

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA
POSGRADO EN ELECTRÓNICA**

“FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA CELDA SOLAR CON ESTRUCTURA PbS/CdS DEPOSITADA POR EL MÉTODO DE BAÑO QUÍMICO”

Tesis presentada como requisito para obtener el grado de:
MAESTRO EN CIENCIAS EN ELECTRÓNICA

Por:

ING. FRANCISCO JAVIER COHEN CANCIO

Director de Tesis:

DR. DAINET BERMAN MENDOZA

Co-director:

DR. ANTONIO RAMOS CARRAZCO

Hermosillo, Sonora.

Enero del 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1 | 4 |
| INTRODUCCIÓN | 4 |
| 1.1 Antecedentes | 6 |
| 1.2 Objetivos | 7 |
| 1.3 Hipótesis..... | 8 |
| 1.4 Justificación..... | 8 |
| 1.5 Estructura de la tesis..... | 9 |
| CAPÍTULO 2 | 11 |
| FUNDAMENTOS | 11 |
| 2.1 Teoría de Semiconductores | 11 |
| 2.1.1 Introducción a los materiales Semiconductores | 11 |
| 2.1.2 Teoría de bandas..... | 11 |
| 2.1.3 Tipos de Semiconductores | 13 |
| 2.2 Síntesis de Semiconductores | 16 |
| 2.2.1 Métodos..... | 16 |
| 2.2.2 Depósito por Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés) | 18 |
| 2.3 Introducción a celdas Solares | 19 |
| 2.3.1 Estructura | 20 |
| 2.3.2 Funcionamiento..... | 21 |
| 2.3.3 Caracterización..... | 23 |
| 2.4 Materiales usados en Celdas Solares..... | 25 |
| 2.4.1 Propiedades de CdS y PbS en Celdas Solares | 26 |
| 2.4.2 Sulfuro de cadmio (CdS)..... | 27 |
| 2.4.3 Sulfuro de plomo (PbS)..... | 28 |
| CAPÍTULO 3 | 30 |
| DESARROLLO EXPERIMENTAL | 30 |
| 3.1 Información general | 30 |
| 3.2 Primera etapa: Elaboración de las películas delgadas semiconductoras | 31 |
| 3.2.1 Material y equipos utilizados | 31 |
| 3.2.2 Sustratos | 31 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.4 Depósito de películas delgadas de PbS | 33 |
| 3.2.5. Caracterización de las películas delgadas CdS y PbS | 33 |
| 3.3 Segunda etapa: Elaboración de las estructuras fotovoltaicas | 35 |
| 3.3.1. Sustratos | 35 |
| 3.3.2. Estructura vidrio/ITO/PbS/CdS/Ag..... | 35 |
| 3.3.4. Caracterización de las estructuras fotovoltaicas..... | 37 |
| 3.4. Tercera etapa: Mejoramiento de la estructuras fotovoltaica..... | 37 |
| CAPÍTULO 4..... | 38 |
| RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 38 |
| 4.1 Elaboración de las películas delgadas semiconductoras | 38 |
| 4.2 Caracterización de las películas delgadas CdS..... | 40 |
| 4.3 Caracterización de las películas delgadas PbS | 49 |
| CAPÍTULO 5..... | 63 |
| CONCLUSIONES..... | 63 |
| PERSPECTIVAS | 64 |
| REFERENCIAS | 65 |

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

La tecnología solar fotovoltaica es una de las opciones que ha logrado popularidad en la generación de energía eléctrica limpia. Actualmente la generación de energía fotovoltaica para uso terrestre se realiza utilizando módulos solares con base a dos diferentes tecnologías. La primera está basada en los dispositivos hechos de silicio monocristalino y policristalino. La segunda, es la denominada tecnología de películas delgadas y que ha sido muy exitosa en la fabricación de módulos basados en tres tipos diferentes de materiales: Seleniuro de Cobre Galio Indio (Cu(In, Ga)Se_2) (CIGSe), Teluro de Cadmio (CdTe) y silicio con estructura amorfa (a-Si). Sin embargo, el mercado mundial de los módulos solares sigue siendo dominado por la tecnología de silicio cristalino y policristalino [1].

En general, la energía solar fotovoltaica ha aumentado mucho su eficiencia en las últimas décadas pero debido a los altos costos de manufactura y los materiales utilizados en la misma, las condiciones no han sido las óptimas para su entrada masiva en el mercado. Por lo tanto, la investigación en este campo sigue centrada en encontrar técnicas de producción de dispositivos fotovoltaicos de menor costo. El dispositivo fotovoltaico formado de película delgada es una de las alternativas más utilizadas para la difusión de este tipo de fuentes energéticas, ya que son más económicas, limpias, renovables y eficientes. Lo que hace atractiva a este tipo de tecnología, es la flexibilidad de producir un mismo material con la posibilidad de crear estructuras cristalinas con órdenes de coherencia muy amplios (materiales amorfos, nanocristalinos, y policristalinos) cambiando los parámetros de depósito o el sustrato utilizado. Adicionalmente, al crear estructuras muy complejas es posible variar propiedades importantes del material tales como la composición, los parámetros de red, la energía de banda prohibida, entre otras propiedades optoelectrónicas [2].

En los últimos años, la tecnología utilizada para obtener películas delgadas semiconductoras se han basado en el estudio de diferentes materiales entre los que destacan

los compuestos de los grupos IIB, IIIA-VIA (Sulfuro de Cadmio (CdS), Seleniuro de Cadmio (CdSe), Seleniuro de Indio (In_2S_3), Arseniuro de Indio (InAs), Sulfuro de Plomo (PbS), Sulfuro de Zinc (ZnS), Sulfuro de Cobre (CuS) y Seleniuro de Cobre (CuSe), entre otros) de la tabla periódica. Lo anterior, ha avanzado considerablemente debido a su creciente aplicación en los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos tales como: diodos emisores de luz (LED, por sus siglas en inglés), pantallas de matriz activa, transistores, filtros y celdas solares. Estos semiconductores poseen una gran variedad de propiedades, en particular, tienen distintos valores de la banda de energía prohibida desde 0.3 eV hasta 4.0 eV. Dentro de estos grupos, el CdS y el PbS han sido ampliamente estudiados por sus aplicaciones tecnológicas [3, 4]. En particular, estos últimos son muy importantes debido a que son semiconductores de banda prohibida directa, tienen la capacidad de ajustar gradualmente la composición, las constantes de red, entre otras propiedades optoelectrónicas. Estos ajustes son posibles mediante la aleación con otros compuestos o variando las condiciones de depósito. Asimismo, estos semiconductores son materiales fotoconductorivos, insolubles en el agua y en ácido diluido, poseen una estabilidad química en solución acuosa y tienen un alto punto de fusión, esto los hace materiales ideales para ser sintetizados por medios químicos.

La síntesis de los materiales de CdS y PbS han sido logradas por varias técnicas tales como los métodos físicos: Depósito Químico en fase de Vapor (CVD, por sus siglas en inglés), Pirolisis por rocío, Evaporación por dispersión al vacío, Depósito por Láser Pulsado (PLD, por sus siglas en inglés), Depósito por Capas de Átomos (ALD, por sus siglas en inglés) y métodos químicos tales como: Sol-gel, Revestimiento por Inmersión (Dip-coating), Depósito por Baño Químico o CBD (Chemical Bath Deposition, por sus siglas en inglés), entre otras. Estas técnicas pueden llegar a obtener películas delgadas semiconductoras de diversa calidad cristalina, óptica y estequiométrica. Sin embargo, entre estos métodos, CBD tiene varias ventajas, ya que es fácil de manejar, es adecuado para el depósito en áreas grandes y es un método rentable para la fabricación de celdas solares de películas delgadas.

En este trabajo de investigación, se reporta el crecimiento de películas delgadas de PbS sobre películas delgadas de CdS depositadas por la técnica de CBD para formar la unión P-N, se describe la fabricación de películas delgadas para cubrir una amplia superficie de una forma homogénea y de buena calidad con el propósito de obtener una mejora en las propiedades

eléctricas, ópticas y morfológicas, se presenta la aplicación de la estructura PbS/CdS en celdas solares, la etapa de caracterización mediante las técnicas de elipsometría, espectrofotometría, microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y detección de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) es presentada. Finalmente, una estructura P-N con espesores que varían desde 300 a 4200 nm y de 100 hasta 2100 nm respectivamente, fue desarrollada para la obtención de una celda solar de película delgada la cual fue caracterizada mediante la curva de corriente-Voltaje (I-V).

1.1 Antecedentes

La conversión fotovoltaica es la conversión de la energía solar en energía eléctrica mediante elementos unitarios conocidos como celda solar o celda fotovoltaica. Estos dispositivos se basan en el llamado efecto fotoeléctrico, realizando las primeras aportaciones al conocimiento el físico francés Edmund Becquerel en 1839; quién observó la existencia de un fotovoltaje al iluminar una muestra de cloruro de plata (AgCl) y platino (Pt) inmersa en una solución electrolítica. Sin embargo, fue Albert Einstein quién sentó las bases del efecto fotoeléctrico, siendo galardonado con el nobel en el año 1905. Para 1939, Schottky, Mott y Davydov en forma independiente hicieron las contribuciones básicas para el entendimiento del efecto fotovoltaico [5]. En el año de 1954 se inicia la investigación masiva y el desarrollo de las celdas solares a nivel mundial usando los materiales de silicio monocristalino y la heterounión $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$. Adicionalmente, en este mismo año se anuncia la primera celda solar compuesta de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ con una eficiencia del 6% [6]. Por otro lado, en el año de 1963 D. A. Cusano reportó la obtención de una celda solar de película delgada (CSPD) de CdTe con una eficiencia cercana al 6% [7]. A finales de esta década, E. I. Andirovich y colaboradores reportaron por primera vez una celda solar de heterounión CdS/CdTe depositada sobre vidrio/Oxido de Estaño (SnO_2), con una eficiencia de sólo 1%. Posteriormente, en el año 1982, Tyan y Albuerne alcanzaron el 10% de eficiencia en celdas de CdS/CdTe [8]. El gran avance para CSPD de CdTe fue reportado por el grupo de C. Ferekides de la Universidad del Sur de Florida en 1993, quienes fabricaron una celda de CdS/CdTe con una eficiencia del 15.8% [9]. En este reporte, el CdS fue depositado por la técnica de CBD y el CdTe por Close Space Sublimation (CSS, por sus siglas en inglés), sobre substratos de vidrio Corning 7059 con SnO_2

depositado por CVD. Posteriormente, X. Wu logró llegar al máximo valor obtenido de eficiencia de 16.5%, en el 2001 [10].

El mayor nivel de desarrollo tecnológico de las celdas y los módulos fotovoltaicos se ha alcanzado con tecnología de silicio cristalino (tecnología de primera generación), la cual ha permitido fabricar celdas solares con eficiencias a nivel de laboratorio del 24.5% [11]. Este resultado está cerca del límite teórico, sin embargo, esta tecnología tiene una gran limitante debido, principalmente, al alto costo de fabricación de módulos de Silicio (Si), haciendo que el costo de generación fotovoltaica de electricidad sea mayor que el de la generación convencional.

Con la tecnología de película delgada se ha logrado disminuir significativamente los costos de fabricación de dispositivos fotovoltaicos. Actualmente solo tres materiales semiconductores han permitido fabricar estos dispositivos desde un nivel de laboratorio a la producción industrial; los cuales están categorizados en los siguientes materiales: a-Si [12,13] con eficiencias máximas de 13%, Teluro de Cadmio (CdTe) máxima eficiencia de 16.5% [10] y compuestos tipo calcopirita como el Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSSe) [14,15], obteniendo hasta el momento el record mundial con una eficiencia del 20% con celdas solares fabricadas con tecnología de película delgada [16].

1.2 Objetivos

Objetivo General

El objetivo de este trabajo es la fabricación y caracterización de celdas solares basadas en la unión P-N PbS/CdS con diferentes espesores y depositadas por el método de baño químico para incrementar su eficiencia.

Para alcanzar el objetivo general de esta investigación, es necesario desarrollar los siguientes puntos específicos.

Objetivos Particulares

1. Obtención de películas delgadas de Sulfuro de Cadmio mediante el método de depósito por Baño Químico con características ópticas, eléctricas y morfológicas apropiadas para su aplicación como capa ventana en la celda solar.
2. Obtención de películas delgadas de Sulfuro de Plomo mediante el método de Depósito por Baño Químico con características morfológicas adecuadas para su aplicación como capa de absorción en la celda solar.
3. Fabricar la estructura de la unión P-N en función de los espesores de las capas que la componen para el dispositivo fotovoltaico.
4. Obtención de los parámetros de la celda solar tales como Voltaje de Circuito Abierto (V_{oc}), Corriente de Corto Circuito (I_{sc}), Voltaje Máximo (V_{max}), Corriente Máxima (I_{max}), Factor de llenado (FF) y Potencia Máxima (P_{max}).
5. Determinar la eficiencia de la estructura P-N propuesta usando los parámetros de la celda solar de CdS/PbS obtenidos.

1.3 Hipótesis

El incremento en la eficiencia de la celda solar CdS/PbS es función directa de la relación existente entre los diferentes espesores de las películas que la componen.

1.4 Justificación

La técnica de depósito por baño químico es económica, fácil de llevar a cabo y rápida de procesar. En esta se llevan a cabo reacciones químicas generalmente en un medio acuoso y los parámetros de control son el tiempo, la temperatura, las concentraciones de los reactivos o precursores de la reacción y el pH. Estas técnicas son realizadas en condiciones atmosféricas normales, además los materiales producidos pueden llegar a cubrir grandes áreas.

Día con día se está incursionando en los procesos de manufactura electrónica como son: dispositivos de iluminación, sensores, transistores de película delgada (TFT, por sus siglas en inglés), dispositivos optoelectrónicos, sistemas microelectromecánicos o MEMS

(Microelectromechanical Systems, por sus siglas en inglés), sistemas nanoelectromecánicos o NEMS (Nanoelectromechanical Systems, por sus siglas en inglés), celdas fotovoltaicas, entre otros. Una de las ramas que ha incrementado el interés de los investigadores es el diseño y fabricación de dispositivos para la generación de las energías verdes. En particular, La generación de la energía usando la conversión fotovoltaica presenta una gran ventaja sobre otras tecnologías debido a que:

- La fuente de energía solar es ilimitada y disponible en todos los lugares del planeta.
- A pesar de que el proceso presenta baja eficiencia es compensado por ser una energía limpia debido a que no produce subproductos de contaminación, no produce ruido y requiere bajo costo de mantenimiento.
- Existen diferentes métodos físicos y/o químicos que permiten producir materiales semiconductores con propiedades adecuadas para fabricar dispositivos fotovoltaicos.
- La fabricación de módulos fotovoltaicos permite obtener potencias de mW hasta plantas de varios MW.
- No tiene impacto nocivo para la salud humana.

1.5 Estructura de la tesis

En el primer capítulo de este trabajo se hace una breve introducción al tema de los materiales semiconductores, los procesos de síntesis y su aplicación en el tema de celdas solares. Se presentan los materiales de Sulfuro de Cadmio (CdS) y Sulfuro de Plomo (PbS) para la formación de la unión P-N y sus propiedades como materiales intrínsecos.

En el segundo capítulo se explica de manera sencilla la técnica de depósito por baño químico, así como los fundamentos de las técnicas de caracterización a las cuales fueron sometidas las muestras del experimento.

El tercer capítulo presenta el desarrollo experimental para las muestras de PbS / CdS, de manera detallada, que involucra: el proceso de limpieza, depósito de CdS y depósito de PbS. Se describen los procesos químicos que permiten obtener CdS y PbS, y se da una lista de los reactivos y equipos utilizados para la obtención del material.

En el cuarto capítulo se presentan los resultados de la caracterización correspondientes a las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas tales como: composición química, absorbancia, transmitancia, banda prohibida óptica y elipsometría de las películas delgadas de CdS y PbS, así como la obtención de la curva I-V de la unión P-N obtenida.

Finalmente, el quinto capítulo presenta las conclusiones y el trabajo futuro que se puede desarrollar tomando en cuenta los resultados obtenidos de las muestras que se fabricaron en este trabajo.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

2.1 Teoría de Semiconductores

2.1.1 Introducción a los materiales Semiconductores

Los semiconductores son elementos con propiedades eléctricas entre las de un conductor y las de un aislante, cuya conductividad puede ser controlada mediante diversos parámetros como la temperatura, las impurezas que se le agregan, entre otras. Son semiconductores tanto los elementos simples tales como B, C, Si, Ge, α - Sn, P, As, β - Sb, α - S, Se, Te, I, como muchos compuestos químicos complejos como los compuestos binarios del tipo: $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, CdTe, HgTe, etc.), compuestos ternarios del tipo: $A^I B^{III} B^{VI}$ (CuInSe₂, AgInTe₂, CuGaSe₂, etc.) y algunas sustancias orgánicas tales como las ftalocianinas, los hidrocarburos aromáticos polinucleares (por ejemplo, el benceno, la naftalina, el antraceno, el naftaleno, etc.) también tienen propiedades de semiconductor.[17]

2.1.2 Teoría de bandas

Cuando se habla de los electrones dentro de un átomo se debe recordar que estos se encuentran en orbitales los cuales presentan niveles cuantizados de energía (establecido por Bohr en 1914), y que cada uno de éstos es único para cada elemento de la tabla periódica.

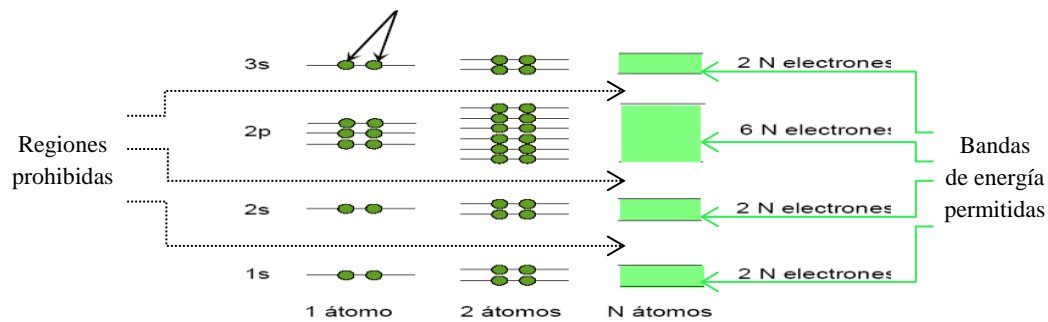


Figura 1.- Niveles discretos de energía en estructuras atómicas aisladas.⁶

El principio de exclusión de Pauli permite que cada nivel de energía solo contenga dos electrones. Cuando se unen N átomos para producir un sólido se sigue requiriendo que solo dos electrones en todo el sólido tengan la misma energía. Cada nivel de energía se ensancha en una banda conforme se incrementa el número de electrones agrupados [17]. Como hay una gran cantidad de átomos, éstos aparecen en los muchos niveles energéticos con una separación muy pequeña, formando varias bandas de energía (Figura 1).

Las bandas creadas principalmente por los electrones de la última órbita del átomo llamados electrones de valencia han sido de los más estudiados ya que participan en la formación de enlaces. Cuando dos átomos forman un enlace, los orbitales atómicos donde se encuentran los electrones de valencia se solapan hasta llegar a un equilibrio, lo que da como resultado la creación de dos niveles de energía (enlazante y antienlazante) (Figura 2) [18].

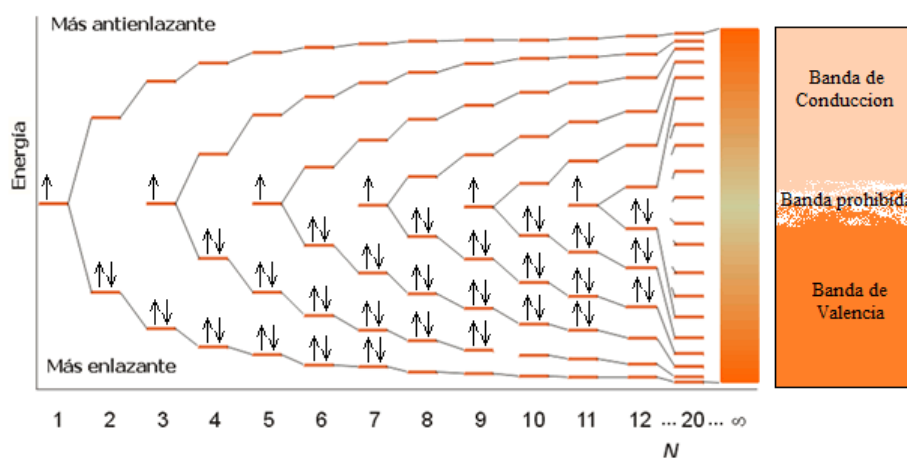


Figura 2.- Diagrama simplificado de la formación de una banda de orbitales moleculares.¹⁹

Esta banda al estar ocupada por los electrones de valencia se le da el nombre de banda de valencia (BV), y el nivel atómico inmediatamente superior (vacío) pasa a formar otra banda donde no hay electrones y recibe el nombre de banda de conducción (BC). La separación de estas dos bandas se conoce como la banda de energía prohibida o E_g por sus siglas en inglés (*energy gap*). Es a partir de esta banda que se pueden estudiar las propiedades eléctricas y clasificar a los materiales.

En el caso de los materiales conductores (metales) se presenta alguno de los dos fenómenos siguientes: la BV se encuentra parcialmente vacía (Figura 3a) ó el traslapamiento

de la BV y la BC (Figura 3b). En cualquiera de los dos casos, los electrones cuentan con niveles desocupados de energía muy próximos por lo cual se pueden desplazar fácilmente, siendo esta la razón de que sean buenos conductores. En el caso de los aislantes, la BV se encuentra llena, y para que los electrones pasen a la BC requieren ganar una gran cantidad de energía para superar el E_g , que está entre 3.7 a 7 eV (Figura 3c). Por otro lado los semiconductores son materiales que se pueden comportar tanto como aislantes o conductores. Esto gracias a la separación energética que hay entre la BV y la BC, de 0.3 a 3.7 eV (Figura 3d). Cabe mencionar que estos rangos pueden presentar ligeras variaciones dependiendo de la fuente que se consulte [20,21].

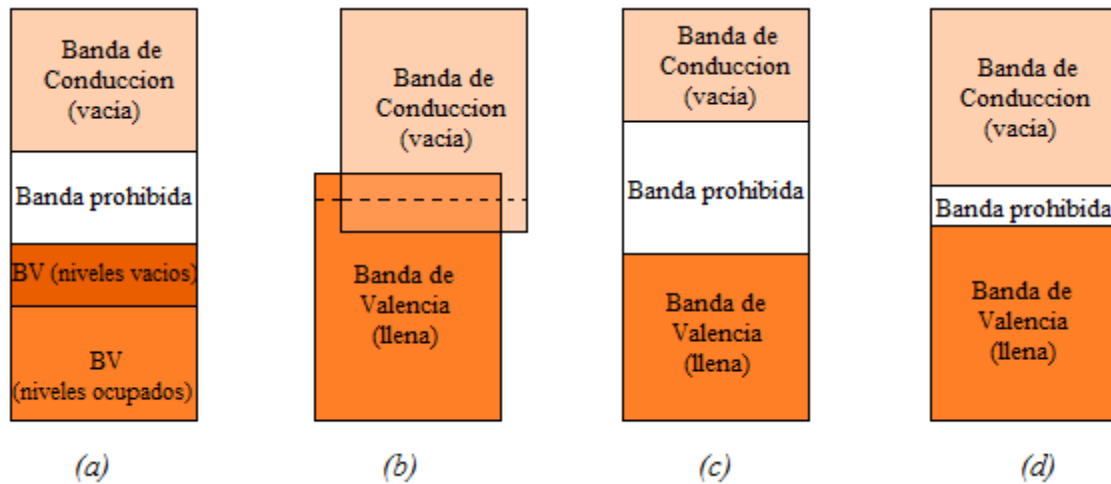


Figura 3.- Bandas de conducción y de valencia para los conductores (a y b), aislantes (c) y los semiconductores (d).²⁰

2.1.3 Tipos de Semiconductores

El término intrínseco se aplica a cualquier material semiconductor que haya sido refinado para reducir el número de impurezas a un nivel muy bajo; en esencia, lo más puro posible que se pueda fabricar utilizando tecnología actual.

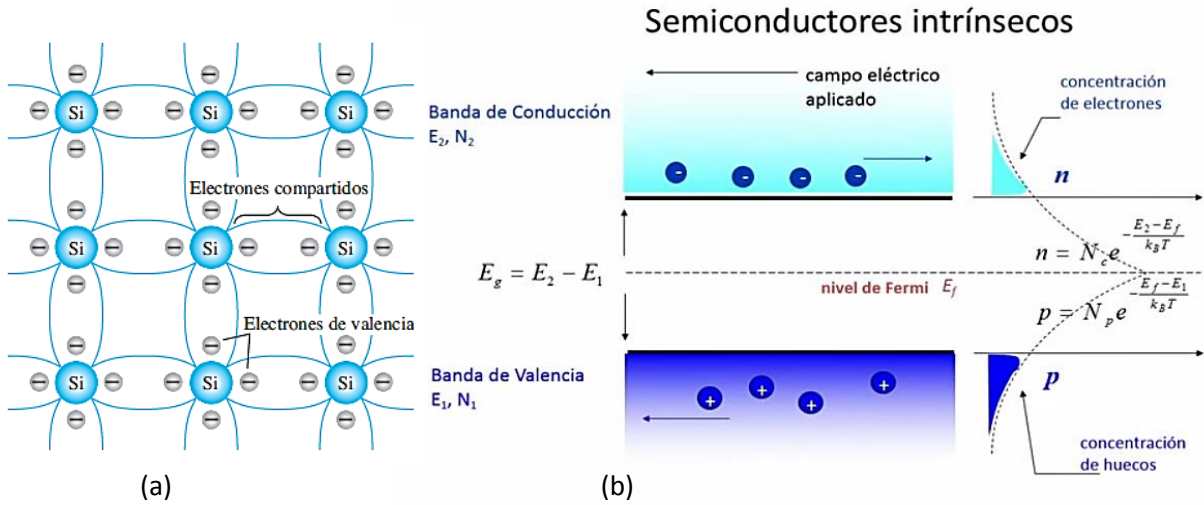


Figura 4.- Material *intrínseco* de silicio puro; enlace covalente (a), Bandas de Conducción y de Valencia (d).²²

Por otro lado, las características de un material semiconductor se pueden modificar de manera significativa con la adición de átomos específicos al material semiconductor puro. Estas impurezas, aunque sólo se agregan en 1 parte en 10 millones, pueden alterar la estructura de las bandas lo suficientemente para cambiar las propiedades eléctricas del material. Un material semiconductor que ha sido sometido al proceso de impurificación controlada se conoce como material extrínseco y se pueden clasificar en los siguientes:

a) Semiconductores extrínsecos tipo n

Un material tipo *n* se crea introduciendo elementos de *átomos donadores* que contienen electrones de valencia que exceden el número que posee el material a contaminar. Por ejemplo, en el silicio, los cuatro enlaces covalentes (Figura 5a) se ven afectados por un quinto electrón donado por el átomo de la impureza. Esta partícula se encuentra libre para moverse dentro del material y requiere de muy poca energía (por ejemplo con la temperatura ambiente) para pasar a la banda de conducción (Figura 5b).

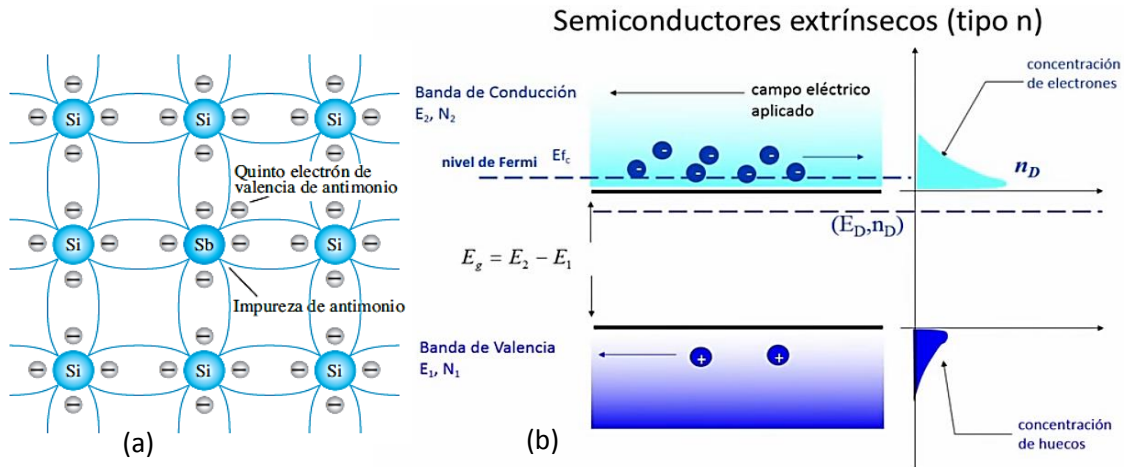


Figura 5.- Diagrama de un semiconductor de silicio con una impureza pentavalente (a), y su correspondiente diagrama de bandas con el nivel energético generado por la impureza.²²

b) Semiconductores extrínsecos tipo p

El material tipo *p* se forma contaminando un semiconductor puro con átomos *aceptores*, los cuales tienen *un menor número de* electrones de valencia que el material puro. Retomando el ejemplo del silicio, ahora el número de electrones es insuficiente para completar las bandas covalentes de la estructura recién formada. El vacío resultante se llama *hueco* (Figura 6a). El *hueco* crea un nivel energético próximo por encima de la BV, el cual es fácilmente ocupado por un electrón, generando así un hueco en la BV (Figura 6b) [22].

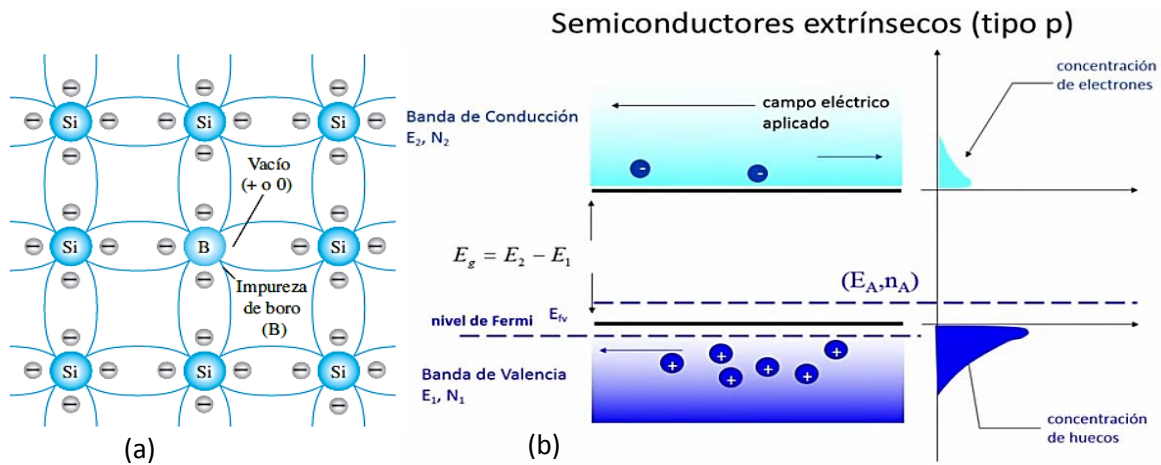


Figura 6.- Diagrama de un semiconductor de silicio con una impureza trivalente (a), y su correspondiente diagrama de bandas con el nivel energético generado por la impureza.²²

2.2 Síntesis de Semiconductores

2.2.1 Métodos

Las celdas solares del tipo CdS/PbS se pueden procesar por métodos químicos y físicos; sin embargo, solo con algunos de ellos es posible cumplir con los requerimientos industriales tales como:

- Depósito en amplia área
- Altas velocidades de depósito
- Costos de producción
- Técnicas de depósito comunes para el CdS y el PbS.

A continuación se enlistan algunos métodos con los que es posible obtener estos tipos de películas delgadas, los cuales han sido reportados en la literatura de estos semiconductores.

➤ **Depósito por vapor químico (CVD, por sus siglas en inglés):** En esta técnica el sustrato y la fuente están separados por un reactor (cámara de vacío) y las especies químicas se transportan mediante un gas portador, de esta forma estas especies reaccionan sobre la superficie del sustrato y producen el depósito deseado [23].

➤ **Pirólisis por rocío:** fue introducido por Chamberlin y Skarman en 1966 para crecer CdS en aplicaciones de celdas solares, desde entonces el proceso ha sido investigado y se ha usado con diversos materiales, puede ser desarrollado fácilmente y es adecuado para los sustratos con formas irregulares o geometrías anómalas. Existen métodos de pirólisis por rocío que permiten la movilidad del atomizador en un plano X-Y permitiendo cubrir toda el área del sustrato para crear un revestimiento uniforme y de alta calidad. El sustrato también puede ser sometido a diferentes temperaturas, hasta llegar alcanzar los 500 °C. Las propiedades de las películas dependen de la relación anión–catión, concentraciones de los reactivos, velocidad del rocío, flujos y tipo de gas, distancia boquilla-sustrato, temperatura de sustrato y atmósfera [24, 25].

➤ **Depósito por vapor químico Metal orgánico (MOCVD por sus siglas en inglés):** Es una técnica para el depósito de finas capas de átomos sobre una oblea de semiconductor. En esta técnica los componentes metal-orgánicos a depositar son gaseosos y son inyectados a un reactor por un gas de transporte. Este método tiene la ventaja de contaminar los materiales

semiconductores y de tener grandes velocidades de depósito; sin embargo, es una técnica muy costosa y de alta toxicidad [26, 27].

➤ **Evaporación Térmica al Vacío:** Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. El vapor del material termina condensándose en forma de película delgada sobre las superficies frías del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. Normalmente la evaporación se hace a presiones reducidas, del orden de 10^{-6} o 10^{-5} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas bajas presiones, el recorrido libre medio de los átomos de vapor es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío por lo que estas partículas viajan en línea recta desde la fuente de evaporación hasta el sustrato [28].

➤ **Técnica de Ablación Laser (PLD por sus siglas en inglés):** Es una técnica de depósito de películas delgadas que ha dado notables resultados en los últimos años. La configuración experimental más simple consiste en un porta-sustrato y un porta-blanco, un haz de alta intensidad pulsado incidiendo sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato [29, 30, 31].

➤ **Erosión Catódica o Sputtering:** En el proceso de sputtering, un material neutro como el argón es acelerado contra el material objetivo, de tal manera que se ioniza el argón y las partículas desprendidas por el objetivo. El material objetivo, al ser golpeado por el argón, desprende átomos o partículas que son dispersados en dirección del sustrato, y a su vez, estas partículas inciden sobre el sustrato, realizándose así el depósito. El método de sputtering puede ser realizado sobre objetivos largos, simplificando el depósito de películas delgadas de un grosor uniforme. El espesor de la película, el control de las aleaciones, y otras características como la estructura granular pueden ser fácilmente manipuladas con los ajustes apropiados de los parámetros de operación y el tiempo de depósito [32].

➤ **Electrodepósito:** En este método, un sustrato es inmerso en una solución con las sustancias de interés, se realiza haciendo uso de una fuente de corriente conectando el cátodo al metal o material y el ánodo al material donante. Cuando la fuente está en funcionamiento el metal en el ánodo es oxidado, para pasar de un estado de valencia cero y formar cationes con carga positiva, estos cationes son liberados en la solución y son depositados en el cátodo metálico para un estado de valencia cero, las propiedades de las películas dependen de la concentración y tipo de las sales, densidad de corriente y tiempo de depósito [33].

2.2.2 Depósito por Baño Químico (CBD por sus siglas en inglés)

Una de las aplicaciones importantes de los semiconductores es en forma de películas delgadas. Para ello la técnica más prometedora es CBD. Este método se ha utilizado desde 1869 y su implementación es relativamente simple, permite depositar películas delgadas de diferentes semiconductores con elevada adherencia, no requiere grandes cantidades de energía, no requiere atmosfera especial, es de bajo costo, la temperatura de depósito es baja y es posible obtener películas con amplias áreas, homogéneas y de buena calidad. Es posible depositar y crecer películas delgadas semiconductoras de compuestos inorgánicos sobre un sustrato sólido a partir de una reacción que ocurre en una disolución. Se parte de la adición consecutiva en un contenedor de las disoluciones acuosas de sales de los elementos del compuesto que se desea obtener (Figura 7). Se requiere que el compuesto a depositar sea relativamente insoluble y químicamente estable en la solución para que se dé una precipitación simple en una reacción iónica.

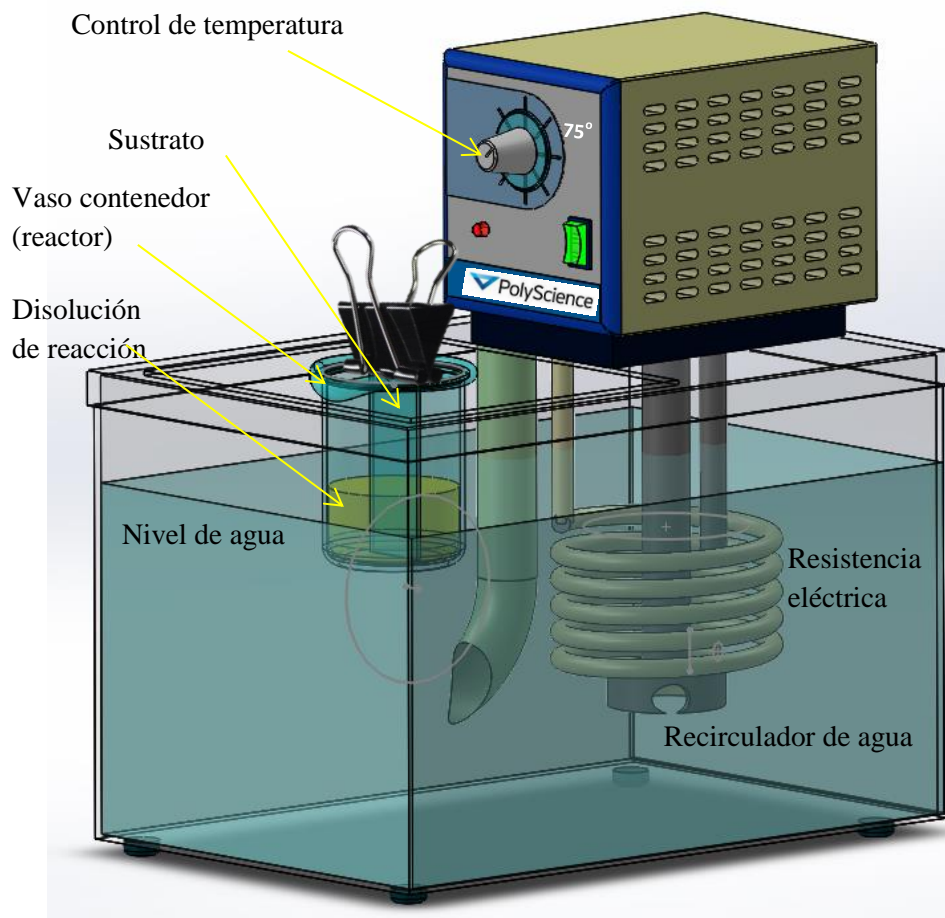


Figura 7.- Equipo utilizado para desarrollar la técnica de depósito por baño químico.

El sustrato es sumergido en esta disolución y a la vez la disolución es sometida a calentamiento constante por un tiempo determinado, siendo estos los parámetros de depósito y los que proporcionan las propiedades de la película en conjunto con las concentraciones de los elementos en la disolución, en la superficie del sustrato ocurre una reacción química llevando a la formación de la película delgada.

Los elementos que forman esta solución consisten de un compuesto que aporte los iones metálicos, uno que proporcione enlaces OH para regular el pH, un agente acomplejante y una fuente de iones no metálicos [23, 34]. Esta última fuente debe hidrolizarse para liberar el ion que participa en la reacción, lo cual se lleva a cabo en un medio alcalino o ácido, dependiendo del compuesto. Por otra parte, se sabe que los compuestos iónicos cuando se disuelven en agua se disocian en sus iones correspondientes, de manera que en una disolución acuosa los iones metálicos siempre se encuentran libres, por lo que el ligante tiene la función de atrapar estos iones metálicos en la disolución de reacción para que así se produzca una liberación lenta y gradual de ellos. Debido a lo anterior, se produce una reacción controlada entre el ion metálico y el no metálico, generándose un material que se deposita sobre el sustrato (esto ocurre al elevar continuamente la temperatura de la solución acuosa). En el caso contrario, si no estuviera presente el ligante, existiría una alta concentración de iones metálicos libres en la disolución de reacción y rápidamente reaccionarían con los iones no metálicos, obteniéndose un precipitado rápido del producto sin dar cabida a la formación de una película adecuada sobre el sustrato [35, 36, 37].

2.3 Introducción a celdas Solares

Las celdas solares (CS) son dispositivos que producen electricidad al incidir luz sobre su superficie (conversión directa de la energía radiante en energía eléctrica) y se basa en el efecto fotovoltaico el cual fue observado por primera vez por Becquerel en 1839. La fuente de luz utilizada es el sol y están formadas por la unión semiconductor P-N. Durante los últimos 40 años se ha dado el mayor desarrollo tanto en el tipo, como en la eficiencia de las CS, misma que ha ido ganando terreno junto con la disminución de los costos de fabricación y su presencia mundial, así como se muestra en la Figura 8. Como se puede observar, las eficiencias obtenidas, el tipo de celda y el fabricante han ido en aumento. Aunque las mayores

eficiencias de conversión no se obtienen por películas delgadas, es indiscutible que su costo de fabricación, en comparación con los topes máximos de eficiencias logradas, es bastante menor [38].

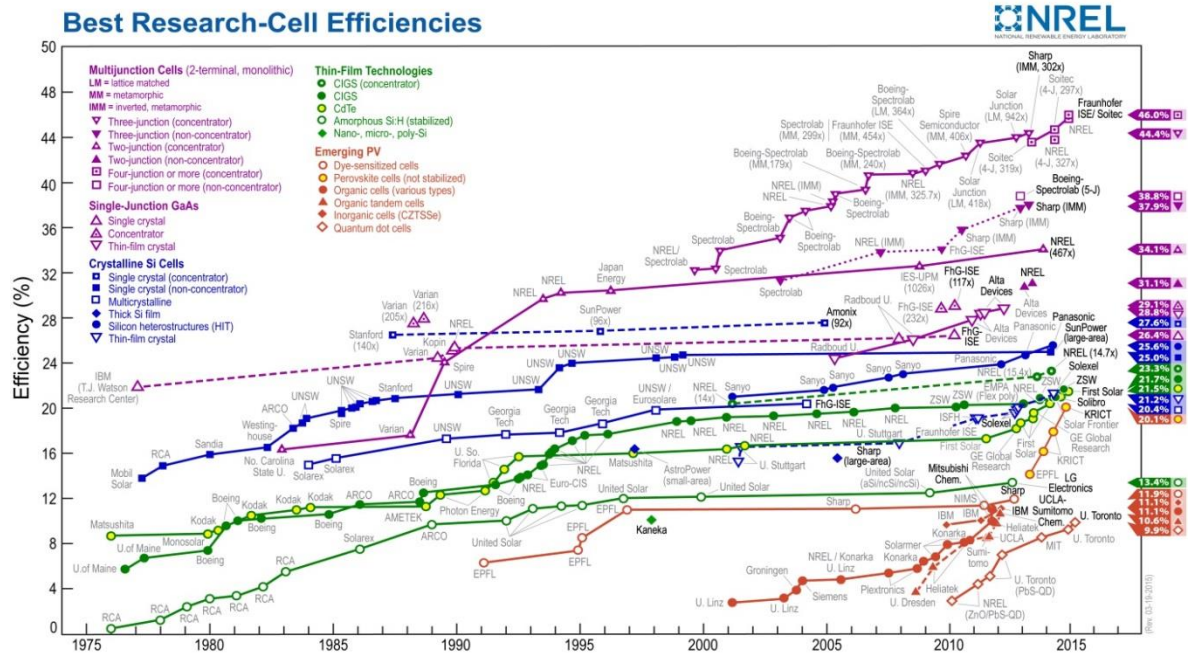


Figura 8. Evolución de las mejores eficiencias de celdas solares desde 1975 hasta 2015 ^{38, 39}.

2.3.1 Estructura

Las estructuras de las CS de heterounión P-N de películas delgadas (Figura 9) se elaboran a partir de la unión de dos semiconductores con diferentes valores en la E_g y distribución de portadores de carga.



Figura 9. Estructura de la Celda solar, vidrio/ITO/CdS/PbS/Ag.

Este dispositivo está estructurado de la siguiente manera: un *sustrato* que se encarga de brindar el soporte y protección para el resto de los materiales, usualmente vidrio. Posteriormente, un *óxido conductor transparente* el cual tiene la función de recolectar los portadores de carga y de absorber la menor cantidad de luz posible tal que los fotones puedan pasar a través de este fácilmente, como el ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, óxido de indio dopado con estaño) o el FTO ($\text{SnO}:\text{F}$, óxido de estaño dopado con flúor). Después, sobre éste se hace crecer una película delgada semiconductor tipo-n con un E_g adecuado para dejar pasar la mayor cantidad de luz, de ahí el nombre de *ventana óptica*, siendo el CdS uno de los semiconductores más usados. Para la *capa de absorción* se utilizan semiconductores que sean del tipo-p y un E_g que sea menor al de la ventana óptica y que abarque el mayor rango posible del espectro electromagnético (Figura 10), como son el PbS, CIGS, CdTe [40], y por último se coloca un *contacto metálico*.

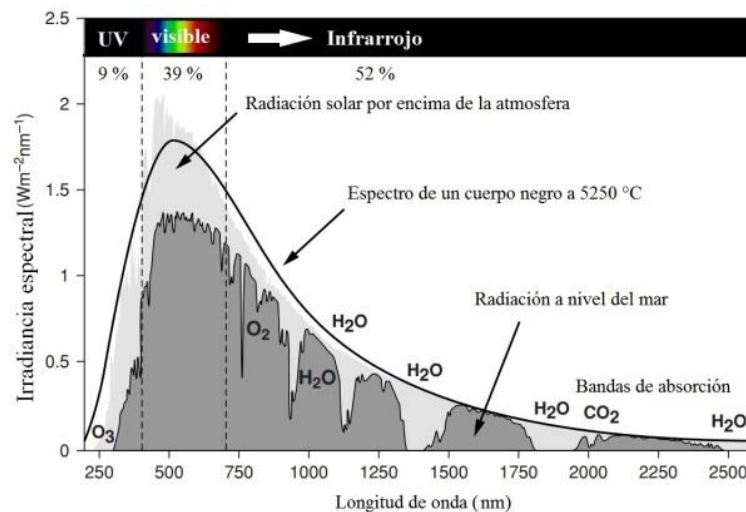


Figura 10. Espectro de un cuerpo negro y de la radiación solar por encima de la atmósfera y a nivel del mar.⁴¹

2.3.2 Funcionamiento

La base de los dispositivos basados en la interacción de películas delgadas es la unión P-N (se crea cuando se ponen en contacto semiconductores extrínsecos del tipo-p y tipo-n), la que provoca un desplazamiento de los portadores de carga mayoritarios a ambos lados de la unión (electrones del tipo n hacia el tipo p y huecos del tipo p hacia el tipo n), generando así

una zona con un potencial eléctrico, también conocida como *zona de agotamiento* (Figura 11-a).

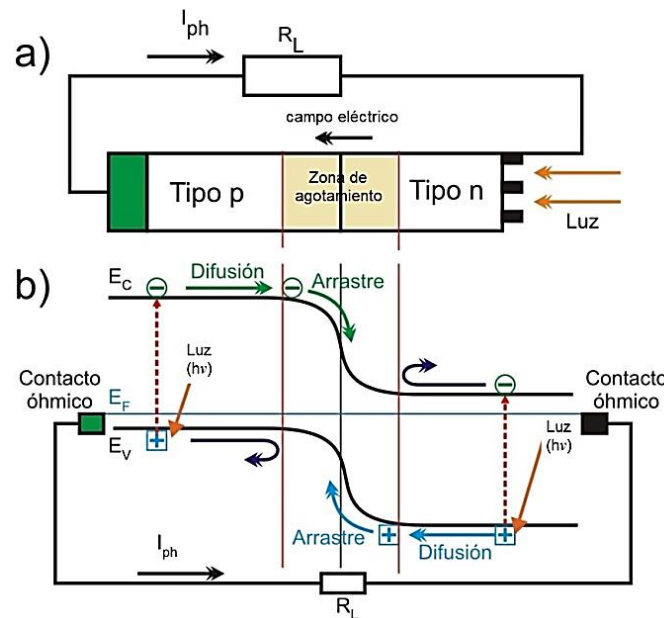


Figura 11. Estructura típica de una celda solar de unión p-n (a) y su diagrama de bandas mostrando los procesos de transporte eléctrico más importantes (b).

La unión presenta una curvatura en el diagrama de bandas de energía para que el nivel de Fermi sea constante en toda la unión (Figura 11-b), siendo esta zona la que permite separar (diodo) los portadores de carga mediante los mecanismos de difusión y arrastre, evitando así la pérdida por recombinación [42, 43].

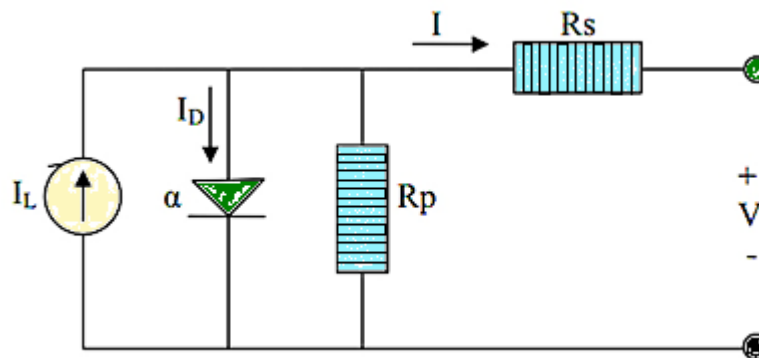


Figura 12. Circuito eléctrico equivalente de una celda solar real.

Lo anterior se representa por el circuito equivalente de la Figura 12 y se resuelve matemáticamente mediante la ecuación:

$$I = I_L - I_D - \frac{V - IR_s}{R_p} \tag{Ec. 1}$$

I_D es la corriente de diodo, presenta un comportamiento exponencial y se expresa mediante la ecuación de W. Shockley [44], quedando la siguiente ecuación [42]:

$$I = I_L - I_s \left(e^{V_D/nV_T} - 1 \right) - \frac{V - IR_s}{R_p} \tag{Ec. 2}$$

Donde, I es la corriente entregada por la celda, I_L es la corriente fotogenerada, V es el voltaje en sus extremos, I_s es la corriente de saturación, V_D es el voltaje de polarización en directa aplicado a través del diodo, n es un factor de idealidad del diodo, V_T es el voltaje térmico, R_s es la resistencia en serie y R_p es la resistencia en paralelo.

2.3.3 Caracterización

El método más usado para caracterizar una celda solar es la obtención de su curva corriente contra voltaje ($I - V$), la cual muestra la variación del flujo de carga en relación con el voltaje aplicado a la celda solar (Figura 13).

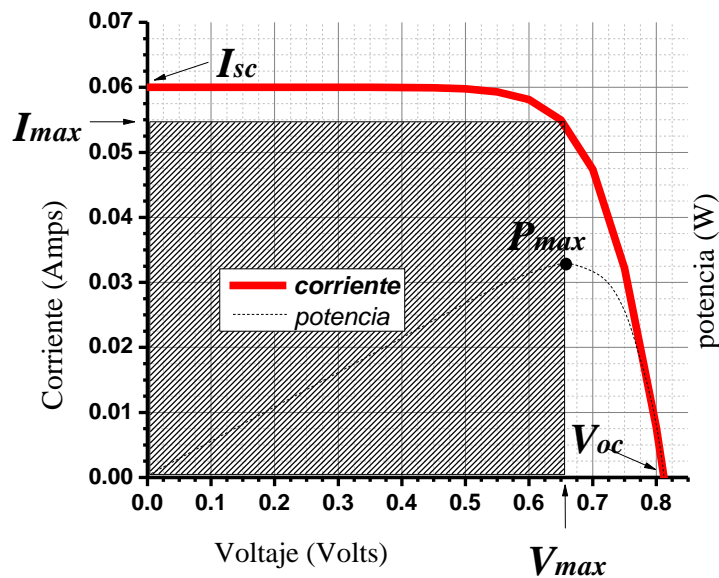


Figura 13. Curva $I - V$ característica de una celda solar.

Es en estas curvas donde se ven representadas las características eléctricas de una celda solar, donde los principales parámetros obtenidos son:

- *Voltaje de circuito abierto (V_{oc} por sus siglas en inglés)*: es el voltaje cuando la corriente es igual a cero, es decir, la cantidad de corriente que pasa es casi nula encontrando así el mayor voltaje que puede dar la CS idealmente.
- *Corriente en corto circuito (I_{sc} por sus siglas en inglés)*: es la mayor corriente que puede dar una CS cuando el voltaje es cero.
- *Potencia máxima (P_{max})*: Es la potencia máxima que entrega una celda, está dada por el producto entre el voltaje y la corriente máximos, para cualquier otro punto de la gráfica, el valor de la potencia será menor.

$$P_{max} = V_{max} I_{max} = I_{sc} V_{oc} FF \quad \text{Ec. 3}$$

- *Voltaje máximo (V_{max})*: se obtiene a partir de la potencia máxima y corresponde al voltaje máximo que entrega la celda.
- *Corriente máxima (I_{max})*: es la corriente máxima entregada por la celda.

A partir de estos parámetros básicos se obtienen dos aspectos de suma importancia para evaluar las celdas solares:

- *Eficiencia (η)*: es el porcentaje de irradiación convertida en potencia eléctrica por una CS. Dado que la eficiencia se define como el cociente entre la P_{max} que puede entregar al circuito y la potencia luminosa que incide ($P_{incidente}$) sobre la superficie de la propia celda, es posible expresar esta relación a través de la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{I_{max} V_{max}}{P_{incidente}} 100\% = \frac{P_{max}}{(\text{área en cm}^2)(100\text{mW/cm}^2)} 100\% = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{incidente}} 100\% \quad \text{Ec. 4}$$

- *Factor de forma (FF)*: también nombrado factor de llenado, da la relación entre la potencia máxima entregada por la celda y el tope ideal determinado por el producto del V_{oc} y I_{sc} [45, 42].

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad \text{Ec. 5}$$

2.4 Materiales usados en Celdas Solares

Los materiales utilizados en la construcción de las CS, van de la mano con los desarrollos tecnológicos más importantes en materia de fabricación de celdas y módulos solares. Desde el caso de las celdas de silicio cristalino (Si-c) y policristalino (Si-p), también conocidas como de primera generación, hasta las CS de películas delgadas, mismas que se subclasifican de acuerdo al material que se usa como capa de absorción, siendo las más conocidas las de CdTe, las de CIGSe y las de Si-a. Las dos primeras son las celdas de mayor éxito en el mercado también conocidas como de segunda generación fotovoltaica. Sin embargo, existen otras celdas que aun siendo tecnologías inmaduras, han mostrado desempeños prometedores, como las de CZTS y las de PbS [45].

- **Silicio puro monocristalino:** Se componen de secciones de una barra de silicio perfectamente cristalizado. El rendimiento de estos paneles esta al rededor del 24.5%
- **Silicio puro policristalino:** Se basan en secciones de una barra de silicio que se ha estructurado desordenadamente en forma de pequeños cristales. Se reconocen fácilmente por presentar su superficie un aspecto granulado. Se obtiene de ellos un rendimiento más bajo que los monocristalinos alrededor del 14%.
- **Silicio amorfo:** Las CS son también de silicio pero se constituye sin estructura cristalina alguna, su eficiencia alcanza el 13%. Estos paneles son finos y flexibles y son habitualmente utilizados en pequeños dispositivos electrónicos como calculadora y relojes.
- **Teluro de cadmio:** Rendimiento de laboratorio del 21% y en módulos comerciales de 10.5%.
- **Diseleniuro de cobre indio:** Con rendimiento de laboratorio del 17% y en módulos comerciales de 9%.
- **Arseniuro de galio:** Uno de los materiales más eficientes que presenta un rendimiento del laboratorio del 28% y en módulos comerciales de 20%.
- **Paneles tándem:** Combinan dos tipos de materiales semiconductores distintos dado que cada tipo de semiconductor es capaz de sacar el máximo rendimiento en una parte del espectro electromagnético de la radiación luminosa, mediante la combinación de dos o más tipos de semiconductores es posible aumentar el rendimiento de las CS. Con este tipo de paneles se están consiguiendo rendimientos por encima del 36%, pudiéndose alcanzar teóricamente rendimientos del 50% con uniones de 3 materiales.

- **Paneles de cobre, indio, galio y selenio (CIGS):** Nueva tecnología que está llamada a revolucionar el mundo de la energía solar fotovoltaica. Se trata de un nuevo tipo de panel solar muy delgado, económico de producir y que presenta el mayor nivel de eficiencia de todos los materiales. Este nuevo tipo de panel podría llegar a sustituir a combustibles fósiles en producción de energía en un futuro no muy lejano debido a su competitiva relación entre producción de energía/coste obteniendo eficiencias cercanas al 20% [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 46].

2.4.1 Propiedades de CdS y PbS en Celdas Solares

El CdS se considera uno de los semiconductores en película delgada más prometedores para utilizarse en una celda solar de heterounión debido a las propiedades que presenta, es por ello que se ha utilizado con la mayoría de las capas de absorción, dando resultados muy alentadores, como el caso de su unión con el CdTe, donde *First Solar* reporta una celda con una eficiencia del 21 % y en módulos solares un 10.5 % [40, 46]. Dentro de las aportaciones más importantes para este tipo de celdas es el tratamiento térmico con CdCl₂, lo cual produce un crecimiento de los cristales, pasivación y disminución de las fronteras de grano, así como una mejor interdifusión de la unión de las películas [58, 59]. En el caso de las celdas CdS/CIGS se ha alcanzado hasta un 20.5 % de eficiencia [40]. Dentro de los aspectos que afectan el desempeño de este tipo de estructuras fotovoltaicas está la relación Ga/(Ga+In) y que dicha relación sea homogénea en todo el material, además de la difusión de Cd en el CIGS proveniente del CdS [14, 50].

Las CS de CdS/PbS comenzaron a estudiarse a finales de la década del 60 por Watanabe *et al* [51] pero ha sido hasta épocas recientes donde ha obtenido mayor relevancia debido a la característica del PbS de modular su E_g por el Efecto de Confinamiento Cuántico (ECC). Moreno-García *et al* [52], mencionan que este tipo de celda se degrada con rapidez, por lo cual utilizaron una película intermedia de sulfuro de bismuto (Bi₂S₃) obteniendo una eficiencia de hasta 2.2 % cuando utilizaron una película de CdS con un grosor de 260 nm. Sin embargo ésta se degrada, por ello reportan que un espesor óptimo de 160 nm que da una η de 1.7 %. En el **2011** Hernández-Borja *et al*[55] analizaron el efecto de sustituir la trietanolamina (TEA) por el citrato de sodio y al hidróxido de amonio (NH₄OH) por hidróxido de potasio

(KOH) en la formulación para el CdS, reportando una disminución en la eficiencia de 1.63 a 1.22 %. Obaid *et al* [54] obtuvieron eficiencias de 1.37 % al utilizar una variación del DBQ (asistido por microondas). En **2014** Mohamed [55] realizó un estudio teórico de la celda CdS/PbS, donde relacionó el grosor del PbS con la eficiencia, estableciendo que con 2 μm se debe alcanzar una eficiencia de 4.13 %. Cabe mencionar que utilizando estos materiales pero en un arreglo de celda solar de puntos cuánticos se han alcanzado eficiencias de 3.6 % [56].

2.4.2 Sulfuro de cadmio (CdS)

El sulfuro de cadmio (CdS) es un material semiconductor que ha sido utilizado desde los años 70's como un material ventana en dispositivos fotovoltaicos a base de telurio de cadmio como material fuertemente absorbente. Antes de su uso como película delgada, el monocristal de sulfuro de cadmio tipo wurtzita, fue analizado para tratar de determinar constantes ópticas más allá del borde fundamental de absorción y para esto se realizaron mediciones de reflectividad en la región del ultravioleta, así como con estudios de fotoemisión [57, 58].

El CdS que se obtiene en películas delgadas es de conductividad tipo-n, debido fundamentalmente a las vacancias de azufre o al exceso de cadmio en el depósito del material, lo que se conoce como deficiencia estequiométrica [59].

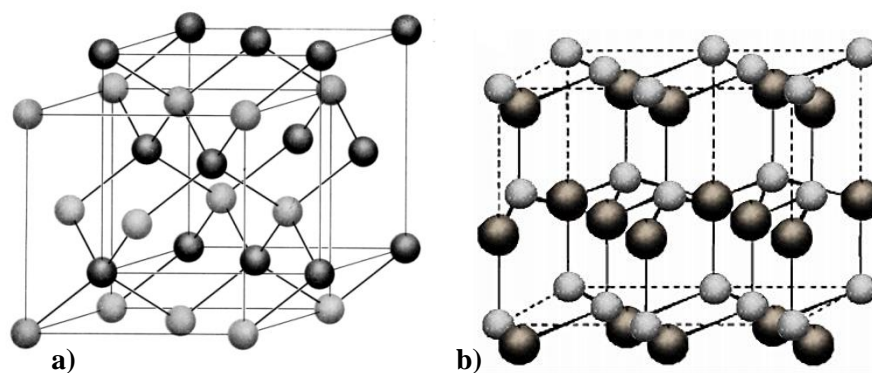


Figura 14. Estructura cristalina cúbica a) y hexagonal b) del CdS.

Los compuestos II-VI comprenden un grupo de materiales semiconductores que tienen una variedad de propiedades para ser explotadas. El sulfuro de cadmio es un compuesto del tipo IIB-VIA, de color amarillo, con el cadmio con 2 y el azufre con 6 electrones de valencia, respectivamente. El CdS presenta 2 fases, la fase metaestable que es la cúbica (véase Figura 14 a) con parámetros de red $a=5.818$ y una banda de energía prohibida a temperatura ambiente de 2.42eV . La fase estable es la hexagonal (véase Figura 14 b) con parámetros de red $a=4.136\text{Å}$, y de $c=6.713\text{Å}$, con una energía de la banda prohibida de absorción a temperatura ambiente de 2.20 eV [60]. En la tabla 1 se resumen las propiedades estructurales del CdS en sus 2 fases [58].

Tabla 1. Propiedades físicas de las fases cristalinas del CdS.

| Propiedades | Cubica | Hexagonal |
|-------------------------------|-----------|-----------------------|
| Grupo espacial | F-34m | P-63mc |
| Ancho de banda prohibida (eV) | 2.42 | 2.20 |
| Parámetros de red (Å) | $a=5.818$ | $a=4.136$; $c=6.713$ |
| Peso molecular (g/mol) | 144.5 | 144.5 |
| Índice de Refracción | 2.3-2.7 | |

Se ha usado como ventana en la fabricación de celdas solares, es un material fuertemente absorbente si se le utiliza como material tipo-p. Entre los diversos materiales semiconductores de tipo-n, se ha observado que el CdS es el compañero de heterounión para el material fotovoltaico policristalino conocido CdTe, CIGS, CZTS y PbS [61].

2.4.3 Sulfuro de plomo (PbS)

Este material es reconocido como el primer semiconductor elaborado por CBD, reportado en 1869 [23]. El PbS es un semiconductor de banda prohibida estrecha (narrow-gap), del grupo IV-VI, que ha sido ampliamente investigado para los detectores de infrarrojo, diodos láser, y los convertidores de energía termo fotovoltaicos. Su efecto fotoconductor se ha utilizado en celdas fotoeléctricas, puede ser utilizado para aplicaciones optoelectrónicas ajustando su banda prohibida mediante la aleación con compuestos II-VI como ZnS o CdS.

Es un semiconductor de brecha directa, en forma de película delgada, es policristalino, con un color café negruzco, la estructura cristalina que presenta es cúbica (Figura 15), su base es de dos átomos y su constante de red es de 5.936\AA [62]; su banda prohibida fundamental es de 0.37eV , aproximadamente a 300K ; su constante dieléctrica es de 170 y su movilidad a temperatura ambiente es de $550\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para los electrones y de $600\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ para los huecos. Su masa molecular es de 239.26uma, su densidad de $7.61\text{g}/\text{cm}^3$ y su punto de fusión es de 1390K [63, 64].

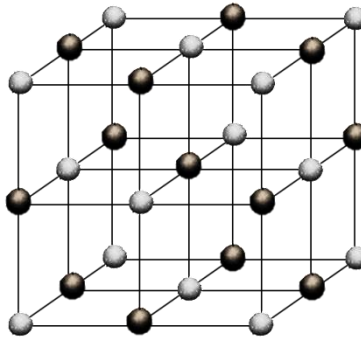


Figura 15. Estructura cristalina cúbica del PbS.

Es insoluble en el agua y en ácido diluido, y soluble en HCl más concentrado. Es aceptado que las películas delgadas de PbS depositadas por el método del baño químico son de tipo-p debido a los procesos de oxidación que tienen lugar después de remover las películas del baño de depósito y que las propiedades eléctricas, ópticas, morfológicas y estructurales de películas tienen una alta dependencia de las condiciones de crecimiento, además de obtener películas de muy buena calidad y adherencia [60, 65].

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Información general

El estudio del efecto del grosor sobre las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de la capa ventana (CdS), así como la capa activa (PbS) de la celda solar se dividió en tres etapas. En la primera etapa se trabajó el depósito de las películas delgadas CdS y PbS variando el tiempo de reacción, por la técnica de depósito por baño químico (CBD). En la segunda etapa se llevó a cabo la fabricación y análisis de la celda solar. Por último, en la tercera etapa se optimizó la CS.

Para la obtención de las películas de PbS y CdS se utilizó un baño de agua Termocirculador para controlar la temperatura del baño, de la marca Polyscience (Figura 16), dentro del cual se colocaron los distintos vasos de precipitado para elaborar las películas. Para futuras referencias se nombrará a este equipo “baño Polyscience”.



Figura 16. Baño de agua con termocirculador “baño Polyscience”.

3.2 Primera etapa: Elaboración de las películas delgadas semiconductoras

3.2.1 Material y equipos utilizados

Los reactivos que se utilizaron en la preparación de CdS y PbS fueron los siguientes: Nitrato de cadmio – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, peso molecular (P.M.) de 308.47 el material es de la marca Fermont. Tiourea – $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$. P.M. de 76.12 con una pureza de 99.9%, de la marca Productos Químicos Monterrey, S.A. Glicina – $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$. P.M. de 75.07 con una pureza de 98.5%, de la marca Faga Lab. Cloruro de amonio – NH_4Cl . P.M. de 53.49 con una pureza del 99.9%, de la marca Fermont. Hidróxido de amonio ACS – NH_4OH . P.M. de 36.05, con una pureza del 29%, de la marca Fermont. Nitrato cúprico – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$. P.M. de 211.63, con una pureza del 99.4%, de la marca Fermont. Agua des-ionizada – de la empresa Comercial Química del Noroeste.

Los equipos utilizados fueron:

- Un baño de agua Termocirculador de la marca Polyscience, para el depósito por baño químico.
- Un limpiador ultrasónico modelo VGT-16vo seti, para la limpieza de las películas.
- Un termómetro de laboratorio a base de mercurio para monitorear la temperatura.

3.2.2 Sustratos

Para este trabajo se utilizaron 4 sustratos diferentes: Silicio altamente dopado (Tipo P(111)), se emplearon sustratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca Corning® cuyas dimensiones son: 25 x 75 x 1 mm, sustratos comerciales de vidrio con ITO-P004 con dimensiones de 25 x 30 x 1.1 mm (resistencia: <17 ohm/sq, grosor del ITO: 100 nm y una transmitancia del >82%) y acetato con recubrimiento de ITO (resistencia: <850 ohm/sq).

Una parte integral de todo el proceso de depósito de películas es acondicionar la superficie para promover la buena adhesión de la película a depositar, por lo tanto, la preparación del sustrato es de suma importancia en cualquier proceso de depósito, esta preparación involucra diferentes puntos, por ejemplo, remover impurezas y residuos que no se desean. Cada sustrato se sometió a un proceso de limpieza previo al depósito de la película mismo que consiste en [66]:

- Someter el sustrato a un baño ultrasónico en detergente líquido durante 10 minutos.
- Pasados los 10 minutos se enjuaga con agua desionizada.
- Después se somete a un baño ultrasónico de acetona en un vaso de precipitados durante 5 minutos.
- Seguido se somete a un baño ultrasónico con alcohol etílico durante 5 minutos.
- El último baño ultrasónico se realiza en agua desionizada durante otros 5 minutos donde permanecen hasta su utilización en el depósito.

3.2.3 Depósito de películas delgadas de CdS

La formulación fue seleccionada de acuerdo a las revisiones exhaustivas de la literatura, utiliza glicina como agente acomplejante y un buffer basado en amonio y consta de los siguientes pasos:

Se preparó una mezcla de las distintas soluciones, agregándolas a un vaso de precipitado de 100 mL en el siguiente orden: 31 mL de agua desionizada, 4 mL de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$) 0.1 M, 5 mL de glicina ($\text{N H}_2\text{C H}_2\text{COOH}$) 0.1M, 2mL de buffer pH_{11} [$\text{N H}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$] relación 1:1 (agente amortiguador), 5 mL de Tiourea ($\text{N H}_2\text{CSN H}_2$) 1M y 13 mL agua desionisada para completar un volumen de 60 mL [67]. El sustrato se fijó verticalmente (Figura 17) en el vaso y se llevó al baño Polyscience. La temperatura de reacción fue de 75 °C.



Figura 17. Acomodo del sustrato durante el depósito de las películas semiconductoras.

Pasados 30 minutos, el sustrato con la película depositada sobre él fue retirado, otro paso posterior al baño químico fue limpiar la película por última vez, para ello se colocó en un vaso de precipitados con 65ml de agua desionizada aproximadamente, lo suficiente para cubrir toda la película depositada. El vaso fue colocado en el limpiador ultrasónico durante 5 minutos, después se enjuaga con agua destilada, se retiró el exceso de material de la muestra pasando un algodón húmedo y comprobando la adherencia de la película, se volvieron a enjuagar con agua destilada, para finalmente ser secados en aire caliente con la ayuda de una secadora de uso convencional.

3.2.4 Depósito de películas delgadas de PbS

La formulación base que se describe a continuación se obtuvo de un trabajo reportado por Valenzuela-Jáuregui *et al* [68]:

En un vaso de precipitado de vidrio de 100 mL se agregó de forma secuencial los siguientes reactivos: 2.5 mL de acetato de plomo $[(C_2H_3O_2)_2Pb]$ 1 M, 10 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M, 6 mL de tiourea (TU) 1 M, 2 mL de trietanolamina (TEA) 1 M y 62 mL de agua desionizada, el pH fue de 12. Se agregó el sustrato en posición vertical (figura 17) e inmediatamente después se colocó en el baño Polyscience, el cual se mantuvo a temperatura constante de 55 °C durante el depósito. El sustrato se retiró a los 60 minutos. La película de PbS se sometió al proceso de limpieza final descrito en la sección anterior para el CdS.

3.2.5. Caracterización de las películas delgadas CdS y PbS

Las caracterizaciones de elipsometrometría, absorbancia y Transmitancia se realizaron sobre sustratos de vidrio Corning, y tal como es reportado por García-Valenzuela *et al* [69] la diferencia química entre ambos lados de este sustrato es la presencia de estaño en una de ellas, siendo este metal el responsable de la adherencia del CdS sobre dicho lado del sustrato, mismo que puede ser identificado realizando un análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS por sus siglas en inglés) de la superficie del vidrio, para nuestro caso, bastó únicamente con realizar una inspección visual de las características macroscópicas en ambos lados de la muestra recién depositada para después rechazar uno de estos dos. Como etapa

previa a la caracterización se eliminó la película de una de las caras del sustrato, con la ayuda de un algodón humedecido en ácido nítrico (HNO_3) concentrado y posteriormente se limpiaron los residuos con un algodón humedecido con agua destilada y se secó a temperatura ambiente.

El espesor de las películas depositadas de CdS, se midieron por elipsometría espectroscopia en un elipsómetro Phillips láser 200 mm, Cuyas características son: ángulo de incidencia 45° , laser Helio-Neón y 1mW de potencia, se tomaron una serie de 100 mediciones a lo largo del sustrato en una matriz de 10×10 a una longitud de onda de 632 nm para cada película.

La caracterización óptica se llevó a cabo determinando la absorbancia (A%) y transmitancia (T%) mediante un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de marca ocean optics, en un intervalo de los 400 hasta los 900 nm. En el caso de la absorbancia se utilizó un sustrato Corning como blanco y la transmitancia se calculó a partir del gráfico de absorbancia teniendo en cuenta que son mediciones semejantes (aunque con valores “opuestos”), se realizó con la ayuda de la siguiente expresión:

$$\text{Absorbancia}_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right) \quad \text{Ec. 6}$$

Donde $\text{Absorbancia}_\lambda$ es la absorción en una longitud de onda específica de luz, I_1 es la intensidad de la radiación de luz que pasa a través del material (luz transmitida), e I_0 es la intensidad de la radiación de luz antes de pasar a través del material (luz incidente).

Para la caracterización morfológica, la comprobación del grosor y la composición atómica elemental de las películas, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol®, modelo JSM-5410LV, equipado con un detector de energía dispersiva, EDS por sus siglas en inglés. Para caracterizar las películas de CdS y PbS por esta técnica, las películas fueron depositadas sobre obleas de Si con una película de SiO_2 .

3.3 Segunda etapa: Elaboración de las estructuras fotovoltaicas

3.3.1. Sustratos

Para elaborar las estructuras fotovoltaicas se utilizó un sustrato comercial de vidrio ITO-P004 con una capa de óxido conductor transparente (OCT) de óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$), con un espesor de 100 nm, una resistencia de cuadro de 17Ω y una transmitancia $>82\%$, marca Kaivo®. Las dimensiones de los sustratos fueron de 25 x 30 x 1.1 mm.

3.3.2. Estructura vidrio/ITO/PbS/CdS/Ag

En base a literatura, se consideró el dar más de un baño a las películas tal como lo hizo Gutiérrez-Lazos et al [70] donde indicaron que el espesor incrementa conservando la orientación preferencial de las películas depositas teniendo cambio en el valor de la banda prohibida en un intervalo de 2.35 a 2.42 eV.

Para fabricar la estructura fotovoltaica, primero se depositó la película de sulfuro de cadmio (material ventana) sobre el sustrato de vidrio con ITO siguiendo la formulación descrita en la sección 3.2.3. Los tiempos de reacción de CdS utilizados para la formación de las diferentes celdas solares con dicha estructura fueron de 30 minutos a una temperatura de 75 grados centígrados alcanzando un grosor de 100 nm para cada depósito. Se dejaron secar a temperatura ambiente por 48 o 24 horas para poder realizar un nuevo depósito.

Luego se creció una película de sulfuro de plomo (material absorbente) sobre la estructura vidrio/ITO/CdS siguiendo las condiciones establecidas en el apartado 3.2.4. Los tiempos de reacción de PbS utilizados para la formación de las diferentes celdas solares con dicha estructura fueron de 60 minutos a una temperatura de 55 grados centígrados alcanzando un grosor de 300 nm para cada depósito. Se dejó secar por 48 o 24 horas a temperatura ambiente para poder realizar un segundo depósito.

Cabe mencionar que entre cada baño tanto para la película delgada de CdS como para la película delgada de PbS, no se realizó ningún tipo de limpieza del sustrato, pues solo se cambió de solución.

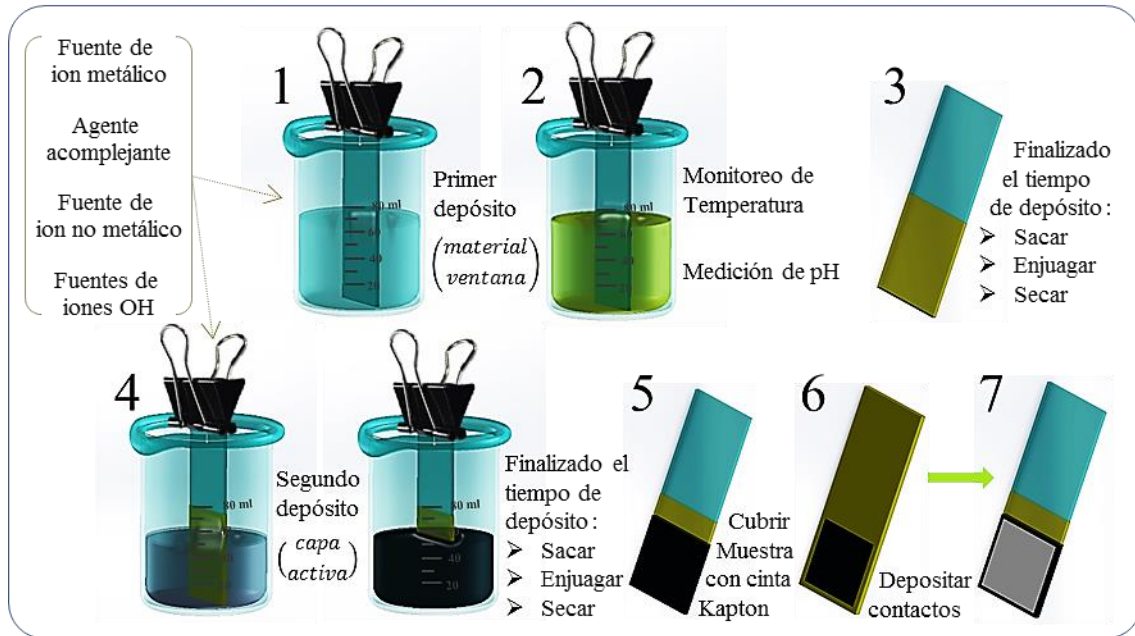


Figura 18. Proceso de elaboración de una celda solar.

3.3.3 Desarrollo de contacto posterior

Una vez constituida la unión P-N, se estudiaron algunos materiales como posibles candidatos para ser empleados como contacto posterior de la celda solar. Entre los materiales que se contemplaron como contactos de manera separada fueron la pintura de plata, aluminio y pintura de grafito. Los métodos de aplicación fueron manuales para el caso de la pintura de grafito, por spin coater para el depósito de pintura de plata y para el aluminio se empleó la técnica de Evaporación Térmica al Vacío. Cada uno de estos materiales fue aplicado sobre la película de PbS para poder obtener las curvas I-V de la celda solar. En nuestro caso los mejores resultados se obtuvieron al utilizar la pintura de plata. Siendo estos resultados muy similares a los obtenidos con las películas de grafito y aluminio. A pesar de esto, se eligió la pintura de plata como contacto debido a la simplicidad del método de aplicación. Se colocó una máscara de 0.2 cm hacia los bordes de la película de PbS con una cinta Kapton (Figura 18) con el fin evitar el crecimiento de la película de plata sobre el CdS o el ITO ya que se generaría un cortocircuito en la celda solar. Se dejaron secar por un mínimo de 24 horas a temperatura ambiente para posteriormente llevar a cabo la caracterización. La mayoría de los dispositivos obtuvieron una área activa de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$.

3.3.4. Caracterización de las estructuras fotovoltaicas

Para determinar las características I-V de las celdas fabricadas, se utilizó un equipo de medición que consta de los siguientes componentes, una fuente de alimentación Keithley de la serie 2400, un Software controlador LabVIEW y como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno de 250 watts, el cual proporciona una intensidad de 1000 W/m^2 (un sol) donde la intensidad de la luz se calibró con una celda solar de silicio estándar.

Las mediciones de las curvas corriente-voltaje se realizaron en polarización directa a oscuras y bajo iluminación, determinando la corriente en relación con la variación del voltaje en un intervalo desde los -2 V hasta los 2 V . Se conectaron los electrodos al equipo de medición, se aplicó un potencial de -2 a 2 V y después de estabilizarse la corriente en oscuridad empezaron las mediciones de la siguiente manera: se midió la corriente en oscuridad a diferentes intervalos de voltajes, después se iluminó la muestra y se midió la corriente también a diferentes intervalos de voltajes y por último se comprueba la estabilidad de la celda solar midiendo de vuelta la corriente en oscuridad y realizando varios muestreos en un mismo intervalo de voltaje.

3.4. Tercera etapa: Mejoramiento de la estructuras fotovoltaica

A la estructura elaborada se buscará mejorar las eficiencias obtenidas modificando el espesor de las películas tanto de la capa ventana como la capa activa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Elaboración de las películas delgadas semiconductoras

4.1.1 Depósito de películas delgadas de CdS

En esta parte de la experimentación, se buscaron los parámetros óptimos de depósito tales como temperatura, tiempo y formulación. Los mencionados anteriormente fueron seleccionados de acuerdo a las revisiones exhaustivas de la literatura, la formulación elegida para este proyecto de tesis fue la mencionada en la sección 3.2.3 donde un factor importante en la elección de fue el alcance de los precursores involucrados en ella. Como ya se había mencionado anteriormente, para el estudio del efecto del grosor sobre las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de las diferentes capas de la celda solar, se consideró el dar más de un baño a las películas con el propósito de alcanzar grosores grandes. Gutiérrez-Lazos et al [70] comenta que al realizar esto el espesor incrementa conservando la orientación preferencial de las películas depositas pero se tiene un aumento en el valor de la banda prohibida, es por ello que los parámetros de depósito seleccionados en un principio fueron:

- Una temperatura de reacción de 80 °C debido a que a altas temperaturas el valor de banda prohibida disminuye [23, 71].
- Un tiempo de depósito de 40 minutos esperando alcanzar un grosor de 150 nm en cada depósito [34, 72].

De esta serie de depósito se concluyó que es necesario emplear temperaturas de depósito menores a los 80 °C, pues al trabajar a esta temperatura las películas tendían a desprenderse en ciertas áreas del sustrato (este efecto fue corroborado en tres sustratos diferentes: Corning, Acetato con ITO y vidrio con ITO) durante la formación de la unión P-N, es decir durante el depósito de la capa activa de PbS.

Al disminuir la temperatura de depósito a 75°C , fue posible realizar las primeras estructuras con espesores altos. Se fijó en el CBD a una temperatura de trabajo de 75°C durante un tiempo de reacción de 30 minutos.

Las películas de Sulfuro de Cadmio obtenidas, con espesores desde 100 hasta 2100nm resultaron transparentes, homogéneas, de un color amarillo-anaranjado cuya tonalidad fue variando a medida que aumentó el número de capas (Figura 19) y mostraron buena adherencia al sustrato. La película de CdS se emplea como capa ventana en la celda solar, utilizando esta capa sin tratamiento térmico.

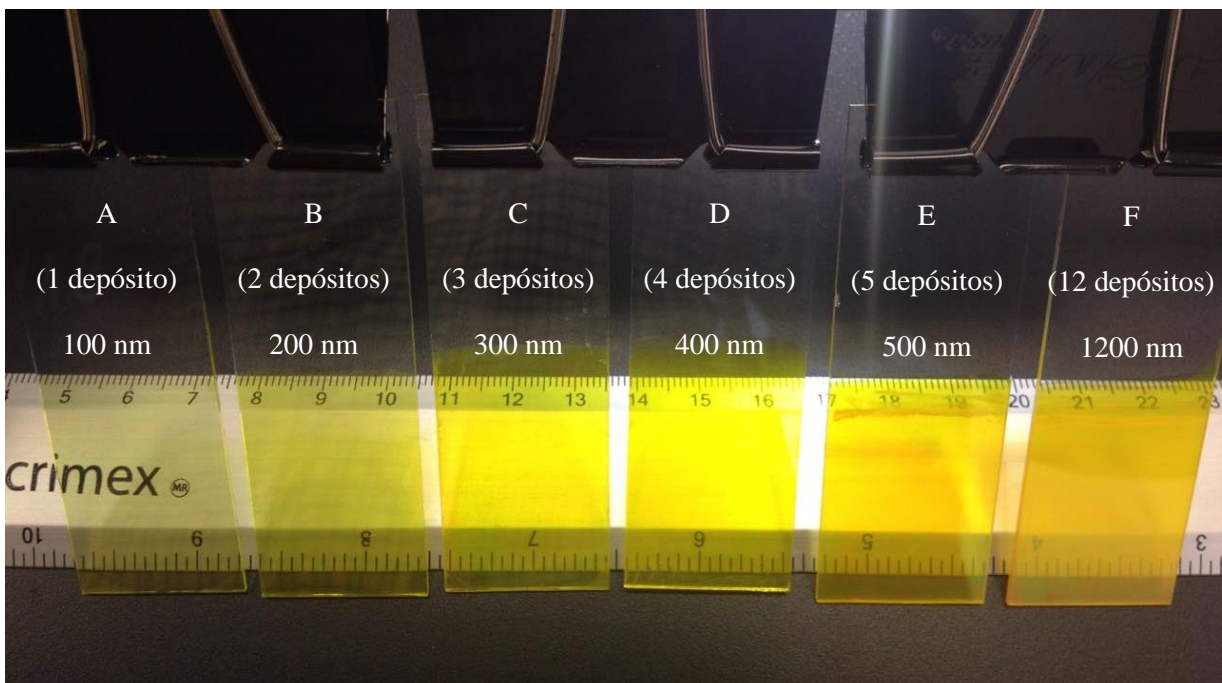


Figura 19.- Conjunto de muestras con diferentes capas de CdS con una tendencia de 100 nm por depósito.

4.1.2 Deposito de películas delgadas de PbS

Las películas de Sulfuro de Plomo obtenidas, con espesores desde 300 hasta 4200nm presentaron las siguientes características macroscópicas: translucidas, de un color gris oscuro el cual se hizo más opaco a medida que aumentó el número de depósitos hasta presentar un color negro grisáceo aparentemente homogéneas, como se observa en la Figura 20; además las películas mostraron buena adherencia al sustrato. Estas propiedades macroscópicas se repitieron en todos los grosores utilizados.

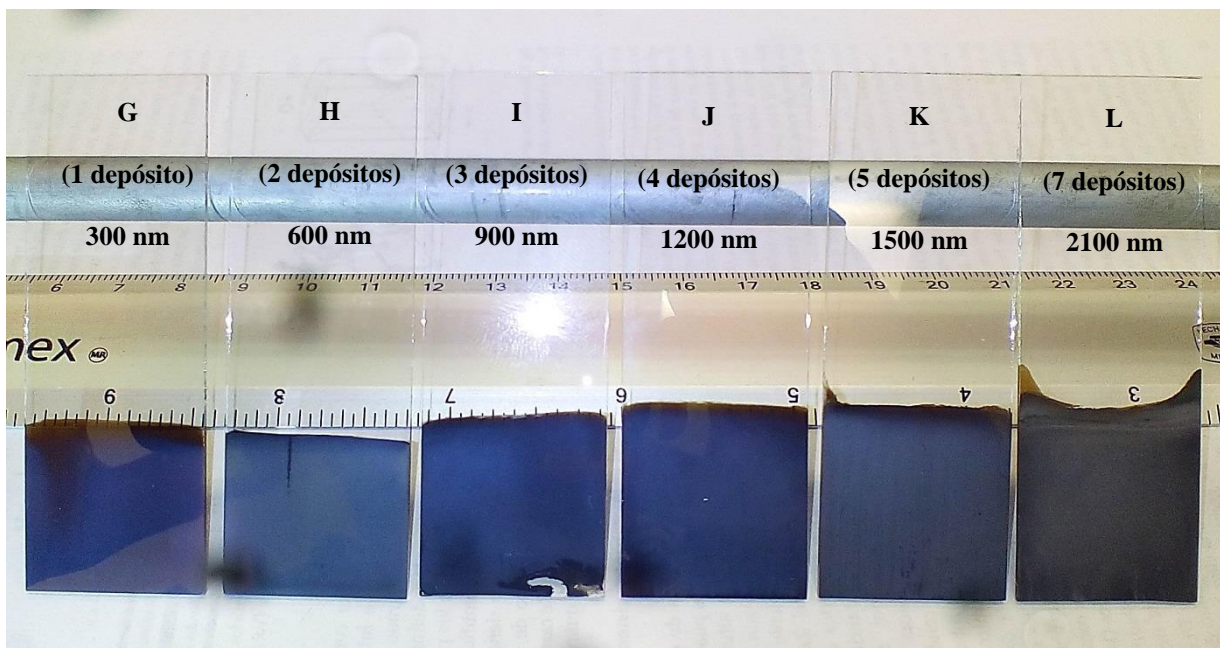


Figura 20.- Conjunto de muestras con diferentes capas de PbS con una tendencia de 300 nm por depósito.

4.2 Caracterización de las películas delgadas CdS

4.2.1 Caracterización óptica

4.2.1.1 Medición del espesor (t) de las películas

Con el firme propósito de analizar las películas de CdS, ver el comportamiento cuando se depositan varias capas de este sobre un mismo sustrato y buscar los parámetros óptimos de depósito tales como temperatura y tiempo, se realizó el siguiente grupo de muestras el cual consta de cinco sustratos de vidrio Corning denominados como A, B, C, D y E, a los cuales se les depositó diferentes capas de CdS una, dos, tres, cuatro y cinco capas respectivamente. Dichas muestras se observan en la Figura 20.

Entre las características ópticas es posible calcular el espesor de las películas delgadas y su índice de refracción con ayuda de un elipsómetro, donde fue posible hacer un barrido sobre las muestras, el cual presentó una serie de datos que se describen en la tabla siguiente, donde se muestran los valores promedios obtenidos del espesor de cada película y su índice de

refracción. Debido al gran coeficiente de reflexión del PbS, no fue posible realizar dicha medición, por lo que sólo se mostrarán los datos para las películas de CdS.

Tabla 2. Valores de índice de refracción y espesor de la película de CdS obtenidos por elipsometría en una matriz de 10 x 10.

| Resultados de muestras con CdS. | | | | | |
|--|----------------------|-----------------------|---------------|-----------------|--|
| Muestra | No. Depósitos | Espesores (nm) | | | Índice de Refracción (n) promedio |
| | | <i>Mínimo</i> | <i>Máximo</i> | <i>Promedio</i> | |
| A | 1 | 76.40 | 145.75 | 112.66 | 2.3886 |
| B | 2 | 120.70 | 281.75 | 184.15 | 2.267 |
| C | 3 | 215.67 | 472.80 | 315.57 | 2.3260 |
| D | 4 | 291.91 | 499.52 | 424.7 | 2.1503 |
| E | 5 | 385.71 | 601.31 | 501.20 | 2.3627 |

Fue posible calcular el espesor de las películas delgadas depositadas en cada una de las diferentes muestras, así como su índice de refracción, comprobando además que los resultados obtenidos son muy similares a los obtenidos por Castelo-González *et al* [73] en donde se menciona que a un tiempo de 30 minutos a 70°C se consigue una capa delgada de 100nm aproximadamente. En la Figura 21, se graficaron las 100 mediciones obtenidos por el elipsometro en una matriz de 10 x 10 a una longitud de onda de 632.79 nm de las muestras A, C y E con una, tres y cinco capas respectivamente en donde se puede observar y comprobar a su vez, como en cada deposito el grosor de la película va aumentando a una razón de 100 nm / depósito, y como la rugosidad entre la muestra con uno y tres depósitos tubo un aumento significativo, más sin embargo este valor se mantuvo para las muestras con tres y cinco depósitos.

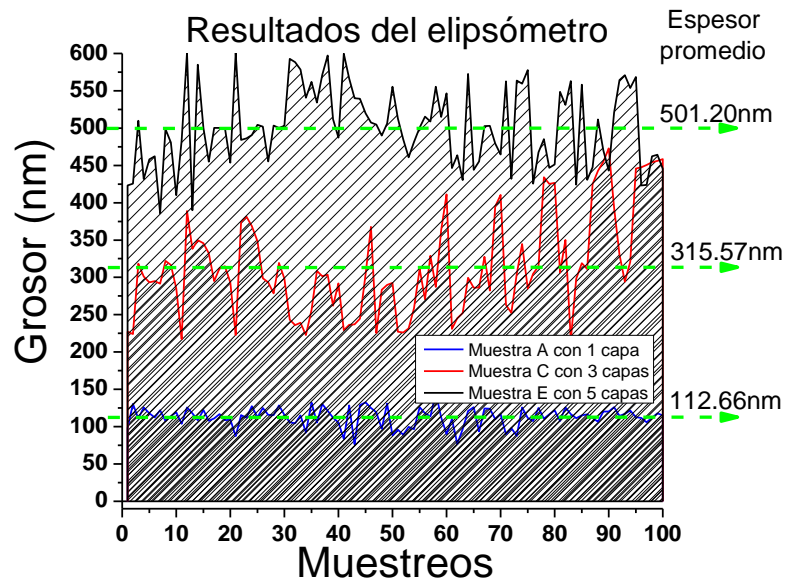


Figura 21. Resultados de Elipsometría de las muestras de CdS con 1, 3 y 5 capas.

Para realizar una comparación, en la Figura 22, se graficaron en 3D los resultados de las muestras A con menos capas (1 depósito), y la muestra E con mayor número de capas (5 depósitos), donde se puede observar claramente el aumento que hubo en cuanto a la rugosidad y espesor de la película al tener depositada sobre ella una capa de CdS $\approx 100\text{nm}$ y al alcanzar un total de cinco capas de CdS $\approx 500\text{nm}$.

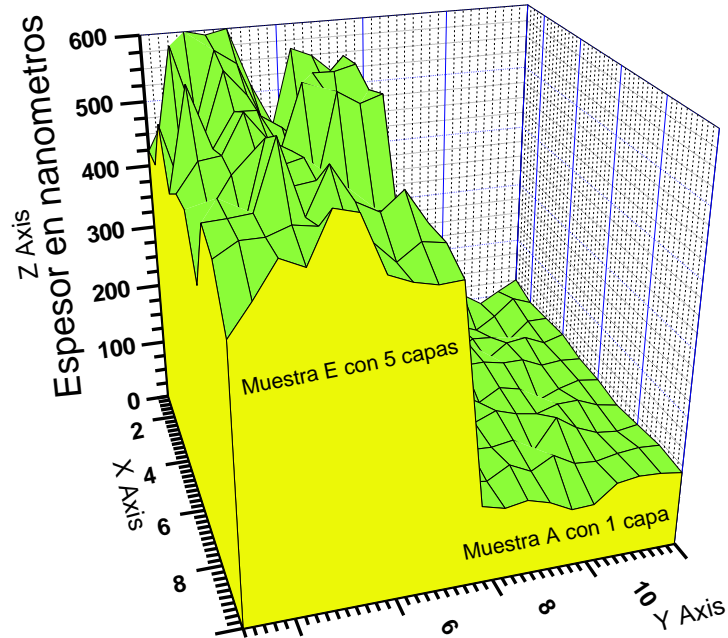


Figura 22. Resultados de Elipsometría de las muestras de CdS con 1 y 5 capas en 3D.

4.2.1.2 Absorbancia, Transmitancia y Banda prohibida

El estudio de las propiedades ópticas tales como la absorbancia, transmitancia y el valor del ancho de banda prohibida es de gran importancia para el estudio de un material utilizado como capa ventana en una celda solar. Es por ello que estos estudios se encuentran detallados en esta sección.

Estas mediciones ópticas se llevaron a cabo como se mencionó anteriormente en la sección 3.2.5. La Figura 23 presenta los espectros obtenidos de las pruebas de absorbancia, transmitancia y valores de banda prohibida. Cabe mencionar que las muestras que se analizaron son las mismas con las que se trabajó en la sección anterior (A, C y E con 1, 3 y 5 capas respectivamente) y que a su vez pertenecen al grupo de la Figura 20, agregándose también la muestra F con 12 capas de CdS, cada espectro pertenece a una muestra distinta, recalcando que la diferencia radica en el número de baños que se le dio a la muestra. Sin embargo es posible identificar que todas las películas exhiben una alta transmitancia en la región del visible, lo cual hace a este material idóneo para ser empleado como ventana en una celda solar.

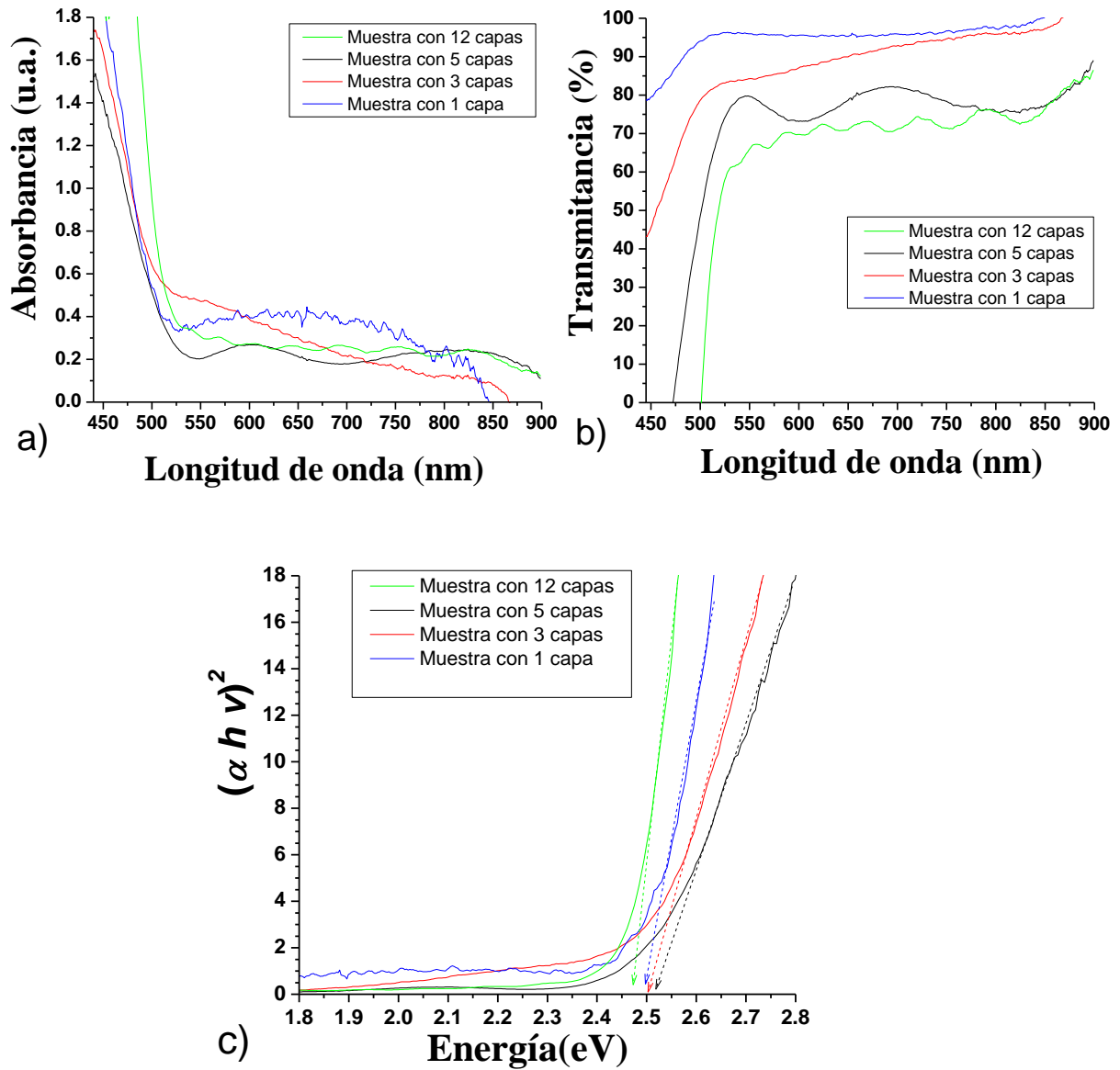


Figura 23. Espectro de películas de CdS con 1, 3, 5 y 12 depósitos. a) Absorbancia, b) Transmittancia y c) Grafico de Tauc para cálculo de E_g .

En la Figura 23 a) se muestra el espectro de la absorción óptica de las películas de CdS y como se puede observar hay una baja absorción desde 500 nm hasta 900 nm, cada una de las películas presenta el borde de absorción característico del material cercano a los 510 nm, lo que corresponde a la energía del ancho de banda prohibida. De igual manera, todas las películas presentan una transmitancia mayor al 70%, en el rango de las longitudes de onda cercanas al borde de absorción. Sin embargo es notorio el hecho de que al aumentar el espesor

de la película, la transmitancia se ve afectada, pues una de las muestras recibió hasta 12 depósitos consecutivos y por consiguiente, a espesores mayores, presentó menor porcentaje de transmitancia en comparación con las otras tres muestras. Existen oscilaciones en el espectro que son atribuidas a múltiples reflexiones internas del material [70] así como a la transición de fases entre hexagonal y cúbica [74].

El aumento de la rugosidad mostrado en las caracterizaciones realizadas a través de elipsometría, conlleva a un aumento en el tamaño de grano, esto ayuda a explicar la disminución en la transmitancia del material, pues se observó que al incrementar el espesor de la película, hubo una reducción en la transparencia.

Las mediciones de banda prohibida fueron realizadas a partir de las gráficas de absorbancia de las muestras de CdS utilizando el software origin 8.1. La Figura 22 c) muestra la gráfica típica $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, la cual permite estimar de manera experimental el valor del ancho de banda prohibida del material. Dicho valor fue determinado tomando la extrapolación de la porción lineal a través del eje x. Los valores obtenidos se encuentran dentro de los rangos reportados en literatura y son enlistados en la Tabla 3.

Tabla 3. Valores de energía de banda prohibida de películas de CdS.

| CdS | |
|------------------|-----------------------------|
| Muestra | Banda prohibida (eV) |
| A (con 1 capa) | 2.49 |
| C (con 3 capas) | 2.51 |
| E (con 5 capas) | 2.52 |
| F (con 12 capas) | 2.47 |

La banda prohibida óptica de las películas delgadas CdS se obtuvieron usando la ecuación de Tauc para semiconductores [75].

$$\alpha h\nu^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Ec. 7}$$

Donde ' α ' es la absorbanza, ' $h\nu$ ' es la energía del fotón, ' A ' es una constante ' E_g ' es la energía del gap permitida y ' n ' es igual a ' $1/2$ ' para transición directa y ' 2 ' para transición indirecta.

4.2.2 Medición de espesores a través de microscopía electrónica de barrido

Para caracterizar las películas de CdS por esta técnica, ahora las películas fueron depositadas sobre obleas de Silicio con una película de SiO₂, a 75 °C durante un tiempo de 50 minutos para alcanzar un espesor estimado de 170 nm. Las pruebas de SEM tuvieron como propósito obtener imágenes a gran escala del grosor de la película depositada, y para esto fue necesario realizar una toma de la sección transversal de la muestra.

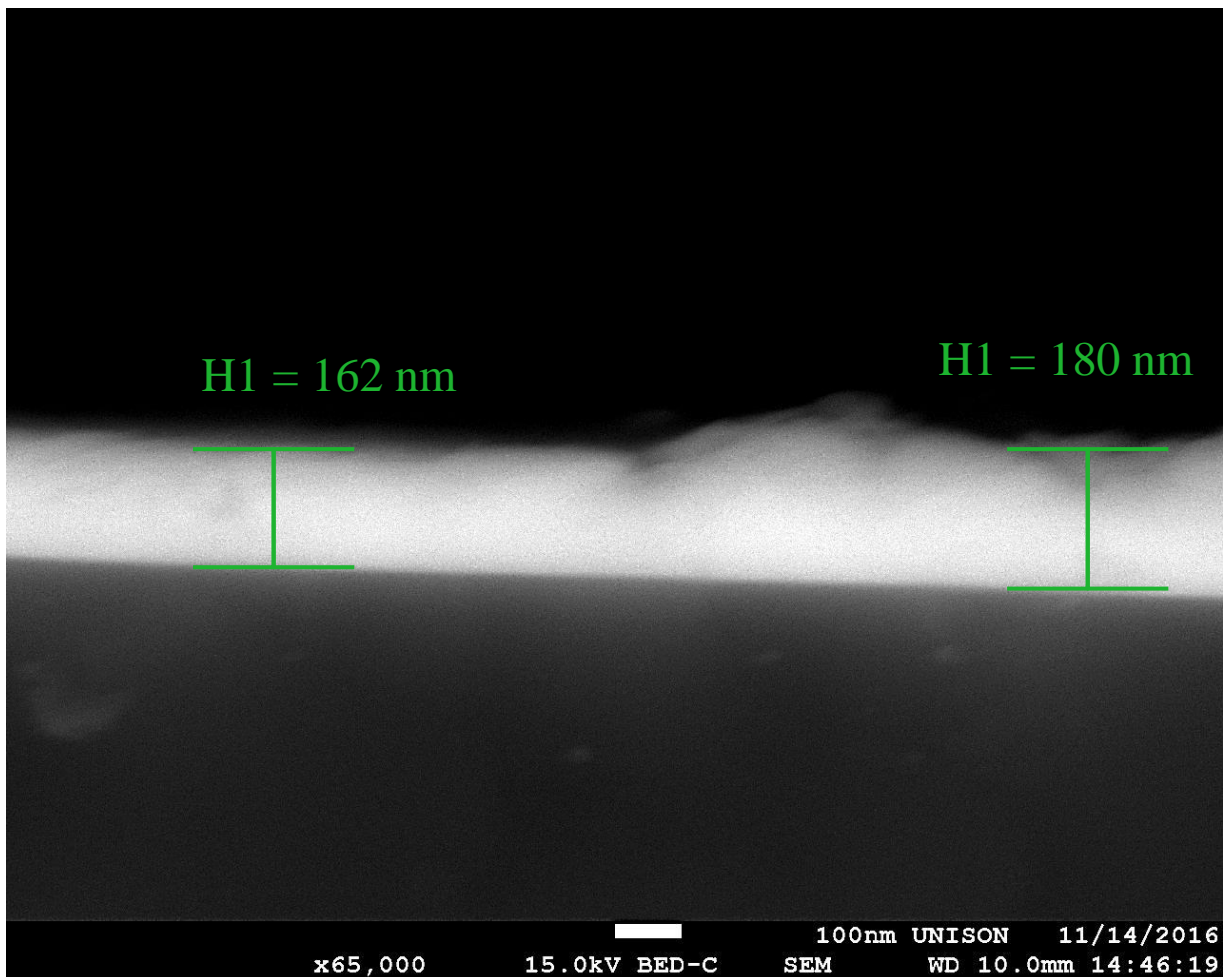


Figura 24. Imagen SEM de la muestra con CdS, con detector BED-C.

En la Figura 24, se muestra la imagen tomada con un SEM y un detector de electrones retrodispersados (BED-C por sus siglas en inglés), con 15.0 kV de aceleración y mostrando una escala visible de 100 nm con 65000x unidades de magnificación para la película de CdS, donde se muestra con exactitud el perfil de la película de manera que podemos calcular y comprobar a su vez que el grosor alcanzado en el depósito fue de 162 nm aproximadamente.

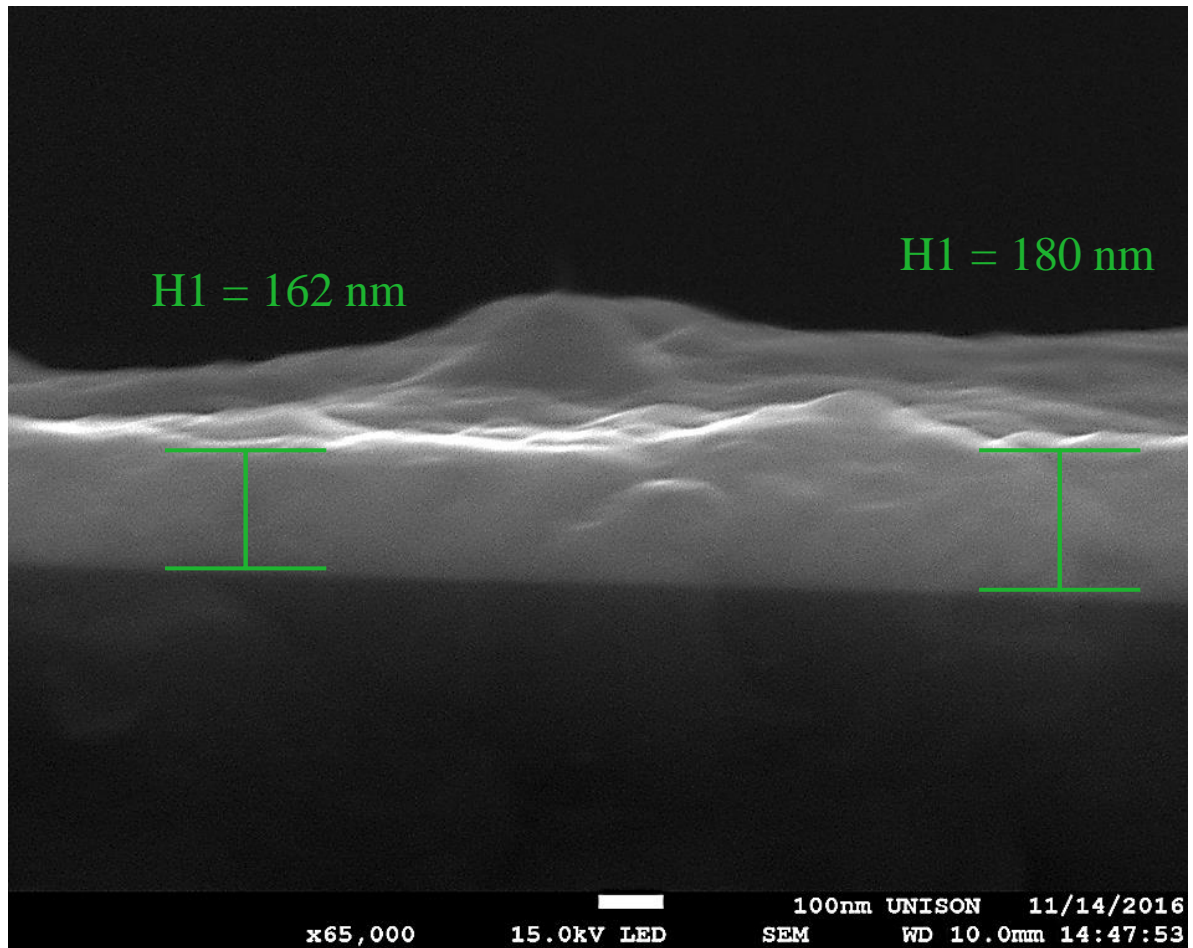


Figura 25. Imagen SEM de la muestra con CdS, con detector LED.

En la Figura 25, se muestra la misma imagen SEM, ahora con un detector de electrones secundarios (LED por sus siglas en inglés), donde se puede apreciar parte de la superficie de la película, observando una morfología aparentemente homogénea en forma de nubes característico de las partículas alargadas del CdS. Se detectan también puntos altos en forma de montañas característicos de los aglomerados que se forman en los centros de nucleación a

lo largo de la superficie, lo que corresponde también al tipo de crecimiento desarrollado por este método de depósito [76].

4.2.3 Análisis por EDS (por sus siglas en inglés) de las Películas de CdS

Para determinar la presencia de cadmio y azufre en las muestras se llevó a cabo un análisis químico mediante la técnica de EDS y en la Figura 26 se muestra su representación, donde podemos observar los picos que corresponden a la presencia de Azufre (S 2.3 keV) y Cadmio (Cd 3.2 keV) quedando justificada la composición del sulfuro de cadmio.

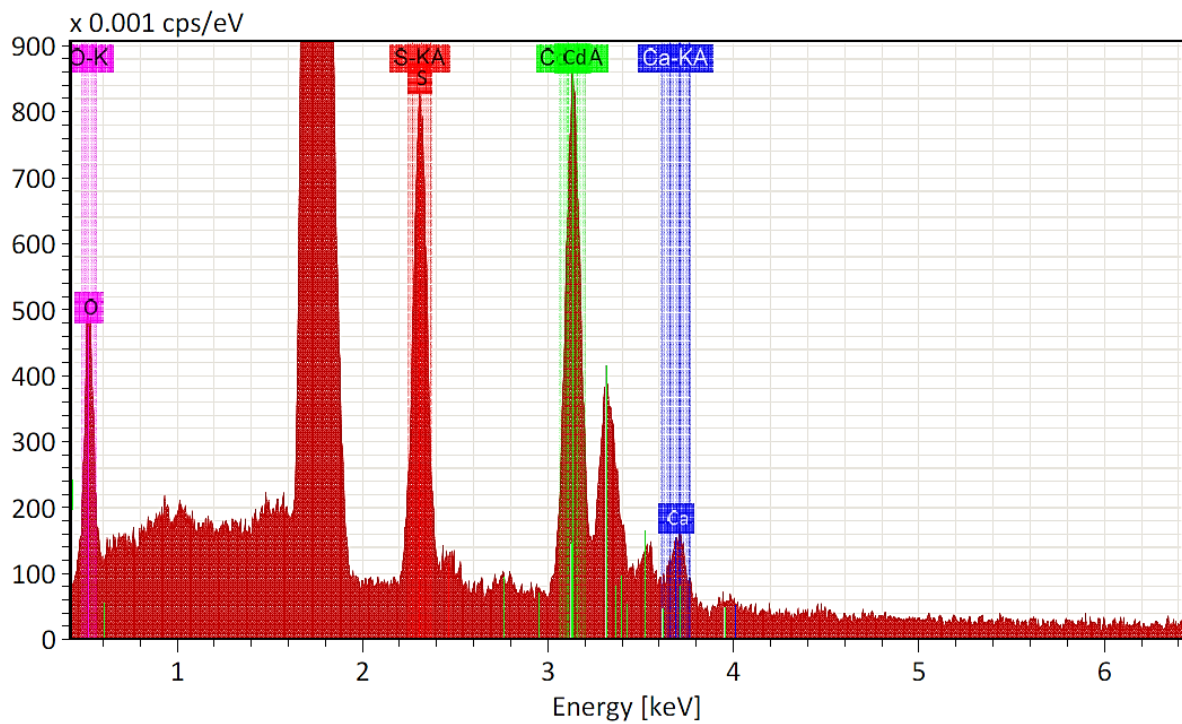


Figura 26. Análisis Elemental de la Película CdS.

Los perfiles muestran los siguientes elementos: cadmio (Cd), azufre (S), oxígeno (O) y calcio (Ca). Los elementos importantes que deben ser identificados son el Azufre (S) y el Cadmio (Cd), que corresponden al CdS. La existencia de los demás elementos se debe a que el haz de electrones del EDS penetra hasta el sustrato analizando también los componentes de éste. En el método de CBD es muy común la presencia del oxígeno por posibles óxidos producidos en la muestra [77, 28, 79].

En la Tabla 4 se presentan los resultados del estudio cuantitativo de la composición atómica de las capas de CdS obtenidas por CBD llevado a cabo en el microscopio SEM descrito en la sección 3.2.5, donde se muestra la proporción de los elementos que componen la película de CdS.

Tabla 4. Resultados de la caracterización por EDS de las película de CdS.

| EDS | |
|-----------------|---------------|
| Elemento | Peso % |
| Cd | 45.2 |
| S | 39.4 |
| O | 15.0 |
| Ca | 0.4 |
| Total | 100.0 |

4.3 Caracterización de las películas delgadas PbS

Debido a que la energía de banda prohibida para el PbS está reportada con valores menores a 1 eV, y en el rango de 1100 nm no fue posible calcular su E_g de manera correcta a partir de las gráficas de absorbancia como se calculó para el CdS.

4.3.1 Medición de espesores a través de microscopia electrónica de barrido

El espesor de las películas de PbS, se midió por medio de SEM con un procedimiento similar al del CdS donde fue necesario realizar un corte transversal a la muestra para obtener las micrografías mostradas en la Figura 27, en las cuales se realizaron las mediciones correspondientes. Para valorar su crecimiento, las películas fueron depositadas sobre obleas de Silicio con una película de SiO₂, a 30 °C durante un tiempo de 55 minutos para alcanzar un espesor estimado de 150 nm. Las pruebas de SEM tuvieron como propósito obtener imágenes a gran escala del grosor de la película depositada.

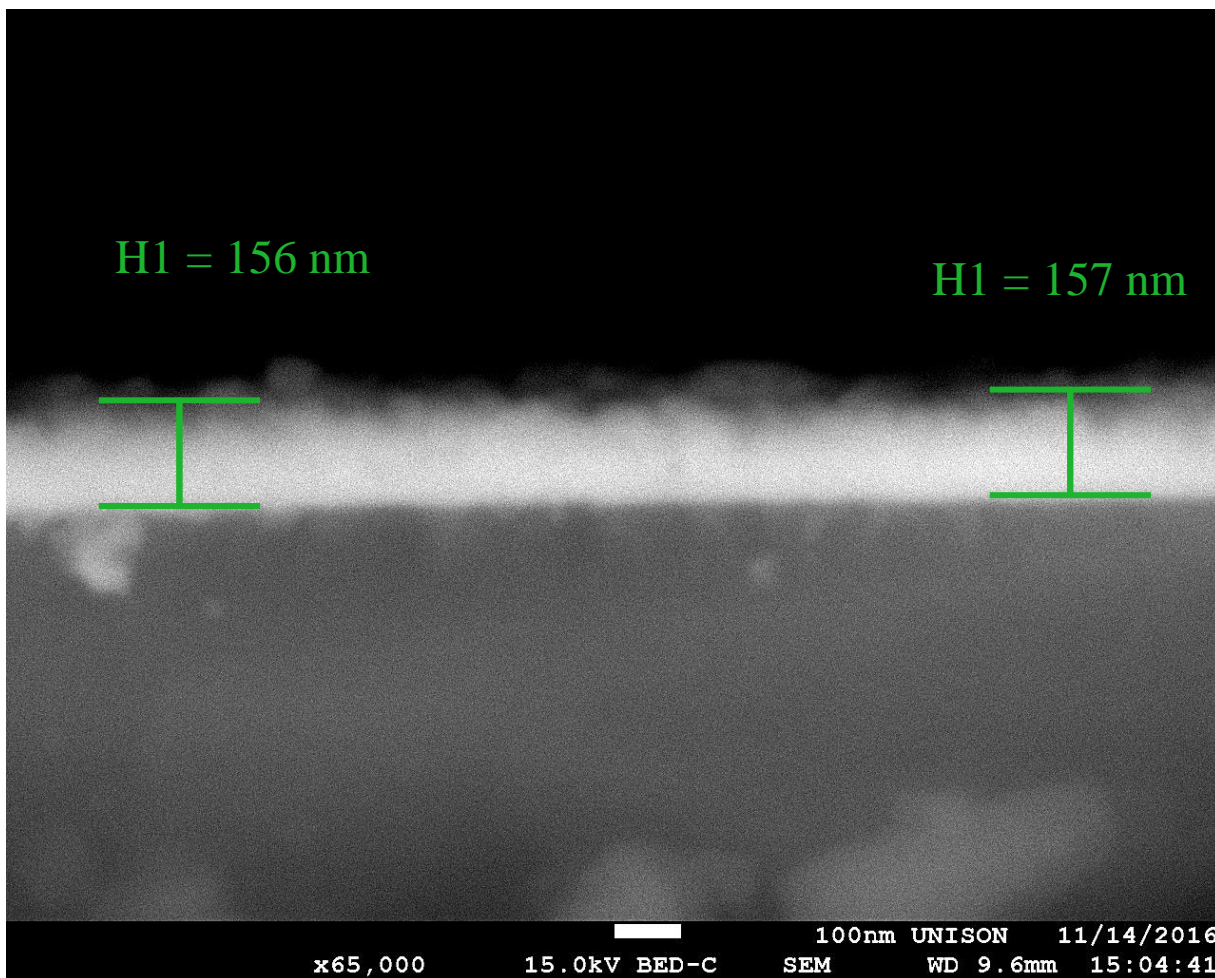


Figura 27. Imagen SEM de la muestra con PbS, con detector BED-C.

En la Figura 27, se muestra la imagen tomada con un SEM y un detector de electrones retrodispersados (BED-C por sus siglas en inglés), con 15.0 kV de aceleración y mostrando una escala visible de 100 nm con 65000x unidades de magnificación para la película de PbS, donde se muestra con exactitud el perfil de la película de manera que podemos calcular y comprobar a su vez que el grosor alcanzado en el depósito fue de 156 nm aproximadamente.

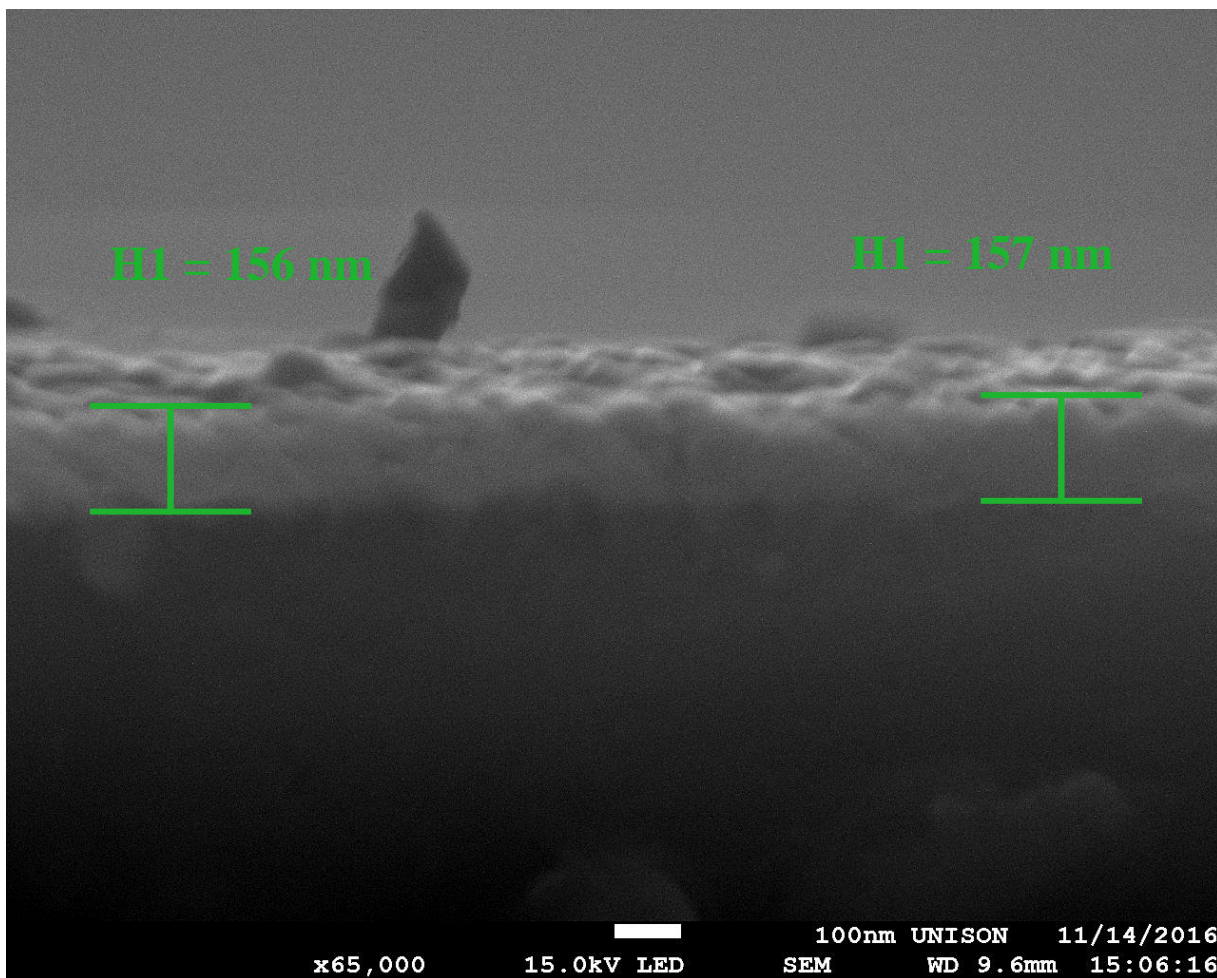


Figura 28. Imagen SEM de la muestra con PbS, con detector LED.

En la Figura 28, se muestra la misma imagen SEM, ahora con un detector de electrones secundarios (LED-C por sus siglas en inglés), donde se puede ver que la superficie de la película delgada sintetizada, es homogénea y en forma de nubes pero con mayor rugosidad.

4.3.2 Análisis por EDS (por sus siglas en inglés) de las Películas de PbS

Para determinar la presencia de plomo y azufre en las muestras se llevó a cabo un análisis químico mediante la técnica de EDS y en la Figura 29 se muestra su representación, donde podemos observar los picos que corresponden a la presencia de Azufre (S 2.3 keV) y Plomo (Cd 2.35 keV) quedando justificada la composición del sulfuro de plomo.

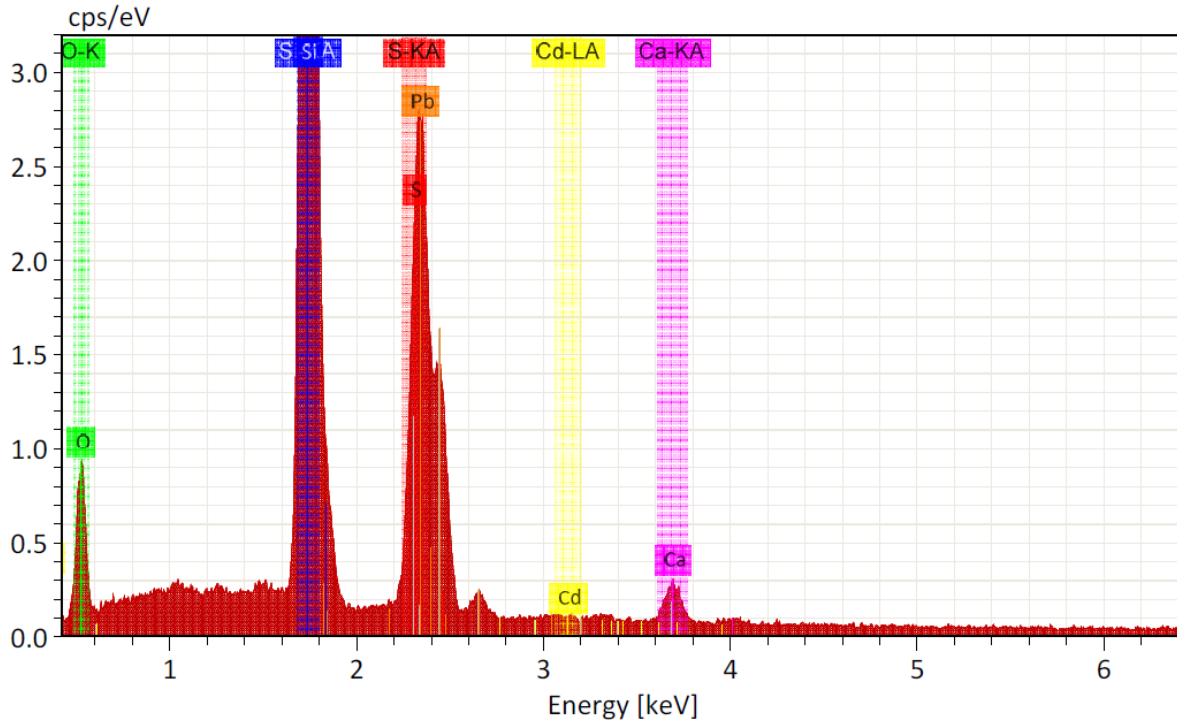


Figura 29. Análisis Elemental de la Película PbS.

El análisis de EDS muestra la presencia de los siguientes elementos: plomo (Pb), azufre (S), oxígeno (O), silicio (Si), cadmio (Cd) y calcio (Ca). Los elementos importantes que deben ser identificados son el Azufre (S) y el plomo (Pb), que corresponden al PbS. Como se mencionó anteriormente para el caso del CdS, la existencia de silicio se debe a que el haz de electrones del EDS penetra hasta el sustrato analizando también los componentes de éste.

En la Tabla 5 se presentan los resultados del estudio cuantitativo de la composición atómica de las capas de PbS obtenidas por CBD, donde se muestra la proporción de los elementos que componen la película de PdS.

En este caso se observan señales ajenas al PbS perteneciente al cadmio y al calcio, que pudieron haber estado en los vasos de precipitados donde se formuló la película como consecuencia de los depósitos realizados anteriormente para la caracterización del CdS, concluyendo que la película depositada fue contaminada.

Tabla 5. Resultados de la caracterización por EDS de las película de PbS.

| EDS | |
|-----------------|---------------|
| Elemento | Peso % |
| S | 33.0 |
| Pb | 33.8 |
| O | 29.93 |
| Cd | 2.56 |
| Ca | 0.71 |
| Total | 100.0 |

4.4. Elaboración de las distintas estructuras fotovoltaicas

La estructura del dispositivo de celda solar fabricado en este trabajo está constituida por vidrio/ITO/CdS/PbS/pintura de plata conductora. En la Figura 30 a) se presenta la celda solar con dicha estructura fotovoltaica que consta de **1** capa de CdS depositada a 75 °C durante 30 minutos para la formación del material ventana con un grosor de 100 nm. Sobre esta se creció 1 capa de PbS depositada a 55 °C por 60 minutos para formar una capa activa de 300 nm de espesor, utilizando las condiciones establecidas en la sección 3.3.2. Más sin embargo también se experimentó con otros sustratos como: el porta objetos de vidrio marca Corning Figura 30 b) y acetato con recubrimiento de ITO Figura 30 c).

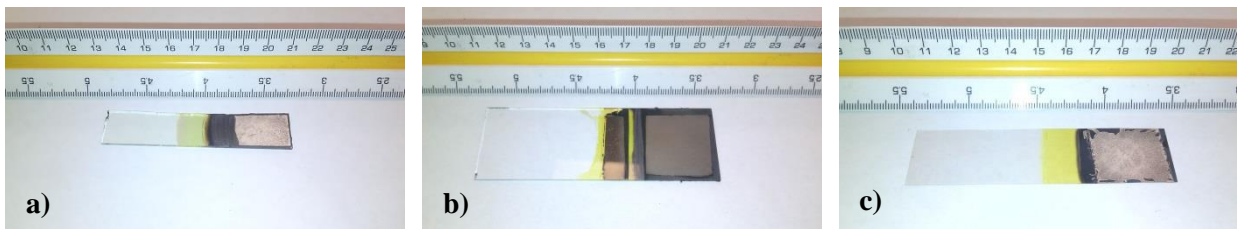


Figura 30.- Celda solar con estructura fotovoltaica vidrio/ITO/CdS/PbS/Ag a), vidrio/CdS/PbS/Ag b) y acetato/ITO/CdS/PbS/Ag c).

Se realizaron mediciones de respuesta a la iluminación de las celdas mencionadas, los resultados obtenidos, son expuestos a continuación.

4.2.1 Caracterización de las estructuras fotovoltaicas

Una vez obtenidas las celdas se realizó una medición para identificar si existía algún cambio al hacer incidir luz, así como identificar si esta mostraba las curvas características. Las curvas resultantes se asemejaron un poco a las curvas características, sin embargo el desplazamiento al incidir la luz es insuficiente, lo cual es atribuido a la ausencia de un contacto en la celda sobre sustrato Corning, lo cual provoca mucho ruido en la medición. En general los grosores son muy pequeños para las tres celdas según (Arizmendi-Morquecho [79]), aclarando también que las películas correspondientes a los dos materiales no se sometieron a ningún proceso de impurificación ni tratamiento térmico. Los comportamientos se observan en la Figura 31, 32 y 33; donde en la parte izquierda se observa la gráfica completa en un intervalo de voltaje apropiado de manera que podamos observar el efecto rectificador (-4 a 4 V y -0.5 a 0.5 V), mientras que en la parte derecha se observa un acercamiento para apreciar el desplazamiento (efecto fotovoltaico) que se tiene al incidir luz.

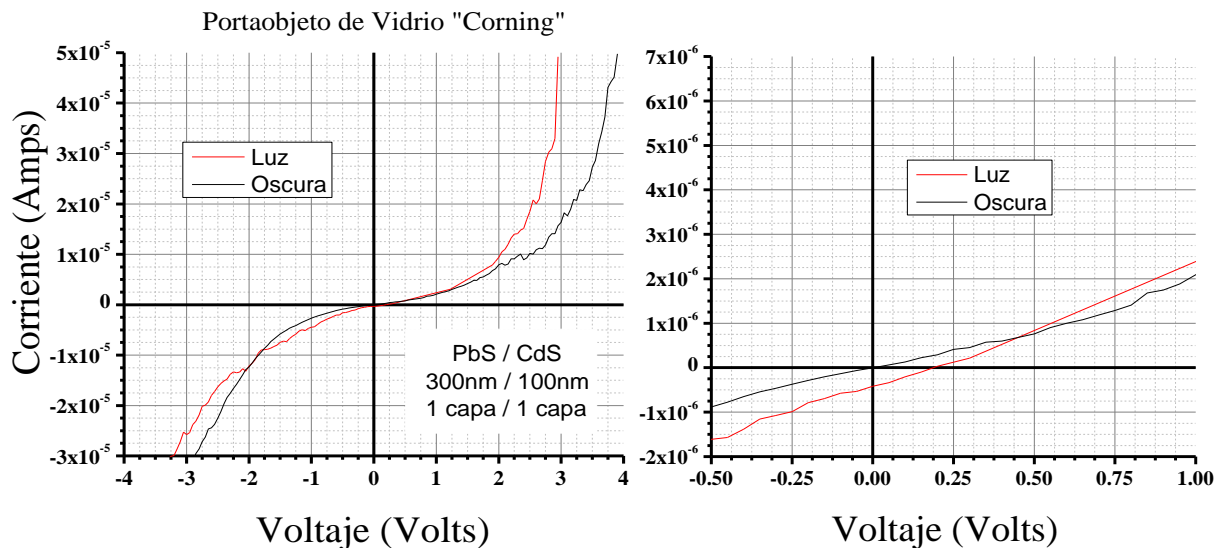


Figura 31. Curva I-V de la celda solar sobre sustrato de vidrio Corning.

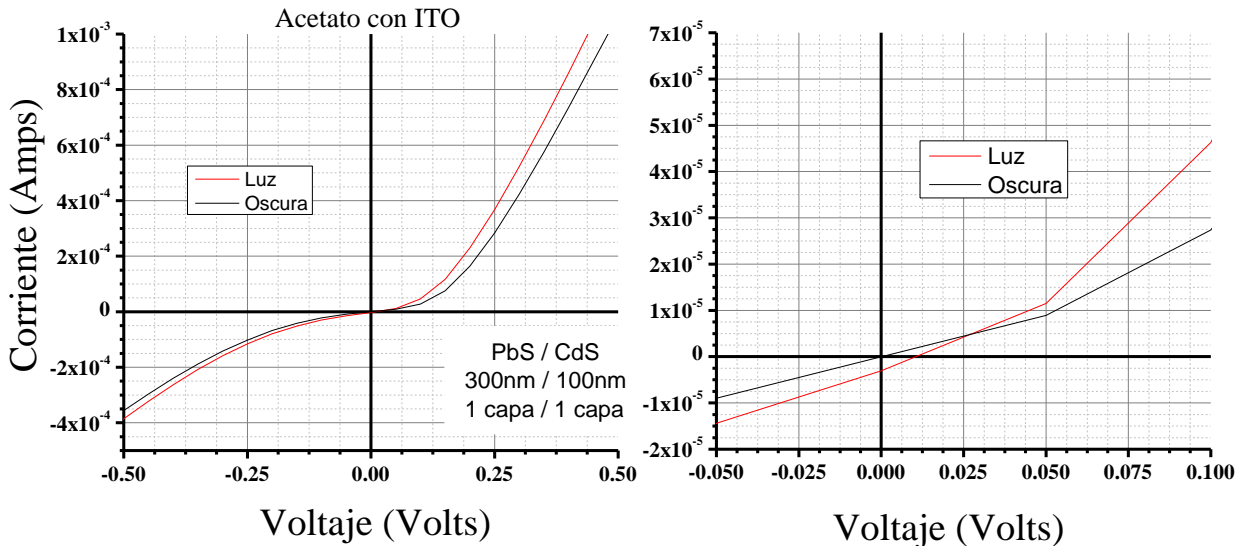


Figura 32. Curva I-V de la celda solar sobre sustrato de acetato con ITO.

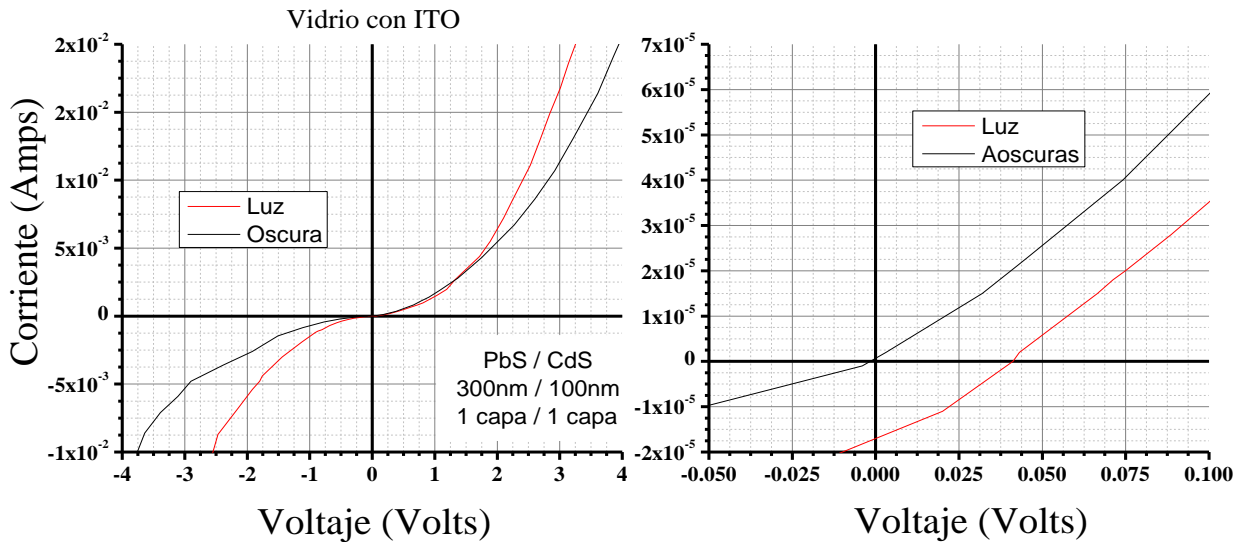


Figura 33. Curva I-V de la celda solar sobre sustrato de vidrio con ITO.

Puede observarse que todas las curvas obtenidas presentan un comportamiento similar, una relación no lineal entre la corriente y el voltaje implicando un efecto de barrera entre la unión de la película de PbS/CdS característico de una unión p-n y un desplazamiento de la curva I-V hacia el cuarto cuadrante de la gráfica al incidir luz sobre ella, implicando un efecto fotovoltaico formando así un dispositivo semiconductor con características de una celda solar

aunque con eficiencias prácticamente de 0 a causa de los valores bajos obtenidos del voltaje de circuito abierto y de la corriente de corto circuito.

Para este conjunto de muestras no se hicieron consideraciones de diseño al fabricar esta estructura para formar propiamente una celda de unión p-n, por lo general una consideración importante es que se tiene que tener una concentración de impurezas o carga móvil que debe ser mucho mayor en un tipo de material respecto al otro para lograr así el comportamiento rectificador apropiado. Como podemos ver en las Figuras anteriores, el dispositivo no lineal conduce en la región negativa con polarización inversa producto de lo antes mencionado.

4.3 Mejoramiento de la estructura fotovoltaica

Dado que, el pH en ambas formulaciones (CdS-pH11 y PbS-pH12) es alto, al trabajar a esta temperatura (75 °C) las películas sobre sustratos de acetato aun tendían a desprenderse (sección 4.1.1) en ciertas áreas del sustrato durante el proceso de fabricación de la unión P-N, es decir durante el crecimiento de la capa activa (PbS), es por ello que se optó por trabajar únicamente con la estructura vidrio/ITO/CdS/PbS/Ag (Figura 34).

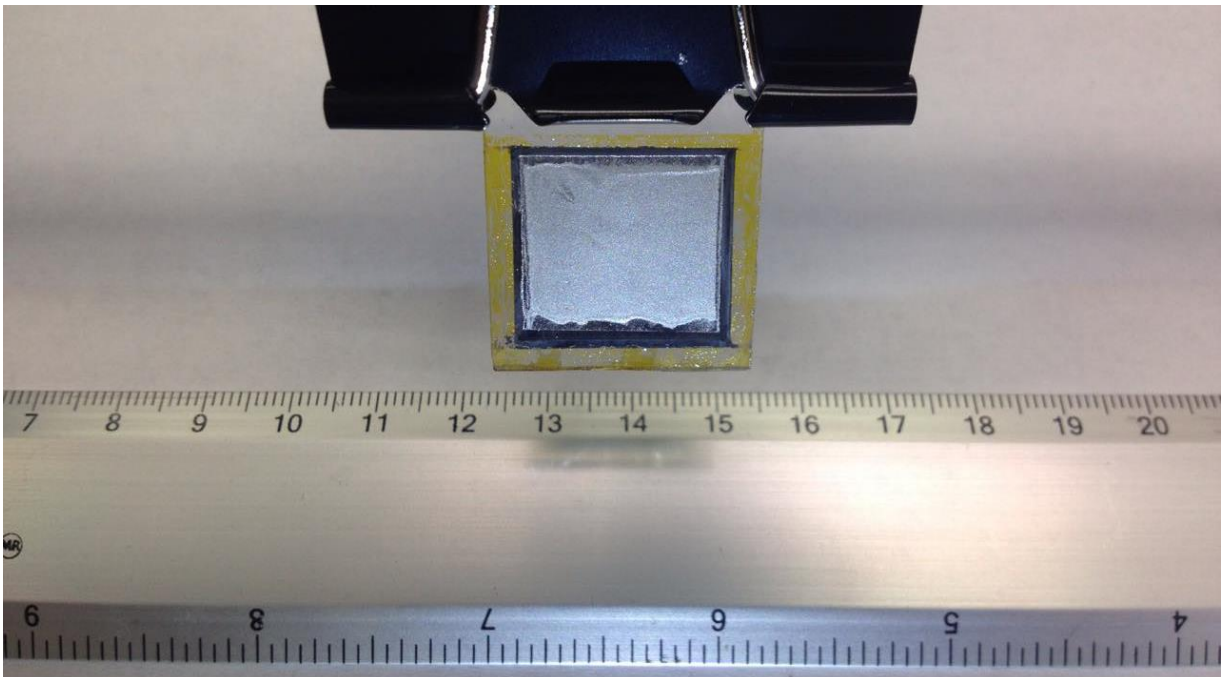


Figura 34.- Fotografía de la estructura vidrio/ITO/CdS/PbS/Ag, similar a la obtenida en las celdas correspondientes a las Figuras de la 35 a la 40.

Se elaboraron varios dispositivos fotovoltaicos variando el grosor de las películas correspondientes al CdS y PbS con el fin de evaluar su efecto sobre los principales parámetros de una celda solar. Los diferentes grosores se obtienen sometiendo la muestra a varios depósitos. Las curvas de $I-V$ de dichas estructuras se presentan en las siguientes figuras de la 35 a la 40 y los resultados obtenidos a través de las gráficas fueron los parámetros típicos de una celda solar, tales como la resistencia en serie (R_s), la Intensidad de corriente en corto circuito (I_{sc}), la corriente máxima (I_{max}), el voltaje a circuito abierto (V_{oc}), el voltaje máximo (V_{max}), el factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) de las celdas solares procesadas con diferentes espesores bajo condiciones de iluminación del STC por sus siglas en inglés (Standard Test Conditions). Estos parámetros se encuentran tabulados en la Tabla 6.

Tabla 6. Parámetros de la estructura Vidrio/ITO/CdS/PbS/Ag variando los espesores de la películas de CdS y PbS.

| Celdas PbS / CdS | V_{oc} (mV) | I_{sc} (mA) | V_{max} (mV) | I_{max} (mA) | η (%) | FF | R Serie ($\Omega.cm^2$) |
|---------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|---------------|------|---------------------------------|
| 600 nm / 200 nm | 290 | 1.88 | 215 | 1.24 | 0.11 | 0.46 | 49.35 |
| 2100 nm / 100 nm | 290 | 1.65 | 175 | 1.05 | 0.12 | 0.37 | 72.03 |
| 2100 nm / 300 nm | 240 | 3.3 | 164 | 2.32 | 0.16 | 0.45 | 22.92 |
| 4200 nm / 300nm | 150 | 0.33 | 86 | 0.15 | 0.0021 | 0.25 | 245.51 |
| 2100 nm / 1200 nm | 270 | 4.7 | 178 | 3.22 | 0.24 | 0.42 | 21.62 |
| 2100 nm / 2100 nm | 140 | 1.64 | 79 | 0.82 | 0.029 | 0.28 | 50.58 |

A partir de los datos de corriente y voltaje se calcula la potencia ($P=I*V$) para determinar el punto máximo de potencia de la celda, que corresponde al punto mínimo de función. A partir de esto se obtuvieron los parámetros básicos de desempeño de las diferentes celdas solares, mismos que podemos visualizar en sus correspondientes gráficas. En la Figura 35 se muestra la curva $I-V$ en oscuridad e iluminación de la estructura fotovoltaica vidrio/ITO/PbS/CdS/Ag, para la muestra con espesor de 600 nm de PbS y 200 nm de CdS; donde se observa el comportamiento de una celda solar, ya que presenta una buena respuesta al ser iluminada, dando valores de $V_{oc} = 290$ mV, $I_{sc} = 1.8$ mA, un FF de 46 % y una eficiencia del 0.115 %.

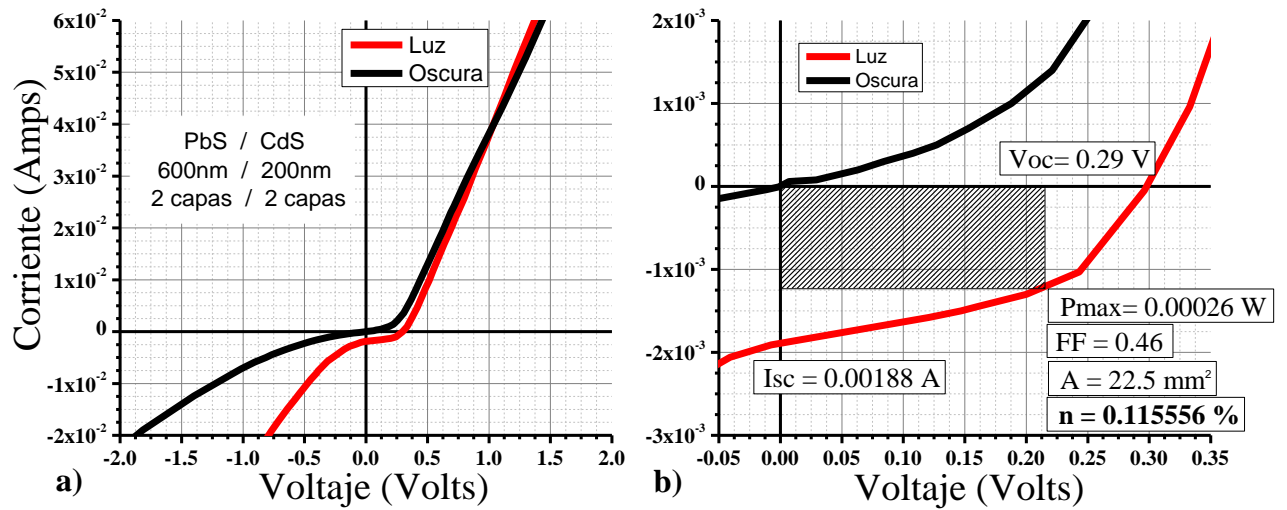


Figura 35. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm², correspondientes a la celda con espesores de 600 nm (PbS) y 200 nm (CdS) en Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.35 volts b).

Aumentando el espesor de la capa activa se puede obtener mejores valores de intensidad de corriente es por eso que para la siguiente muestra se utilizó un espesor de 1200 nm de PbS y 100 nm de CdS. En la Figura 36 se presenta la curva I-V de esta celda, dando valores de $V_{oc} = 290$ mV, $I_{sc} = 1.65$ mA, un FF de 37 % y un incremento de la eficiencia del 0.115 al 0.12 %.

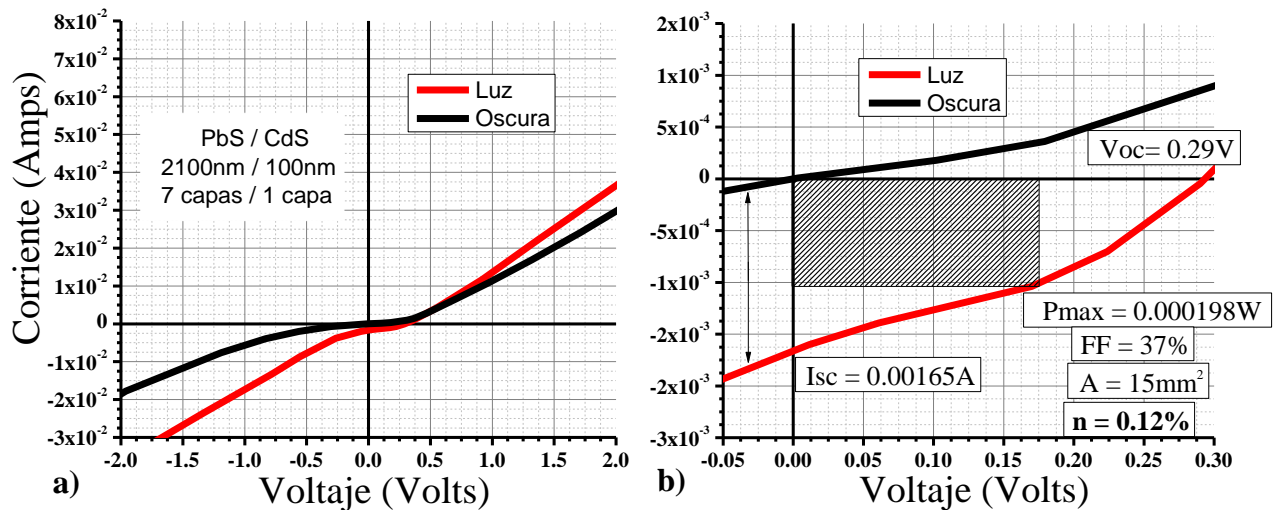


Figura 36. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm², correspondientes a la celda con espesores de 2100 nm (PbS) y 100 nm (CdS) con Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.3 volts b).

Para la siguiente celda solar ilustrada en la Figura 37, se realizó un aumento del CdS a 300 nm manteniendo el grosor del PbS a 2100 nm, donde se puede apreciar como el valor del V_{oc} tuvo una disminución de 290 a 240 mV, incrementándose el valor para la I_{sc} de 1.8 a 3.3 mA, el FF tuvo un aumento con respecto a la celda anterior de 36 a 45 % y un aumento significativo de la eficiencia de 0.12 a 0.16 %.

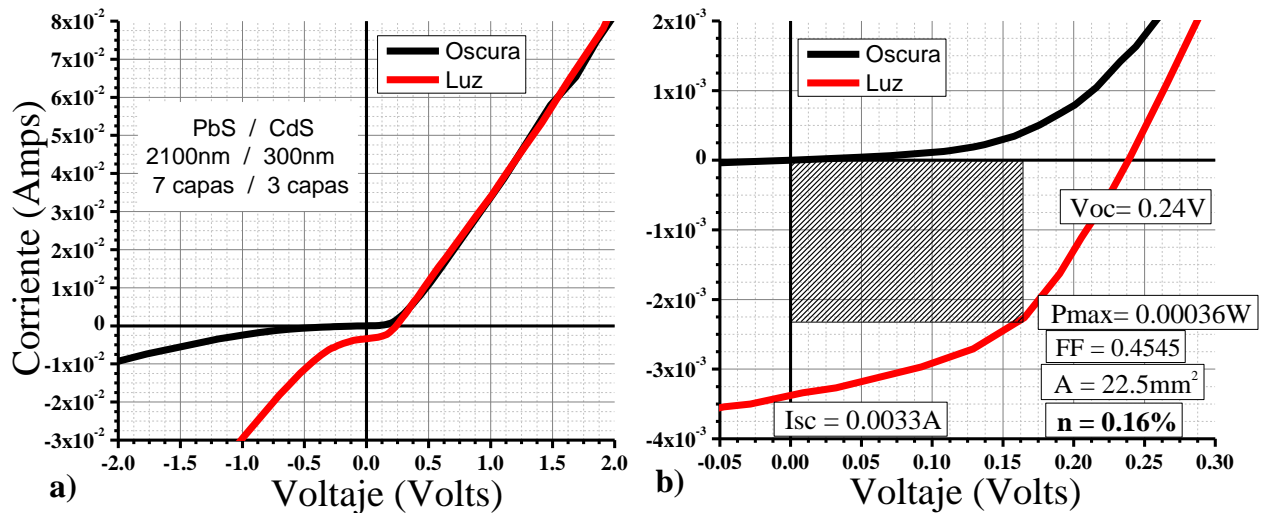


Figura 37. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm^2 , correspondientes a la celda con espesores de 2100 nm (PbS) y 300 nm (CdS) en Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.3 volts b).

En la Figura 38 se muestra la curva I-V para la siguiente celda, en la cual se aumentó el espesor del PbS a 4200 nm, manteniendo estable el grosor del CdS a 300 nm; comparado los valores con respecto a la celda anterior se puede apreciar una disminución en los parámetros de la celda solar. El V_{oc} tuvo una reducción de 240 a 150 mV, el valor para la I_{sc} se redujo de 3.3 a 0.33 mA, el FF tuvo un decremento de 45 a 25 % y una reducción total de la eficiencia de 0.16 a 0.0021 %.

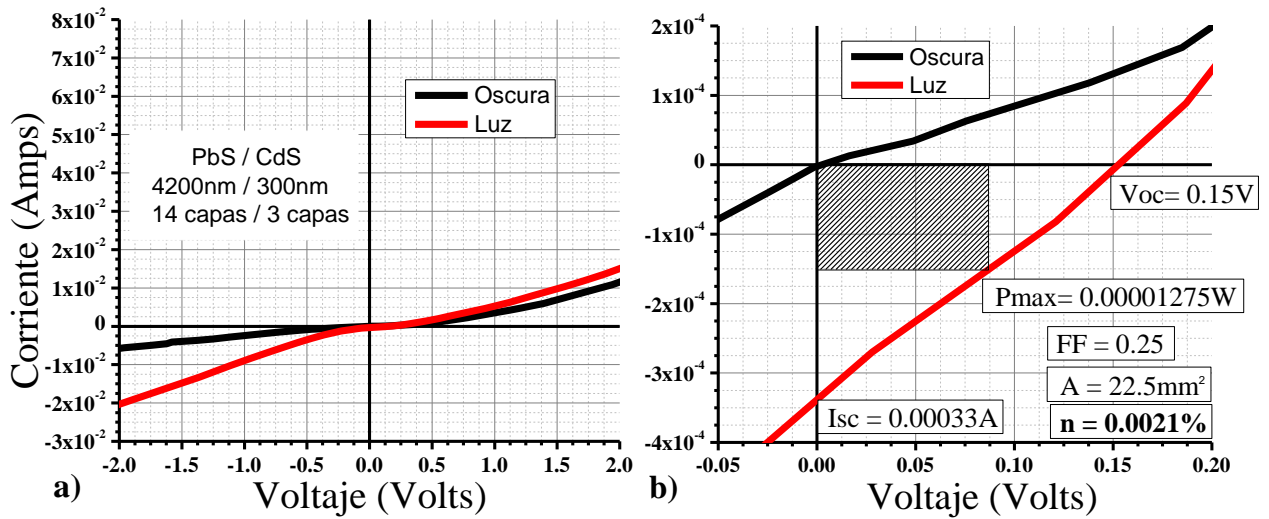


Figura 38. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm^2 , correspondientes a la celda con espesores de 4200 nm (PbS) y 300 nm (CdS) en Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.2 volts b).

Para la siguiente celda se utilizó de nuevo el espesor de 2100 nm para el PbS y se realizó un aumento considerable en el espesor del CdS a 1200 nm. En la Figura 39 se presenta la curva I-V de esta celda, arrojando los siguientes valores; $V_{oc} = 270 \text{ mV}$, $I_{sc} = 4.7 \text{ mA}$, un FF de 42 % y una eficiencia del 0.24 %.

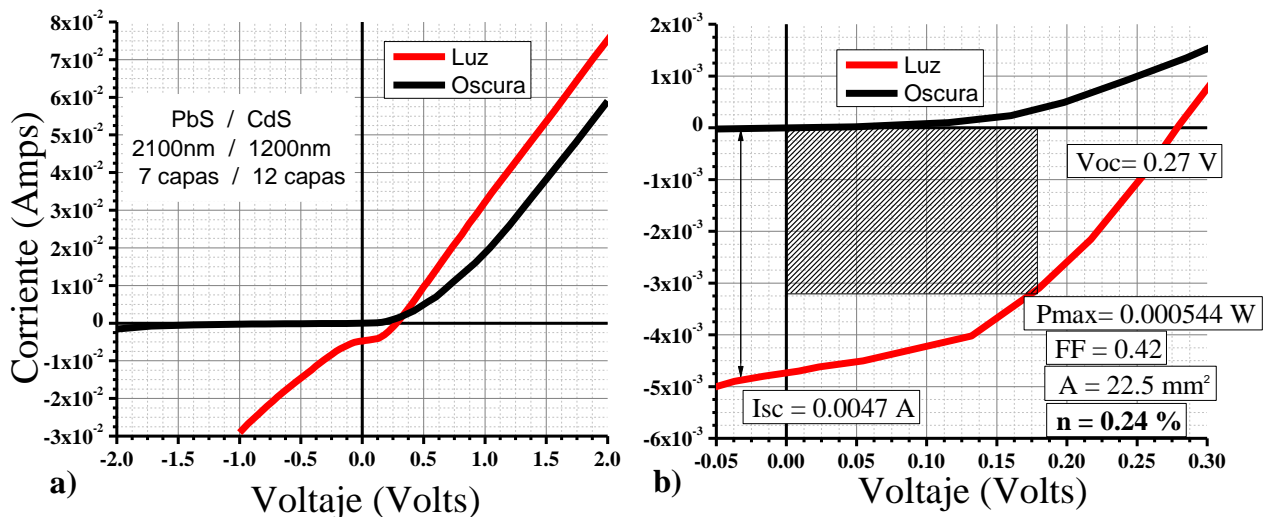


Figura 39. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm^2 , correspondientes a la celda con espesores de 2100 nm (PbS) y 1200 nm (CdS) en Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.3 volts b).

Se hizo una última variación para ver si se obtenía algún resultado aumentando el espesor de la capa de CdS a 2100 nm, pero no se vio favorecida ya que se obtuvo una muy baja respuesta al iluminar la celda, obteniendo valores muy pobres de $V_{oc} = 140$ mV, $I_{sc} = 1.6$ mA, un FF de 28 % y eficiencia baja de 0.029%. Los parámetros se encuentran graficados en la Figura 40.

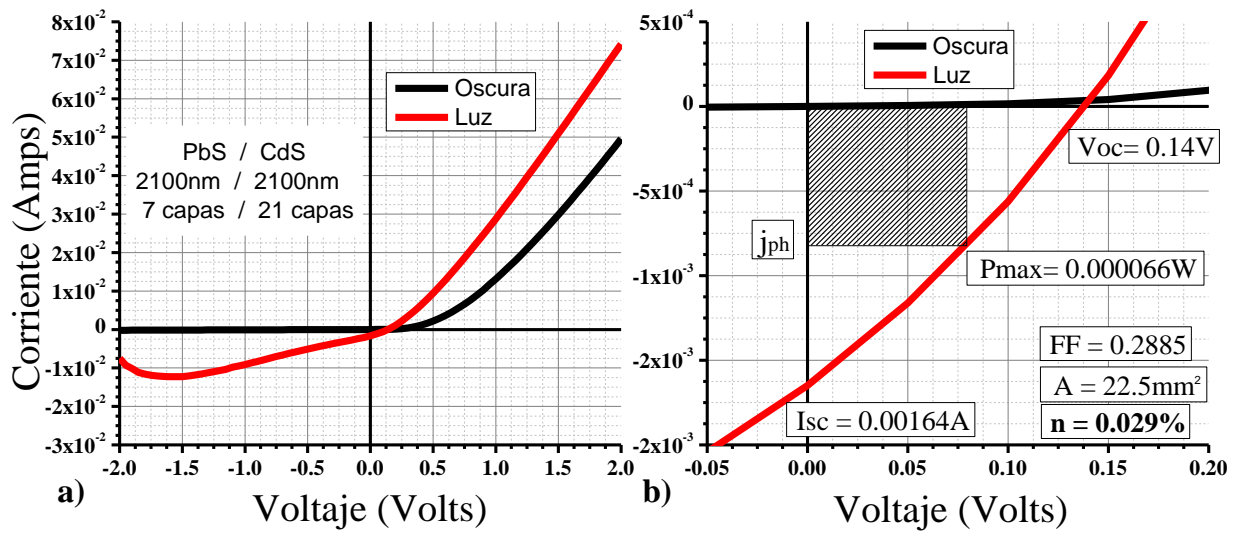


Figura 40. Características de corriente contra voltaje, a oscuras y bajo iluminación de 1 W/cm^2 , correspondientes a la celda con espesores de 2100 nm (PbS) y 2100 nm (CdS) en Intervalos de -2 a 2 volts a), e Intervalos de -0.05 a 0.2 volts b).

En la Figura 39 se muestran las curvas características de corriente contra voltaje de la celda con espesores de 2100 nm de PbS crecidos sobre la película de CdS con 1200 nm de espesor, con la cual se obtuvo la mayor eficiencia, recordando que todos estos resultados fueron obtenidos sin someter las muestras a tratamientos térmicos o algún proceso de impurificación. Es sabido que al tener una película de CdS sin agregar impurezas, usualmente posee una conductividad tipo n, mientras que el PbS, de igual manera, sin agregar impurezas, es un semiconductor tipo p, por lo que las curvas obtenidas a través de la unión de estos materiales debieran presentar una característica rectificadora. De acuerdo con esto, podemos observar que no se presenta un comportamiento óhmico, sino todo lo contrario, es evidente que las curvas obtenidas exhiben esta característica rectificadora, pero no de manera muy marcada cuando hacemos incidir luz sobre la celda, lo que puede atribuirse a los valores de resistencias obtenidos en la celda. Los altos valores de resistencia en serie, explican el bajo

valor del factor de llenado y bajo flujo de corriente, pues es éste valor de resistencia el que afecta principalmente el paso de la corriente entre el emisor y la base. El alto valor de esta resistencia se debe a la resistencia entre el semiconductor y el contacto, ya que los valores de voltaje obtenidos en la celda no son tan bajos en comparación con lo reportado en literatura.

Comparando las seis celdas, las cuales se elaboraron bajo las mismas condiciones de depósito podemos ver que las que tienen una diferencia muy grande en los grosores de la capa ventana y la capa activa (Figuras 36, 38), presentan una mayor resistencia en serie, que esto se debe al movimiento de los portadores por el contacto metálico, el emisor y la base (unión p-n), lo que hace que el V_{oc} se mantenga aproximadamente constante, pero la I_{sc} se ve disminuida ligeramente y esta resistencia hace que se vea afectado el FF ya que aparece una disminución en la corriente del punto de máxima potencia.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se fabricó una celda solar de película delgada con estructura, vidrio/ITO/PbS/CdS/Ag, en la que tanto la ventana como la capa activa se depositaron mediante la técnica descrita como CBD. Se estudió el efecto del grosor de las películas correspondientes al CdS y PbS sobre los principales parámetros de la celda solar.

El material utilizado como capa ventana fue CdS con espesores que varían desde 100 hasta 1200 nm aproximadamente, espesores que se lograron a través de varios baños de 30 minutos cada uno, a una temperatura de depósito de 75 °C.

La capa activa fue el PbS con espesores que varían desde 300 hasta 2100 nm aproximadamente, los cuales se obtuvieron a través de varios baños con una temperatura de 55°C durante 1 hora.

Las bandas prohibidas de las películas de CdS se mantuvieron alrededor de 2.47 eV al cambiar el espesor de las películas. Se logró la mayor eficiencia en la celda solar cuyos parámetros fueron 2100 nm (7 depósitos) de PbS / 1200 nm (12 depósitos) de CdS mostrando una eficiencia de 0.24% bajo un simulador solar calibrado a 1 W/cm²

En los procesos de impurificación se modifican los valores de corriente y voltaje de la celda, y por ende, el valor de la eficiencia también se ve beneficiado con un ligero aumento. Es por eso que, se encuentra un campo abierto para la optimización de dichos parámetros, a expensas de las características eléctricas obtenidas.

PERSPECTIVAS

Los trabajos futuros se dirigirían hacia:

- La comprensión de las condiciones de tratamientos que pueden mejorar la eficiencia de las celdas solares.
- Enfocar la atención en la película de PbS realizando caracterizaciones e Investigar las condiciones de reacción que permitan obtener películas delgadas de PbS con mejores propiedades eléctricas.
- Se recomienda también realizar un estudio del tipo de material y la forma de depositar los contactos que completan la estructura fotovoltaica a fin de evitar pérdida de los portadores de carga.
- Investigas e Implementar procesos de impurificación, concentraciones, tiempos y elementos de impurezas apropiados para las diferentes películas de la celda solar.

REFERENCIAS

1. Goetzberger, A., Hebling, C., & Schock, H. W. (2003). Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 40(1), 1-46.
2. Poortmans, J., & Arkhipov, V. (Eds.). (2006). *Thin film solar cells: fabrication, characterization and applications* (Vol. 5). John Wiley & Sons.
3. E. Katz, M. Z. (2006). Controlling the direction of photocurrents by means of CdS nanoparticles and cytochrome c-mediated biocatalytic cascades. *Chemical Communications*, 1395–1397.
4. R. Baron, C. H. (2005). Hydrogen-Bonded CdS Nanoparticle Assemblies on Electrodes for Photoelectrochemical applications. *Angew. Chem. Int.*, 44, 4010–4015.
5. W. Schottky, Z. Phys. 113, 367 (1939), N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. London **171**, (1939), 27 y B. Davydov, J. Phys. (Moscow) **1**, (1939), 167.
6. Reynolds, D. C., Leies, G., Antes, L. L., & Marburger, R. E. (1954). Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Physical Review*, 96(2), 533.
7. Cusano, D. A. (1963). CdTe solar cells and photovoltaic heterojunctions in II–VI compounds. *Solid-State Electronics*, 6(3), 217-232.
8. Tyan and Albuerne 16th IEEE Photovoltaic Specialist Conf. 1982, p. 794-800.
9. C. Ferekides, J. Britt, Y. Ma, and L. Killian, Proc. 23rd IEEE PV Spec. Conf. (1993), pp. 389-393; J. Britt and C. Ferekides, Appl. Phys. Lett. **62**, (1993), 2851.
10. Wu, X., Dhare, R. G., Albin, D. S., Gessert, T. A., DeHart, C., Keane, J. C., ... & Moutinho, H. R. (2001, October). High-efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cells. In *NCPV program review meeting* (pp. 14-17).
11. Zhao, J., Wang, A., & Green, M. A. (1994). Accelerated publication 23.5% efficient silicon solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 2(3), 227-230.
12. Saito, K., Sano, M., Ogawa, K., & Kajita, I. (1993). High efficiency a-Si: H alloy cell deposited at high deposition rate. *Journal of non-crystalline solids*, 164, 689-692.
13. Carlson, D. E., Rajan, K., Arya, R. R., Willing, F., & Yang, L. (1998). Advances in amorphous silicon photovoltaic technology. *Journal of materials research*, 13(10), 2754-2762.
14. Contreras, M. A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., & Noufi, R. (1999). Progress toward 20% efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and applications*, 7(4), 311-316.
15. Palm, J., Probst, V., Stetter, W., Toelle, R., Visbeck, S., Calwer, H., ... & Karg, F. H. (2004). CIGSSe thin film PV modules: from fundamental investigations to advanced performance and stability. *Thin Solid Films*, 451, 544-551.
16. Romeo, N., Bosio, A., Menossi, D., Romeo, A., & Aramini, M. (2014). Last progress in CdTe/CdS thin film solar cell fabrication process. *Energy Procedia*, 57, 65-72.

17. Donal R. Askeland - Ciencia e ingeniería de los materiales; 3ª edición, International Thomson Editores, México, **1998**.
18. George Bemsy – Semiconductores; monografías científicas, Editora Eva V. Chesneau, México, **1970**.
19. TextosCientificos.com, **2006**. *Teoría de Bandas*. [En línea] Disponible en: <http://www.textoscientificos.com/quimica/inorganica/enlace-metales/teoria-bandas>. [Último acceso: 10 agosto 2017]
20. Callister, W.D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*; 7a edición, John Wiley & Sons, Inc. New York, NY, **2007**.
21. Pankove, J.I. *Optical Proceses in Semiconductors*; 1ª edición, Dover Publications Inc., New York, **1971**.
22. Robert Boylestad, Louis Nashelsky - Electrónica: Teoría de Circuitos y dispositivos electrónicos; 10^{ma} edición PEARSON EDUCACIÓN, México, **2009**.
23. Hodes, G. (2002). *Chemical solution deposition of semiconductor films*. CRC press.
24. Gadakh, S. R., & Bhosale, C. H. (2000). Effect of concentration of complexing agent on the spray deposited Bi₂S₃ thin films. *Materials chemistry and physics*, 64(1), 5-9.
25. Mendoza Pérez, R. (2008). *Desarrollo de celdas solares prototipo de CdTe con CdS procesado por baño químico* (Doctoral dissertation).
26. ANU, T. (Noviembre de 2002). [En línea] Disponible en: <http://www.anu.edu.au/CSEM/machines/MOCVD.htm>
27. Petroff, P. M., & DenBaars, S. P. (1994). MBE and MOCVD growth and properties of self-assembling quantum dot arrays in III-V semiconductor structures. *Superlattices and Microstructures*, 15(1), 15.
28. Albella, J. M. (2003). *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid*. [En línea] Disponible en: <http://www.icmm.csic.es/fis/espa/evaporacion.html>
29. Corona, R. M. (2013) CdS dopado con Cu por medio de la técnica Depósito por Láser Pulsado (PLD).
30. Rodríguez, R. E. C. (2012). Crecimiento y Caracterización de Óxidos Conductores Transparentes Nanoestructurados de SnO₂ y ZnO Depositados por Láser Pulsado.
31. Espinosa Rosas M. R. (2012) Estudio de los estados electrónicos en el semiconductor ternario Cd_xSe_{1-x} procesado en forma de película delgada por la técnica de ablación laser.
32. Vásquez Mazzotti, D. G. (2008). Películas delgadas de teflón y nanocompuestos metal-dieléctrico producidos por técnicas DC y RF magnetron sputtering.
33. Rivera Gomez (2014) Películas delgadas de CdTe/CdS/ITO: CARACTERIZACIÓN DE CdTe/CdS DEPOSITADAS POR BAÑO QUIMICO/CSSSR.
34. Santos-Cruz, J., Mayén-Hernández, S. A., de Jesús Coronel-Hernández, J., & de Moure-Flores, F. OBTENCIÓN DE SULFUROS METÁLICOS SEMICONDUCTORES POR LA TÉCNICA DE BAÑO QUÍMICO.

35. Díaz Durán, Ruben Edgar - Elaboración y caracterización de películas delgadas semiconductoras de sulfuros de cadmio, cobre y plomo por la técnica de baño químico, de utilidad en optoelectrónica - Universidad de Sonora, **2012**
36. Call, R. L., Jaber, N. K., Seshan, K., & Whyte, J. R. (1980). Structural and electronic properties of three aqueous-deposited films: CdS, CdO, ZnO, for semiconductor and photovoltaic applications. *Solar Energy Materials*, 2(3), 373-380.
37. Chu, T. L., Chu, S. S., Schultz, N., Wang, C., & Wu, C. Q. (1992). Solution-grown cadmium sulfide films for photovoltaic devices. *Journal of the Electrochemical Society*, 139(9), 2443-2446.
38. Surek, T. (2003, May). Progress in US photovoltaics: Looking back 30 years and looking ahead 20. In *Photovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of 3rd World Conference on* (Vol. 3, pp. 2507-2512). IEEE.
39. National Renewable Energy Laboratory. [En línea] disponible en: www.nrel.gov
40. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Progress in photovoltaics: research and applications*, 23(1), 1-9.
41. Kitai, A. (2011). *Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes: The role of the PN junction*. John Wiley & Sons.
42. Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). (2003). *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
43. Fonash, S. *Solar Cell Device Physics*, 2^{da} edición, Elsevier Inc. United States of America, **2010**, capítulo 3.
44. Shockley, W. (1956). Transistor technology evokes new physics. *Nobel lecture*, 344-374.
45. Kosyachenko, L.A. *Solar Cells – Silicon Wafer-Based Technologies*, InTech, Croacia, 2011, pp. 53-56.
46. Cata Sánchez, J. E., & Rodríguez Sócola, F. M. (2015). *Análisis matemático de un panel solar fotovoltaico de silicio* (Bachelor's thesis).
47. Kumar, S. G., & Rao, K. K. (2014). Physics and chemistry of CdTe/CdS thin film heterojunction photovoltaic devices: fundamental and critical aspects. *Energy & Environmental Science*, 7(1), 45-102.
48. Song, W., Mao, D., Feng, L., Zhu, Y., Aslan, M. H., Collins, R. T., & Trefny, J. U. (1996). Effect of CdCl₂ Treatment of CdS Films on CdTe/CdS Solar Cells. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 426.
49. Taylor, A. A., Major, J. D., Kartopu, G., Lamb, D., Duenow, J., Dhere, R. G., ... & Mendis, B. G. (2015). A comparative study of microstructural stability and sulphur diffusion in CdS/CdTe photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 341-349.
50. Werner, J. H., Mattheis, J., & Rau, U. (2005). Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu (In, Ga) Se₂. *Thin Solid Films*, 480, 399-409.

51. Watanabe, S., & Mita, Y. (1969). CdS-PbS Heterojunctions. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(7), 989-993.
52. Moreno-García, H., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2011). All-chemically deposited Bi₂S₃/PbS solar cells. *Thin Solid Films*, 519(21), 7364-7368.
53. Hernández-Borja, J., Vorobiev, Y. V., & Ramírez-Bon, R. (2011). Thin film solar cells of CdS/PbS chemically deposited by an ammonia-free process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(7), 1882-1888.
54. Obaid, A. S., Mahdi, M. A., Hassan, Z., & Bououdina, M. (2012). Preparation of chemically deposited thin films of CdS/PbS solar cell. *Superlattices and Microstructures*, 52(4), 816-823.
55. Mohamed, H. A. (2014). Theoretical study of the efficiency of CdS/PbS thin film solar cells. *Solar Energy*, 108, 360-369.
56. Chen, Y., Tao, Q., Fu, W., & Yang, H. (2015). Synthesis of PbS/Ni²⁺ doped CdS quantum dots cosensitized solar cells: enhanced power conversion efficiency and durability. *Electrochimica Acta*, 173, 812-818.
57. Cardona, M., & Harbeke, G. (1965). Optical properties and band structure of wurtzite-type crystals and rutile. *Physical Review*, 137(5A), A1467.
58. Kindig, N. B., & Spicer, W. E. (1965). Band Structure of Cadmium Sulfide—Photoemission Studies. *Physical Review*, 138(2A), A561.
59. A. M. Acevedo, La Electricidad Que Viene Del Sol, Iberoamericana, Ira, Mexico D.F. (2003).
60. Madelung, O. (Ed.). (2012). *Semiconductors: group IV elements and III-V compounds*. Springer Science & Business Media.
61. Awodugba, A. O., Adedokun, O., & Tech, M. (2011). On the physical and optical characteristics of cds thin films deposited by the chemical bath deposition technique. *Pacific J. Sci. Technol*, 12(2), 334-341.
62. Naşcu, C., Vomir, V., Pop, I., Ionescu, V., & Grecu, R. (1996). The study of lead sulphide films. VI. Influence of oxidants on the chemically deposited PbS thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 41(2), 235-240.
63. Alanyalioğlu, M., Bayrakçeken, F., & Demir, Ü. (2009). Preparation of PbS thin films: A new electrochemical route for underpotential deposition. *Electrochimica Acta*, 54(26), 6554-6559.
64. Joshi, R. K., Kanjilal, A., & Sehgal, H. K. (2004). Solution grown PbS nanoparticle films. *Applied Surface Science*, 221(1), 43-47.
65. Pentia, E., Pintilie, L., Matei, I., Botila, T., & Ozbay, E. (2001). *Chemically prepared nanocrystalline PbS thin films*. NATIONAL INST OF MATERIALS PHYSICS BUCHAREST (ROMANIA).
66. Han, J., Liao, C., Jiang, T., Spanheimer, C., Haindl, G., Fu, G., ... & Jaegermann, W. (2011). An optimized multilayer structure of CdS layer for CdTe solar cells application. *Journal of Alloys and Compounds*, 509(17), 5285-5289.

67. Ferrá González Sergio Rogelio - Características ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas de CdS dopadas con plata y depositadas mediante CBD para desarrollo de FETS - Universidad de Sonora, 2013.
68. Valenzuela-Jauregui, J. J., Ramirez-Bon, R., Mendoza-Galvan, A., & Sotelo-Lerma, M. (2003). Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures. *Thin Solid Films*, 441(1), 104-110.
69. García Valenzuela Jorge Alberto – Síntesis, caracterización, y determinación del mecanismo de crecimiento de películas delgadas de CdS:Al depositadas por baño químico - Universidad de Sonora, 2013.
70. Gutiérrez-Lazos, C. D., Rosendo, E., Oliva, A. I., Ortega, M., Bartolo-Pérez, P., Juárez, H., ... & Rubín, M. (2010). Multiple dip deposition of CdS films prepared by oscillating chemical bath. *Thin Solid Films*, 518(19), 5387-5390.
71. Osherov, A., Ezersky, V., & Golan, Y. (2007). Microstructure and morphology evolution in chemically deposited semiconductor films: 4. From isolated nanoparticles to monocrystalline PbS thin films on GaAs (100) substrates. *The European Physical Journal-Applied Physics*, 37(1), 39-47.
72. Orozco-Terán, R. A., Sotelo-Lerma, M., Ramirez-Bon, R., Quevedo-López, M. A., Mendoza-González, O., & Zelava-Angel, O. (1999). Pbs-Cds bilayers prepared by the chemical bath deposition technique at different reaction temperatures. *Thin Solid Films*, 343, 587-590.
73. Castelo González Omar Armando - Estudio del efecto del tiempo de depósito del CdS y In_2S_3 por la técnica de depósito químico para su aplicación como capa ventana en una celda solar, Universidad de sonora, **2015**.
74. Sasikala, G., Dhanasekaran, R., & Subramanian, C. (1997). Electrodeposition and optical characterisation of CdS thin films on ITO-coated glass. *Thin solid films*, 302(1-2), 71-76.
75. Saikia, D., Gogoi, P. K., & Saikia, P. K. (2010). Structural and optical properties of nanostructured CdS thin films deposited at different preparative conditions. *Chalcogenide letters*, 7(5), 317-324.
76. Sandoval-Paz, M. G., Sotelo-Lerma, M., Mendoza-Galvan, A., & Ramírez-Bon, R. (2007). Optical properties and layer microstructure of CdS films obtained from an ammonia-free chemical bath deposition process. *Thin Solid Films*, 515(7), 3356-3362.
77. López Hernández, I. A. (2015). *Interacciones excitón-plasmón en superestructuras de CdS-Ag y CdS-Au: un nuevo conector molecular* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
78. Macías Cabrera, C. A. (2014). *Preparación y caracterización de películas delgadas de Bi_2S_3 y CuSbS_2 con potencial aplicación en el diseño de celdas solares* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).
79. Morquecho, D. A. M. A., Vorobiev, D. P., & el, T. C. R. P. O. (2015). *Desarrollo y caracterización de películas delgadas semiconductoras para potenciales aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas*.

80.