de valencia con electrones y una banda de conducción, la distancia entre estas dos bandas se conoce como ancho de banda prohibida o brecha energética. Esencialmente la brecha energética representa la energía mínima requerida para excitar un electrón hacia un estado de energía más alto y que sea posible que suba a la banda de conducción, siendo así posible la conducción [18]. El nivel de energía más bajo se conoce como la banda de valencia y si existe una brecha entre esta banda y la de más alta energía que es la banda de conducción, será necesario suministrar energía para que los electrones sean excitados y libres de moverse. El tamaño y la existencia de esta brecha energética

permite visualizar la diferencia entre conductores, semiconductores y aislantes, una representación gráfica de las bandas de conducción y de valencia en cada tipo de material se ilustra en la siguiente imagen (Figura 2) [19]:

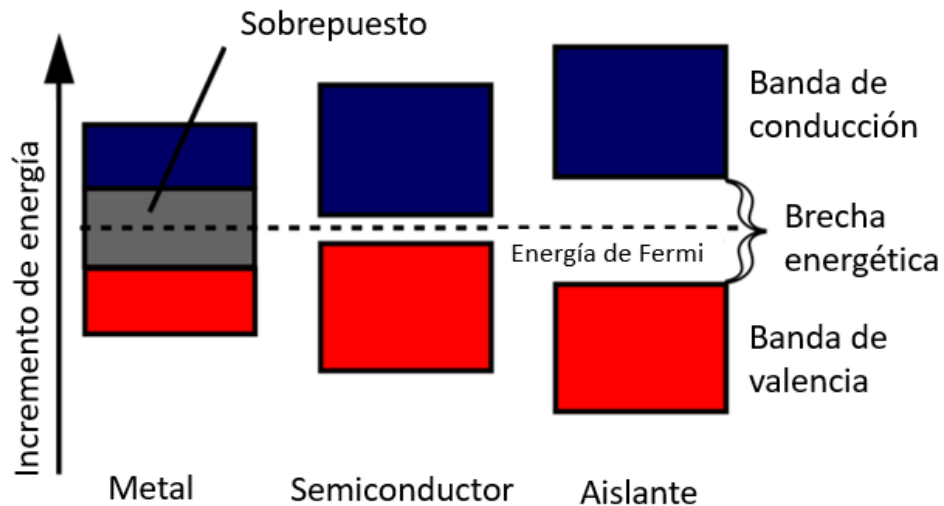


Figura 2. Estructura de bandas de un metal, semiconductor y aislante (modificado de [19]).

Se puede observar en la imagen anterior como la diferencia de tamaños entre la brecha energética proporciona distintas propiedades a conductores, semiconductores y aislantes. Para los aislantes los electrones de la banda valencia están separados por una brecha energética muy grande de la banda de conducción, esta distancia energética es tan grande que prohíbe a los electrones brincar hacia la banda de conducción, impidiendo así que la conducción ocurra. En los conductores la banda de valencia está traslapada con la banda de conducción, la distancia energética que los separa es de cero ya que por lo general se encuentra una banda sobre la otra, por lo que permite a los electrones moverse entre las bandas fácilmente y empezar a conducir electricidad. En el caso de los semiconductores, la brecha energética es lo suficientemente pequeña que sirve como puente a los electrones cuando son excitados de algún modo, por ejemplo, si se excitan directamente del sol como en el caso de las celdas fotovoltaicas. La

brecha energética tiene el tamaño promedio entre un conductor y un aislante, y en este modelo solo un número finito de electrones son capaces de alcanzar la banda de conducción y conducir cantidades pequeñas de electricidad [19].

Dentro de los materiales semiconductores se encuentran dos principales clasificaciones, los semiconductores intrínsecos en los cuales la brecha energética entre las bandas de valencia y de conducción es muy pequeña, por lo que algunos electrones presentan la suficiente energía térmica para saltar de la banda de valencia hacia la de conducción. Los electrones excitados dejan niveles de energía desocupados, conocidos como huecos en la banda de valencia, de modo que cuando un electrón se mueve llenando un hueco, por consiguiente, está creando otro hueco en la banda original de la que proviene este electrón, en algunos casos se considera que los huecos actúan como electrones de carga positiva y también como portadores de carga eléctrica. Al momento de aplicar un voltaje eléctrico al material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva y los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la terminal negativa, conduciendo así la corriente debida al movimiento de electrones y huecos. En los semiconductores intrínsecos al controlar la temperatura se controla el número de portadores de carga y con esto, la conductividad eléctrica. En el cero absoluto, todos los electrones se encuentran en la banda de valencia y todos los niveles de la banda de conducción se encuentran desocupados, al momento de aumentar la temperatura, hay mayor posibilidad de que se ocupe un nivel de energía de la banda de conducción o de que se presente un hueco en la banda de valencia [20]. Entonces, en un semiconductor intrínseco es posible la conducción como una propiedad de la estructura de las bandas del material en su estado puro.

Debido a que las variaciones en la temperatura ocasionan un cambio en la conductividad en un semiconductor intrínseco, es difícil controlar su comportamiento, por lo que intencionalmente se agrega un pequeño número de átomos de impureza de otro elemento en el material (método que se conoce como dopaje), lo cual produce un semiconductor extrínseco. Por lo tanto, la conductividad

el semiconductor extrínseco se deberá principalmente al número de átomos de impureza dentro de un rango específico de temperatura. Si en un átomo dopado con otro elemento, los electrones se transfieren de un elemento a otro se creará por consecuencia un hueco en la banda de valencia, incrementando así la conducción, el semiconductor resultante se describe como un semiconductor tipo p, que nos indica que la conducción es posible debido a los huecos positivos creados. Cuando se tiene un dopante con menos electrones que el átomo principal, se contribuye a niveles que acepten los electrones que provienen de la banda de valencia, lo que resulta en huecos en dicha banda conlleva un aumento en la conductividad eléctrica, por lo que el semiconductor dopado se clasifica en tipo p [20].

Si los átomos del dopante son transferidos, de otro modo, hacia la banda vacía de conducción se incrementará la conductividad, por lo que este tipo de dopaje resulta en un semiconductor tipo n, en el que se refiere a las cargas negativas de los portadores. Los átomos del dopante crean un conjunto de niveles ocupados llamados niveles donadores justo debajo de la banda de conducción, por lo que, si un dopante tiene más electrones que el átomo principal, estos niveles ocupados pueden sustituir los electrones de la banda de conducción, dando como resultado un aumento en la conductividad eléctrica, y la substancia se clasificaría como un semiconductor tipo n [20]. Una imagen ilustrativa de los niveles de aceptores y donadores dentro de las bandas de energía se muestra a continuación, (Figura 3):

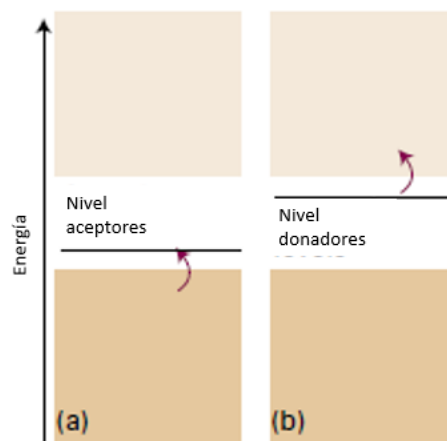


Figura 3. (a) Semiconductor tipo p (b) Semiconductor tipo n (modificado de [21]).

El máximo de la banda de valencia y en el mínimo de la banda de conducción tienen una forma parabólica y por lo tanto la masa efectiva del electrón cerca del mínimo de la banda de conducción es constante, de igual forma que la masa efectiva de los huecos cerca del máximo de la banda de valencia. Cuando el mínimo de la banda de conducción es igual al máximo de la banda de valencia, se trata de un semiconductor de ancho de banda prohibido directo, cuando estos dos no coinciden se dice que es un semiconductor de ancho de banda prohibido indirecto [13].

Cuando un semiconductor es sacado del equilibrio térmico ya sea por iluminación o el paso de corriente, las concentraciones de los electrones y de los huecos tienden a relajarse a sus valores en el equilibrio a través de un proceso llamado recombinación en el cual un electrón cae desde la banda de conducción hacia la banda de valencia, eliminando el hueco valencia-banda. Tiempos de vida cortos de los portadores de carga corresponden a altas velocidades de recombinación [13].

3.2 Unión p y n

Los semiconductores son materiales que tienen la capacidad de absorber luz y proporcionar una parte de la energía de los fotones absorbidos a portadores de corriente eléctrica como son los electrones y los huecos. Un diodo semiconductor separa y colecta a los portadores y conduce la corriente eléctrica generada en una dirección específica preferencial. Por lo tanto, una celda solar es simplemente un diodo semiconductor que se ha diseñado y construido para absorber y convertir eficientemente la luz del sol en electricidad y se compone de la unión metálica al ponerse en contacto un semiconductor tipo n y un semiconductor tipo p [13].

Toda radiación electromagnética, incluida la luz solar, se compone de partículas llamadas fotones, las cuales cargan cantidades específicas de energía determinadas por las propiedades espectrales de la fuente de luz. Solamente los fotones con la energía suficiente para crear un par electrón-hueco, es decir aquellos

con una energía mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor, participaran en el proceso de conversión de energía [13].

Cuando un semiconductor tipo n se pone en contacto con un semiconductor tipo p, se forma una unión p-n. En equilibrio térmico no hay flujo de corriente y por definición la energía de Fermi es independiente de la posición. Sin embargo, al existir una diferencia de concentración entre huecos y electrones en estos dos tipos de semiconductores, los huecos se difunden de la región tipo p hacia la región tipo n, y similarmente los electrones del material tipo n se difunden hacia la región tipo p. Mientras los portadores se difunden, impurezas cargadas (aceptores ionizados en el material p y donadores ionizados en el material n) se descubren, lo que significa que ya no son proyectados por el portador mayoritario. Al descubrirse estas cargas de impurezas, se produce un campo eléctrico (o diferencia de potencial electrostático) lo cual contrarresta la difusión de huecos y electrones. En equilibrio térmico la difusión y desplazamiento de corrientes para cada tipo de portador se balancea exactamente por lo que no hay flujo de corriente neto. La región de transición entre los semiconductores tipo n y p se llama región de carga espacial o región de agotamiento ya que efectivamente se agotan tanto electrones como huecos. Considerando que las regiones p y n son suficientemente anchas, las regiones del otro lado de la región de agotamiento tendrán una carga neutra (comúnmente llamada cuasi neutral) [13].

La afinidad de electrones es la energía mínima necesaria para liberar un electrón desde debajo de la banda de conducción hacia un nivel de vacío. El campo eléctrico es el resultado de descubrir donadores y aceptores ionizados y la oposición de la difusión de electrones y huecos en las regiones cuasi neutrales. Tanto el ancho de banda prohibida como la afinidad de electrones son dependientes de la posición, por lo que es más complicado el cálculo de las uniones electrostáticas y diagramas de energía de banda. Típicamente mientras más fuertemente este dopada la región cuasi neutral se llamará emisor y si esta dopada ligeramente se le conocerá como base. La región base comúnmente también se conoce como región absorbente ya

que la región emisora es usualmente muy delgada y gran parte de la absorción de luz ocurre en la base [13].

3.3 Efecto fotovoltaico

En 1839 mientras experimentaba con celdas electrolíticas hechas a partir de dos electrodos metálicos, el físico experimental francés Edmund Becquerel descubrió que cuando se exponen ciertos materiales a la luz del sol se puede generar una corriente eléctrica débil. El llamó este fenómeno “efecto fotovoltaico”, el cual es el proceso básico por el cual una celda solar convierte la luz del sol en electricidad [22]. Este efecto es el que hace que los paneles solares sean útiles, debido a que las celdas solares están compuestas de dos diferentes tipos de semiconductores, uno tipo p y otro tipo n, los cuales están unidos en conjunto para crear una unión p-n. La luz está compuesta de fotones, los cuales son un pequeño conjunto de energía o radiación electromagnética, y son absorbidos por la celda fotovoltaica. Cuando la luz se encuentra a cierta longitud de onda e incide sobre la celda, la energía en forma de fotón es transferida a un átomo dentro de la unión p-n; específicamente a los electrones del material. Dicho proceso provoca que estos electrones brinquen hacia un nivel más alto de energía, es decir, la banda de conducción, dejando atrás un hueco en la banda de valencia. Ese movimiento provoca dos portadores de carga, un par electrón-hueco y como se mencionó anteriormente, el movimiento de electrones crea una corriente eléctrica dentro de la celda [22]. La creación de pares electrón-huecos por medio de la absorción de la luz del sol es esencial para la operación de las celdas solares. La excitación de un electrón directamente desde la banda de valencia (el cual deja un hueco) hacia la banda de conducción se conoce como absorción fundamental [13]. Una ilustración de este proceso se muestra en la siguiente Figura (Figura 4):

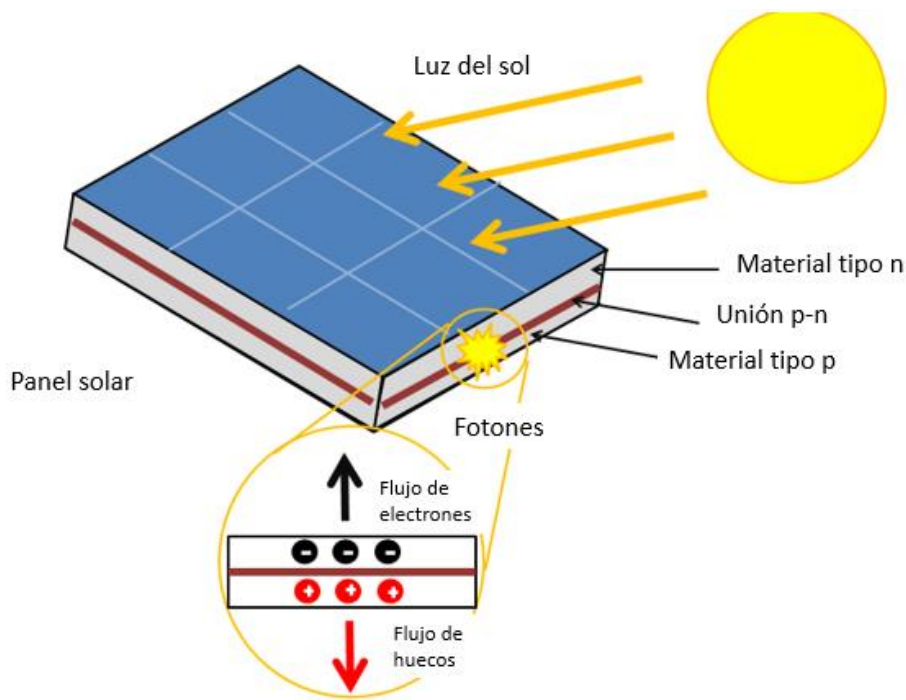


Figura 4. Proceso del efecto fotovoltaico (modificado de [23]).

3.4 Telururo de Cadmio

El telururo de cadmio (CdTe) es un compuesto semiconductor de los grupos II B y VI A con un ancho de banda prohibida óptico que se empareja cercanamente al espectro solar óptimo para la conversión de energía fotovoltaica [13]. Tiene un ancho de banda prohibida directo de 1.42 eV como poli cristal y 1.5 eV en su forma de un solo cristal. Muestra excelentes propiedades eléctricas y ópticas por lo que es utilizado en diferentes dispositivos optoelectrónicos [4]. Su coeficiente de absorción en la parte visible del espectro solar está en el rango de $(10^4 - 10^5) \text{ cm}^{-1}$, lo cual significa que una capa de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor es suficiente para capturar toda la luz visible, exhibe una alta entalpía de formación (100 kJ/mol) lo cual indica una buena estabilidad termodinámica [8].

En 1954, Jenny y Bube fueron los primeros en reportar que conductividades tipo p y tipo n podían obtenerse al dopar el CdTe con impurezas. Kruger y de Nobel

demonstraron que el tipo de conductividad podría ser controlado al variar la estequiometría de Cd-Te. Cd en exceso conlleva una conductividad tipo n y Te en exceso conlleva una conductividad tipo p [13]. Se ha reportado que la tecnología de CdTe es alrededor de 30% más barata que la tecnología de seleniuro de cobre indio galio (CIGS) y un 40% más barata que la tecnología de silicio [24].

Por otra parte, para las películas delgadas de CdTe existen diferentes técnicas de depósito como deposición física de vapor (PVD), pulverización catódica o magnetrón, erosión catódica, electrodeposición, procesos auto catalíticos y sublimación en espacio cercano (CSS), esta última con la ventaja de ser sencilla de realizar [25].

3.5 Sulfuro de Cadmio

El sulfuro de cadmio (CdS) es un semiconductor de los grupos II B y VI A con un ancho de banda prohibida de 2.45 eV. Es ampliamente usado como capa buffer en celdas solares por sus superiores propiedades optoelectrónicas. La transparencia óptica de las películas de CdS puede ser fácilmente controlada variando el espesor de la película. Varios métodos químicos y físicos pueden ser usados para depositar películas delgadas de CdS, como lo son: pirolisis por pulverización, erosión catódica, deposición por baño químico, entre otros más [4]. El baño químico es uno de los métodos potenciales y de bajo costo para el depósito de películas, el cual produce una capa compacta y que cubre perfectamente a la capa de óxido conductor transparente (TCO). Otra propiedad interesante de este material es que provee estabilidad química y térmica a la película delgada de CdTe [4].

3.6 Configuración superestrato y sustrato de una celda solar

El diseño de las películas delgadas actual es completamente diferente comparado con las celdas solares de primera generación (silicón monocristalino y policristalino). Las celdas solares CdTe/CdS pueden ser generalmente desarrolladas por dos formas fundamentales como superestrato y sustrato dependiendo de la dirección de la luz incidente en la capa ventana [12].

La principal diferencia entre estos dos conceptos consiste en la secuencia de las capas delgadas individuales [8]. En la configuración superestrato, la luz entra a través del sustrato y alcanza la celda [4] por lo que, como consecuencia, únicamente se pueden emplear sustratos transparentes ya que la luz debe pasar a través del sustrato [8]. En la configuración sustrato la luz entra a través de la celda y alcanza al óxido conductor transparente, [4] por esta razón, sustratos opacos son comúnmente usados, incluyendo las láminas metálicas flexibles, polímeros y cerámicas comerciales [8]. Las celdas de CdTe operan mejor en la configuración superestrato, donde la luz entra a la unión activa a través del vidrio [25]. En la Figura 5 se ilustra el acomodo de las capas en una celda solar y la entrada de la radiación solar en cada una de las configuraciones correspondientes, en el inciso A, se observa la configuración sustrato en el que la radiación solar entra directamente a través del contacto metálico y en el inciso B, en la configuración superestrato la radiación solar entra desde el sustrato.

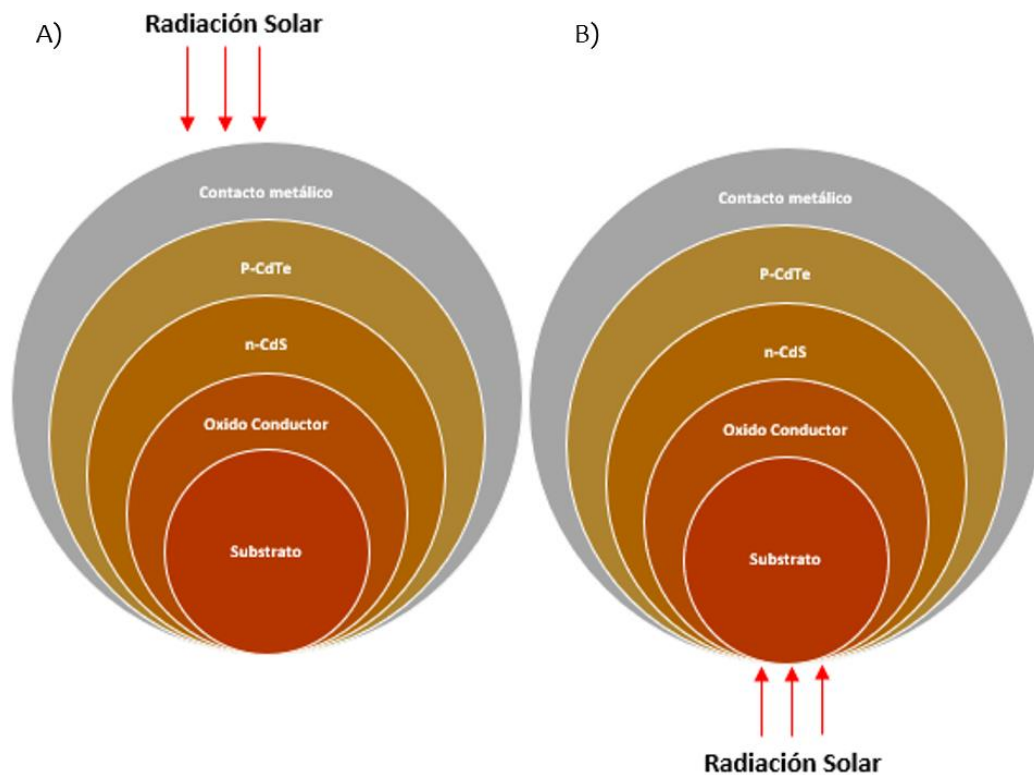


Figura 5. Configuración sustrato (A) y superestrato (B).

3.7 Baño químico

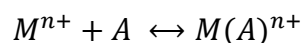
El depósito por baño químico (CBD por sus siglas en inglés) es un proceso de crecimiento en solución, el cual se ha aplicado extensivamente en la investigación e industrialmente para el depósito de películas delgadas de CdS en diferentes sustratos, esto debido a su simplicidad, que se trabaja a bajas temperaturas, su escalabilidad y reproducibilidad, así como su alta estabilidad, bajo costo y una obtención de altas eficiencias logradas por este proceso [26].

Principalmente el crecimiento de películas delgadas de CdS por baño químico se divide en dos mecanismos: reacción heterogénea (depósito ion por ion) y reacción homogénea (depósito grupo por grupo). En el mecanismo heterogéneo, los iones de cadmio y azufre se adjuntan al sustrato y después se lleva a cabo la reacción química para la formación de CdS, mientras que en el mecanismo homogéneo los iones reaccionan para formar CdS dentro de la solución y después se adhieren sobre el sustrato [26].

Particularmente, el depósito de CdS por baño químico se basa en la liberación lenta de iones de cadmio y sulfuro y su posterior condensación sobre un sustrato en un baño de solución acuosa alcalina, proporcionando uniformidad y adherencia a las películas delgadas de CdS.

La mezcla de reacción se compone de soluciones acuosas diluidas de una fuente de iones metálicos, generalmente una sal, un agente acomplejante y una fuente de iones calcogenuros. Los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, por lo que en la solución dichos iones se encontrarán libres.

El agente complejante tiene la función de atrapar los iones metálicos en la mezcla de reacción y liberarlos paulatinamente, lo cual se lleva a cabo por medio de una reacción del tipo:



donde M representa al ion metálico de valencia n y A al agente complejante $M(A)_n$ se denomina ión complejo. La concentración de iones metálicos libres a cierta temperatura está determinada por la constante de equilibrio de la reacción, la cual se denomina constante de equilibrio de ion complejo.

La disponibilidad de núcleos sobre la superficie del sustrato hace posible que ocurra la reacción. Los núcleos se desarrollan cuando las especies metal-hidroxilo se adsorben en la superficie y se combinan con otras especies formando aglomerados, este proceso se conoce como nucleación. Los grupos hidroxilo se sustituyen por iones metálicos formando una capa inicial de metal calcogenuro. Por lo que el depósito de la película ocurre por la condensación de iones metálicos y calcogenuros sobre dicha capa [27].

La nucleación y crecimiento de las películas delgadas crecidas empleando la técnica de baño químico se puede influenciar por parámetros como el tipo de material del precursor, la concentración de los precursores, la temperatura del baño, el tiempo de depósito, el equilibrio de solubilidad, el pH de la solución, la velocidad de agitación y la naturaleza del sustrato. La calidad de las películas delgadas de CdS depende de la precipitación controlada de los iones tanto de cadmio como de azufre [26].

3.8 Sublimación de espacio cercano

Por sus siglas en inglés CSS (close space sublimation), la sublimación de espacio cercano es uno de los métodos más simples en el depósito físico de vapor. Materiales semiconductores especiales que evaporan debajo de los 800 °C, pueden ser depositados sobre sustratos como el vidrio bajo presión atmosférica o de vacío [28].

También conocida como transporte de vapor de espacio cercano (CSVT), donde la fuente de material de CdTe es soportada en un portador con la misma área del sustrato, el portador de la fuente y el sustrato sirven como subsectores para el calentamiento por radiación y conducción de la fuente de CdTe y del sustrato,

respectivamente. Un espaciador sólido aislante permite el aislamiento térmico de la fuente con el sustrato, para que el diferencial de temperatura pueda ser llevado a cabo durante la duración del depósito. Comúnmente el ambiente de depósito contiene gases no reactivos como N₂, Ar o He [13].

En la Figura 6 se observa una representación esquemática de cómo se lleva a cabo el proceso de sublimación en espacio cercano, así como algunas condiciones de referencia.

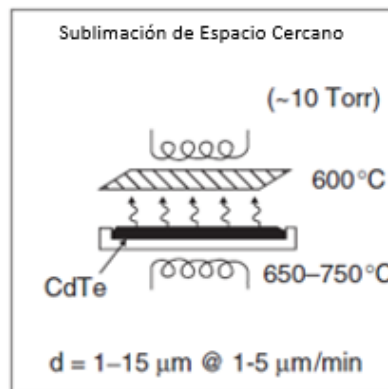


Figura 6. Representación esquemática de la sublimación de espacio cercano (modificado de [13]).

El proceso consiste en colocar el sustrato y la fuente de material en los soportes separados por una pequeña distancia entre sí, y el sistema se cierra para hacer pasar el gas inerte y mantener un ambiente controlado dentro de la cámara. El sistema se mantiene a las temperaturas deseadas usando radiación infrarroja y termopares en los soportes de las muestras [28].

Actualmente, las celdas solares de película delgada más eficientes han sido con CdTe como capa absorbente depositado usando CSS. Esta técnica es atractiva entre los investigadores debido a su alta velocidad de depósito, la simplicidad de operación, los bajos niveles de vacío durante el depósito y la facilidad de fabricar grandes volúmenes de módulos comerciales. Los parámetros más vitales para el

depósito por CSS incluyen: la temperatura de la fuente y del sustrato, la presión de la cámara, el tiempo de depósito y la atmosfera de depósito [29], así como la composición de la muestra [28].

3.9 Tratamiento de activación

Un paso importante en la construcción de celdas solares previo al depósito de los contactos traseros, es el proceso de activación, el cual consiste en el tratamiento de la superficie de CdTe en una atmosfera que contenga cloro, así como lo reporta el grupo de investigación de Romeo [30]. Este proceso actúa para formar la unión fotovoltaica en la interfaz de CdTe/CdS y pasivar los límites de grano, lo cual es esencial para lograr altas eficiencias de los dispositivos [31]. La comunidad científica está de acuerdo en que durante este tratamiento se producen cambios en el crecimiento de los granos dentro de la interfaz CdS/CdTe, se remueven defectos y se provoca la pasivación de los granos del material. El resultado más importante de este tratamiento dentro de la metodología es el incremento de la eficiencia en el dispositivo fotovoltaico, sin embargo, faltan más detalles por afinar en este procedimiento ya que aún no se encuentran las condiciones óptimas [32]. Además, dicho tratamiento es conocido también por promover la difusión interna entre el CdS/CdTe lo cual puede afectar la viabilidad de recombinación en la interface [33]. Recientes revisiones sobre este proceso han identificado ciertas áreas clave que requieren una investigación más profunda para entender por completo este paso crucial y con esto, aumentar la eficiencia de conversión. Los reportes en este campo de investigación usualmente discuten sobre la recristalización, el crecimiento de los granos, cambios en la morfología, límites de grano, así como cambios en la conductividad eléctrica, concentración de dopaje, y composición del material [34].

El proceso de activación se puede llevar a cabo por diferentes métodos como lo es el secado con una mezcla de gases tales como: Ar-CHClF₂, Ar-O₂- CHClF₂, O₂-CHClF₂, y aire- CHClF₂, y el método húmedo, para el cual se puede emplear: CdCl₂ disuelto en metanol o evaporado a alto vacío. Todos estos procesos se aplican para después calentar la celda solar en un rango de 390-430 °C por 20-30 minutos [35].

Sin embargo, la aplicación industrial del CdCl_2 como activador involucra acciones de seguridad y prevención de contaminantes tanto para el ser humano como para el ambiente, debido a que este compuesto es cancerígeno, mutagénico y genera residuos tóxicos, los cuales necesitan de un tratamiento químico y eso incrementa el costo de producción de las celdas. Por lo tanto, investigaciones se han esforzado en desarrollar tratamientos de activación con cloro de bajo costo y no tóxicos [35].

Un cambio en el proceso es el de sustituir CdCl_2 por MgCl_2 , tiene un gran potencial de reducir el costo de generación de energía por parte de fotovoltaicos de CdTe y minimizar los riesgos en la producción industrial. En el trabajo de Major y colaboradores se demostró que celdas solares preparadas empleando MgCl_2 (el cual no es tóxico y es más barato) lograron una eficiencia alrededor del 13%, similares a las que se obtienen empleando CdCl_2 [31].

El MgCl_2 presenta dos ventajas: Un cambio menor en el proceso de fabricación, así como que evita poner en riesgo la salud y el ambiente. En el grupo de investigación de Mis-Fernández [35] compararon diferentes materiales y métodos para el tratamiento de activación, siendo el MgCl_2 el responsable de mejorar las propiedades para obtener un dispositivo con una eficiencia del 12.5% con un área de 0.5 cm^2 [35].

3.10 Eficiencia en celdas solares

Algunas figuras de mérito importantes para las celdas solares son: la corriente en corto circuito, el voltaje de circuito abierto, y el factor de llenado. Cuando el voltaje aplicado es suficientemente grande que la corriente del diodo (corriente de recombinación) se vuelve significativa, la corriente de la celda solar decae rápidamente. Otro punto interesante, es el punto de la curva I-V donde la energía producida es máxima. Esto se refiere al punto de máximo poder con $V=V_{MP}$ y $I=I_{MP}$, este punto define el rectángulo cuya área se define por $PMP=V_{MP}I_{MP}$, y es el rectángulo más grande para cualquier punto de la curva I-V. El rectángulo definido por el V_{OC} y I_{CS} proporciona una referencia conveniente para describir el punto de

máxima energía obtenida. El factor de llenado es la medida de que tan cuadrado es la gráfica característica I-V y siempre es menor a 1 [13].

Tomando en cuenta que solo los fotones con una energía mayor al ancho de banda prohibida podrán generar un par electrón-hueco, para contribuir en la conversión de energía en la celda solar, es claro, que el ancho de banda prohibida determina que tan bien se asemeja la celda solar con el espectro solar. Para maximizar la eficiencia de los fotones la celda solar se debe diseñar con una cantidad mínima de sombreado de la cuadrícula, una mínima reflectancia y ser lo suficientemente gruesa ópticamente para que la mayoría de los fotones se absorban [13].

Empíricamente se tiene que las mejores celdas solares tienen un voltaje de circuito abierto aproximado a 0.4 V, que es menor que el voltaje de ancho de banda prohibido (sin concentración solar). Por lo que, claramente se desea tener un voltaje de circuito abierto cercano al voltaje de ancho de banda prohibido. En el circuito abierto al no tener flujo de portadores fuera del dispositivo, cada par electrón-hueco se recombinará. El ritmo de esta recombinación o la corriente de saturación reversible es lo que restringe el voltaje de circuito abierto [13].

Se puede deducir, por lo tanto, que el diseño de una celda solar eficiente se logrará a través de ciertos objetivos [13]:

- Seleccionar un material semiconductor con un ancho de banda prohibido que sea acorde al espectro solar.
- Minimizar las pérdidas ópticas como el sombreado de la rejilla, reflectancia y absorción en los componentes ópticos, también maximizar el espesor óptico de la celda solar y por lo tanto maximizar la eficiencia de los fotones.
- Minimizar las resistencias en serie y en corto en la celda, así como sus conexiones, por lo tanto, el factor de llenado se maximizará.
- Minimizar los ritmos de recombinación tanto en la superficie como dentro, maximizará por lo tanto el voltaje en circuito abierto.

- Minimizar los ritmos de recombinación en la superficie como dentro de la celda, maximizará la colección de eficiencia interna y por lo tanto la corriente en corto circuito.

3.11 Caracterización

3.11.1 Espectroscopia Raman

La espectroscopía nace como el estudio de la interacción entre la radiación y la materia en función de la longitud de onda. Esta técnica comprende el uso de los efectos de absorción, emisión o dispersión de radiación electromagnética por el material, con el fin de estudiar cuantitativamente o cualitativamente la materia [36].

La espectroscopía Raman es una técnica espectroscópica empleada para el análisis cuantitativo de cualquier material. Una de sus principales ventajas es que es un proceso no destructivo y la muestra no requiere preparación previa [36].

Esta técnica se basa en el fundamento físico, efecto Raman, el cual consiste en la dispersión inelástica de una fracción de la luz incidente en la muestra, la cual sufre un cambio de frecuencia debido al intercambio de energía con la materia en dicha colisión, de acuerdo con la ecuación de energía de los fotones:

$$\Delta E = h\Delta\nu$$

donde h es la constante de Planck y ν la frecuencia de la luz incidente.

La medición se lleva a cabo cuando un haz de luz monocromático incide sobre la muestra, dispersándose de forma elástica (dispersión Rayleigh) en su mayoría, sin embargo, existe una cantidad de luz que ha sido dispersada inelásticamente y por lo tanto presenta un cambio en su frecuencia. Dichos cambios en la frecuencia son característicos de la naturaleza química y del estado físico de la muestra, y por lo tanto permiten identificar distintos compuestos y características moleculares [36].

Según la frecuencia de los fotones dispersados, existen tres tipos de dispersión [36]:

Dispersión Rayleigh: Cuando la colisión es elástica, la frecuencia del fotón incidente y emitido es la misma, y por lo tanto no se presenta una variación en su energía. Dicho proceso no proporciona información espectroscópica.

Dispersión Raman Stokes: El choque es inelástico y la frecuencia del fotón emitido es menor, lo cual significa que se ha transferido energía a la molécula, la cual se encontrará en un estado vibracional o rotacional superior a la inicial.

Dispersión Raman Anti Stokes: De igual forma se da cuando el choque es inelástico, y con frecuencias mayores a la del fotón. La molécula no se encontraba en el estado fundamental, y al proporcionar energía al fotón, decae al estado de mínima energía.

3.11.2 Difracción de rayos X

Cuando un haz monocromático (de una sola longitud de onda) del mismo orden de magnitud del espaciamiento atómico del material golpea a un átomo, los rayos X se dispersan en todas direcciones. La mayor parte de la radiación dispersa por un átomo anula la dispersada por otros átomos. Sin embargo, los rayos X que golpean ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos se ven reforzados en vez de eliminados. Este fenómeno se conoce como difracción. Los rayos X han sido difractados o el haz ha sido reforzado, cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg:

$$\frac{\lambda}{2 d_{hkl}} = \text{sen } \theta$$

Donde θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz [20].

A partir de los datos recopilados al hacer la caracterización se obtiene un patrón de difracción el cual nos proporciona los picos de intensidad correspondientes con la estructura cristalina y acomodo de los átomos de la muestra, en la Figura 7 se muestra el patrón de difracción del oro como ejemplo ilustrativo:

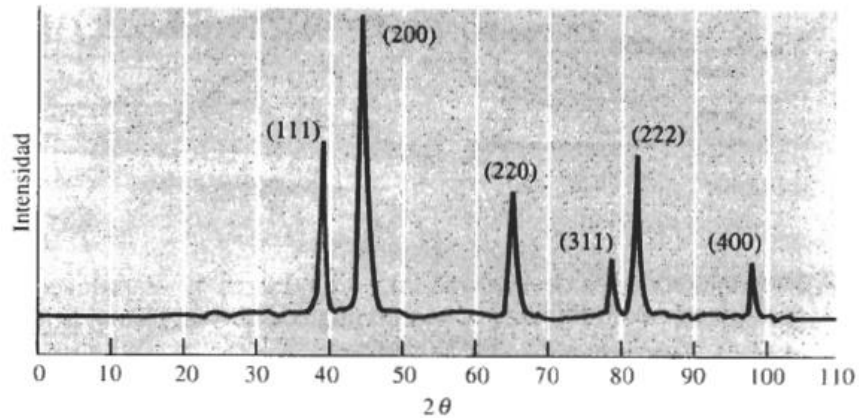


Figura 7. Patrón de difracción del oro [20].

Mediante esta técnica de caracterización se puede conocer la estructura cristalina y las fases del material obtenido, tamaño de cristal, micro estrés, densidad de dislocaciones y parámetros de red.

Para el cálculo del tamaño de cristal se emplea la fórmula de Debye Scherrer la cual es:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde λ es la longitud de onda del rayo x con un valor de 1.5405 Å, β es el ancho completo a la mitad del máximo o por sus siglas en inglés (FWHM) en radianes, y θ es el ángulo de difracción en grados [37].

La densidad de dislocaciones indica el número de defectos presentes en los cristales de la muestra y se calcula mediante la siguiente fórmula en líneas por metro cuadrado:

$$\delta = \frac{1}{D^2}$$

En el cálculo del número de cristalitas por unidad de área (N) se hace uso del espesor de las películas (t) en la siguiente ecuación:

$$N = \frac{t}{D^3}$$

Y por último para cálculo del micro estrés (ε) en el material es necesario emplear la siguiente fórmula [37]:

$$\varepsilon = \frac{\beta \cos \theta}{4}$$

La evaluación de estos parámetros nos permitió determinar en qué condiciones de crecimiento se obtienen películas de CdS y CdTe con las mejores propiedades estructurales.

3.11.3 Caracterización óptica por UV-Vis

Cuando la luz (considerada como energía) es absorbida por una molécula se origina un salto desde un estado energético basal o fundamental, E_1 , a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2 . Y sólo se absorberá la energía que permita el salto al estado excitado. Cada molécula tiene una serie de estados (o bandas) que la distingue del resto de moléculas. Como consecuencia, la absorción que a distintas longitudes de onda presenta una molécula (debido a su espectro de absorción) constituye una señal de identidad de esta. La espectrofotometría UV-Visible es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración [38].

El principio fundamental de la espectroscopía se basa en la capacidad de las moléculas de absorber longitudes de onda de radiaciones dentro del espectro Ultravioleta-visible, esto depende de la estructura atómica del material y las condiciones del medio, como resultado se obtiene la longitud de onda en la que el material transmite y absorbe la luz, lo cual proporciona información para la determinación y caracterización de las muestras. Con estos datos se puede hacer el cálculo y la estimación del ancho de banda prohibida de las películas sintetizadas, y proporcionar una amplia visión de las propiedades ópticas del material.

A partir del espectro de transmitancia se calcula el coeficiente de absorción (α), empleando la siguiente ecuación:

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha l)$$

Donde T es la transmitancia, R es la reflectancia y l es el espesor de la película.

Para poder interpretar los resultados se hace uso de la relación de Tauc, el cual es un método gráfico que relaciona $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ y se emplea para determinar el ancho de banda (E_g) al adecuar la parte lineal de la curva de dicha gráfica, donde $h\nu$ es la energía del fotón.

Como se observa en la Figura 8 como ejemplo ilustrativo de la relación de Tauc las flechas en dirección al eje de la energía del fotón indican el valor del ancho de banda, y se calculan alineando las curvas con el eje de las abscisas [39], [40].

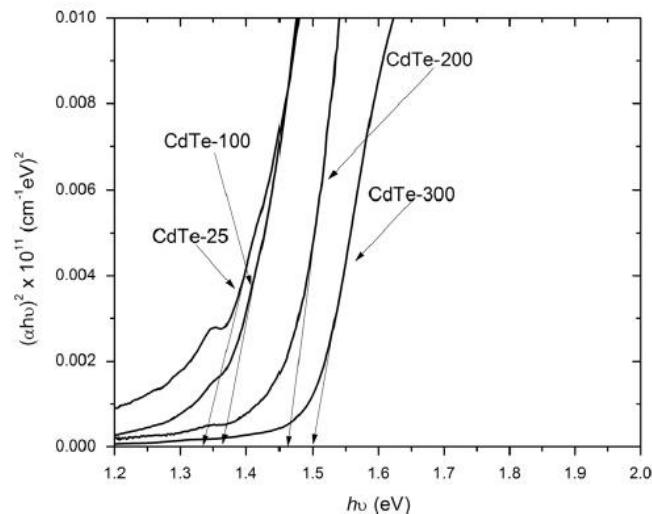


Figura 8. Ejemplo ilustrativo del cálculo del ancho de banda mediante la relación de Tauc [40].

3.11.4 Caracterización eléctrica por efecto Hall

La técnica de efecto Hall puede ser usada para determinar la concentración de carga, la movilidad de carga y el tipo de carga (electrones o huecos) debido al voltaje Hall que resulta que la aplicación de campos magnéticos y eléctricos de manera

ortogonal sobre la muestra [41]. En las mediciones Hall usualmente al inicio se asume una muestra rectangular con un grosor constante, donde una corriente I de un tipo de portador de carga fluye paralelo a los lados como se muestra en la Figura 9. Cuando un campo magnético es aplicado perpendicularmente a la superficie de la muestra los portadores de carga en movimiento serán desviados por la acción de la fuerza de Lorentz. La fuerza de Lorentz transversal será compensada por un campo eléctrico construyéndose a partir de la redistribución de los portadores de carga móviles [42].

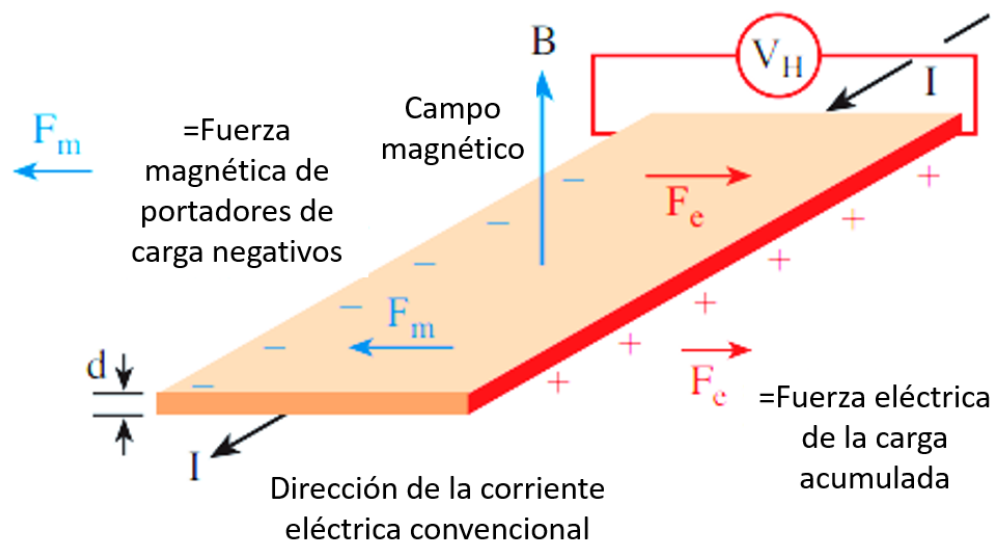


Figura 9. Dibujo de efecto Hall en una muestra delgada idealizada con el campo magnético perpendicular a el plano conductivo, asumiendo la conducción de electrones (modificado de [43]).

Como resultado de esta medición se obtiene el voltaje Hall, el cual es empleado dependiendo del signo del valor obtenido para determinar si es una partícula positiva o negativa la que se encuentra en la muestra, también se obtiene la concentración de portadores (n), resistividad, tipo de conductividad si es tipo p o tipo n, y a partir de la conductividad es posible calcular la movilidad, lo cual ayuda a evaluar las propiedades electrónicas de las películas depositadas.

4. HIPÓTESIS

La incorporación de una película delgada de alta resistencia de ZnO permitirá reducir la densidad de corriente interfacial entre el SnO₂:F y el CdS, lo cual incrementará la eficiencia de los dispositivos basados en la heteroestructura CdS/CdTe.

5. OBJETIVO GENERAL

Obtener y estudiar las propiedades optoelectrónicas de la heteroestructura ZnO/CdS, donde el CdS se obtendrá por la técnica de baño químico sobre sustratos de vidrio/SnO₂:F/ZnO, a fin de evaluar su uso y aplicación en celdas solares de CdTe.

6. OBJETIVOS PARTICULARES

1. Obtener películas de CdS variando la concentración de los precursores para depositar películas sobre sustratos de vidrio/SnO₂:F/ZnO por baño químico.
2. Evaluar las propiedades estructurales y optoelectrónicas de las películas de CdS obtenidas por baño químico sobre los sustratos de vidrio/SnO₂:F/ZnO.
3. Obtener películas de CdTe mediante la técnica de sublimación en espacio cercano sobre sustratos de vidrio/SnO₂:F/ZnO/CdS.

4. Evaluar las propiedades fotovoltaicas de la celda solar basada en la heteroestructura vidrio/SnO₂:F/ZnO/CdS/CdTe.

7. METODOLOGÍA

7.1 Limpieza de sustratos

Se utilizaron sustratos de vidrio/SnO₂:F. Éstos, se lavaron previamente con una solución de agua destilada con jabón dextrán al 10% mediante un baño ultrasónico, dos veces. Después, se dejaron en una solución conocida como mezcla crómica por 48 horas, para eliminar cualquier resto orgánico y de jabón que pudiera tener el sustrato. Después de enjuagar esta mezcla, se lavaron en baño ultrasónico con agua destilada por 15 minutos y enseguida con agua destilada y jabón neutro al 10% por otros 15 minutos, este paso se repitió 2 veces enjuagando entre cada uno. Los sustratos una vez limpios, se secaron con gas nitrógeno y se almacenaron en bolsas de plástico. Se consideró esta limpieza para los sustratos con el objetivo de eliminar todo tipo de impureza o suciedad que pudieran afectar el depósito de las películas [44].

7.2 Depósito por baño químico

El depósito de las películas de CdS sobre vidrio/SnO₂:F/ZnO se realizó mediante la técnica de baño químico a una temperatura de 90 °C durante todo el proceso empleando un parrilla de calentamiento y un termómetro, sobre la parrilla se colocó un vaso precipitado de 250 ml y se introdujo un portasustratos con 4 sustratos previamente lavados y un agitador a velocidad moderada. Se agregaron 100 mL de agua desionizada al vaso, y al llegar a la temperatura deseada se agregaron las soluciones previamente preparadas como se muestra en la Tabla 1, de cloruro de cadmio, hidróxido de amonio, cloruro de amonio y tiourea, en ese orden esperando un minuto entre cada una y cuidando la temperatura en todo momento, después se tapó con plástico film y se tomó el tiempo de 1 hora. Al finalizar se trataron los residuos y el vaso se volvió a llenar con agua desionizada para darle un tratamiento

de ultrasonido a los sustratos durante 15 minutos y después se pusieron a secar. En la Figura 10 se observa el montaje del procedimiento de depósito por baño químico en el que se empleó la parrilla de calentamiento y agitación, un vaso de precipitado, porta sustratos, plástico y un termómetro [45].



Figura 2. Procedimiento de síntesis de películas de CdS por baño químico.

Tabla 1. Concentración de soluciones iniciales para el depósito por baño químico.

| REACTIVO | CONCENTRACIÓN (M) | PESO (g) | VOLUMEN (mL) |
|--|-------------------|----------|--------------|
| CdCl ₂ | 0.025 | 0.1142 | 20 |
| NH ₄ OH | | | 10 |
| NH ₄ Cl | 0.075 | 0.0802 | 20 |
| CH ₄ N ₂ S (Tiourea) | 0.05 | 0.0761 | 20 |

En la Tabla 1 se detallan las concentraciones de partida de cada reactivo para el depósito de películas delgadas de CdS. Para encontrar las condiciones óptimas de depósito se varió la concentración de cloruro de amonio y tiourea.

7.3 Sublimación de espacio cercano

El sustrato de vidrio/SnO₂:F/ZnO/CdS se colocó sobre el sistema de sublimación de espacio cercano, en donde la fuente de material de CdTe fue polvo con 99.99% de pureza (Sigma Aldrich). La temperatura para la fuente de CdTe fueron 605 °C y la temperatura del sustrato se trabajó en 500 °C. La distancia entre la fuente y el sustrato fue aproximadamente de 0.15 cm y el tiempo de crecimiento fue de 10 min, de acuerdo con lo estudiado en el grupo de trabajo. La presión en el sistema de depósito se mantuvo aproximadamente en 10⁻² Torr. [46].

7.4 Tratamiento de activación

La activación de las celdas de vidrio/SnO₂:F/ZnO/CdS/CdTe se llevó a cabo mediante un tratamiento térmico con MgCl₂. Se pesaron 7.9 gr de MgCl₂ que se disolvieron en 90 mL de metanol de forma paulatina con ayuda de un agitador magnético, después se preparó la solución nitrofosfórica (NP) para la cual se emplearon 23.2 ml de agua desionizada, 0.8 ml de HNO₃ y 56 ml de H₃PO₄. Se precalentó la mufla a 400 °C y cada muestra se sumergió 60 segundos en la solución de MgCl₂ agitando constantemente y sin secarla por completo se colocó en la mufla durante 25 min. Una vez retirada de la mufla y a temperatura ambiente, se enjuagó con la solución NP durante 30 segundos en movimiento para retirar las sales de MgCl₂, y por último se enjuagó con abundante agua desionizada con el fin de remover el exceso de ácido y evitar la degradación de las celdas.

7.5 Caracterización

La caracterización estructural de las películas delgadas de CdTe/CdS se llevó a cabo por mediciones de difracción de rayos X (XRD) usando un difractómetro RIGAKU Ultima IV con una longitud de onda de cobre de 1.5406 Angstroms.

El espesor de las películas se midió empleando un perfilómetro Sloan Dektak II y con ayuda de una cinta térmica se marcó el escalón de la película.

Para caracterizar morfológicamente las muestras se empleó un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo FEI NOVA Nano SEM [44].

La caracterización eléctrica se realizó por la técnica de Efecto Hall, el equipo se encuentra disponible en la Facultad de Química, la muestra requiere un tamaño de 1 cm por 1 cm para un ajuste correcto a los contactos.

Las mediciones de espectroscopía Raman se realizaron con un sistema micro Raman ThermoFisher DXR-3.

La absorbancia y transmitancia se obtuvieron en función de la longitud de onda mediante un espectrofotómetro UV-vis ThermoFisher Genesis 10S.

La medición de eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos se realizó empleando un simulador solar. Este equipo se encuentra disponible en la Facultad de Química y se compone de una lámpara de arco de Xenón, la cual irradia una potencia de 100 W/cm², representando 1.5 AM que es el estándar de iluminación solar a nivel del mar cuando el ángulo cenit del sol es aproximadamente 48° [44].

8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A lo largo de esta investigación se realizaron tres conjuntos de celdas solares de CdTe. Para el primer y segundo lote se probaron diferentes concentraciones de precursores en la síntesis de CdS por baño químico y se realizaron depósitos con la configuración vidrio/FTO/ZnO/CdS/CdTe. Después se seleccionó las condiciones de las celdas solares más eficientes, y se realizaron celdas con la configuración vidrio/FTO/CdS/CdTe (celdas de referencia), dichas celdas de referencia se emplearon para evaluar el efecto de la película de ZnO en el desempeño final de la celda. En el tercer lote se trabajó únicamente con las condiciones de las celdas más eficientes y su referencia, por lo que se decidió analizar el efecto del tratamiento térmico sobre la película de CdTe.

8.1 Películas de CdS por baño químico

8.1.1 Caracterización estructural

Se realizó la difracción de rayos X de las películas de CdS, dichas películas analizadas se obtuvieron bajo concentraciones de precursores que presentaron las mejores propiedades fotovoltaicas, el estudio se llevó a cabo sobre sustratos de vidrio común y de la estructura vidrio/FTO.

En la Figura 11 A) se presentan los difractogramas de rayos x correspondiente a las muestras vidrio/FTO/CdS con diferente contenido de tiourea (0.05, 0.75, y 0.1M). Se observa la presencia de varias difracciones atribuidas tanto al CdS como al FTO ($\text{Sn}_2\text{O}_3\text{:F}$). Las señales correspondientes al CdS están localizadas en 26.40° y 51.90° , pertenecientes a los planos (111) y (311) de la fase cúbica (PDF #65-2887), así como (002) y (112) de la fase hexagonal (PDF #65-3414), respectivamente. Lo anterior indica que las películas de CdS presentan una mezcla de fases, lo cual es común cuando se emplea el CBD como técnica de crecimiento [47] [48].

La Figura 11 B) corresponde a películas de CdS depositadas sobre vidrio común, se alcanza a distinguir únicamente una difracción en 26.40° , correspondiente al plano (111) de la fase cúbica y (002) de la fase hexagonal por lo que la estructura del material se atribuye a las dos fases, el resto de las difracciones corresponden a ruido por parte de la naturaleza amorfa del sustrato. Reportes anteriores sobre la caracterización estructural de películas de CdS, informan sobre la presencia de una mezcla entre las fases cúbica y hexagonal [47], lo cual se ve influenciado por diversos factores, principalmente al método de crecimiento y condiciones de crecimiento.

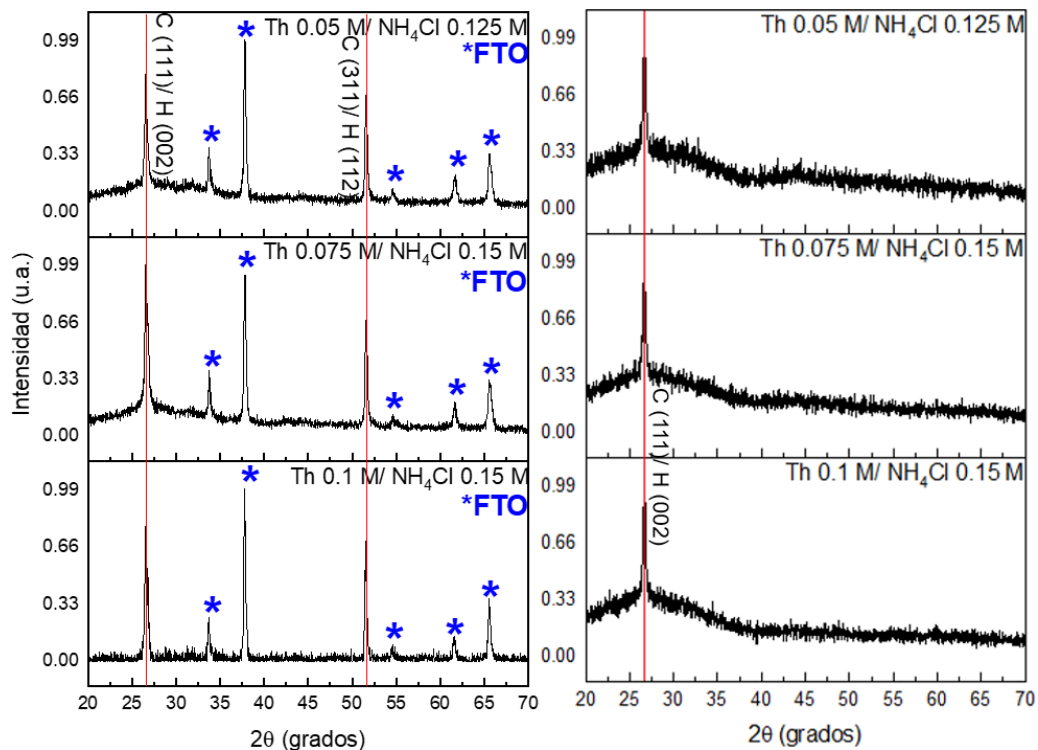


Figura 11. Difracción de rayos X de películas de CdS sobre vidrio/FTO (inciso A) y vidrio (inciso B).

Las tres concentraciones de tiourea empleadas para la síntesis de películas de CdS favorecieron el crecimiento de películas con buena calidad cristalina. Esto puede observarse en la Tabla 2, donde se presentan los parámetros estructurales para las películas de CdS depositadas sobre vidrio/FTO. En la Tabla 2 se presenta el tamaño promedio de los cristales de CdS, el cual es entre 13 y 19 nm, dato que va acorde con lo reportado en la literatura donde diversos autores demuestran que la temperatura y el método de procesamiento empleados influyen en el tamaño de los cristales de las películas [49], [50]. Los resultados de micro estrés y densidad de dislocaciones son similares a los valores obtenidos en otros trabajos [37], en la tabla 2 es posible observar cómo al cambiar la relación entre la concentración de tiourea y cloruro de amonio se provocan cambios en dichas propiedades estructurales, siendo más significativos para la densidad de dislocaciones que se duplica al

disminuirse el tamaño de cristal. Lo anterior se puede atribuir a que las concentraciones de los precursores empleada, 0.075 M de tiourea y 0.15M de cloruro de amonio, produce películas cuyas propiedades se ven afectadas negativamente a comparación con las otras. Por otro lado, los valores de micro estrés no varían significativamente al variar la concentración de precursores.

Tabla 2. Parámetros estructurales de las películas de CdS a diferentes concentraciones de precursores depositadas sobre vidrio/FTO.

| | Tamaño de cristal (nm) | Densidad de dislocaciones (lineas/nm ⁻²) | Microestres |
|-------------------------------------|------------------------|--|-------------|
| Th 0.1M/ NH ₄ Cl 0.15M | 19 | 0.0029 | 0.0018 |
| Th 0.075M/ NH ₄ Cl 0.15M | 13 | 0.0056 | 0.0025 |
| Th 0.05M/ NH ₄ Cl 0.125M | 19 | 0.0027 | 0.0018 |

En las Figuras 12 y 13 se muestran los espectros Raman para películas de CdS obtenidas por baño químico a diferentes concentraciones de precursores, algunas muestras presentaron las señales correspondientes a los modos ópticos longitudinales 1LO y 2LO, se reporta que el espectro Raman típico para CdS en volumen muestra la señal 1LO en 305 cm⁻¹ y 2LO en 611 cm⁻¹ [51]. Es posible atribuir un ligero desplazamiento hacia bajas frecuencias de las señales del 2LO alrededor de 555 cm⁻¹ a varios motivos, como el efecto del modo del confinamiento del fonón óptico superficial, así como la presencia de nanopartículas [52]; este cambio también se adjudica al tamaño de grano, debido al efecto de las dimensiones en las propiedades vibracionales en cristales pequeños [47]. El incremento en la intensidad de las señales 1LO y la aparición de la señal 2LO, demuestran una mejora en la cristalinidad y calidad del material depositado [53], sin embargo, es importante mencionar que las intensidades relativas de las señales 1LO y 2 LO están en función del tamaño de partícula, donde señales intensas de 2LO y señales débiles de 1LO corresponden a un mayor tamaño de grano, por lo que se puede inferir de las figuras 12 y 13, que el tamaño promedio de partícula de

las películas de CdS no es significativamente incrementado al variar la concentración de precursores, según lo reportado por otros autores. [54].

Para los nueve espectros de las muestras de la primera serie, únicamente se presentaron señales Raman para las concentraciones de precursores en tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.125 M así como en tiourea 0.075 M y cloruro de amonio en 0.15 M y 0.125 M, esto habla de una alta cristalinidad en la estructura del material, así como una excelente calidad, para dos de estas películas de CdS se obtuvo una alta eficiencia fotovoltaica al emplearse como capa ventana en celdas solares construidas con la heteroestructura vidrio/FTO/ZnO/CdS/CdTe, resultados que se muestran más adelante.

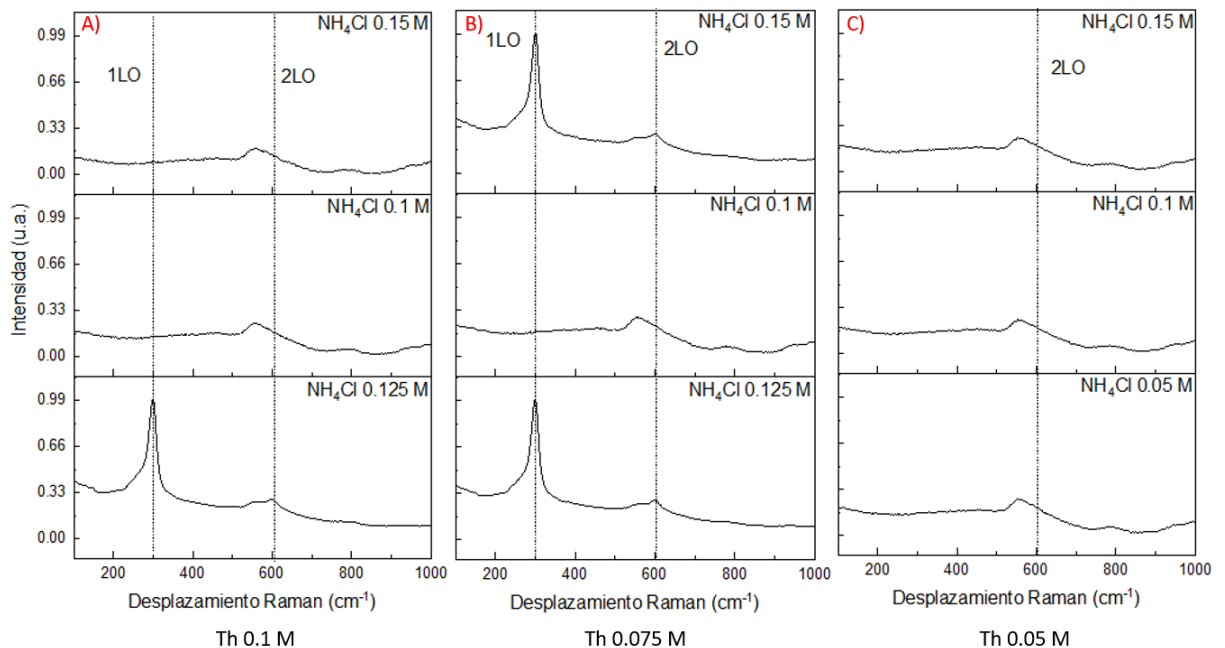


Figura 12. Espectros Raman del primer lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio sobre vidrio/FTO/ZnO.

En las gráficas de la Figura 13 correspondientes a la concentración de tiourea 0.05 M no se presenta el primer modo óptico longitudinal y el segundo se encuentra desplazado hacia menores frecuencias, esto ocurre de igual forma para las muestras preparadas empleando cloruro de amonio 0.1 M, indicador de que a bajas concentraciones de los precursores hay una degradación en la formación del material afectando la calidad cristalina de las películas. Para la segunda serie de depósitos de películas de CdS mostrados en la Figura 13, se observa igualmente en los espectros Raman ambos modos ópticos longitudinales 1LO y 2LO alrededor de 305 cm^{-1} y 611 cm^{-1} respectivamente demostrando una alta calidad cristalina de las películas, lo cual favorece su aplicación en celdas solares. Como se observa en la Figura 13, la intensidad de las señales puede variar dependiendo de la concentración de precursores empleada, esto es de gran utilidad para analizar que concentraciones producen películas de mayor calidad cristalina. También se visualiza que a mayores concentraciones de cloruro de amonio las señales Raman se intensifican un poco y se ve perciben más definidas, lo cual es positivo para la estructura cristalina, sin embargo, en el espectro para 0.2 M de cloruro de amonio y 0.1 de tiourea no se presenta ninguna señal, indicando que a altas concentraciones de ambos precursores la estructura del material se ve comprometida.

De acuerdo a los espectros Raman de ambas series de depósitos, es posible observar una tendencia, en la que, a muy bajas o muy altas concentraciones de precursores, la calidad del material y la cristalinidad en la estructura resultan afectadas, lo cual compromete las propiedades optoelectrónicas y morfológicas de las películas y a su vez su desempeño en la celda solar. Esta ausencia de las señales también demuestra la posible existencia de huecos en la película, dichos huecos aparecen cuando el material es muy delgado o no se lleva a cabo un depósito homogéneo sobre el sustrato, afectando las propiedades de las películas y su limitando aplicación.

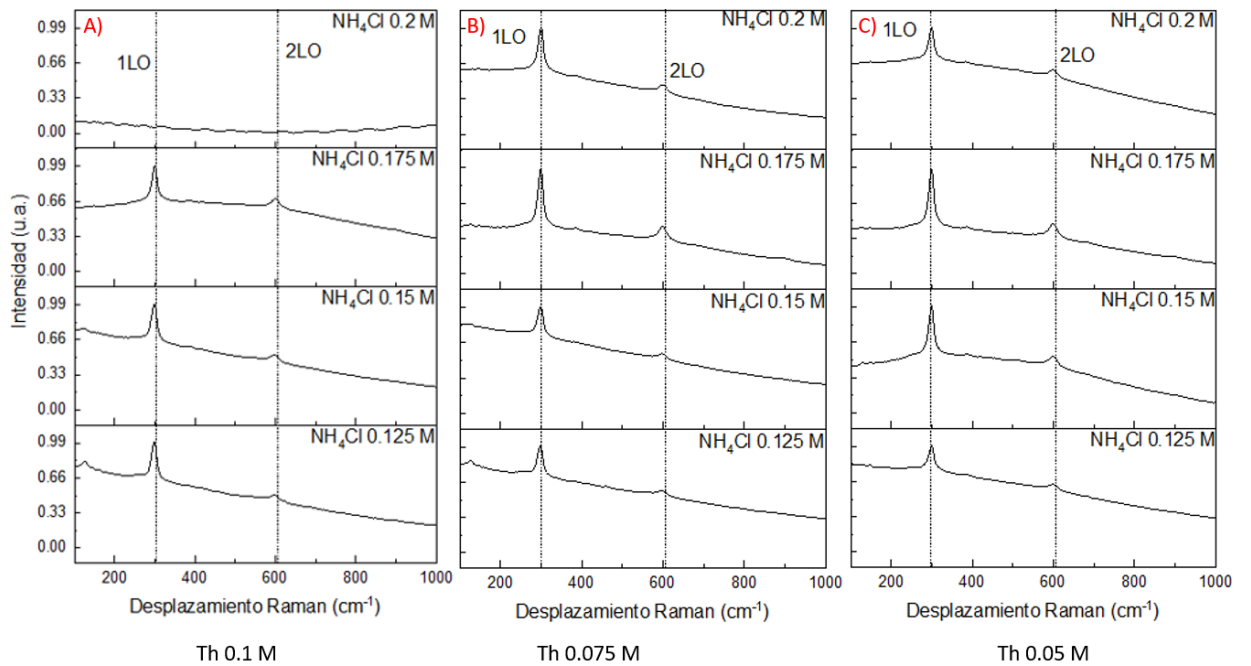


Figura 13. Espectros Raman del segundo lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio sobre vidrio/FTO/ZnO.

8.1.2 Caracterización óptica

En la Figura 14 se muestran los espectros de transmitancia para el primer lote de películas de CdS depositadas por baño químico, en las condiciones de crecimiento se varió la concentración de los precursores tiourea y cloruro de amonio, la reacción se llevó a cabo a 90 °C durante una hora. Como se observa en la Figura 14, todas las muestras presentan un borde de absorción alrededor de los 500 nm de longitud de onda y una transmitancia entre 70% y 90%, lo cual es deseable para su aplicación como capa ventana en celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe [52]. Es notable que el efecto de variar la concentración de precursores tiene una ligera influencia en las propiedades ópticas.

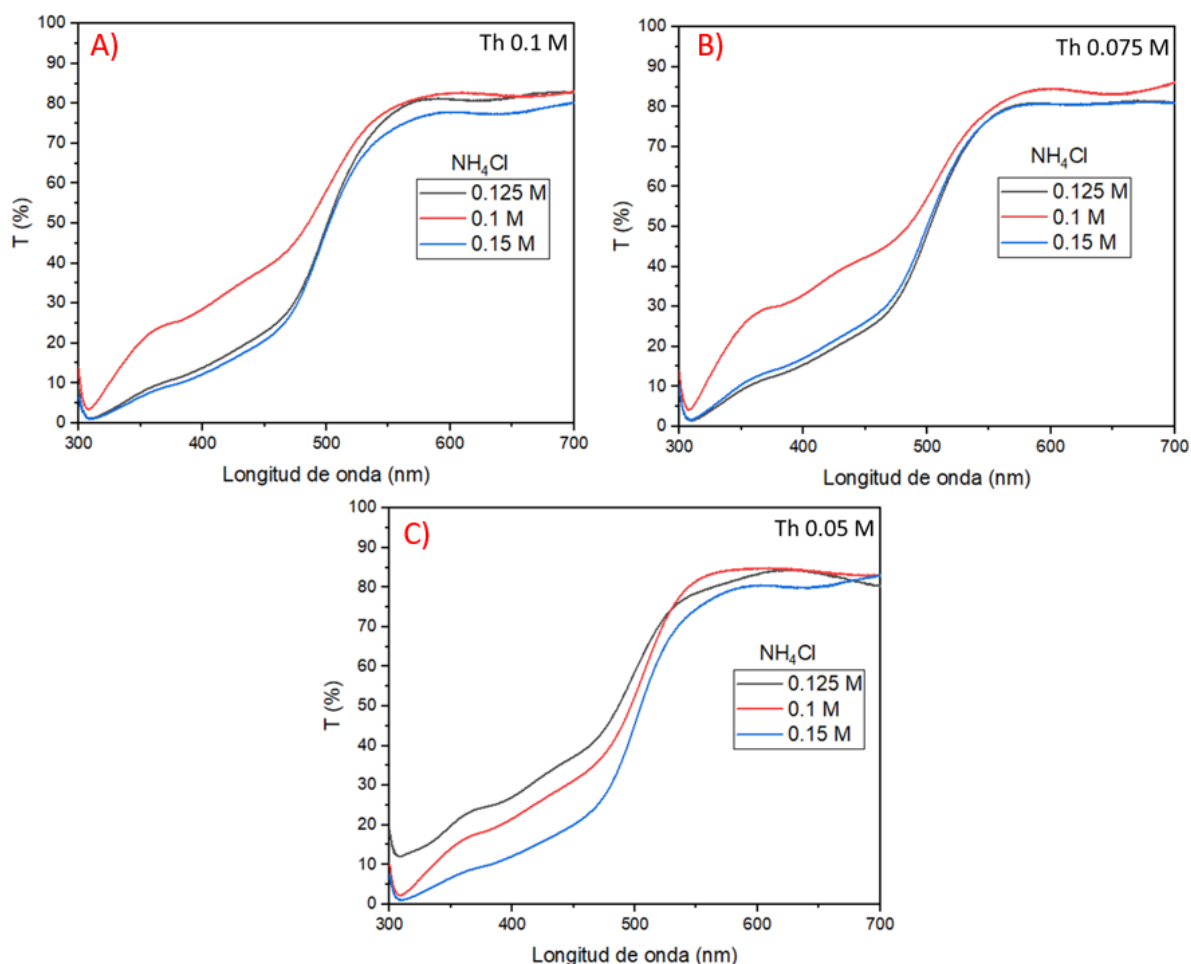


Figura 14. Espectros de transmitancia del primer lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio.

La Fig. 15 expone los resultados del segundo lote de depósitos realizado, se incrementó la concentración del cloruro de amonio y se mantuvo fija la concentración de tiourea. Para las concentraciones de cloruro de amonio empleadas en el primer lote de 0.125 M y 0.15 M (espectros negro y rojo) se evaluó si el tiempo de la reacción tenía algún efecto significativo en el depósito de las películas, por lo que dichas muestras se sintetizaron durante dos horas. Al igual que en el primer lote se observa un borde de absorción aproximado de 500 nm y

transmitancias alrededor del 80%. Para la concentración de tiourea 0.1 M (inciso A) se distinguen dos pares de espectros (rojo y negro en comparación con el verde y azul), en los cuales para menores concentraciones de cloruro de amonio se observa una mayor transmitancia, lo cual se podría atribuir a lo anteriormente mencionado. Al llevar a cabo la reacción en un medio con una concentración mayor de tiourea, es probable que se obtengan mayores precipitados del producto y con el paso del tiempo no se adhieran correctamente al sustrato. Esto provocó que se obtuvieran películas más delgadas y por lo tanto el porcentaje de luz que deja pasar es mayor, esta idea se complementa mejor con los resultados de perfilometría que se muestran a continuación.

De la Figura 15 inciso C, se puede observar que los espectros no varían tanto a menores concentraciones de tiourea, y el borde de absorción se observa con mayor definición. Este tipo de espectros para películas de CdS, en los cuales se presenta una elevada transmitancia y bordes de absorción bien definidos, proporcionan propiedades ópticas ideales para aplicaciones en celdas solares [53].

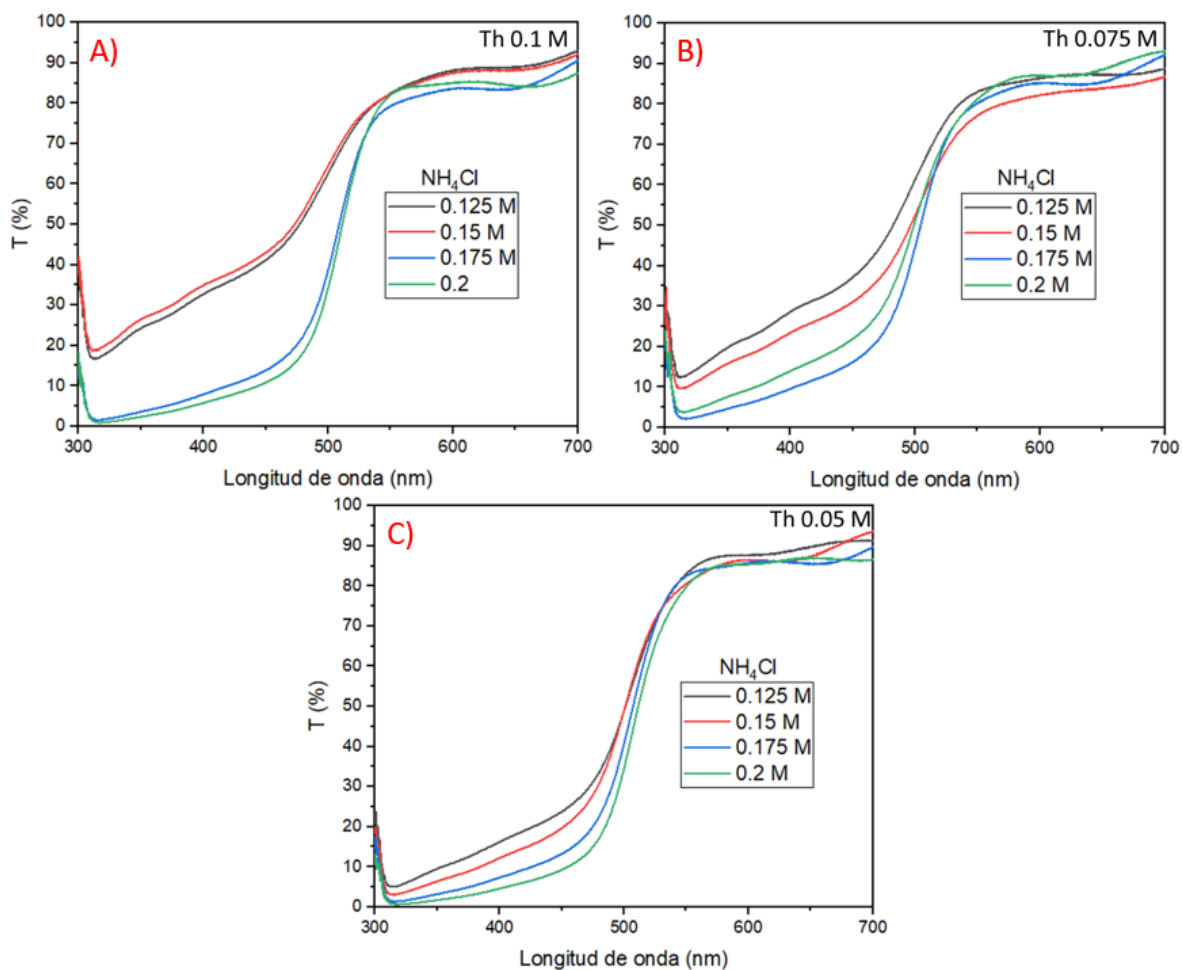


Figura 15. Espectros de transmitancia del segundo lote de películas de CdS depositadas por baño químico a diferentes concentraciones de tiourea y cloruro de amonio.

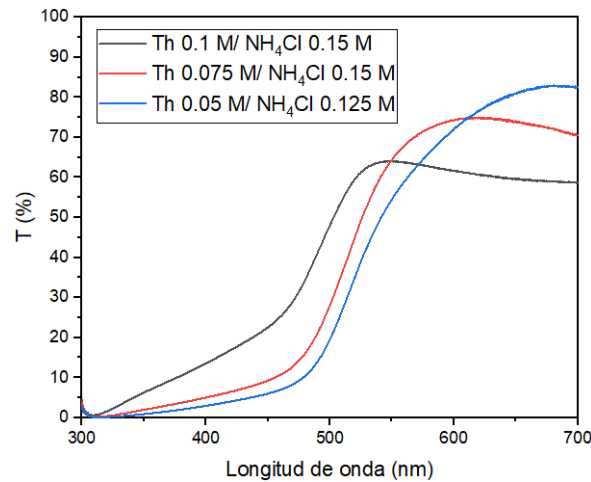


Figura 16. Espectros de transmitancia para películas de CdS depositadas sobre vidrio común a diferentes concentraciones de precursores.

La Figura 16 muestra los espectros de transmitancia para películas de CdS depositadas sobre vidrio común a diferentes condiciones de precursores, dichas condiciones se seleccionaron debido a que son las que exhibieron mejores propiedades y sobre las cuales se estuvo trabajando posteriormente el resto de la experimentación. Las curvas de transmitancia muestran claramente como al disminuir la concentración de tiourea la película transmite mayor porcentaje de luz.

La espectroscopía UV-Vis además de medir cuanta luz trasmite un material, mide cuanta energía absorbe, con este dato es posible estimar el ancho de banda prohibida característico de cada material. Mediante los espectros UV-Vis se estimó el ancho de banda prohibida de las películas de CdS, utilizando el modelo de bandas parabólicas de Tauc [52]:

$$\alpha = \frac{A}{h\nu} (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

donde α es el coeficiente de absorción, A es una constante de proporcionalidad (que depende de la naturaleza de la transición, la masa efectiva y el índice de refracción), h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de radiación y E_g es la energía de banda prohibida.

Tabla 3. Anchos de banda prohibida del CdS depositados a diferentes concentraciones de precursores.

| Tiourea (M) | NH ₄ Cl | E _g CdS sobre ZnO (eV) | E _g CdS sobre FTO (eV) |
|-------------|--------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 0.1 | 0.15 | 2.41 | 2.39 |
| 0.075 | 0.15 | 2.41 | 2.41 |
| 0.05 | 0.125 | 2.39 | 2.41 |

En la Tabla 3 se presentan los valores de ancho de banda prohibida correspondientes a las películas de CdS depositadas sobre vidrio/FTO y vidrio/ZnO. No se observa un cambio significativo en los valores de E_g estimados para las películas obtenidas en este trabajo en comparación con el CdS en volumen el cual tiene un valor de 2.42 eV. Los valores obtenidos demuestran que dichas películas son aptas para su uso como capa ventana en celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe [55]. Incluso comparando las películas de CdS depositadas sobre sustratos diferentes (ZnO y FTO) no se tiene una variación significativa en los valores de E_g, esto demuestra un correcto depósito del material, y como consecuencia una excelente calidad, tamaños de cristal adecuados y por tanto propiedades electrónicas prometedoras.

Tabla 4. Espesores promedio de las películas de CdS depositadas a diferentes concentraciones de precursores sobre ZnO.

| TH 0.1 M | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|-----|
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 112 | 124 | 137 | 176 |
| TH 0.075 M | | | | |
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 108 | 110 | 150 | 144 |
| TH 0.05 M | | | | |
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 154 | 172 | 159 | 245 |

Los espesores promedio de las películas de sulfuro de cadmio se calcularon realizando ocho mediciones en diferentes puntos de la muestra y sacando un promedio, como se reporta en la Tabla 4. Es posible observar una tendencia en los

espesores al variar la concentración de precursores individualmente, para el caso de la tiourea probada en tres diferentes concentraciones, se deduce a partir de los valores obtenidos que a una mayor concentración de tiourea los espesores disminuyen. La concentración máxima de tiourea empleada fue de 0.1 M, obteniendo espesores de 124, 112, 137 y 176 nm, por otro lado, para la mínima concentración de tiourea empleada, 0.05M, los espesores calculados fueron de 172, 154, 159, y 245 nm, este comportamiento se ha reportado con anterioridad por diferentes autores en trabajos similares [56], [48]. Dicha relación se atribuye a dos causas principales, el átomo de azufre dentro del compuesto de tiourea puede formar un complejo con el ion del cadmio, lo cual conlleva a reacciones competitivas entre el cadmio, la tiourea y el azufre, como consecuencia se produce una distribución más estrecha de nanopartículas de CdS, y por lo tanto se obtiene un menor espesor. La segunda causa ocurre en la superficie del material, donde las nanopartículas de CdS se vuelven positivas cuando son cubiertas por tiourea en exceso, debido a una superficie positiva se produce una mayor repulsión de cada partícula lo cual impide que se siga depositando el material [57].

Inversamente, para el caso de cloruro de amonio al aumentar su concentración molar, el espesor también aumenta independientemente de la concentración de tiourea, para la concentración máxima empleada de 0.2 M se obtuvieron películas más gruesas en comparación con la concentración mínima de 0.125 M, este efecto se debe a que para la reacción en equilibrio, la concentración apropiada de iones metálicos en la solución para formar CdS se ve controlada por el agente complejante, en este caso el cloruro de amonio, por lo que a mayores concentraciones de este, se incrementa la concentración de iones metálicos en la solución, incrementando a su vez, el ritmo de depósito y el espesor de las películas [56]. [57] Con los resultados obtenidos es posible determinar las condiciones de precursores óptimas de las cuales se obtendrán los espesores deseados para las películas de CdS.

A continuación, se ilustra gráficamente en la Figura 17, el comportamiento del espesor a diferentes concentraciones de precursores, donde es posible observar con mayor facilidad la tendencia anteriormente mencionada.

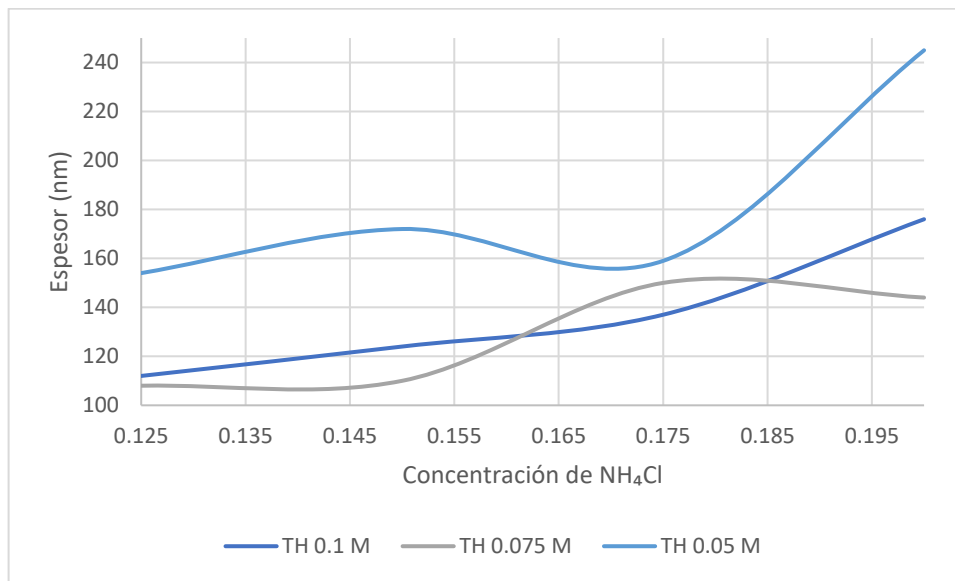


Figura 17. Gráfica ilustrativa de los espesores promedio de películas de CdS sobre ZnO a diferentes concentraciones de precursores.

Analógicamente se emplearon las mismas condiciones de precursores para el depósito de CdS sobre ZnO para depositar dichas películas sobre vidrio común, y se observa una tendencia similar en cuanto al espesor promedio en relación a la concentración de precursores mostrado en la Tabla 5. A altas concentraciones de cloruro de amonio crecen películas más gruesas de CdS, sin embargo, la tendencia no sigue para la variación de concentración de tiourea, esto se debe a la naturaleza amorfa del sustrato, ya que sobre vidrio el crecimiento de la película no es uniforme, lo cual hace difícil la predicción de una tendencia, por lo cual se podría deducir que el espesor de estas películas está más fuertemente ligado a la cantidad de cloruro de amonio.

Tabla 5. Espesores promedio de las películas de CdS depositadas a diferentes concentraciones de precursores sobre vidrio común.

| TH 0.1 M | | | | |
|-----------------------|-------|------|-------|-----|
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 115 | 114 | 185 | 210 |
| TH 0.075 M | | | | |
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 143 | 174 | 247 | 165 |
| TH 0.05 M | | | | |
| NH ₄ Cl(M) | 0.125 | 0.15 | 0.175 | 0.2 |
| Espesor promedio (nm) | 48 | 160 | 176 | 207 |

8.1.3 Caracterización eléctrica

En la Tabla 6 se muestran las propiedades eléctricas de las películas de CdS depositadas sobre vidrio común medidas con el equipo de Efecto Hall. El dato que primero destaca es el tipo de conductividad que presentan las muestras, como era de esperarse se obtuvieron conductividades tipo n, lo cual se demuestra con el signo negativo de la concentración de portadores. La concentración de portadores es adecuada para la aplicación deseada y resultó estar dentro de los valores esperados, así como se ha reportado en otros trabajos en donde se obtuvieron películas de CdS con órdenes de magnitud entre 10^{12} y 10^{14} para este parámetro [58], [59]. Como se mencionó anteriormente la concentración de precursores influye fuertemente en el espesor obtenido de las películas y este parámetro también es importante e influye en las propiedades eléctricas. Se puede observar que para mayores espesores (176, 151, 159, y 245 nm) se midió una alta concentración de portadores y por lo tanto una baja resistividad en las películas. Una explicación de lo que sucede es que, al tener películas más gruesas, el tamaño de cristal es más grande, lo cual reduce los límites de grano y se mejora el transporte de carga y la movilidad en el material [56], [60]. Otro motivo para la reducción de la resistividad es atribuido a vacancias de azufre y defectos intersticiales de cadmio, los cuales actúan como donadores de electrones. Por lo que, al incrementar el espesor de las películas, la concentración de electrones libres también aumenta y por lo tanto se

disminuye la resistividad. Esta idea ha sido fundamentada por diversos estudios, donde se sugiere que las variaciones en la concentración de portadores y en la resistividad, están relacionadas con los cambios en la concentración de cadmio en las películas [53],[61]. Es posible estar de acuerdo con esta idea, ya que, según los resultados obtenidos las películas más gruesas que se obtuvieron a una alta concentración de cloruro de amonio son las que tienen los valores más bajos de resistividad, entonces se podría deducir que, en efecto existen vacancias de azufre, además de una mayor concentración de cadmio al trabajar con altas concentraciones de cloruro de amonio.

Tabla 6. Propiedades eléctricas de las películas de CdS a diferentes concentraciones de precursores depositadas sobre vidrio común.

| Tiourea (M) | NH ₄ Cl (M) | Concentración de portadores(/cm ³) | Resistividad (Ω cm) | Espesor (nm) |
|-------------|------------------------|--|---------------------|--------------|
| 0.1 | 0.125 | -7.50E+12 | 9.70E+04 | 112 |
| 0.1 | 0.15 | -9.40E+12 | 3.70E+04 | 124 |
| 0.1 | 0.175 | -6.30E+13 | 1.20E+05 | 137 |
| 0.1 | 0.2 | -5.60E+14 | 8.80E+02 | 176 |
| 0.075 | 0.125 | -7.90E+11 | 1.20E+05 | 108 |
| 0.075 | 0.15 | -2.60E+12 | 2.10E+07 | 110 |
| 0.075 | 0.175 | -7.60E+13 | 4.40E+03 | 151 |
| 0.075 | 0.2 | -9.90E+12 | 6.30E+06 | 144 |
| 0.05 | 0.125 | -3.30E+14 | 1.30E+04 | 154 |
| 0.05 | 0.15 | -1.60E+13 | 1.40E+04 | 172 |
| 0.05 | 0.175 | -6.40E+15 | 1.40E+02 | 159 |
| 0.05 | 0.2 | -9.30E+14 | 3.50E+01 | 245 |

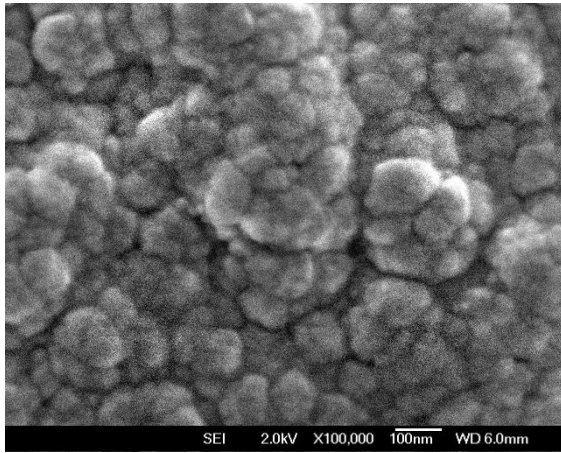
8.1.4 Caracterización morfológica

A continuación, en las Fig. 18, 19 y 20 se muestran las imágenes SEM correspondientes a muestras de sulfuro de cadmio crecidas a diferentes concentraciones de precursores sobre FTO (incisos a y c) y sobre vidrio común (incisos b y d). Se observa para las películas depositadas sobre FTO una superficie semi uniforme compuesta de granos compactos y bien definidos, así como sus límites de grano delimitados entre sí. En las imágenes de 50,000 aumentos (Figuras a y c) se observan partículas homogéneas aglomeradas. Por otro lado, en las imágenes de 100,000 aumentos (incisos a y b) se distingue con mayor claridad la

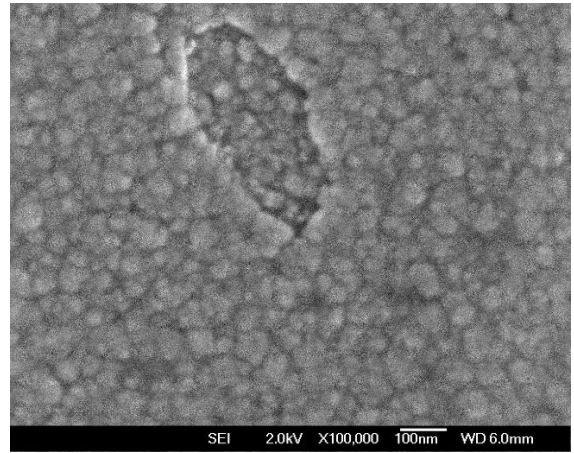
forma de los agregados y su acomodo en la película. También es posible observar ciertos huecos o vacancias; zonas de la película en donde los granos se unen y por su forma semi esférica dejan un espacio vacío. Es importante hacer énfasis en estas vacancias ya que afectan las propiedades eléctricas de la película y por lo tanto su desempeño en la configuración de la celda completa.

En las imágenes SEM para las películas que se sintetizaron con una concentración de tiourea de 0.05 M, se alcanzan a observar granos ligeramente más grandes que en las otras dos imágenes a diferente concentración, esto concuerda con lo que se ha mencionado anteriormente, que a una menor concentración de tiourea se obtuvieron películas más gruesas.

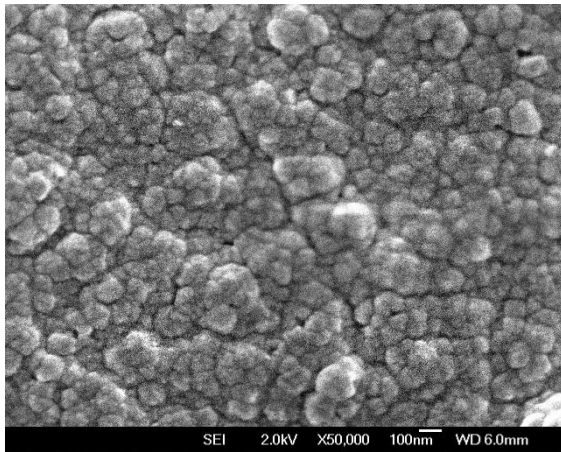
En las Figuras 18, 19 y 20 incisos b y d para las muestras sobre vidrio común, se observa claramente como los granos son mucho más pequeños a comparación con los que están depositados sobre FTO, también se presenta nula uniformidad ya que incluso se observan regiones de granos unidas entre sí, lo que comúnmente se conoce como aglomeraciones de material, este tipo de defectos se perciben a simple vista ya que la película no presenta homogeneidad en su estructura. Al comparar las tres muestras crecidas sobre vidrio se distingue con mucha más claridad como aumenta el tamaño de grano al disminuir la concentración de tiourea, para ambas imágenes de 50,000X y 100,000X se observa una diferencia considerable.



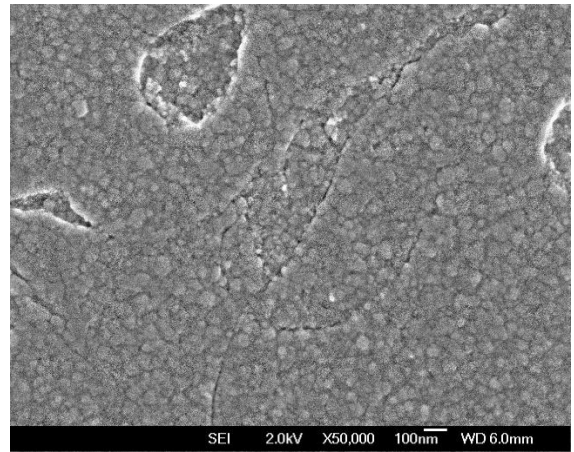
a) FTO/CdS a 100,000X



b) vidrio/CdS a 100,000X

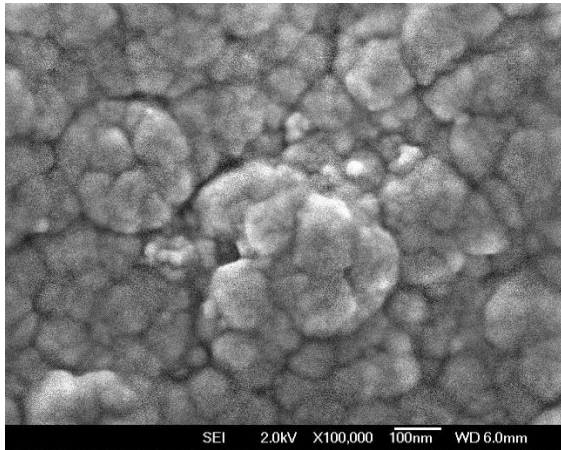


c) FTO/CdS a 50,000X

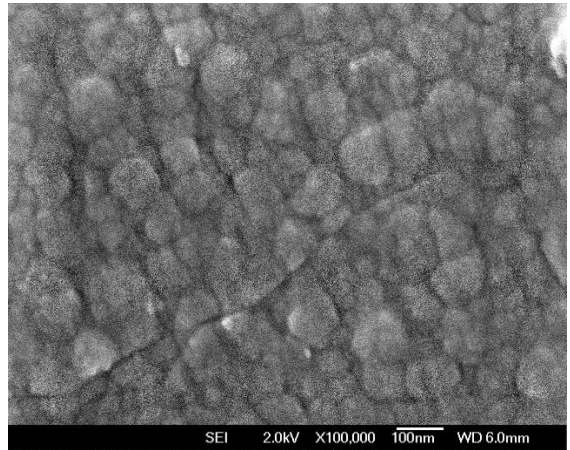


d) vidrio/CdS a 50,000X

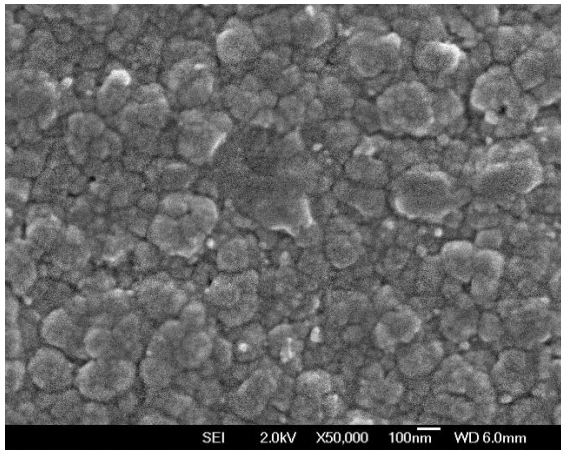
Figura 18. Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d).



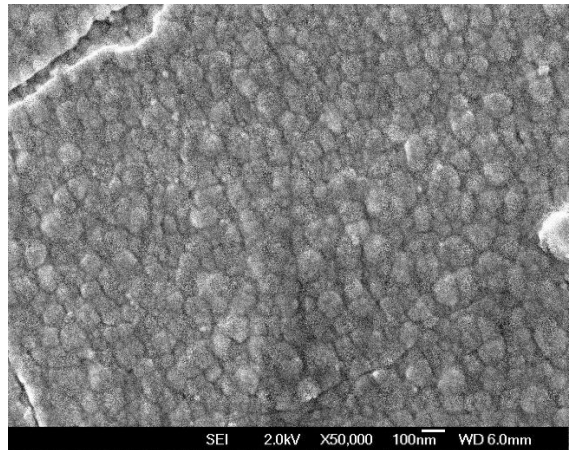
a) FTO/CdS a 100,000X



b) vidrio/CdS a 100,000X

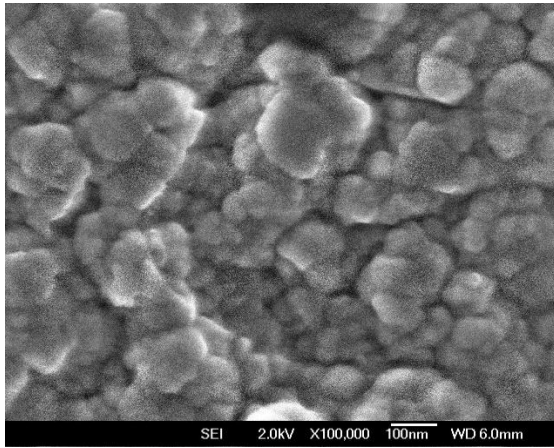


c) FTO/CdS a 50,000X

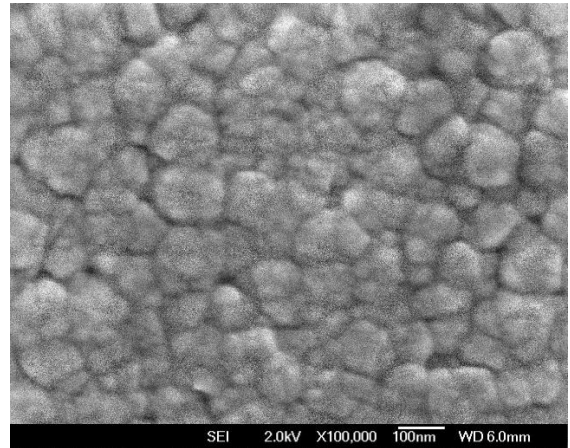


d) vidrio/CdS a 50,000X

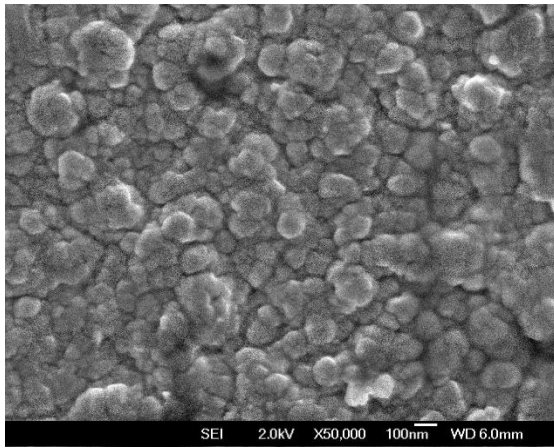
Figura 19. Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d).



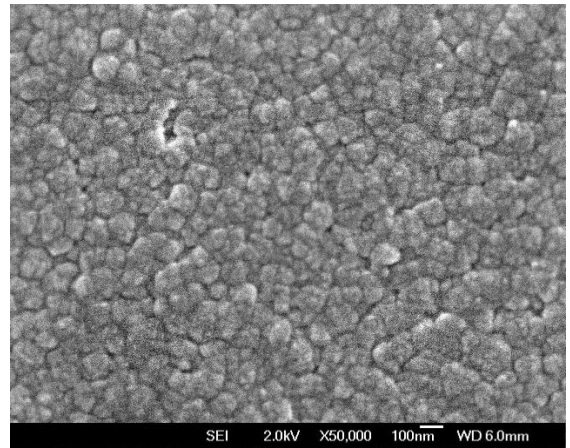
a) FTO/CdS a 100,000X



b) vidrio/CdS a 100,000X



c) FTO/CdS a 50,000X



d) vidrio/CdS a 50,000X

Figura 20. Imágenes de SEM de películas de CdS depositadas con una concentración de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M sobre FTO (incisos a y c) y vidrio (incisos b y d).

8.2 Películas de CdTe por sublimación en espacio cercano

8.2.1 Caracterización estructural

A continuación, se muestran y explican los patrones de difracción de películas de CdTe depositadas sobre dos diferentes configuraciones, vidrio/FTO/ZnO/CdS en la Figura 21 y vidrio/FTO/CdS (celdas de referencia) en la Figura 22. Para ambas

configuraciones se estudiaron tres condiciones diferentes para los precursores de la película de CdS y todas las muestras se sometieron al mismo tratamiento térmico, empleando una solución de $MgCl_2$ y metanol descrito previamente en la metodología. En las seis muestras examinadas se observaron los patrones de difracción correspondientes a la fase cúbica del telururo de cadmio, los cuales se posicionan en 23.76° , 39.31° , 46.43° , 56.82° , 62.35° , 71.21° , y 76.3° , correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400), (331), (422) y (511), respectivamente. La información obtenida demuestra la poli cristalinidad del material y va de acuerdo con la carta cristalográfica PDF #15-0770.

En lo relacionado con la intensidad de las señales, tenemos que la señal más intensa corresponde al plano (111) por lo que la orientación será dominada por este, para las tres películas crecidas sobre ZnO/CdS. No se percibe una gran diferencia en las intensidades de las señales entre las tres muestras sobre ZnO de la figura 21, en comparación con el otro trio de muestras sobre FTO/CdS de la Figura 22. Las muestras de la Figura 22, presentan una diferencia significativa en intensidad de los planos (220), (311), y (400), siendo los picos más intensos. Dichos cambios en la intensidad de las difracciones se deben a múltiples razones; el cambio en los átomos de las celdas unitarias, variaciones en la intensidad de dispersión por los componentes del cristal o el arreglo de la red. La intensidad de los planos también se debe a discrepancias en el tamaño del cristal, las cuales son consecuencia de otros factores importantes; la discontinuidad en la textura de la película, alta porosidad, así como de la rugosidad del sustrato [62], lo cual demuestra que la incorporación de una capa de ZnO influye en las propiedades estructurales y morfológicas de la capa absorbente de CdTe. Los resultados se apegan a la literatura para películas de CdTe depositadas por sublimación de espacio cercano y después de pasar por un tratamiento térmico, en donde se presenta la estructura cúbica y de igual forma, la orientación preferencial de los granos [63], [64].

El cálculo del tamaño de cristalito promedio para las películas de CdTe se realizó por la técnica de Scherrer descrita previamente, y se obtuvo un promedio de 43, 42 y 40 nm para las condiciones de los incisos a, b y c de la Figura 21 respectivamente.

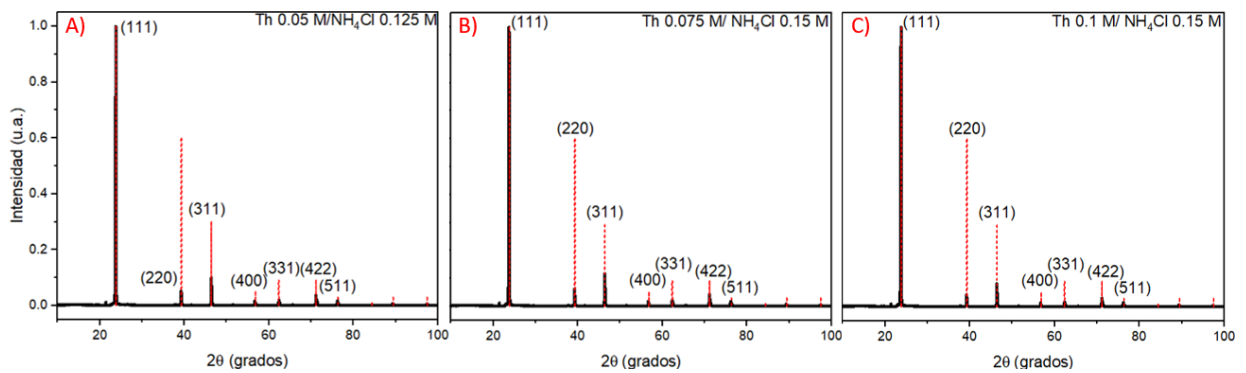


Figura 21. Difracción de rayos X de películas de CdTe depositadas por CSS sobre vidrio/FTO/ZnO/CdS.

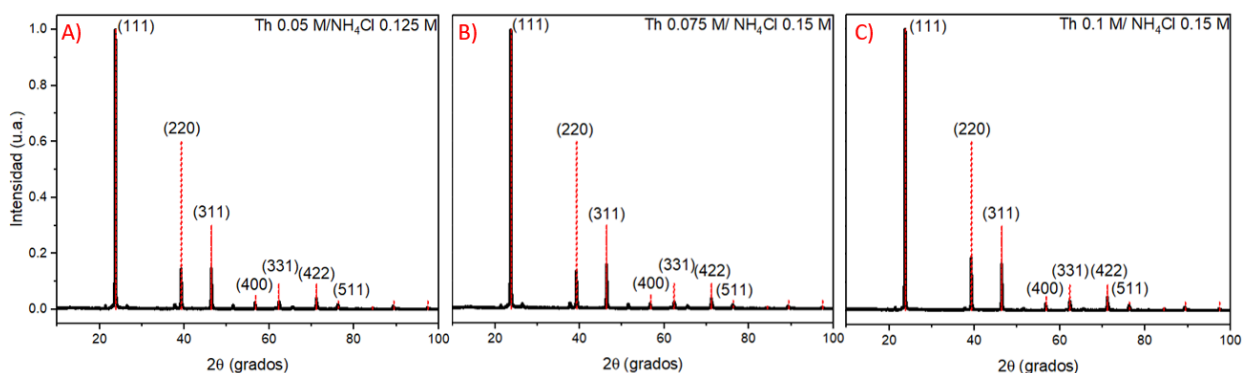


Figura 22. Difracción de rayos X de películas de CdTe depositadas por CSS sobre vidrio/FTO/CdS.

En el espectro Raman de la Fig 23. Se aprecian diferentes señales asociadas al Telurio, así como también al CdTe. Comenzando de izquierda a derecha se presentan dos señales correspondientes a los modos fonónicos vibracionales A_1 y E_1 de la estructura hexagonal del Telurio, ubicados en 123 cm^{-1} y 142 cm^{-1} , respectivamente [65] [66]. La aparición de estas señales corresponde a dos

razones, el Telurio encontrado en la dispersión Raman existe como un precipitado del CdTe, el cual se forma por la agregación de moléculas de Te_2 presentes durante el depósito. Los precipitados de Te existen como nanocristalitos en una distribución aleatoria en el CdTe [64]. La segunda razón es debido al tratamiento térmico, el cual crea una capa rica en Telurio y como consecuencia es posible observarlo con mayor intensidad en el espectro Raman. Así mismo, se observa el uno de los modos principales longitudinal óptico en 165 cm^{-1} para el CdTe en volumen [67].

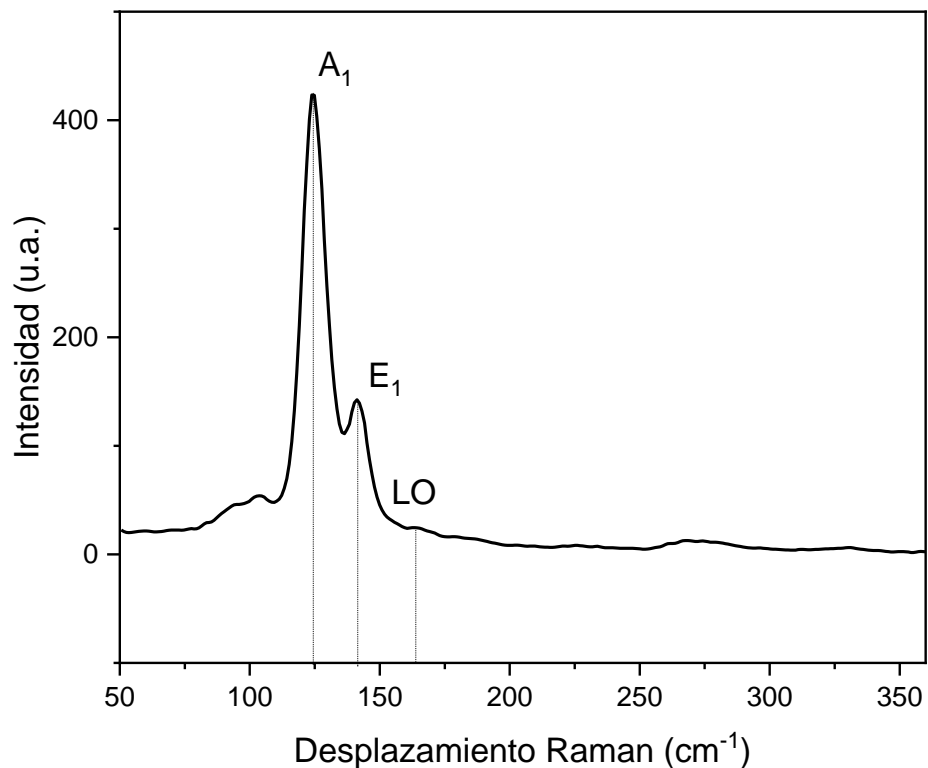


Figura 23. Espectros Raman de películas de CdTe depositadas por sublimación de espacio cercano sobre vidrio/FTO/ZnO/CdS.

8.2.2 Caracterización óptica

En la Figura 24 se presenta la estimación del ancho de banda prohibida para las películas de CdTe depositadas por sublimación de espacio cercano, realizada

mediante el modelo de bandas parabólicas de Tauc. La estimación se realizó empleando un espesor constante de 8 micras debido a que no hubo variaciones en el depósito. Se obtuvo un valor de 1.47 eV, el cual va acorde con el valor estándar del CdTe, que va de 1.45 eV a 1.5 eV aproximadamente [68]. Este valor es ideal para la aplicación deseada ya que permite una mayor absorción de luz en el material. Este valor de ancho de banda se ha obtenido en trabajos donde se emplea el mismo método de depósito, así como el tratamiento térmico que mejora las propiedades estructurales de la película.

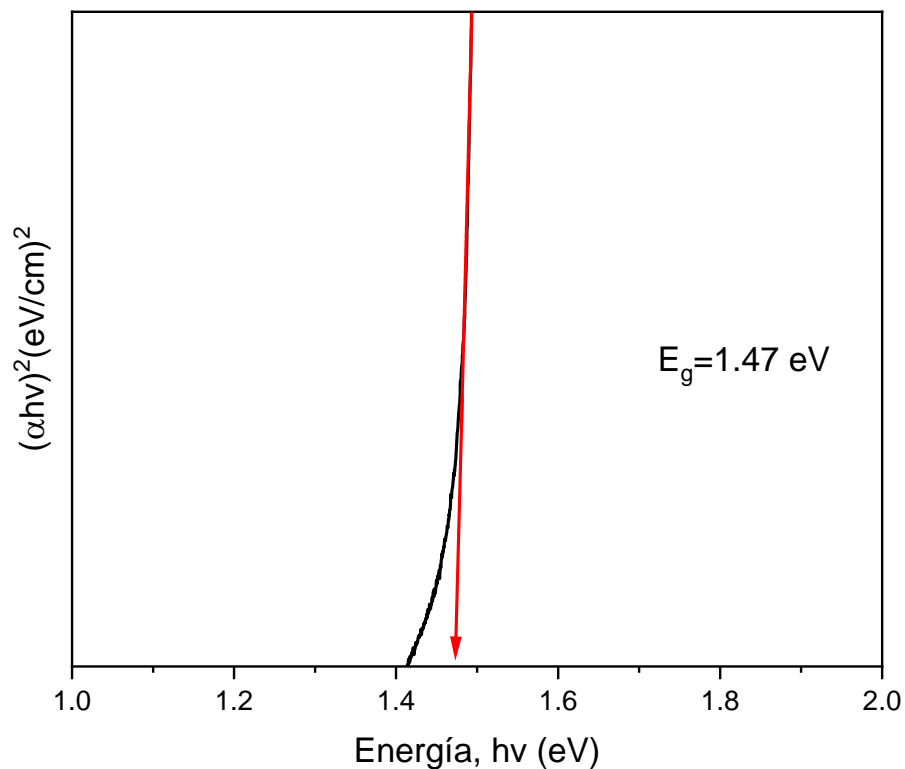
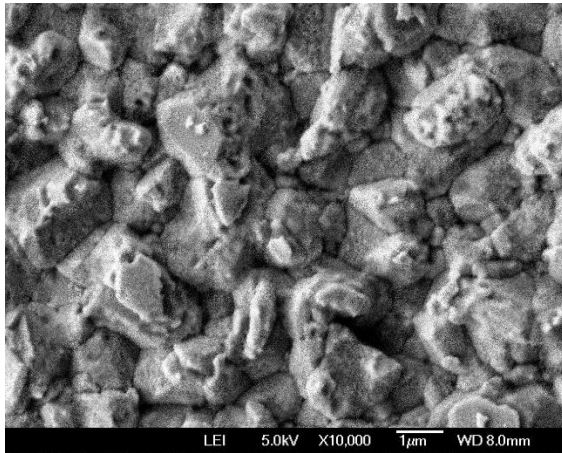


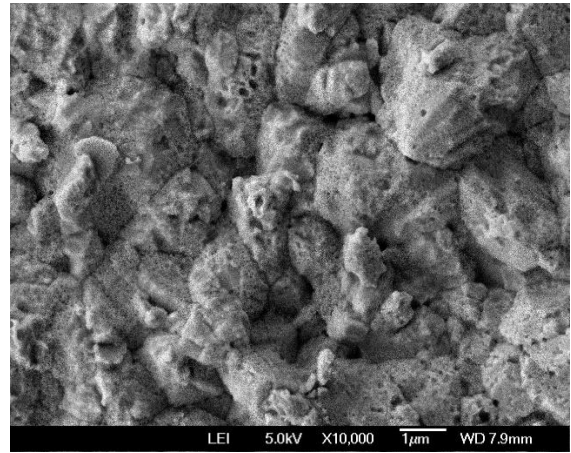
Figura 24. Estimación del ancho de banda prohibida de una película de CdTe depositada por sublimación de espacio cercano.

8.2.3 Caracterización morfológica

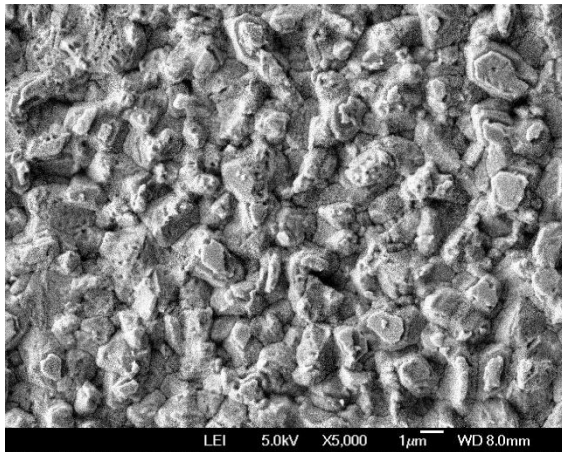
Con la intención de conocer la morfología de las películas de CdTe depositado por CSS, se realizaron mediciones de SEM, cuyos resultados se muestran en las Figuras 25, 26, 27. Se estudiaron las películas de CdTe crecidas sobre CdS a tres diferentes concentraciones de precursores y a su vez con dos diferentes configuraciones, con ZnO (incisos a y c) y sin ZnO (incisos b y d), a todas estas muestras se les aplicó el mismo tratamiento térmico descrito previamente en la metodología a 400 °C. Todas las imágenes exponen que el material presenta granos de forma irregular empacados densamente y de manera columnar individualmente homogéneos a lo largo de la película, lo cual se obtiene debido al método de procesamiento, sublimación de espacio cercano. No se observan huecos o vacancias en la superficie del material, sin embargo, los granos presentan un alto grado de porosidad, dicha porosidad aumenta conforme la concentración de tiourea disminuye, siendo en la Figura 27 para la concentración de tiourea 0.05 M la que presenta la mayor porosidad en el material, y se observan aún más porosas aquellas películas crecidas sobre FTO/CdS (incisos b y d). Por lo que se puede concluir que la incorporación de la película de ZnO mejora la morfología de la película de CdS, debido a que favorece la nucleación de los granos de CdS. Esta erosión tan evidente se provoca a raíz del tratamiento de activación, en donde la muestra se somete a un proceso de altas temperaturas, y en el cual emplean sales y ácidos, ocasionando cambios importantes en la morfología en la superficie del CdTe [69].



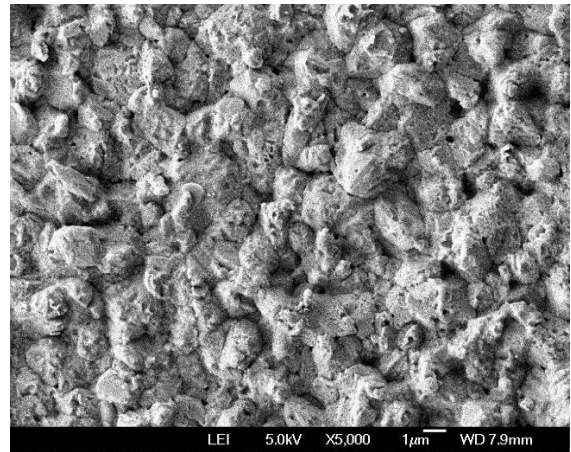
a) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 10,000X



b) FTO/CdS/CdTe a 10,000X

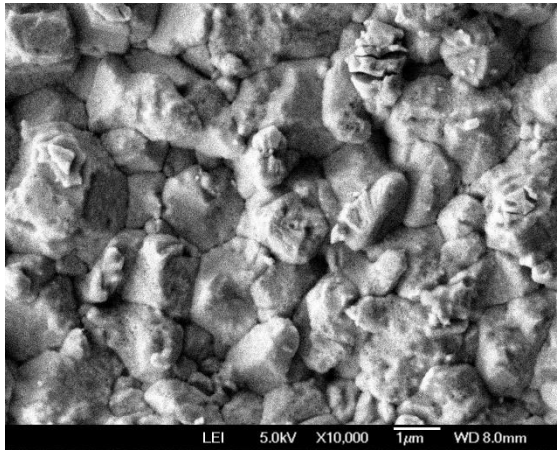


c) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 5,000X

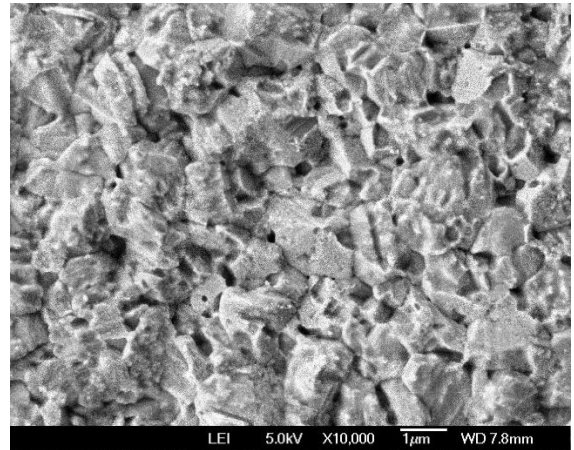


d) FTO/CdS/CdTe a 5,000X

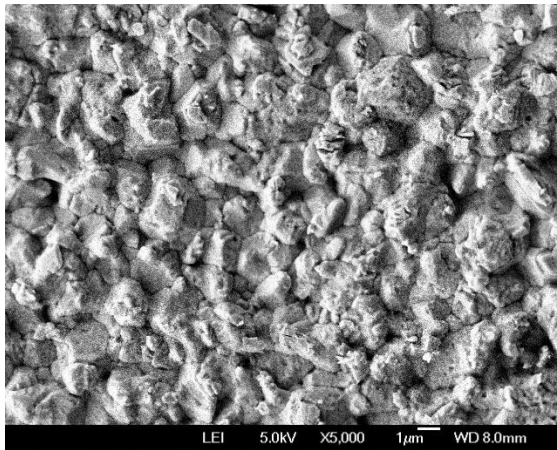
Figura 25. Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda.



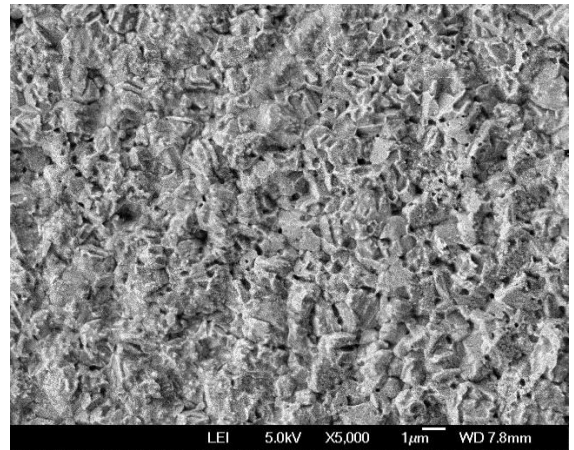
a) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 10,000X



b) FTO/CdS/CdTe a 10,000X

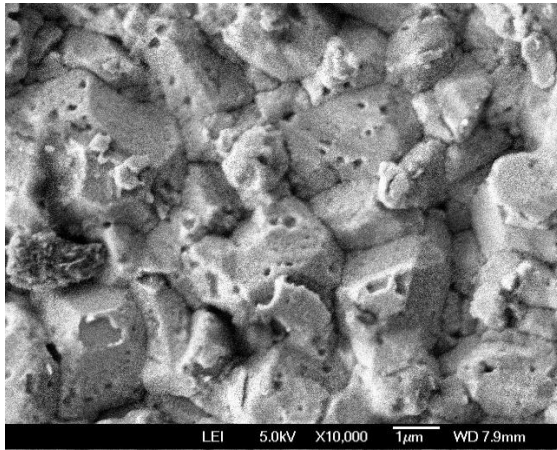


c) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 5,000X

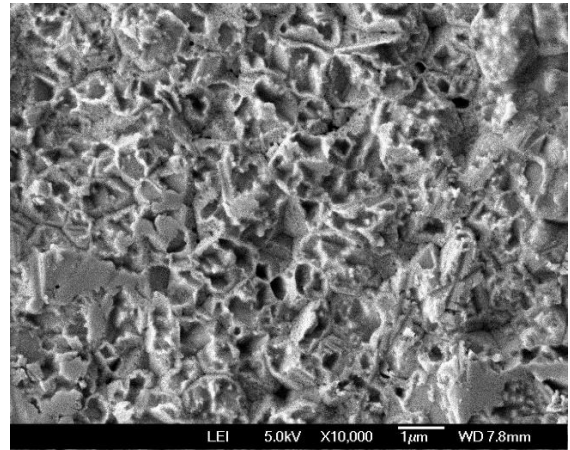


d) FTO/CdS/CdTe a 5,000X

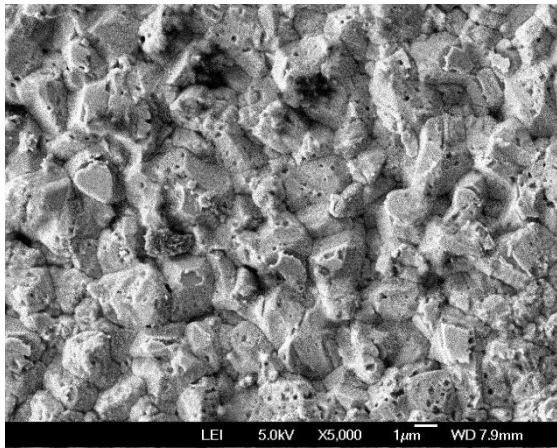
Figura 26. Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda.



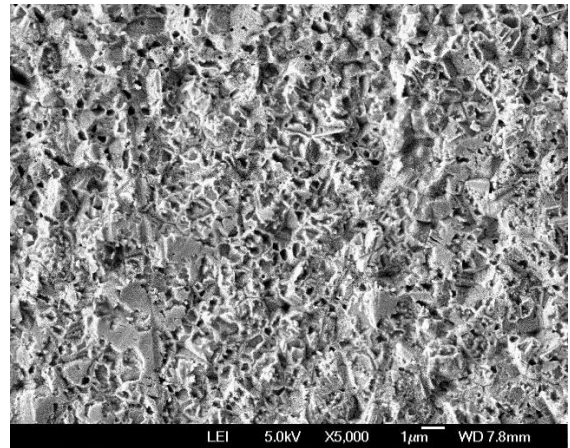
a) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 10,000X



b) FTO/CdS/CdTe a 10,000X



c) FTO/ZnO/CdS/CdTe a 5,000X



d) FTO/CdS/CdTe a 5,000X

Figura 27. Imágenes SEM de películas de CdTe depositado sobre CdS con una concentración de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M con ZnO (incisos a y c) sin ZnO (incisos b y d) en la estructura de la celda.

8.3 Celdas solares basadas en la heteroestructura CdS/CdTe

Se fabricaron celdas solares de CdTe con dos diferentes configuraciones: vidrio/FTO/ZnO/CdS/CdTe y vidrio/FTO/CdS/CdTe (celdas de referencia), con el fin de evaluar la incorporación de una capa de alta resistividad de ZnO en el

desempeño del dispositivo fotovoltaico, para dichas celdas se probaron tres condiciones diferentes para los precursores de las películas de CdS, de los cuales se obtuvieron los resultados óptimos para aplicación deseada. A este conjunto de celdas se les aplicó el tratamiento térmico descrito en la metodología. A continuación, en la Figura 28 se muestran las curvas de corriente-voltaje de las celdas de CdTe (A) y sus celdas de referencia (B), así como sus propiedades fotovoltaicas resumidas en la Tabla 7.

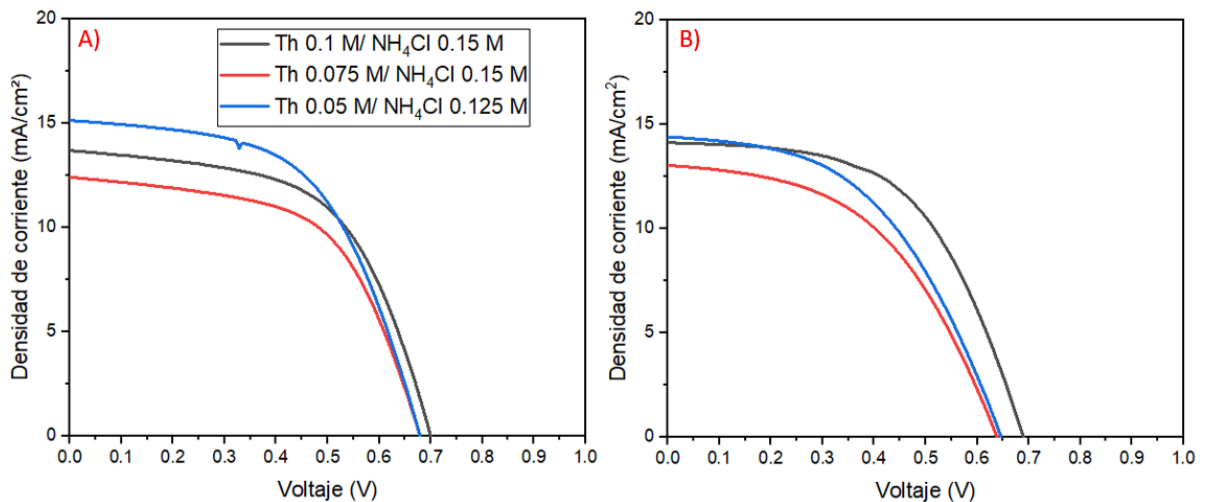


Figura 28. Curvas corriente voltaje de celdas solares de CdTe con la configuración: A) la estructura vidrio/FTO/ZnO/CdS/CdTe y B) vidrio/FTO/CdS/CdTe.

La eficiencia máxima obtenida de este trio de celdas fue de 5.7% para las condiciones de CdS con tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M. La celda de referencia a estas mismas condiciones alcanzó una eficiencia de 4.48%, por lo que estos resultados permitieron demostrar que la incorporación de la película de ZnO en las celdas mejora las propiedades fotovoltaicas. Las celdas de referencia fabricadas presentaron menor eficiencia que las celdas con ZnO, lo cual ha sido estudiado y comprobado por diversos autores, quienes afirman la ganancia de 1.6% de eficiencia aproximadamente sobre lo obtenido con las celdas de referencia [70]. El tamaño de cristal es un factor importante en el desempeño de la celda, las

condiciones de la película de CdS para la celda más eficiente, mostraron mayor tamaño de cristal y baja densidad de dislocaciones como se describió en la sección de caracterización estructural, por lo que las condiciones de síntesis son un factor importante a considerar por las características que proporcionará a la celda.

Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de las celdas de CdTe con diferentes concentraciones de precursores para la película de CdS.

| | | η (%) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Factor de llenado (%) | RS (Ω cm ²) | RP (Ω cm ²) |
|--|---------|------------|---------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Tiourea 0.05 M NH ₄ Cl 0.125 M | Con ZnO | 5.7 | 0.68 | 15.1 | 0.55 | 211.9 | 6032.6 |
| | Sin ZnO | 4.48 | 0.64 | 14.9 | 0.47 | 287.4 | 2572.75 |
| Tiourea 0.075 M NH ₄ Cl 0.15 M | Con ZnO | 4.83 | 0.68 | 12.4 | 0.57 | 235.8 | 5080.4 |
| | Sin ZnO | 4.02 | 0.64 | 13.5 | 0.47 | 293.1 | 2540.06 |
| Tiourea 0.1 M NH ₄ Cl 0.15 M | Con ZnO | 5.47 | 0.7 | 13 | 0.6 | 202.5 | 30468.9 |
| | Sin ZnO | 5.34 | 0.69 | 14.3 | 0.54 | 225.3 | 6210.3 |

Las celdas solares exhibieron excelentes valores para voltaje en circuito abierto, factor de llenado y la resistencia en paralelo, los cuales están muy cercanos o por iguales a los datos de celdas que han reportado altas eficiencias [71], sin embargo, el valor de la corriente de corto circuito está muy por debajo del promedio, lo cual provoca que la eficiencia final de la celda decrezca. El parámetro Jsc está directamente influenciado por el espesor del CdS, aumentando cuando el espesor de la película disminuye [70], esto hace necesario definir el espesor óptimo de dicha película con el fin de aumentar la eficiencia final de los dispositivos. Los resultados obtenidos van acorde a la literatura, donde se señala que celdas solares con la incorporación de películas de alta resistividad mostraron baja resistencia en serie y un alto factor de llenado, lo cual se atribuye fuertemente a las buenas propiedades en la interfaz ZnO/CdS [72].

Una vez estudiado el efecto de la película de ZnO en las celdas solares, se decidió evaluar la temperatura del tratamiento térmico, se probaron tres distintas temperaturas: 380, 390 y 400 °C. Los tiempos de inmersión en la sal y en el ácido se mantuvieron igual, así mismo el tiempo dentro de la mufla fue de 25 min como se describió en la metodología. Para este análisis, de igual manera se fabricaron

celdas bajo las tres condiciones óptimas de precursores para la película de CdS. Las curvas de corriente voltaje y los parámetros fotovoltaicos se muestran a continuación, Figura 29 y Tabla 8.

Tabla 8. Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M, con tratamiento de activación a diferente temperatura.

| | | η (%) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Factor de llenado (%) | RS (Ω cm ²) | RP (Ω cm ²) |
|-----|---------|------------|---------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 380 | Con ZnO | 5.32 | 0.66 | 15 | 0.53 | 223 | 3213 |
| | Sin ZnO | 3.27 | 0.56 | 14.7 | 0.4 | 321 | 1133 |
| 390 | Con ZnO | 6.65 | 0.75 | 15.3 | 0.58 | 208 | 16837 |
| | Sin ZnO | 4.66 | 0.66 | 14.2 | 0.5 | 297 | 3072 |
| 400 | Con ZnO | 5.23 | 0.66 | 14.4 | 0.55 | 203 | 4017 |
| | Sin ZnO | 6.41 | 0.7 | 15.1 | 0.6 | 167 | 6051 |

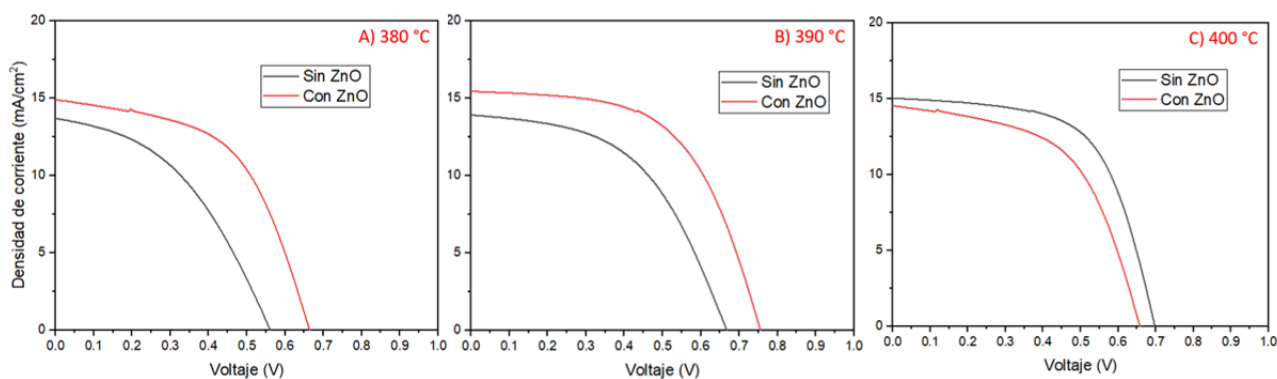


Figura 29. Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M.

La eficiencia máxima obtenida fue de 6.65% para la celda con tratamiento térmico a 390 °C. La película de CdS se depositó bajo las mismas condiciones con las cuales se obtuvo la eficiencia máxima previamente; tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M. Este aumento se atribuye al tratamiento térmico y cuyas condiciones permitieron mejorar las propiedades fotovoltaicas, aumentando el

voltaje en circuito abierto, la corriente de corto circuito, el factor de llenado y la resistencia en paralelo, de la cual se obtuvo mayor incremento-

El aumento en las propiedades eléctricas es debido a la generación de una capa p⁺ de Telurio como consecuencia del tratamiento de activación, esto provoca la promoción de buenos contactos óhmicos sin afectar la heterounión CdS/CdTe. Este tratamiento transforma físicamente y químicamente la unión p-n. Conforme otros trabajos de investigación señalan, dicha activación promueve la difusión de azufre en el CdTe para formar la aleación $CdS_x - Te_{1-x}$ cerca de la interfaz, así mismo se produce; la pasivación de los límites de grano y reduce los centros de recombinación no radiativa [73]. Es de suma importancia realizar este proceso con el fin de mejorar las propiedades fotovoltaicas de la celda, así mismo identificar las condiciones óptimas a las cuales debe realizarse, el tiempo de recocido, la concentración de cloro y la temperatura deben seleccionarse cuidadosamente. La temperatura afecta directamente la conversión del dispositivo, mediante el aumento del tamaño de grano en el material y la mejora en las propiedades estructurales, sin embargo, al emplear temperaturas muy elevadas se provoca la degradación de la celda, así mismo se ha encontrado una alta concentración de cloro en la interface del CdS/CdTe, lo cual se traduce como una reducción en la eficiencia de la celda debido al daño que ocurre en la heterounión [74]. De acuerdo con diversos autores variar la temperatura, el tiempo de tratamiento y la técnica influye fuertemente en los resultados, se han obtenido celdas solares con eficiencias alrededor del 5% para tiempos de recocido de entre 20-40 minutos a 410 °C y un voltaje de circuito abierto de 0.6 en promedio [71], lo cual va de acuerdo con la metodología empleada y los resultados obtenidos en este trabajo de tesis.

Tabla 9. Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M.

| | | η (%) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Factor de llenado (%) | RS (Ω cm ²) | RP (Ω cm ²) |
|-----|---------|------------|---------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 380 | Con ZnO | 3.56 | 0.59 | 13.5 | 0.44 | 324 | 1766 |
| | Sin ZnO | 4.25 | 0.64 | 12.9 | 0.51 | 275 | 3635 |
| 390 | Con ZnO | 4.2 | 0.63 | 12.3 | 0.53 | 272 | 3915 |
| | Sin ZnO | 5.18 | 0.67 | 13.8 | 0.55 | 248 | 5422 |
| 400 | Con ZnO | 5.4 | 0.68 | 13.6 | 0.57 | 221 | 8392 |
| | Sin ZnO | 4.6 | 0.68 | 13.1 | 0.51 | 309 | 4561 |

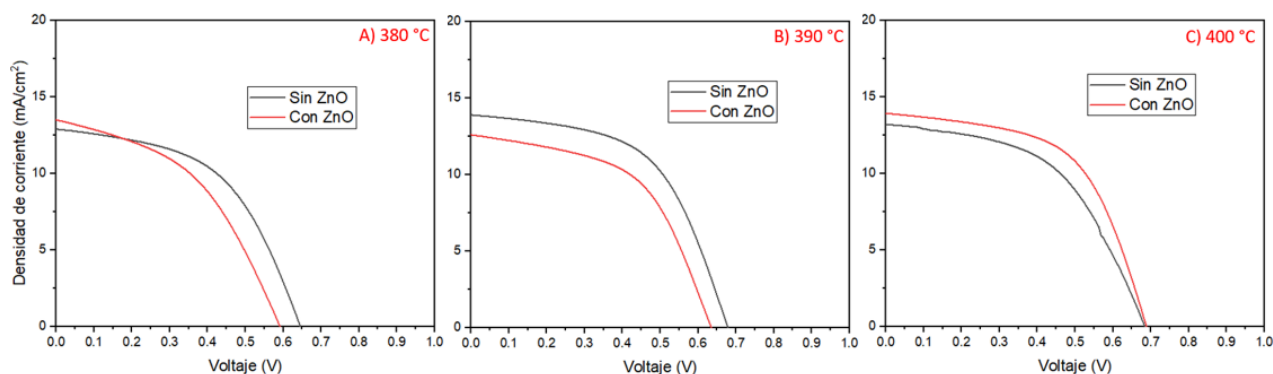


Figura 30. Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.075 M y cloruro de amonio 0.15 M.

En la Tabla 9 y Figura 30, se muestran los parámetros fotovoltaicos y curvas de corriente voltaje para las celdas solares fabricadas con concentración de tiourea 0.075 M y 0.15 M de cloruro de amonio para la película de CdS, dichas concentraciones exhibieron las eficiencias más bajas de las tres diferentes condiciones estudiadas. Este efecto se relaciona fuertemente con los resultados obtenidos por difracción de rayos x, donde se demostró que dicha película tenía el menor tamaño de cristal, gran densidad de dislocaciones y por lo tanto un alto microestrés, lo cual es indeseable para la eficiencia de las celdas, ya que tales propiedades estructurales pueden deberse a discontinuidad en la textura de la película, amplia porosidad y grandes vacíos entre los granos [70]. Adicionalmente,

tales características estructurales afectan directamente las propiedades eléctricas y a su vez el desempeño de las celdas, ya que mejoras en la cristalinidad del material provocan una disminución en la resistividad [62].

Tabla 10. Propiedades fotovoltaicas de las celdas de CdTe, con condiciones de precursores de la película de CdS de tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M.

| | | η (%) | Voc (V) | Jsc (mA/cm ²) | Factor de llenado (%) | RS (Ω cm ²) | RP (Ω cm ²) |
|-----|---------|------------|---------|---------------------------|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 380 | Con ZnO | 4.05 | 0.66 | 13.2 | 0.46 | 347 | 2302 |
| | Sin ZnO | 3.73 | 0.61 | 13.2 | 0.46 | 270 | 2064 |
| 390 | Con ZnO | 5.42 | 0.71 | 14.6 | 0.51 | 280 | 3481 |
| | Sin ZnO | 3.5 | 0.57 | 14.9 | 0.41 | 270 | 1203 |
| 400 | Con ZnO | 6.33 | 0.76 | 15.2 | 0.54 | 284 | 6642 |
| | Sin ZnO | 4.93 | 0.68 | 14.4 | 0.5 | 395 | 3443 |

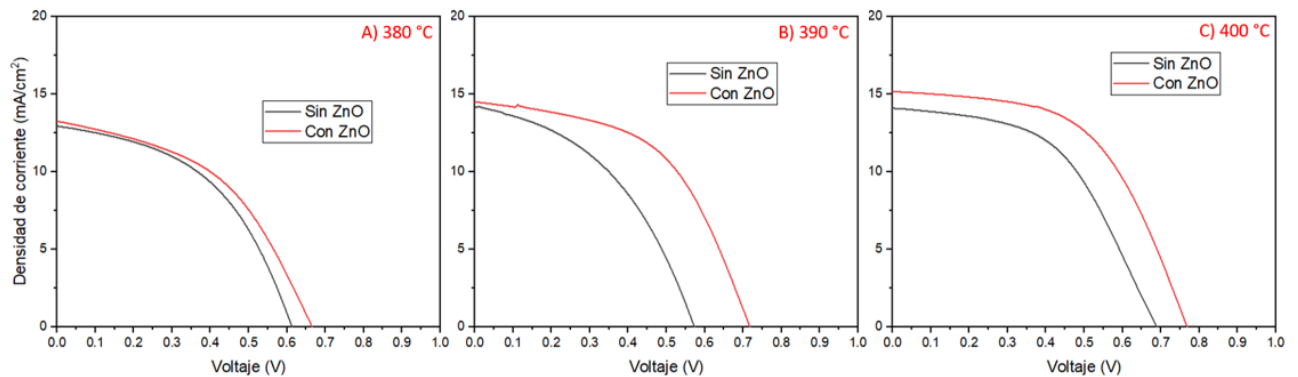


Figura 31. Curvas corriente voltaje de celdas de CdTe activadas a diferentes temperaturas: A) 380 °C, B) 390 °C, C) 400 °C. Las condiciones de los precursores para la película de CdS son: tiourea 0.1 M y cloruro de amonio 0.15 M.

Por último, las condiciones de baño químico con mayor concentración de ambos precursores estudiados, provocó que la película de CdS presentara efectos en las propiedades fotovoltaicas de la celda, los cuales se resumen en una disminución del factor de llenado y resistencia en paralelo, así como un ligero aumento en la

resistencia en serie a comparación de las celdas analizadas en las cuales se emplearon diferentes concentraciones de precursores para la película de CdS. Los resultados correspondientes a estas celdas se muestran en la Figura 31 y en la tabla 10. Los efectos de los parámetros fotovoltaicos se ven reflejados en el desempeño final de los dispositivos, y pueden atribuirse nuevamente al espesor de la película de CdS, controlado por la concentración de precursores, por ejemplo, el factor de llenado se degrada sensiblemente al disminuir el espesor del CdS a comparación parámetros como el voltaje en circuito abierto y la corriente en corto circuito. Además, el factor de llenado es influenciado por los valores de la resistencia en paralelo, de modo que una menor resistencia en paralelo a consecuencia de un CdS más delgado, afecta negativamente el factor de llenado [70]. Una alternativa viable a considerar, es el aumento del espesor de la película de ZnO, ya que este pudiera incrementar el valor de resistencia en paralelo para estas condiciones de la película de CdS [70], así como un aumento en el factor de llenado puede darse al mejoramiento en la interfaz FTO/ZnO y a una mejora en la estructura cristalina del ZnO, lo cual podría incrementar la resistividad del ZnO como capa buffer [75]. Otra cuestión importante que afecta los parámetros fotovoltaicos es la discordancia en la red, el CdS se desajusta un 10% del CdTe y se entremezclan solo un poco durante el tratamiento térmico. Durante procedimientos de altas temperaturas como este, ocurre inter-difusión entre los dos materiales en la interface, lo cual ayuda a minimizar los defectos estructurales [8]. Esta discordancia ocurre mayormente en materiales policristalinos, lo cual provoca una alta cantidad de defectos de interface. La mejora en la calidad de la interface puede impulsar el voltaje en los dispositivos [76].

De las temperaturas estudiadas para el tratamiento térmico, los parámetros fotovoltaicos óptimos se obtuvieron arriba de los 380 °C para un tiempo de recocido de 25 minutos, por lo tanto, es posible concluir que las temperaturas de tratamiento térmico ideales son entre 390 y 400 °C, sin exceder de los 410 °C, que pudiera provocar degradación en las películas.

9. CONCLUSIONES

Se obtuvieron películas de CdS por la técnica de baño químico variando la concentración del precursor de azufre, el cual fue tiourea y la concentración del agente complejante, cloruro de amonio. El depósito se llevó a cabo sobre sustratos de vidrio/FTO/ZnO y sobre vidrio/FTO (celdas de referencia), en ambas configuraciones las películas se observaron uniformes, homogéneas y con buena adherencia al sustrato. La caracterización estructural mediante DRX permitió identificar las fases del material, teniendo mezcla de la fase cúbica y hexagonal. Se encontraron los planos (111) y (311) de la fase cúbica, así como los planos (002) y (112) predominantes en la fase hexagonal, esto independientemente de las concentraciones de precursores empleadas. Los espectros Raman de las películas de CdS depositadas a distintas concentraciones de precursores, mostraron señales correspondientes al primer y segundo modo óptico longitudinal ubicados en 305 cm^{-1} para la señal 1LO y en 610 cm^{-1} para la señal 2LO. La aparición de estas señales y su intensidad varió según la concentración de precursores empleada. Sin embargo, en algunas muestras fue visible la ausencia de dichas señales, lo cual se atribuye a una baja calidad en el material o porosidad de la muestra. Las películas de CdS con la concentración de precursores de tiourea 0.05 M y cloruro de amonio 0.125 M, que presentaron señales definidas e intensas mostraron excelentes propiedades ópticas y eléctricas para su aplicación en celdas solares.

La caracterización óptica expuso que las películas de CdS presentaron valores entre 70 y 90% de transmitancia, la cual se atribuyó a la concentración de precursores empleada, ya que estos influyen directamente en el espesor y la opacidad de las películas. También se observó un borde de absorción alrededor de 500 nm correspondiente al CdS, el valor estimado del ancho de banda prohibida obtenido fue de 2.39-2.41 eV, el cual indica que las películas de CdS sintetizadas en este

trabajo presentan propiedades ópticas adecuadas para su aplicación como capa ventana en celdas solares de CdTe.

Los espesores promedio obtenidos fueron de 112-245 nm. Dichos valores están relacionados a la concentración del cloruro de amonio empleada en la síntesis de las películas: ya que al incrementar la concentración de este precursor se obtuvieron películas más gruesas, debido a que el cloruro de amonio actúa como agente complejante en la reacción, regulando el ritmo de depósito.

En la caracterización eléctrica mediante efecto Hall se determinó que todas las muestras presentaron conductividad tipo n. Se observó que al incrementar el espesor de las películas se obtuvieron mayores densidades de portadores y una baja resistividad, correspondiente a una mejora en la movilidad del material al tener cristales más grandes. Dichas propiedades también son resultado del aumento en la concentración de electrones libres, como consecuencia de emplear una mayor concentración de cloruro de amonio; conforme aumenta la concentración de cloruro de amonio aumenta el espesor de la película de CdS.

La microscopía electrónica de barrido para las películas de CdS depositadas sobre FTO reveló una morfología de superficie uniforme, también se observaron zonas de huecos entre los granos de las películas más delgadas (por debajo de los 150 nm de espesor), y a bajas concentraciones de tiourea se visibilizaron granos más grandes de CdS. Para las películas crecidas sobre vidrio común se observaron granos mucho más pequeños y películas discontinuas, así como regiones de aglomerados de material. Indicando que el tipo de sustrato empleado y las condiciones de depósito, influyen de manera importante en las propiedades morfológicas de la película.

A partir de los resultados obtenidos de las películas de CdS se fabricaron celdas solares de CdTe con tres diferentes concentraciones de precursores para las películas de CdS, las cuales se eligieron por presentar las mejores propiedades estructurales y optoelectrónicas, ideales para su aplicación como capa ventana.

La difracción de rayos X de las películas de CdTe confirmó la correcta obtención del material sobre sustratos con las configuraciones vidrio/FTO/CdS y vidrio/FTO/ZnO/CdS por la técnica de sublimación de espacio cercano. Se obtuvo la fase cúbica del CdTe correspondiente a los planos (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 1), (4 2 2), y (5 1 1) demostrando la poli cristalinidad del material.

La caracterización morfológica mediante SEM reveló que las películas de CdTe se componen de granos grandes e irregulares, empacados densamente por lo que no hay huecos entre estos. Se identificó porosidad en la superficie de la película, lo cual se atribuye al método de procesamiento, así como al tratamiento de activación que erosiona fuertemente la película, las celdas de referencia presentaron un mayor grado de porosidad en su morfología por lo que se concluyó que la incorporación de la película de ZnO mejora la morfología de las películas de CdTe.

Finalmente, se evaluaron las propiedades fotovoltaicas de las celdas solares de CdTe fabricadas, se demostró que la incorporación de una película de alta resistividad de ZnO mejora los parámetros fotovoltaicos, y a su vez incrementa la eficiencia de los dispositivos en un 2% en comparación con las celdas que no contienen la capa resistiva de ZnO. Adicionalmente se varió la temperatura del tratamiento térmico y se determinó que la temperatura óptima es de 390 °C, ya que los dispositivos fabricados a estas condiciones incrementaron sus propiedades fotovoltaicas, alcanzando una eficiencia máxima de 6.65%.

La metodología empleada en este trabajo para cada una de las capas que componen las celdas solares es adecuada para su aplicación, sin embargo, es necesario optimizar parámetros como el espesor de las películas de ZnO y CdS, así como el tratamiento de activación, con el fin de mejorar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos.

REFERENCIAS

- [1] L. (International E. A. Cozzi and T. (International E. A. Gould, “World Energy Outlook 2021,” pp. 1–386, 2021, [Online]. Available: www.iea.org/weo
- [2] N. Clare, “Las concentraciones de dióxido de carbono siguen en niveles récord a pesar de las medidas de confinamiento debidas a la COVID-19,” 2020. [Online]. Available: <https://public.wmo.int/es/media/comunicados-de-prensa/las-concentraciones-de-dióxido-de-carbono-siguen-en-niveles-récord-pesar>
- [3] C. Eugene D. and S. Richard A., “Understanding The Global Energy Crisis,” p. 320, 2014, [Online]. Available: www.knowledgeunlatched.org.
- [4] A. Supekar *et al.*, “Cadmium Telluride/Cadmium Sulfide Thin Films Solar Cells: A Review,” *ES Energy & Environment*, pp. 3–12, 2020, doi: 10.30919/esee8c706.
- [5] REN21, “Tendencias en México del Renewables 2021 Global Status Report Lo más destacado de México en 2020 Cuotas y objetivos de las energías renovables : ¿ Dónde se encuentra México en comparación con los países del G20 ? Figura :,” vol. 20, no. Dc, pp. 1–3, 2021.
- [6] R. S. (PROMÉXICO) Santiago *et al.*, “La industria solar fotovoltaica y fototérmica en méxico,” *ProMéxico*, p. 172, 2017, [Online]. Available: <https://www.promexico.mx/documentos/biblioteca/industria-solar.pdf>
- [7] T. Raza, Z. Rahman, M. Reyaz, and M. R. Karim, “Study of CdTe film growth by CSS on three different types of CdS coated substrates,” *Mater Today Proc*, vol. 5, no. 14, pp. 27833–27839, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.10.020.
- [8] A. Bosio, G. Rosa, and N. Romeo, “Past, present and future of the thin film CdTe/CdS solar cells,” *Solar Energy*, no. January, pp. 31–43, 2018, doi: 10.1016/j.solener.2018.01.018.
- [9] A. Mohammad Bagher, “Types of Solar Cells and Application,” *American Journal of Optics and Photonics*, vol. 3, no. 5, p. 94, 2015, doi: 10.11648/j.ajop.20150305.17.

- [10] D. Bonnet and H. Rabenhorst, "Proceedings of the 9th Photovoltaic Specialist Conference," 1972, doi: 129-131.
- [11] Y. S. Tyan and E. A. Perez-Albuerne, "Proceedings oh 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conference IEEE," 1982, doi: 794-800.
- [12] A. Supekar *et al.*, "Cadmium Telluride/Cadmium Sulfide Thin Films Solar Cells: A Review," *ES Energy & Environment*, pp. 3–12, 2020, doi: 10.30919/eseec8c706.
- [13] S. Edition, *Handbook_of_Photovoltaic_Science_and_Technology.pdf*. 2011.
- [14] O. K. Echendu, F. B. Dejene, and I. M. Dharmadasa, "An investigation of the influence of different transparent conducting oxide substrates/front contacts on the performance of CdS/CdTe thin-film solar cells," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 24, pp. 18865–18872, 2017, doi: 10.1007/s10854-017-7838-x.
- [15] F. Xu, Y. Yuan, H. Han, D. Wu, Z. Gao, and K. Jiang, "Synthesis of ZnO/CdS hierarchical heterostructure with enhanced photocatalytic efficiency under nature sunlight," *CrystEngComm*, vol. 14, no. 10, pp. 3615–3622, 2012, doi: 10.1039/c2ce06267d.
- [16] U. Rau and M. Schmidt, "Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells - Aspects of heterojunction formation," *Thin Solid Films*, vol. 387, no. 1–2, pp. 141–146, 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01737-5.
- [17] D. Parashar, V. S. G. Krishna, S. N. Moger, R. Keshav, and M. G. Mahesha, "Thickness Optimization of ZnO/CdS/CdTe Solar Cell by Numerical Simulation," *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, vol. 21, no. 6, pp. 587–593, 2020, doi: 10.1007/s42341-020-00209-9.
- [18] C. Honsberg and B. Stuart, "Band Gap Overview," 2015. <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/band-gap>
- [19] J. Hanania, K. Stenhouse, and J. Donev, "Band Gap," 2015. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Band_gap
- [20] D. R. Askeland, *Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, Third. 1998.
- [21] P. Atkins, J. de Paula, and J. Keeler, *Physical Chemistry*, 11th ed. 2018.

- [22] J. Hanania, K. Stenhouse, and J. Donev, "Photovoltaic effect," 2015. https://energyeducation.ca/encyclopedia/Photovoltaic_effect
- [23] R. Nave, "Band Theory of Solids," *Hyperphysics*, 2015. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Solids/band.html> (accessed May 16, 2022).
- [24] M. Kazici *et al.*, "Solar Cells," *Comprehensive Energy Systems*, vol. 4–5, no. 7, pp. 637–658, 2018, doi: 10.1016/B978-0-12-809597-3.00426-0.
- [25] D. E. L. A. Torre and D. Rivas, "Mejoramiento de películas delgadas de CdTe / CdS mediante activación húmeda de CdCl₂ en una atmosfera de aire para aplicaciones en celdas solares," *Universidad Autónoma de Zacatecas*, vol. 1, no. 3, pp. 1–8, 2017.
- [26] A. A. G. Regmi, A. R. Núñez, M. S. López, and H. Castaneda, "Comparative studies of CdS thin films by chemical bath deposition techniques as a buffer layer for solar cell applications," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, no. 0123456789, 2020, doi: 10.1007/s10854-020-03024-3.
- [27] Virgilio Patiño Alcalá, "Obtención de la heteroestructura CdS/CdTe por depósito por baño químico," Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, 2017.
- [28] N. Amin and K. S. Rahman, "Close - Spaced Sublimation (CSS): A Low - Cost , High - Yield Close - Spaced Sublimation (CSS): A Low - Cost , High - Deposition System for Cadmium Telluride (CdTe) Thin Yield Deposition System for Cadmium Telluride (CdTe) Film Solar Cells Thin Fi," *INTECH open.science open minds*, vol. 18, 2017.
- [29] N. K. Das, S. A. Razi, K. S. Rahman, M. A. Matin, and N. Amin, "Electrical Properties of CSS Deposited CdTe Thin Films for Solar Cell Applications," *1st International Conference on Advances in Science, Engineering and Robotics Technology 2019, ICASERT 2019*, vol. 2019, no. Icasert, pp. 1–4, 2019, doi: 10.1109/ICASERT.2019.8934506.
- [30] N. Romeo, A. Bosio, D. Menossi, A. Romeo, and M. Aramini, "Last progress in CdTe/CdS thin film solar cell fabrication process," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2014, pp. 65–72. doi: 10.1016/j.egypro.2014.10.009.

- [31] J. D. Major, R. E. Treharne, L. J. Phillips, and K. Durose, "A low-cost non-toxic post-growth activation step for CdTe solar cells," *Nature*, vol. 511, no. 7509, pp. 334–337, 2014, doi: 10.1038/nature13435.
- [32] I. M. Dharmadasa, A. E. Alam, A. A. Ojo, and O. K. Echendu, "Scientific complications and controversies noted in the field of CdS/CdTe thin film solar cells and the way forward for further development," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 30, no. 23, pp. 20330–20344, 2019, doi: 10.1007/s10854-019-02422-6.
- [33] H. Bayhan, E. T. Dağkaldiran, J. D. Major, K. Durose, and M. Bayhan, "Regimes of current transport mechanisms in CdS/CdTe solar cells," *Semicond Sci Technol*, vol. 34, no. 7, 2019, doi: 10.1088/1361-6641/ab23b5.
- [34] I. M. Dharmadasa *et al.*, "Improvement of composition of CdTe thin films during heat treatment in the presence of CdCl₂," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 3, pp. 2343–2352, 2017, doi: 10.1007/s10854-016-5802-9.
- [35] R. Mis-Fernández *et al.*, "Deep study of MgCl₂ as activator in CdS/CdTe solar cells," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 620–626, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.06.061.
- [36] J. Otero, "Espectroscopía Raman: Fundamento y aplicaciones," 2015, doi: 10.13140/RG.2.1.5015.5362.
- [37] L. Marasamy *et al.*, "Probing the significance of RF magnetron sputtering conditions on the physical properties of CdS thin films for ultra-thin CdTe photovoltaic applications," *Appl Surf Sci*, vol. 574, no. September 2021, 2022, doi: 10.1016/j.apsusc.2021.151640.
- [38] N. A. Díaz *et al.*, "8 . Espectrofometría : Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas." <https://docplayer.es/7159987-8-espectrofometria-espectros-de-absorcion-y-cuantificacion-colorimetrica-de-biomoleculas.html> (accessed May 16, 2022).
- [39] K. E. Nieto-Zepeda *et al.*, "Optoelectronic properties of Cl and F doped CdS thin films grown by chemical bath deposition," *Optik (Stuttg)*, vol. 226, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.ijleo.2020.166004.
- [40] F. de Moure-Flores *et al.*, "CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature," *J*

Cryst Growth, vol. 386, pp. 27–31, 2014, doi:
10.1016/j.jcrysgro.2013.09.036.

- [41] R. Lapierre, “Nanowires: Hall effect breaks new ground,” *Nat Nanotechnol*, vol. 7, no. 11, pp. 695–696, 2012, doi: 10.1038/nnano.2012.191.
- [42] F. Werner, “Hall measurements on low-mobility thin films,” *J Appl Phys*, vol. 122, no. 13, 2017, doi: 10.1063/1.4990470.
- [43] A. Houari, “Useful pedagogical applications of the classical Hall effect,” 2007. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/0031-9120/42/6/007>
- [44] N. E. Vázquez Barragán, “Obtención y estudio de películas semiconductoras de ZnTe para aplicaciones fotovoltaicas basadas en la heteroestructura CdS/CdTe,” Universidad Autónoma de Querétaro, 2020.
- [45] K. Rodriguez Rosales, “OBTENCIÓN DE PELICULAS SEMICONDUCTORAS NANOESTRUCTURADAS DE CdS Y CdSe POR BAÑO QUIMICO,” Universidad Autónoma de Querétaro, 2016.
- [46] M. Pal and J. Santos-cruz, “CdTe / CdS solar cells with CdTe grown at low vacuum,” *Vacuum*, vol. 142, pp. 175–180, 2017, doi: 10.1016.
- [47] J. H. Lee, “Influence of substrates on the structural and optical properties of chemically deposited CdS films,” *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 15 SPEC. ISS., pp. 6089–6093, May 2007, doi: 10.1016/j.tsf.2006.12.097.
- [48] N. Azmi *et al.*, “A comprehensive study on the effects of alternative sulphur precursor on the material properties of chemical bath deposited CdS thin films,” *Ceram Int*, vol. 46, no. 11, pp. 18716–18724, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.04.186.
- [49] V. H. Martínez-Landeros, N. Hernandez-Como, G. Gutierrez-Heredia, M. A. Quevedo-Lopez, and F. S. Aguirre-Tostado, “Structural, chemical and electrical properties of CdS thin films fabricated by pulsed laser deposition using varying background gas pressure,” *Thin Solid Films*, vol. 682, pp. 24–28, Jul. 2019, doi: 10.1016/j.tsf.2019.05.014.
- [50] H. R. Moutinho *et al.*, “Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application,” *Thin Solid Films*, vol. 436, no. 2, pp. 175–180, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0040-6090(03)00646-1.

- [51] M. Gilic *et al.*, “Optical properties of CdS thin films,” *Opt Mater (Amst)*, vol. 35, no. 5, pp. 1112–1117, 2013, doi: 10.1016/j.optmat.2012.12.028.
- [52] A. D. García-Caballero, C. E. Pérez-García, K. Rodríguez-Rosales, J. Santos-Cruz, and S. A. Mayén-Hernández, “Optoelectronic properties of CdS thin films doped with F by CBD and its application in CdTe-based solar cells.”
- [53] H. I. Salim, O. I. Olusola, A. A. Ojo, K. A. Urasov, M. B. Dergacheva, and I. M. Dharmadasa, “Electrodeposition and characterisation of CdS thin films using thiourea precursor for application in solar cells,” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, no. 7, pp. 6786–6799, 2016, doi: 10.1007/s10854-016-4629-8.
- [54] V. Sivasubramanian, A. K. Arora, M. Premila, C. S. Sundar, and V. S. Sastry, “Optical properties of CdS nanoparticles upon annealing,” *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*, vol. 31, no. 1, pp. 93–98, 2006, doi: 10.1016/j.physe.2005.10.001.
- [55] N. S. Priya, S. S. P. Kamala, V. Anbarasu, S. A. Azhagan, and R. Saravanakumar, “Characterization of CdS thin films and nanoparticles by a simple Chemical Bath Technique,” *Mater Lett*, vol. 220, pp. 161–164, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2018.03.009.
- [56] V. D. Moreno-Regino *et al.*, “Structural, optical, electrical and morphological properties of CdS films deposited by CBD varying the complexing agent concentration,” *Results Phys*, vol. 13, Jun. 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102238.
- [57] R. Zia, M. Riaz, Q. Ain, and S. Anjum, “Study the effect of thiourea concentration on optical and structural properties of CdS-nanocrystalline thin films prepared by CBD technique,” *Optik (Stuttg)*, vol. 127, no. 13, pp. 5407–5412, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.ijleo.2016.02.081.
- [58] R. Matin, M. S. Bashar, M. Sultana, A. Nafis Ahmed, and A. Gafur, “Annealing Effects on the Structural, Optical and Electrical Properties of Chemically Deposited CdS Thin Films using NH₄Cl Complexing Agent,” 2018.
- [59] A. S. Najm *et al.*, “Mechanism of Chemical Bath Deposition of CdS Thin Films: Influence of Sulphur Precursor Concentration on Microstructural and Optoelectronic Characterizations,” *Coatings*, vol. 12, no. 10, Oct. 2022, doi: 10.3390/coatings12101400.

- [60] E. Bertran, J. L. Morenza, and J. Esteve, "Thin Solid Fibre," 1985.
- [61] J. H. Choi, S. H. Jung, and C. W. Chung, "Effect of process pressure and substrate temperature on CdS buffer layers deposited by using RF sputtering for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells," *Journal of the Korean Physical Society*, vol. 68, no. 3, pp. 425–430, Feb. 2016, doi: 10.3938/jkps.68.425.
- [62] K. S. Rahman *et al.*, "Influence of deposition time in CdTe thin film properties grown by Close-Spaced Sublimation (CSS) for photovoltaic application," *Results Phys*, vol. 14, no. March, p. 102371, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102371.
- [63] G. I. García-Alvarado *et al.*, "CdTe/CdS solar cells with CdTe grown at low vacuum," *Vacuum*, vol. 142, pp. 175–180, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.vacuum.2017.05.020.
- [64] N. Spalatu *et al.*, "Properties of the CdCl₂ air-annealed CSS CdTe thin films," in *Energy Procedia*, 2014, pp. 85–95. doi: 10.1016/j.egypro.2013.12.013.
- [65] F. De Moure-Flores *et al.*, "CdTe thin films grown by pulsed laser deposition using powder as target: Effect of substrate temperature," *J Cryst Growth*, vol. 386, pp. 27–31, 2014, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2013.09.036.
- [66] L. Xi, K. Hwee Chua, Y. Zhao, J. Zhang, Q. Xiong, and Y. Ming Lam, "Controlled synthesis of CdE (E = S, Se and Te) nanowires," *RSC Adv*, vol. 2, no. 12, pp. 5243–5253, Jun. 2012, doi: 10.1039/c2ra20060k.
- [67] C. Israel and M. Ruiz, "MODELADO DE LA FORMA DE LÍNEA DEL ESPECTRO RAMAN PARA UN SUBSTRATO DE CdTe MODELING OF THE RAMAN SPECTRUM LINE FORM FOR A SUBSTRATE OF CdTe," 2018. [Online]. Available: <http://itcelaya.edu.mx/ojs/index.php/pistas>
- [68] C. Doroody *et al.*, "Temperature difference in close-spaced sublimation (CSS) growth of CdTe thin film on ultra-thin glass substrate," *Results Phys*, vol. 18, no. April, p. 103213, 2020, doi: 10.1016/j.rinp.2020.103213.
- [69] R. Mis-Fernández *et al.*, "Deep study of MgCl₂ as activator in CdS/CdTe solar cells," *Solar Energy*, vol. 155, pp. 620–626, 2017, doi: 10.1016/j.solener.2017.06.061.

- [70] E. S. Cha, Y. M. Ko, S. C. Kim, and B. T. Ahn, "Short-circuit current improvement in CdTe solar cells by combining a ZnO buffer layer and a solution back contact," *Current Applied Physics*, vol. 17, no. 1, pp. 47–54, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.cap.2016.10.014.
- [71] J. D. Major *et al.*, "In-depth analysis of chloride treatments for thin-film CdTe solar cells," *Nat Commun*, vol. 7, Oct. 2016, doi: 10.1038/ncomms13231.
- [72] T. Liu *et al.*, "Effect of ZnO films on CdTe solar cells," *Journal of Semiconductors*, vol. 33, no. 9, Sep. 2012, doi: 10.1088/1674-4926/33/9/093003.
- [73] R. Olvera Rivas, "Desarrollo de celdas solares TCO/CdS/CdTe/Cu-Au mediante un proceso de activación no tóxico con MgCl₂," Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, 2021.
- [74] C. IEEE Photovoltaic Specialists Conference 40 2014 Denver, Institute of Electrical and Electronics Engineers, IEEE Electron Devices Society, Colo. IEEE Photovoltaic Specialists Conference 40 2014.06.08-13 Denver, and Colo. PVSC 40 2014.06.08-13 Denver, *IEEE 40th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2014 Colorado Convention Center, Denver, Colorado, 8-13 June 2014*.
- [75] F. Bittau, A. Abbas, K. L. Barth, J. W. Bowers, and J. M. Walls, "The effect of temperature on resistive ZnO layers and the performance of thin film CdTe solar cells," *Thin Solid Films*, vol. 633, pp. 92–96, Jul. 2017, doi: 10.1016/j.tsf.2016.10.068.
- [76] J. M. Kephart, J. W. McCamy, Z. Ma, A. Ganjoo, F. M. Alamgir, and W. S. Sampath, "Band alignment of front contact layers for high-efficiency CdTe solar cells," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 157, pp. 266–275, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.solmat.2016.05.050.