



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

FACULTAD DE CIENCIAS



Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas Selenizadas

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA:

OLGA GISELA MEJÍA RAMÍREZ

DIRECTOR(A) DE TESIS:

DRA. HARUMI MORENO GARCÍA

SAN LUIS POTOSÍ, SLP

AGOSTO 2022

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS

Yo, Olga Gisela Mejía Ramírez, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor/(a) de la tesis “Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas Selenizadas”, declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad.

*Dedicado:*

*A mis padres Vicente Mejía Ruiz y Ana Olga Ramírez Vidal*

*Por su amor y apoyo incondicional.*

## *Agradecimientos*

A mi asesora, la Dra. Harumi Moreno García, por darme su apoyo siempre que lo necesite; por siempre ser tan humanitaria, excelente persona y mentora.

A mis sinodales, Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez, la Dra. Patricia Horta Fraijo y el Dr. Edgar López Luna; por el tiempo dedicado a la revisión de la presente tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de maestría otorgada. A alumnos y profesores investigadores de la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) por su tiempo. Al proyecto “Infraestructura complementaria para la caracterización óptica de películas delgadas semiconductoras” 299812 de la Convocatoria Apoyos para Adquisición y Mantenimiento de Infraestructura en Instituciones y Laboratorios de Investigación Especializada. Al Proyectos para Mantenimiento de Infraestructura Científica en Laboratorios Nacionales 2020-314931 y 2021-315911. Además, al Laboratorio Nacional de Análisis Físicos, Químicos y Biológicos-UASLP, México, por la disponibilidad y acceso a los equipos de caracterización.

A mis hermanos, por estar presentes en cada momento importante, por escucharme y aconsejarme. A mi familia en general, quienes se hacen presentes en mi vida, en las buenas y en las malas.

A Rubén y Byta su amistad ha sido un pilar en mi vida y formación, me ha jalado a vivir experiencias únicas y a no perder mis objetivos. A Sayma y Marisol, una amistad que se formó a base de memes, café y una que otra cerveza o botella de vino, no dejaron que dejara de lado algo a lo que le había invertido tiempo y esfuerzo. Por escucharme cuando necesitaba desahogarme o simplemente quejarme. A Luis, por apoyarme, aunque fuera

de lejitos, por recordarme los objetivos de la vida y por uno que otro jalón de orejas para que siguiera adelante. A Mónica por su amistad, consejos y apoyo.

¡Muchas gracias!

# Índice

|   |    |
|---|----|
| <i>Índice de Tablas y Figuras</i> .....         | 9  |
| Capítulo I: Introducción.....                   | 12 |
| 1.1 Energías renovables.....                    | 12 |
| 1.1.1 Energías Renovables en México.....        | 14 |
| 1.2 Energía Solar.....                          | 15 |
| 1.2.1 Energía Solar Fotovoltaica en México..... | 15 |
| 1.3 Hipótesis.....                              | 17 |
| 1.4 Justificación.....                          | 18 |
| 1.5 Objetivos.....                              | 19 |
| 1.6 Objetivos específicos.....                  | 19 |
| Capitulo II: Marco Teórico.....                 | 20 |
| 2.1 Celdas solares.....                         | 20 |
| 2.1.1 Unión p-n .....                           | 20 |

|  |    |
|--|----|
| 2.1.2 Función de las capas de una celda solar .....                    | 28 |
| 2.1.3 Utilización de Capas Buffer .....                                | 29 |
| 2.2 Depósito por Baño Químico .....                                    | 31 |
| 2.3 Elaboración películas delgadas Selenizadas .....                   | 32 |
| 2.3.1 Síntesis de Películas delgadas de ZnSe.....                      | 32 |
| 2.3.2 Película delgada del compuesto ternario de $Sb_2(S, Se)_3$ ..... | 35 |
| 2.4 Tratamiento térmico .....  | 35 |
| Capitulo III: Metodología.....   | 37 |
| 3.1 Elaboración de películas delgadas Selenizadas .....                | 37 |
| 3.1.1 Síntesis de Películas delgadas de ZnSe.....                      | 37 |
| 3.1.2 Síntesis de Películas delgadas de $Sb_2(S, Se)_3$ .....          | 38 |
| 3.2 Elaboración de la celda solar .....                                | 40 |
| 3.3 Técnicas de Caracterización .....                                  | 40 |
| 3.3.1 Técnicas de caracterización de materiales .....                  | 40 |

|  |    |
|--|----|
| 3.4 Técnicas de Caracterización utilizadas en las películas delgadas ..... | 41 |
| 3.4.1 Espectroscopia RAMAN.....  | 41 |
| 3.4.2 Espectroscopia UV-Vis-NIR.....                                       | 44 |
| 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido.....                              | 45 |
| 3.5 Caracterización de celdas fotovoltaicas .....                          | 46 |
| 3.5.1 Curva J-V .....  | 46 |
| Capitulo IV: Resultados y Discusión.....                                   | 48 |
| 4.1 Caracterización de películas delgadas de ZnSe .....                    | 48 |
| 4.1.1 Espectroscopia Raman.....  | 48 |
| 4.1.2 Imágenes de microscopio óptico.....                                  | 50 |
| 4.1.3 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).....                        | 51 |
| 4.2 Caracterización de películas delgadas de $Sb_2(S,Se)_3$ .....          | 52 |
| 4.2.1 Espectroscopia UV-Vis-NIR.....                                       | 52 |
| 4.3 Caracterización de celdas fotovoltaicas .....                          | 55 |

|                              |    |
|------------------------------|----|
| 4.3.1 Curva J-V .....        | 55 |
| Capitulo V: Conclusión ..... | 62 |
| Bibliografía.....            | 63 |

## ***Índice de Tablas y Figuras***

|  |    |
|--|----|
| TABLA 1.- SEMICONDUCTORES MÁS UTILIZADOS EN LA ELECTRÓNICA. ....   | 22 |
| TABLA 2 EFICIENCIAS CONFIRMADAS DE SUBMÓDULOS Y CELDAS TERRESTRES DE UNIÓN ÚNICA BAJO EL ESPECTRO AMM 1.5 GLOBAL<br>(100w/m <sup>2</sup> ) A 25°C. [32]..... | 27 |
| TABLA 3 FORMULACIONES PARA LA SÍNTESIS DE ZnSe CON UNA TEMPERATURA DE DEPÓSITO DE 40°C POR 2.5 HORAS. ....   | 37 |
| TABLA 4.- TIEMPOS DE EXPOSICIÓN DE TEMPERATURAS A LAS QUE SE SOMETIERON LAS MUESTRAS.....  | 39 |
| TABLA 5.- VALORES DE N PARA LAS TRANSICIONES .....   | 45 |
| TABLA 6.- MUESTRA LOS VALORES DE LAS CELDAS SOLARES TCO/ZnSe/CdS/Sb <sub>2</sub> (S, Se) <sub>3</sub> .....  | 57 |
| TABLA 7.- VALORES DE LA CONDUCTANCIA (G), RESISTENCIA EN PARALELO Y EN SERIE DE LAS CELDAS. ....   | 61 |
| FIGURA 1.- MAPA GEOGRÁFICO DE RADIACIÓN SOLAR MEDIA EN MÉXICO [11].....  | 17 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 2.- ZONA ESPACIAL DE CARGA EN UNA UNIÓN P-N.....   | 24 |
| FIGURA 3.- EFICIENCIAS RÉCORD HISTÓRICAS DE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA (ESCALA DE LABORATORIO) [16] .....   | 26 |
| FIGURA 4 ESQUEMA DE CELDA SOLAR DE PELÍCULA DELGADA .....   | 28 |
| FIGURA 5.- TOXICIDAD DEL Cd Y CdS [53, 54] .....  | 30 |
| FIGURA 6.- DIFERENCIAS ENTRE LAS DOS ESTRUCTURAS CRISTALINAS DEL ZnSe .....   | 33 |
| FIGURA 7.- DIAGRAMA DE TRATAMIENTO TÉRMICO A PELÍCULAS DELGADAS DE $Sb_2(S, Se)_3$ .....  | 38 |
| FIGURA 8.- ONDA ELECTROMAGNÉTICA Y SUS COMPONENTES.....   | 41 |
| FIGURA 9.- ESPECTRO RAMAN DE LAS PELÍCULAS ZnSe: A) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 0.5:0.95 DE LA FÓRMULA A B) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 0.8: 0.96 DE LA FÓRMULA H Y C) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 1:0.95 DE LA FÓRMULA Z SEGÚN LA TABLA 3 ..... | 49 |
| FIGURA 10.- IMÁGENES DEL COMPUESTO DE ZnSe POR MICROSCOPIO ÓPTICO A 100X A) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 0.5:0.95 (A) Y B) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 0.8:0.96 (H) Y C) RELACIÓN MOLAR $ZnSO_4:NaOH$ 1:0.95 (Z) SEGÚN LA TABLA 2.....             | 50 |
| FIGURA 11.- MICROGRAFÍAS DE LA PELÍCULA DELGADA DE ZnSe FORMULA A (RELACIÓN MOLAR DE Zn:NaOH DE 0.5:0.95) .....   | 52 |
| FIGURA 12.- ESPECTRO DE TRANSMITANCIA UV-VIS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS $CdS/Sb_2(S, Se)_3$ SOMETIDAS A DIFERENTES CONDICIONES DE TRATAMIENTO TÉRMICO DE ACUERDO CON LA TABLA 4.....   | 53 |
| FIGURA 13.- $E_g$ DE LAS PELÍCULAS DE $Sb_2(S, Se)_3$ HORNEADAS A) MUESTRA SH, B) MUESTRA 2, C) MUESTRA 3, D) MUESTRA 4 Y E) MUESTRA 5 SEGÚN LA TABLA 4 .....   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| FIGURA 14.- CURVA J-V DE LAS CELDAS SOLARES A) TCO/ZNSE_Z/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> , B) TCO/ZNSE_H/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> CON TRATAMIENTO TÉRMICO NÚMERO 1 Y C) TCO/ZNSE_H/CdS/Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> CON TRATAMIENTO TÉRMICO NÚMERO 3. .... | 56 |
| FIGURA 15.- CARACTERIZACIÓN DE DERIVACIONES g(V) A) CELDA Z, B) CELDA 1 Y C) CELDA 3 .....  | 58 |
| FIGURA 16.- R(J) CON AJUSTE UTILIZADO PARA DETERMINAR R A) CELDA Z, B) CELDA 1 Y C) CELDA 3 .....   | 60 |

## Capítulo I: Introducción

La energía se puede considerar como la capacidad de causar cambios. El principio de conservación de la energía expresa que, durante una interacción, la energía puede cambiar de una forma u otra, pero su cantidad total permanece constante. Es decir, la energía no se crea ni se destruye [1].

Un ejemplo de ello sucede en las plantas: la energía solar es transformada en energía química. Los molinos de viento utilizados para moler semillas y que fueron precursores de los generadores eólicos, transforman la energía eólica en energía eléctrica. Podemos clasificar la energía como renovable o no renovable.

### 1.1 Energías renovables

La energía renovable es la energía obtenida de flujos de energía naturalmente repetitiva y persistente que ocurren en el ambiente local [2]. Algunos ejemplos de fuentes de energías renovables son: la radiación solar, viento, biomasa, ríos, olas del mar, áreas, geotermia. Estos tipos de energía se han buscado utilizar mayormente debido al cambio climático, que, sin duda alguna, es un problema en el mundo debido a las consecuencias negativas que éste genera en el medio ambiente. Es sabido que, el consumo de energía eléctrica por parte de la humanidad es uno de los factores que se consideran como principales para la generación de este cambio climático en las últimas décadas y esto se debe a que la producción de electricidad por parte de tecnologías convencionales, como la quema de carbón, gas natural y petróleo, han tenido efectos en el medio ambiente por las emisiones de gases de efecto invernadero, es por esto que se han buscado alternativas de tecnología más amigables con el medio ambiente[3].

Particularmente, las economías más desarrolladas promueven el uso de los recursos renovables para el suministro energético y control de la emisión de gases de efecto

invernadero. Por otra parte, las economías en desarrollo usan estas energías renovables como soluciones a diferentes retos, tales como la electrificación rural y la falta de acceso a ella [4]. Además, existen vínculos energéticos renovables y no renovables con el crecimiento económico en los países del G7 (una asociación informal de los siete países democráticos industrializados: Alemania, Canadá, Estados Unidos, Francia, Italia, Japón y Reino Unido), que han sido examinados por el equipo de trabajo de Tugcu [5], donde sus hallazgos mostraron no sólo que las energías renovables son un factor que contribuye al crecimiento económico, sino también que una función de producción es eficaz para explicar la relación entre el uso de energías renovables y el incremento en el Producto Interno Bruto (PIB). Además, Menegaki [6], encontró que, a largo plazo, un aumento del 1% de la proporción de energía renovable a la combinación energética total aumentaría el PIB en un 4,4%. Por lo tanto, las energías renovables no solo son una forma de combatir el cambio climático, sino que también presentan una mejora para la economía de los países que la implementen.

La energía es renovable cuando su fuente de energía se basa en la utilización de recursos naturales (el sol, el viento, el agua o la biomasa); caracterizan por no utilizar combustibles fósiles, sino recursos naturales capaces de renovarse ilimitadamente. Además, no producen gases de efecto invernadero ni emisiones contaminantes. Se puede decir que las energías renovables son fuentes de energía limpias.

No toda la energía renovable es limpia, como la energía nuclear. Si bien la energía nuclear no emite gases de efecto invernadero al mismo nivel que la energía de fuentes fósiles, en realidad emite más CO<sub>2</sub> que cualquiera de las energías renovables por cada kWh producido, ya que un reactor nuclear necesita un combustible para generar electricidad y la obtención de este combustible sí emite gases de efecto invernadero. Si bien es cierto que las emisiones en la fase de generación de electricidad a partir de la energía nuclear (66 gCO<sub>2</sub>/kWh) son menores que las producidas si la electricidad se obtiene a partir de carbón (1.000 gCO<sub>2</sub>/kWh), diésel (778 gCO<sub>2</sub>/kWh), o gas natural (440

gCO<sub>2</sub>/kWh), al final del día en realidad son mucho mayores que las producidas con energías renovables, como la fotovoltaica (30 gCO<sub>2</sub>/kWh) o la eólica (9 gCO<sub>2</sub>/kWh), de acuerdo con el artículo “Centrales nucleares, emisiones de CO<sub>2</sub> y cambio climático” [43].

### 1.1.1 Energías Renovables en México

La electricidad es la segunda fuente de energía de mayor consumo en México, con una participación de 17.6% del consumo energético nacional. Representa el 22.6% del consumo de energía final del sector agropecuario, el 33.4% del consumo de energía de la industria y el 34.4% del consumo final de energía de los sectores residencial, comercial y público en conjunto [7]. En materia de energías limpias, México ocupa la posición 4 de 71 economías con mayor atractivo para inversiones en Energías Limpias, sólo detrás de China, Jordania y Brasil, según Bloomberg New Energy Finance. Por otra parte, México avanzó del lugar 24 en 2014 al 9 en 2017 en el Índice de Atracción de Inversiones en Energías Renovables (RECAI) que publica Ernest & Young, debido al aumento en la captación de inversiones en energías renovables [7]. El 78.9% de la electricidad generada proviene de tecnologías convencionales (259,766 GWh) y el 21.1% restante de tecnologías limpias (69,397 GWh). El 50% de la generación proviene ciclos combinados (165,245 GWh), el 13% de térmicas convencionales (42,780 GWh), el 9% de carboeléctricas (30,557 GWh) y el 10% de hidroeléctricas (31,848 GWh). La generación a partir de fuentes limpias registró un aumento de 4,529 GWh (7% más que en 2016). El 76.9% de la generación limpia proviene de centrales hidroeléctricas (45.9%), nucleoeléctricas (15.7%) y eólicas (15.3%).

México cuenta con un portafolio amplio de Energías Limpias, gracias a sus condiciones geográficas y climáticas, ya que puede disponer del viento, la radiación solar, los océanos, los mares, los ríos, los yacimientos geotérmicos, los bioenergéticos (biomasa y biogás), el metano y otros gases asociados a residuos sólidos u orgánicos, la energía nuclear y la energía generada por las centrales de cogeneración eficiente [7].

## 1.2 Energía Solar

La obtención directa de electricidad a partir de la luz se conoce con el nombre de efecto fotovoltaico. Para conseguirlo, se requiere un material que absorba la luz del Sol y sea capaz de transformar la energía radiante absorbida en energía eléctrica, tal como lo hace una celda fotovoltaica.

Las primeras aplicaciones para el aprovechamiento de la energía solar se dieron como concentradores solares para la fundición de hierro, cobre y otros metales. Lavoisier alrededor de 1774 construyó un concentrador solar utilizando lentes, obteniendo una temperatura de 1750°C. Después, Mouchot, alrededor de 1864 y 1878 construyó y operó máquinas de vapor de energía solar. Eneas en 1901, construyó un colector que ponía a funcionar una bomba de agua en una granja en California. Unos años más adelante, en 1904 el Padre Himalaya construye un horno solar, utilizando un colector de trompa parabólica. En el mismo año, Frank Shuman puso en operación unos cilindros parabólicos que enfocaban la luz solar en un tubo absorbedor generando alrededor de 37 a 45 kW continuamente por 5 horas; en los siguientes 50 años, diferentes diseños de concentradores solares fueron diseñados y construidos obteniendo temperaturas entre los 100 y los 1500°C [8].

Otro tipo de energía que aprovecha la energía solar es la energía fotovoltaica; la cual, mediante el efecto fotovoltaico, logra convertir la radiación electromagnética en energía eléctrica a través de celdas fotovoltaicas, también conocidas como celdas solares.

### 1.2.1 Energía Solar Fotovoltaica en México

La incorporación de proyectos de generación eléctrica distribuida en México ha servido para que más usuarios tengan acceso a la energía eléctrica, principalmente en regiones apartadas o de difícil acceso. La generación de energía eléctrica con energía solar tuvo

un promedio anual de 50.4% entre 2007 y 2017, del total generado por energías limpias. Se tiene planeado que para el periodo 2018-2021 se adicionen 7,365 MW de nueva capacidad con energías fotovoltaicas y termosolar [9]. De acuerdo con la PRODESEN 2018-2032, el país cuenta con 23 centrales fotovoltaicas en operación, representando menos 0.4% de la capacidad total instalada en el país. Se pronostica que haya una mayor participación de esta tecnología en México debido a la disminución de costos provocada por el desarrollo tecnología, apertura de mercado eléctrico, comercialización de instrumentos y mayor competitividad en el mercado eléctrico [6], ya que existen zonas en las cuales la radiación solar permite generar hasta 8.5 kWh por metro cuadrado en un día, en los meses de abril a agosto. Acorde con un estudio realizado por Alemán-Nava en 2014, México estaba posicionado en la dieciseisava posición en cuanto a generación eléctrica, siendo la Comisión Federal de Electricidad (CFE) la sexta compañía de electricidad más grande a nivel mundial, teniendo una cobertura del 95% para la población, una de las más grandes tasas de cobertura en América Latina [10].

Otro factor para considerar el uso de la energía fotovoltaica en México es el potencial solar que tiene, el cual es uno de los más altos en el mundo, debido a que está localizado en el “cinturón solar” con radiación mayor a los 5kWh por metro cuadrado por día. No obstante, el mayor potencial solar se encuentra en la zona noroeste del país, en la figura 1 se muestra un mapa geográfico de México, donde se puede observar que la radiación solar va de los 5.6 a los 6.1 kWh/m<sup>2</sup> por día [11]. Según datos del Sistema Geográfico de Información Fotovoltaica de la Comisión Europea [44], Sevilla recibe una insolación de 4.7 kWh/m<sup>2</sup> al día, mientras que Leipzig, Alemania (donde se encuentra una de las plantas solares más importantes del mundo), recibe 2.7 kWh/m<sup>2</sup> al día, en comparación con México, los valores obtenidos en territorio nacional son mucho mayores.

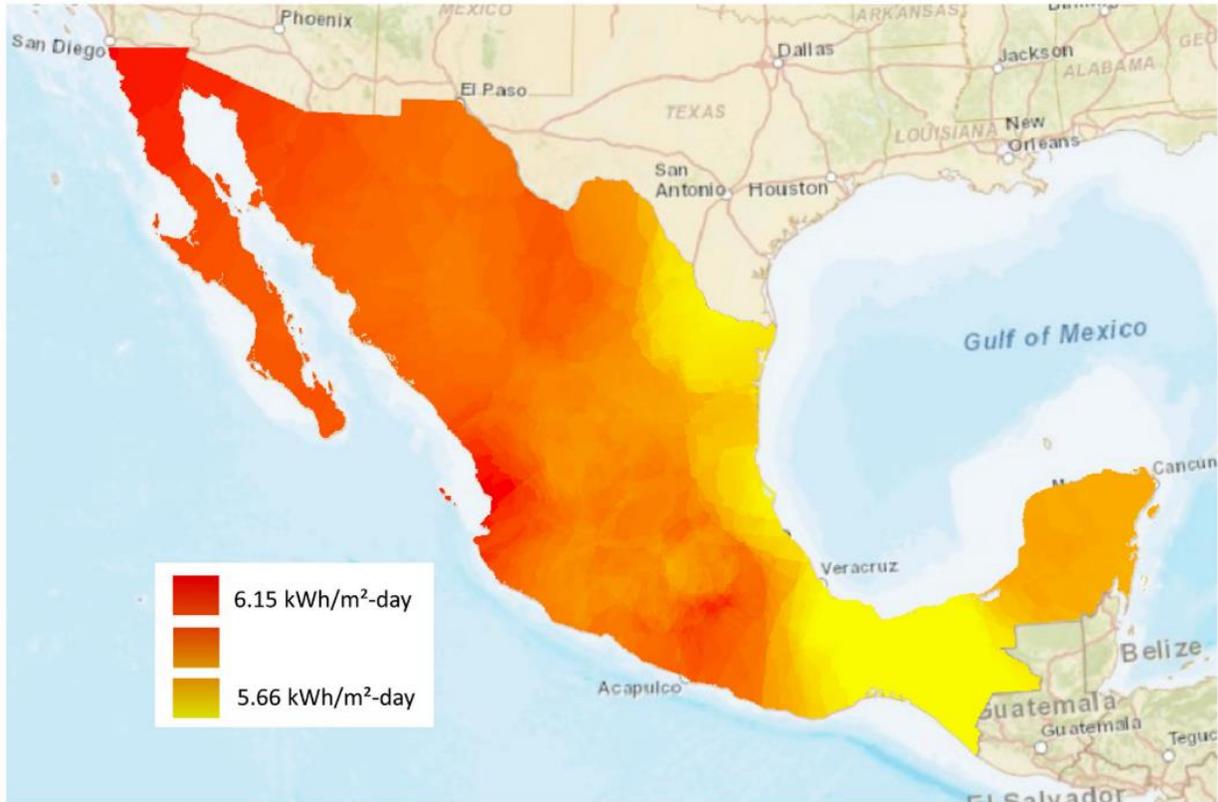


Figura 1.- Mapa geográfico de radiación Solar media en México [11]

### 1.3 Hipótesis

Las películas delgadas de ZnSe y  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  presentaran propiedades ópticas y eléctricas adecuadas para el desarrollo de celdas solares de bajo costo.

## 1.4 Justificación

Las celdas solares de película delgada más eficientes utilizan una película de sulfuro de cadmio (CdS) como material tipo-p. Se ha intentado en varias ocasiones sustituir a la película de CdS por otro material como es ZnO, TiO<sub>2</sub> y ZnSe. Sin embargo, no se ha podido lograr ya que la eficiencia de la celda disminuye significativamente. La opción más viable ha sido sustituir 50% del CdS por una capa buffer [52]. Hay materiales semiconductores con una brecha de energía entre 1.2-1.4 eV, este intervalo de valores se considera óptimo para la conversión de energía solar a energía eléctrica, ya que son absorbedores fotovoltaicos [24]. El sulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) y el seleniuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>), con una brecha de energía de 1.88 y 1 eV respectivamente, producen el compuesto ternario de Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> con una brecha de energía entre este intervalo.

Del análisis de los reportes para la elaboración de ZnSe se requiere el uso de hidracina como material y N, N-Dimetilselenourea [24]. Para el primer caso, la hidracina es considerada un material altamente reactivo y de manipulación muy peligrosa por lo cual sea prohibido su uso en algunos países como es EE. UU. Un segundo material, N, N-Dimetilselenourea, requiere un proceso de elaboración difícil y que podría limitar su producción. Es por ello por lo que se requiere el desarrollo de una nueva metodología para la elaboración de ZnSe que excluya el uso de estos compuestos.

El presente trabajo se centra en la elaboración de películas delgadas de ZnSe y Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> para aplicación en celdas solares por la técnica de deposición por baño químico. con una nueva metodología para la elaboración de ZnSe que excluye el uso de estos compuestos. Además, se busca optimizar los parámetros del tratamiento térmico en la elaboración de la película delgada de Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> para obtener valores de FF, V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub> y eficiencia iguales o mejores a los ya reportados.

## 1.5 Objetivos

**Optimizar** síntesis de las películas delgadas de **ZnSe** por **deposición por baño químico** para para obtener una mayor eficiencia en **celdas fotovoltaicas**

**Mejorar** la cristalinidad de la película delgada de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  por tratamiento térmico.

## 1.6 Objetivos específicos

- ❖ Optimizar parámetros de síntesis de la película delgada de ZnSe por medio de la técnica de depósito de baño químico
- ❖ Caracterizar estructural, eléctrica y morfológicamente la película delgada de ZnSe
- ❖ Determinar y obtener condiciones de tratamiento térmico óptimas para la película delgada de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$
- ❖ Elaborar celda solar con la configuración de TCO/ZnSe/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

## Capítulo II: Marco Teórico

### 2.1 Celdas solares

Una celda solar es básicamente un diodo semiconductor. El material absorbe los fotones incidentes y los convierte en pares electrón-hueco, estos fotones deben de tener energía  $h\nu > E_g$  la brecha de energía ( $E_g$ ). La  $E_g$  de un semiconductor es la energía mínima necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción. Existe un  $E_g$  óptimo ( $\sim 1.1\text{eV}$ ) en el cual el máximo de energía puede ser transferida de la luz solar incidente a los pares electrón-hueco fotogenerados. A este valor de  $E_g$ , apenas la mitad de la energía solar incidente es transferida [45].

Las celdas solares convierten la radiación electromagnética proveniente del sol en energía eléctrica a través del efecto fotovoltaico, descubierto por Becquerel en 1839 [42]. A partir de la década de los 90s, el desarrollo tecnológico de las celdas solares ha sido constante y progresivo. Sin embargo, el material más utilizado para las celdas/paneles solares ha sido el silicio, nuevos materiales (CdTe, ZnSe,  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ , GaAs) han emergido con el paso del tiempo, como los mate Estos materiales implican que las cantidades de estos utilizados sean mucho menores y así reducen el costo de fabricación.

#### 2.1.1 Unión p-n

Las celdas son básicamente la unión de dos semiconductores, estos se clasifican en intrínsecos, tipo-n y tipo-p. Estos se pueden definir con base a la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ). Un semiconductor intrínseco se define en la ecuación (1), donde la concentración de portadores de carga de electrones y huecos es igual

$$\sigma_i = qn_i\mu_n + qn_i\mu_p \quad (1)$$

Un semiconductor tipo-n es aquel donde la concentración de portadores de carga mayoritarios son los electrones, expresado en la ecuación (2)

$$\sigma_n = qn\mu_n \quad (2)$$

Y un semiconductor tipo-p es aquel donde la concentración de portadores de carga mayoritarios son los huecos

$$\sigma_p = qp\mu_p \quad (3)$$

En la ecuación (1), (2) y (3)  $\sigma_i$  es la conductividad eléctrica intrínseca,  $q$  es el valor de la carga del electrón ( $1,6 \times 10^{-19}$  C),  $n_i$  es la concentración de portadores intrínseco,  $p$  es la concentración de los huecos,  $n$  es concentración de los electrones,  $\mu_n$  es la movilidad de los electrones y  $\mu_p$  es la movilidad de los huecos [14].

Para la obtención de semiconductores tipo-p y tipo-n a partir de un semiconductor intrínseco, puede ser a través de la introducción intencional de impurezas al material o partiendo de la desviación de estequiometría, cuando se parte de la estequiometría se dan defectos electrónicos debido a los cambios en la estequiometría del cristal. Estos defectos añaden niveles dentro del ancho de banda, que nos dan un incremento en los niveles de conductividad, particularmente a temperatura ambiente [14]. Por ejemplo, para una película delgada de ZnSe, la desviación estequiométrica depende la proporción entre los átomos del grupo VI y los átomos del grupo II. Si hay una película rica en átomos de Zn, la ausencia de átomos de Se ( $V_{Se}$ ) es el principal donante. Esta proporción entre los átomos repercute en la concentración de portadores de carga, haciéndolo un semiconductor tipo n; la resistividad del material, entre otras características.

### 2.1.1.1.1 Semiconductores en celdas solares

Estos semiconductores pueden ser elementales como el Si, Ge, Se o el C (C60, nanotubos) o compuestos, entre estos se encuentran los binarios (IV-IV, III-V, II-VI) y aleaciones de 3 o más elementos. Los principales semiconductores utilizados en aplicaciones electrónicas se pueden encontrar en la tabla 1.

**Tabla 1.- Semiconductores más utilizados en la electrónica.**

| <i>Grupo</i>            | <i>Ejemplo</i>   |
|-------------------------|--|
| <i>Elemental</i>        | Si, Ge   |
| <i>Compuestos IV-IV</i> | SiC, SiGe  |
| <i>Compuestos III-V</i> | GaAs, GaP, AlAs, InAs, InP                                     |
| <i>Compuestos II-VI</i> | ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe                                     |
| <i>Aleaciones</i>       | $Al_xGa_{1-x}As$ , $Sb_2(Se, S)_3$ , $Ga_xIn_{1-x}As_{1-y}P_y$ |

Enfocándose en los compuestos binarios, en aquellos compuestos III-V los enlaces covalentes se convierten en iónicos debido a la transferencia de carga electrónica de los átomos del grupo III al grupo V, creando cambios significativos en las propiedades del material; es por ello por lo que los semiconductores utilizados en celdas solares son los que tienen un  $E_g$  alrededor de 1eV.

El nivel de fermi, en un semiconductor intrínseco, es la energía a la cual la probabilidad de ocupación por un electrón es exactamente a la mitad de la banda de valencia y la banda de conducción [14]. En un semiconductor tipo-n, este nivel sufre un desplazamiento hacia la banda de conducción; en un semiconductor tipo-p, este desplazamiento se da hacia la banda de valencia. Este desplazamiento se da debido a una compensación de acuerdo con la probabilidad de ocupación de estados.

Considerando dos regiones separadas de un material semiconductor tipo n y p respectivamente, que se ponen en contacto formando una unión; antes de ser unidas, el material n tiene una alta concentración de electrones y pocos huecos, y viceversa para el tipo p. Al ponerse en contacto se espera una difusión de portadores debido al gradiente de concentraciones en la unión, con los electrones difundiendo del lado n al lado p y los huecos de p a n. Estos portadores dejan de lado impurezas ionizadas a cada lado de la unión, lo que genera un campo eléctrico en la unión. Este campo es en la dirección n a p y se opone a la difusión de portadores, y cuando se alcanza el equilibrio no hay flujo neto de corriente. La zona de carga espacial es la región que se crea al tener difusión de portadores debido al gradiente de concentraciones, esta zona de carga podemos visualizarla en la figura 2.

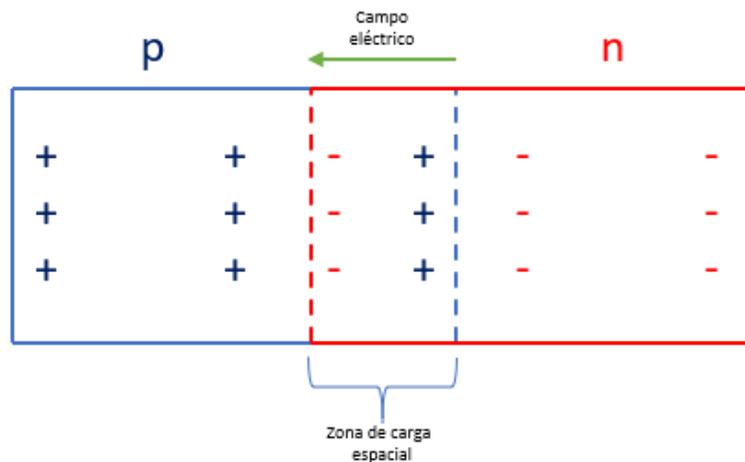


Figura 2.- zona espacial de carga en una unión p-n

Cuando la carga transferida por difusión deja en la región p un exceso de aceptores negativos ionizados y en la región n un exceso de donadores positivos ionizados, crea un campo eléctrico interconstruido dirigido de la región n a la p que inhibe la difusión y mantiene la separación de los dos tipos de portadores.

Al iluminar la unión, los fotones son absorbidos y crean un par electrón-hueco. La separación de los portadores produce un voltaje a través de la barrera opuesto al campo interconstruido de la unión porque el campo eléctrico de los portadores foto-excitados es opuesto. El efecto fotovoltaico es la creación de este voltaje hacia adelante formado al iluminar una unión p-n [12].

#### 2.1.1.1.2 Celdas solares de película delgada

La investigación y desarrollo de celdas fotovoltaicas tiene como objetivo la reducción de costos de los módulos y sistemas a un nivel que sean competitivos con los métodos convencionales de generación de energía eléctrica. En el mercado actual, predomina la

tecnología de celdas fotovoltaica de silicio. Pero se estima que, a largo plazo, por más que sean fabricadas en masa y su costo baje, estas no logren ser competitivas con los métodos convencionales debido a la eficiencia de conversión alcanzada; en cambio, la tecnología a base de películas delgadas puede cumplir este objetivo realísticamente [13].

La tecnología de película delgada tiene el potencial de una ventaja de costo sustancial en comparación con las obleas de silicio cristalino, debido a factores como un menor uso de material, menos pasos de procesamiento y una tecnología de fabricación y procesamiento de dispositivos más simple para módulos y conjuntos de área grande [12].

La tecnología de película delgada basadas en aleaciones de silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe) y hechas con cobre, indio, galio selenio/azufre (CIGS) ternario y multinario son los principales contendientes para la producción a gran escala de celdas solares.

En la figura 3 muestra un gráfico de la eficiencia de celdas solares de película delgada por año, podemos ver la evolución de las eficiencias de esta tecnología de diferentes tipos de película delgada.

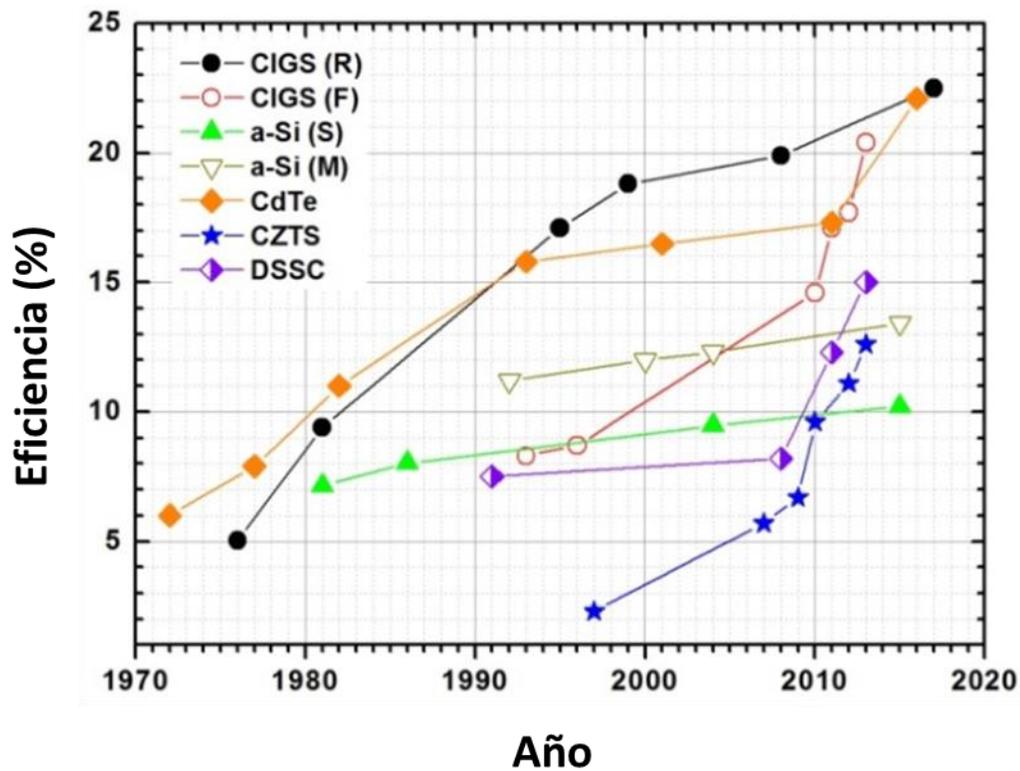


Figura 3.- Eficiencias récord históricas de celdas solares de película delgada (escala de laboratorio) [16]

### 2.1.1.1.3 Eficiencias de celdas solares

La publicación de las eficiencias más altas confirmadas para una variedad de tecnologías de módulos y celdas fotovoltaicas ha sido reportada por *Progress in Photovoltaics* desde enero de 1993, donde resumen los valores de eficiencia en una tabla. La tabla 2 muestra las eficiencias confirmadas de submódulos y celdas terrestres de unión única medidas bajo el espectro AM1.5 global (1000 W/m<sup>2</sup>) a 25 °C (IEC 60904-3: 2008 o ASTM G-173-03 global). [32] El criterio más importante para la inclusión de resultados en las tablas es

que deben haber sido medidos de forma independiente por un centro de pruebas reconocido. Los resultados se informan para celdas y módulos hechos de diferentes semiconductores y para subcategorías dentro de cada grupo de semiconductores.

Tabla 2 Eficiencias confirmadas de submódulos y celdas terrestres de unión única bajo el espectro AMM 1.5 global (100w/m<sup>2</sup>) a 25°C. [32]

| Classification                    | Efficiency (%)                | Area (cm <sup>2</sup> ) | V <sub>oc</sub> (V)      | J <sub>sc</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) | Fill factor (%) | Test center (date) | Description                              |
|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------------------|-----------------|--------------------|--|
| <i>Silicon</i>                    |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| Si (crystalline cell)             | 26.7 ± 0.5                    | 79.0 (da)               | 0.738                    | 42.65 <sup>a</sup>                    | 84.9            | AIST (3/17)        | Kaneka, n-type rear IBC <sup>10</sup>    |
| <b>Si (crystalline cell)</b>      | <b>26.3 ± 0.4</b>             | <b>274.3 (t)</b>        | <b>0.7502</b>            | <b>40.49<sup>b</sup></b>              | <b>86.6</b>     | <b>ISFH (9/21)</b> | <b>LONGi, n-type HJT<sup>4</sup></b>     |
| Si (DS wafer cell)                | 24.4 ± 0.3                    | 267.5 (t)               | 0.7132                   | 41.47 <sup>d,e</sup>                  | 82.5            | ISFH (8/20)        | Jinko Solar, n-type                      |
| Si (thin transfer submodule)      | 21.2 ± 0.4                    | 239.7 (ap)              | 0.687 <sup>c</sup>       | 38.50 <sup>d,e</sup>                  | 80.3            | NREL (4/14)        | Solexel (35 μm thick) <sup>11</sup>      |
| Si (thin film minimodule)         | 10.5 ± 0.3                    | 94.0 (ap)               | 0.492 <sup>c</sup>       | 29.7 <sup>d,f</sup>                   | 72.1            | FhG-ISE (8/07)     | CSG Solar (<2 μm on glass) <sup>12</sup> |
| <i>III-V Cells</i>                |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| GaAs (thin film cell)             | 29.1 ± 0.6                    | 0.998 (ap)              | 1.1272                   | 29.78 <sup>g</sup>                    | 86.7            | FhG-ISE (10/18)    | Alta Devices <sup>13</sup>               |
| GaAs (multicrystalline)           | 18.4 ± 0.5                    | 4.011 (t)               | 0.994                    | 23.2                                  | 79.7            | NREL (11/95)       | RTI, Ge substrate <sup>14</sup>          |
| InP (crystalline cell)            | 24.2 ± 0.5 <sup>h</sup>       | 1.008 (ap)              | 0.939                    | 31.15 <sup>a</sup>                    | 82.6            | NREL (3/13)        | NREL <sup>15</sup>                       |
| <i>Thin Film Chalcogenide</i>     |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| CIGS (cell) (Cd-free)             | 23.35 ± 0.5                   | 1.043 (da)              | 0.734                    | 39.58 <sup>i</sup>                    | 80.4            | AIST (11/18)       | Solar Frontier <sup>16</sup>             |
| CIGS <sub>Se</sub> (submodule)    | 19.6 ± 0.5                    | 670.6 (ap)              | 0.688                    | 37.63 <sup>j</sup>                    | 75.8            | NREL (2/21)        | Avancis, 110 cells <sup>17</sup>         |
| CdTe (cell)                       | 21.0 ± 0.4                    | 1.0623 (ap)             | 0.8759                   | 30.25 <sup>e</sup>                    | 79.4            | Newport (8/14)     | First Solar, on glass <sup>18</sup>      |
| CZTSSe (cell)                     | 11.3 ± 0.3                    | 1.1761 (da)             | 0.5333                   | 33.57 <sup>g</sup>                    | 63.0            | Newport (10/18)    | DGIST, Korea <sup>19</sup>               |
| CZTS (cell)                       | 10.0 ± 0.2                    | 1.113 (da)              | 0.7083                   | 21.77 <sup>a</sup>                    | 65.1            | NREL (3/17)        | UNSW <sup>20</sup>                       |
| <i>Amorphous/Microcrystalline</i> |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| Si (amorphous cell)               | 10.2 ± 0.3 <sup>k,h</sup>     | 1.001 (da)              | 0.896                    | 16.36 <sup>e</sup>                    | 69.8            | AIST (7/14)        | AIST <sup>21</sup>                       |
| Si (microcrystalline cell)        | 11.9 ± 0.3 <sup>h</sup>       | 1.044 (da)              | 0.550                    | 29.72 <sup>a</sup>                    | 75.0            | AIST (2/17)        | AIST <sup>22</sup>                       |
| <i>Perovskite</i>                 |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| Perovskite (cell)                 | 22.6 ± 0.6 <sup>l</sup>       | 1.0189 (da)             | 1.178                    | 22.73 <sup>j</sup>                    | 84.4            | CSIRO (10/20)      | ANU <sup>23</sup>                        |
| <b>Perovskite (minimodule)</b>    | <b>21.4 ± 0.4<sup>l</sup></b> | <b>19.32 (da)</b>       | <b>1.149<sup>d</sup></b> | <b>23.4<sup>d,b</sup></b>             | <b>79.6</b>     | <b>JET (10/21)</b> | <b>Microquanta, 7 cells<sup>5</sup></b>  |
| <i>Dye sensitized</i>             |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| Dye (cell)                        | 11.9 ± 0.4 <sup>m</sup>       | 1.005 (da)              | 0.744                    | 22.47 <sup>n</sup>                    | 71.2            | AIST (9/12)        | Sharp <sup>24,25</sup>                   |
| Dye (minimodule)                  | 10.7 ± 0.4 <sup>m</sup>       | 26.55 (da)              | 0.754 <sup>d</sup>       | 20.19 <sup>d,o</sup>                  | 69.9            | AIST (2/15)        | Sharp, 7 serial cells <sup>24,25</sup>   |
| Dye (submodule)                   | 8.8 ± 0.3 <sup>m</sup>        | 398.8 (da)              | 0.697 <sup>d</sup>       | 18.42 <sup>d,p</sup>                  | 68.7            | AIST (9/12)        | Sharp, 26 serial cells <sup>24,25</sup>  |
| <i>Organic</i>                    |                               |                         |                          |                                       |                 |                    |  |
| Organic (cell)                    | 15.2 ± 0.2 <sup>h,q</sup>     | 1.015 (da)              | 0.8467                   | 24.24 <sup>c</sup>                    | 74.3            | FhG-ISE (10/20)    | Fraunhofer ISE <sup>26</sup>             |

## 2.1.2 Función de las capas de una celda solar

Las celdas solares de película delgada están conformadas por capas de diferentes semiconductores y son fabricadas de manera estratificada (un material crece encima del otro). La figura 4 representa el esquema básico de una celda solar de película delgada.

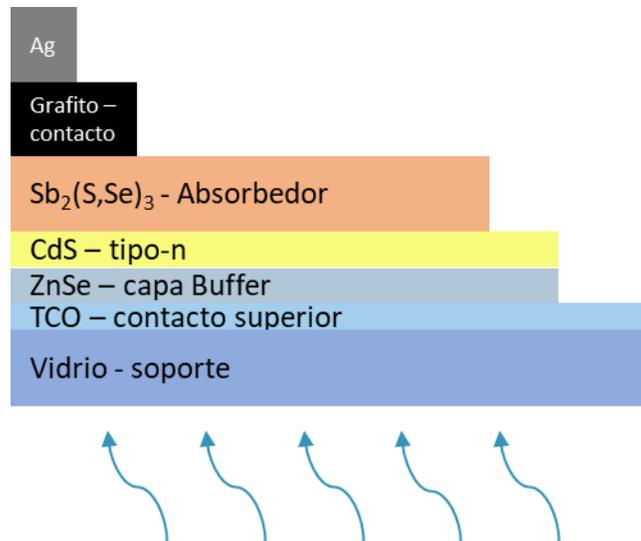


Figura 4 Esquema de celda solar de película delgada

La *ventana óptica* está constituida por la capa buffer y TCO; su principal función es facilitar que la mayor cantidad de radiación; además de favorecer la generación de un campo eléctrico intenso en la zona de carga espacial (ZCE), reduce la cantidad de defectos interfaciales entre la capa absorbente y el TCO mejorando el acople entre las dos capas. La importancia de la capa buffer se refleja en el incremento en la eficiencia de la celda solar [55].

La capa absorbente tiene como función absorber la mayor cantidad de radiación solar dentro de la ZCE, con el propósito de generar una alta fotocorriente ya que la presencia de un gran campo eléctrico en la ZCE separará los portadores generados dentro de esta

zona para poder generar la fotocorriente y adicionalmente contribuirá a reducir las pérdidas de la misma asociada a procesos de recombinación en estados de interfase [55].

### 2.1.3 Utilización de Capas Buffer

Las celdas solares a base de CdTe y CIGS, son las celdas cuyas eficiencias están por encima del 20% utilizan una capa de CdS, sin embargo, la toxicidad del Cd y la escasez de Te, In, y Ga utilizados, han motivado la búsqueda de materiales alternativos no tóxicos, abundantes en la tierra y baratos [16].

En la figura 5 encontramos parte de la ficha técnica del cadmio (Cd, estabilizado) y el CdS. El cadmio es corrosivo y causa irritación; el CdS puede provocar defectos genéticos y puede perjudicar a la fertilidad; ambos pueden provocar cáncer [53, 54].

#### *cadmio (estabilizado)*

##### **· Indicaciones de peligro**

*H290 Puede ser corrosivo para los metales.*

*H315 Provoca irritación cutánea.*

*H318 Provoca lesiones oculares graves.*

*H350 Puede provocar cáncer.*

##### **· Consejos de prudencia**

*P280 Llevar guantes/prendas/gafas/máscara de protección.*

*P305+P351+P338 EN CASO DE CONTACTO CON LOS OJOS: Enjuagar con agua cuidadosamente durante varios minutos. Quitar las lentes de contacto cuando estén presentes y pueda hacerse con facilidad. Proseguir con el lavado.*

*P310 Llamar inmediatamente a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico.*

*P321 Se necesita un tratamiento específico (ver en esta etiqueta).*

*P405 Guardar bajo llave.*

*P501 Eliminar el contenido o el recipiente conforme a la reglamentación local/regional/nacional/internacional.*

##### **· Datos adicionales:**

*Reservado exclusivamente a usuarios profesionales.*

**Indicaciones de peligro**

|        |   |
|--------|---|
| H302   | Nocivo en caso de ingestión   |
| H341   | Se sospecha que provoca defectos genéticos                                    |
| H350   | Puede provocar cáncer   |
| H361fd | Se sospecha que perjudica a la fertilidad. Se sospecha que daña al feto       |
| H372   | Provoca daños en los órganos tras exposiciones prolongadas o repetidas        |
| H400   | Muy tóxico para los organismos acuáticos                                      |
| H413   | Puede ser nocivo para los organismos acuáticos, con efectos nocivos duraderos |

**Consejos de prudencia**

**Consejos de prudencia - prevención**

|      |  |
|------|--|
| P201 | Solicitar instrucciones especiales antes del uso |
| P273 | Evitar su liberación al medio ambiente           |

**Consejos de prudencia - respuesta**

|           |   |
|-----------|---|
| P301+P312 | EN CASO DE INGESTIÓN: Llamar a un CENTRO DE TOXICOLOGÍA/médico si la persona se encuentra mal |
| P308+P313 | EN CASO DE exposición manifiesta o presunta: Consultar a un médico                            |

Reservado exclusivamente a usuarios profesionales

**Figura 5.- toxicidad del Cd y CdS [53, 54]**

Las celdas solares con CdS, tienen baja densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) y, por lo tanto, baja eficiencia [46], debido a su  $E_g$ , parte de la radiación incidente es absorbida produciendo pérdida de fotocorriente [55] ; probablemente es el resultado de la recombinación de los portadores de carga debido a defectos (límites de grano, defectos de puntos intrínsecos como vacantes de azufre, y / o impurezas) los cuales surgen de los métodos de preparación utilizados para hacer las películas. Otra explicación para una baja eficiencia es el desplazamiento desfavorable de la banda de conducción (CBO, por sus siglas en ingles) y la rápida recombinación del portador en los estados trampa cerca de la interfaz entre el semiconductor tipo p y el semiconductor tipo n. Un CBO negativo da pie a un incremento en la recombinación en la interfaz, mientras que una CBO positiva muy grande, crea una barrera en la banda de conducción que impide la colección de electrones fotogenerados. Por lo tanto, una CBO pequeña positiva es deseable para

reducir la recombinación en la interfaz sin tener pérdidas de la recolección de la corriente fotogenerada [17].

Los materiales constituidos por: ZnSe, ZnO, MgO, SnO, ZnS; han sido estudiados para reemplazar como capas buffer a la película delgada de CdS en celdas solares CIGS. Las capas buffer basadas en Zinc presentan estructuras cristalinas cúbicas y hexagonal, tienen un  $E_g$  superior al que presenta el CdS, esto aumenta la respuesta de la celda a menores longitudes de onda, ocasionando el aumento en la fotocorriente generada por la celda [55].

Para las celdas solares basadas en  $\text{CuInSe}_2$  y CdTe, los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés), se utilizan generalmente junto con una capa de heterounión CdS. El rendimiento óptimo de la celda generalmente se encuentra cuando la capa de TCO en contacto con el CdS es muy resistiva o casi aislante. Además de afectar el voltaje de circuito abierto de una celda, comúnmente se informa que las capas buffer afectan la degradación inducida por el estrés y los fenómenos transitorios en las celdas solares.

## 2.2 Depósito por Baño Químico

La técnica de deposición por Baño Químico (CBD, por sus siglas en inglés) es la deposición de películas en un sustrato sólido a partir de una reacción química que ocurre en una solución acuosa. En esta síntesis se controlan las tasas de interacción entre las reacciones que ocurren en la solución, de forma que estas ocurran tan lentamente para que estas permitan que la película se vaya formando gradualmente sobre el sustrato o al formarse las partículas en la solución, estas se vayan adhiriendo al sustrato o a la película

en crecimiento, en lugar de que se segreguen y formen partículas más grandes y estas se precipiten [18].

Para sintetizar algún compuesto, se deben satisfacer los siguientes requisitos:

- El compuesto puede ser sintetizado por precipitación
- El compuesto debe ser relativamente insoluble en la solución utilizada
- El compuesto debe ser químicamente estable en solución
- Si la reacción se lleva a cabo por medio de anión libre, entonces este anión debe ser relativamente generado lentamente.

Por medio de CBD podemos depositar óxidos, sulfuros, seleniuros, telurios, haluros y otros aniones. Esta técnica es muy utilizada para el depósito de calcogenuros [16, 17, 19].

## **2.3 Elaboración películas delgadas Selenizadas**

### **2.3.1 Síntesis de Películas delgadas de ZnSe**

El seleniuro de zinc (ZnSe) es uno de los primeros semiconductores descubierto [19], y es probablemente uno de los más importantes materiales en la electrónica y optoelectrónica con aplicaciones en diodos emisores de luz, láser, compuertas lógicas, transistores, etc. [19] El seleniuro de zinc se encuentra con dos estructuras cristalinas: cubica zinc-blenda (ZB) y la hexagonal wurtzita (W). Contrastantemente, como observamos en la figura 4, la estructura ZB consiste en átomos de zinc y selenio coordinados tetrahedramente apilados en el patrón ABCABC (el primer plano y el tercero no coinciden uno sobre otro), mientras que, en la estructura W, los mismos bloques de construcción se apilan en el patrón ABABAB (el tercer plano esta exactamente sobre el primer plano) [2]. Estas estructuras se pueden visualizar en la figura 4.

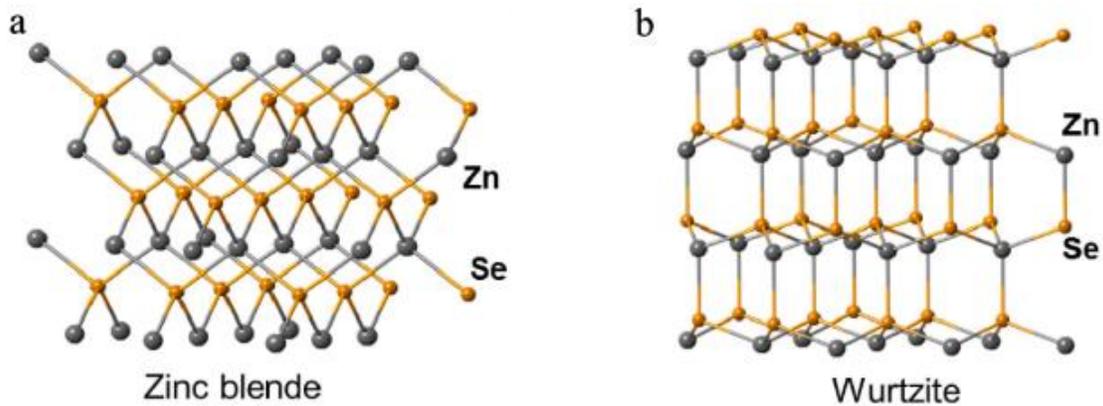


Figura 6.- Diferencias entre las dos estructuras cristalinas del ZnSe

Los parámetros de red de la estructura ZB son  $a=b=c= 5.68 \text{ \AA}$  y para la estructura W son  $a=b=3.98 \text{ \AA}$ ,  $c=6.53 \text{ \AA}$  [19]. El ZnSe en bulto tiene un  $E_g$  de 2.7 eV a temperatura ambiente [19]. El equipo de trabajo de Nikesh ha investigado las caracterizaciones ópticas y electrónicas dependientes del tamaño de los nanocristales de ZnSe y han obtenido la relación entre el radio  $r$  de los nanocristales esféricos ZnSe y su brecha de energía que concuerda con la fórmula de Brus (Eq. (4)) [20].

$$E_g = E_g^{bulk} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad (4)$$

donde  $E_g^{bulk}$  es la brecha de energía en bulto,  $\epsilon$  la permitividad relativa,  $\hbar$  la constante de Planck,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  son las masas efectivas para los electrones y huecos respectivamente.

En la literatura reportada para la síntesis de nanoestructuras de ZnSe se obtienen nanoestructuras en cero dimensiones (0D): Sb2 [20].

La película delgada de ZnSe ha sido sintetizada por diferentes métodos, entre ellos encontramos el reportado por Hassanien [21] donde utilizó la técnica de evaporación térmica a temperatura ambiente y a una presión de  $8.2 \times 10^{-4}$  Pa, obteniendo pellets de alrededor de 10 mm de diámetro y 2 mm de espesor. Otra técnica empleada ha sido por medio de electrodeposición, reportada por Dhanasekaran [22] el cual obtuvo películas delgadas de ZnSe sobre un sustrato de Óxido de indio y estaño (ITO, por sus siglas en inglés), la electrodeposición se realizó con un potencial que varía de 0.650 V a 0.950 V con pasos de 100 mV con respecto a electrodo de calomelanos saturados (SCE, por sus siglas en inglés). La temperatura del baño electrolítico y el tiempo de deposición se mantuvieron a 75°C y 30 min, respectivamente.

Por otra parte, usando la técnica de crecimiento por solución (SGT, solution growth technique en inglés), el equipo de Sadekar [23] creció películas delgadas de ZnSe en sustratos de vidrio utilizando Trietanolamina (TEA) como agente acomplejante para una deposición uniforme. Además, se ha usado la técnica de ablación por láser pulsado para la síntesis de este compuesto, en donde pastillas de ZnSe fueron colocadas en una cámara de alto vacío a una presión de  $2 \times 10^{-5}$  Torr, a temperatura ambiente durante todo el proceso, en el cual el sustrato fue rotado a una velocidad de 10 rpm, se utilizó un láser de 355 nm [17].

En la literatura encontramos que por medio de la técnica de Epitaxia de Haces Moleculares (MBE, por sus siglas en inglés), ha sido posible la síntesis de películas delgadas de ZnSe, reportada por el equipo de trabajo de Jian [19] donde creció estas películas sobre sustratos de GaAs (001), obteniendo películas con espesor de aproximadamente 600nm. El equipo de trabajo de Garcia-Rocha [51] creció una película delgada de ZnSe sobre GaAs(100) utilizando la técnica de MBE con una relación de presión del haz de Zn/Se de 1:3 una temperatura entre 285 y 325 °C. El equipo de trabajo de Rizzo [25] creció películas delgadas de ZnSe por medio de pulverización de magnetrón por radiofrecuencia sobre sustratos de silicio (100), ellos fueron variando las condiciones

de depósito como la presión y cambiando la potencia de pulverización en un rango de 25-150W.

En la literatura encontramos la síntesis de este compuesto por medio de CBD, en dichas síntesis se trabaja con N, N -dimetilselenourea como fuente de iones  $\text{Se}^{2-}$ , el cual es un compuesto cuya preparación requiere el hidrato de hidracina como agente acomplejante, la cual es una sustancia que reacciona violentamente con oxidantes y ácidos originando peligro de incendio y explosión.

### 2.3.2 Película delgada del compuesto ternario de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

El equipo de trabajo de Cárdenas logró la síntesis de esta película tipo-p. Además, para reducir el valor del  $E_g$  se sabe que con tratamientos térmicos de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en contacto con películas de selenio se produce la formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con una reducción del  $E_g$  de 1.7 eV a 1.1 eV, debido a que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalizan en estructura ortorrómbica y, por lo tanto, el  $E_g$  varía dependiendo del valor de  $x$  [30].

## 2.4 Tratamiento térmico

El tratamiento térmico involucra el uso de calentamiento o enfriamiento, normalmente a temperaturas extremas, para alcanzar los resultados deseados tales como endurecimiento o ablandamiento de un material. El tratamiento térmico tiene como propósito el cambio en la estructura y propiedades de un material. Este puede afectar las propiedades de casi todos los metales y aleaciones, ya que es sabido que los materiales tienen una estructura cristalina con un arreglo específico de átomos. En algunos elementos, los átomos se reordenan solos dependiendo de distintas condiciones como la temperatura o la presión; muchos materiales al experimentar un tratamiento térmico, a

menudo, la nucleación en los límites del grano refuerza la estructura de la matriz cristalina.

Un tratamiento térmico adecuado requiere un control preciso sobre la temperatura, el tiempo de exposición a determinada temperatura y la velocidad de enfriamiento [30]. La técnica que se va a utilizar consiste en calentar el sustrato a una temperatura específica y luego enfriarlo a una velocidad de enfriamiento lenta.

## Capítulo III: Metodología

### 3.1 Elaboración de películas delgadas Selenizadas

#### 3.1.1 Síntesis de Películas delgadas de ZnSe

Se trabajó en la mejora de la fórmula Z para la síntesis de la película delgada de ZnSe obtenida en el trabajo presentado en la tesis de licenciatura [38]. Se propuso cambiar la relación molar de la fuente de iones  $Zn^{2+}$  con respecto a su acompanyante que en este caso es NaOH. Las relaciones molares Zn:NaOH son 1:0.95 para la fórmula Z, 0.5:0.95 para la fórmula A y 0.8:0.96 para la fórmula H; en los 100 ml de solución. Con estas variaciones se buscaba disminuir el precipitado que se forma al inicio de la preparación de la solución. Las formulaciones finales se muestran en la tabla 2.

Tabla 3 Formulaciones para la síntesis de ZnSe con una temperatura de depósito de 40°C por 2.5 horas.

| Reactivo                          | Concentración | Volumen (mL) |      |      |
|-----------------------------------|---------------|--------------|------|------|
|                                   |               | Z            | A    | H    |
| ZnSO <sub>4</sub>                 | 1M            | 10           | 5    | 8    |
| NaOH                              | 1M            | 9.5          | 9.5  | 9.6  |
| NH <sub>4</sub> OH                | 28-30%        | 1            | 1    | 1    |
| Na <sub>2</sub> SESO <sub>3</sub> | 0.2M          | 18           | 18   | 18   |
| H <sub>2</sub> O                  |               | 61.5         | 66.5 | 63.4 |

### 3.1.2 Síntesis de Películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

De acuerdo con diversos reportes, la película de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  no puede ser depositada directamente sobre sustratos de vidrio, se requiere una película base que actúe como centros de nucleación. En este estudio se usó una película de CdS de un espesor de 100nm como película base para promover el crecimiento de la película de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$ .

Del equipo de trabajo de Nair [26] se obtuvo la formulación para la síntesis de la película delgada de CdS y del equipo de trabajo de Calixto-Rodríguez la formulación para síntesis de la película delgada de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  [24].

Para la película de CdS se usaron los reactivos de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ , citrato de sodio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , tiourea en un baño a  $80^\circ\text{C}$  con una duración de 40 minutos. Para la película de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  se usaron los reactivos de tartrato de antimonio y potasio (TSbK), trietanolamina (TEA),  $\text{NH}_4\text{OH}$ , ácido tungstífico, tiamina en un baño a  $80^\circ\text{C}$  por un tiempo de 3.5 horas.

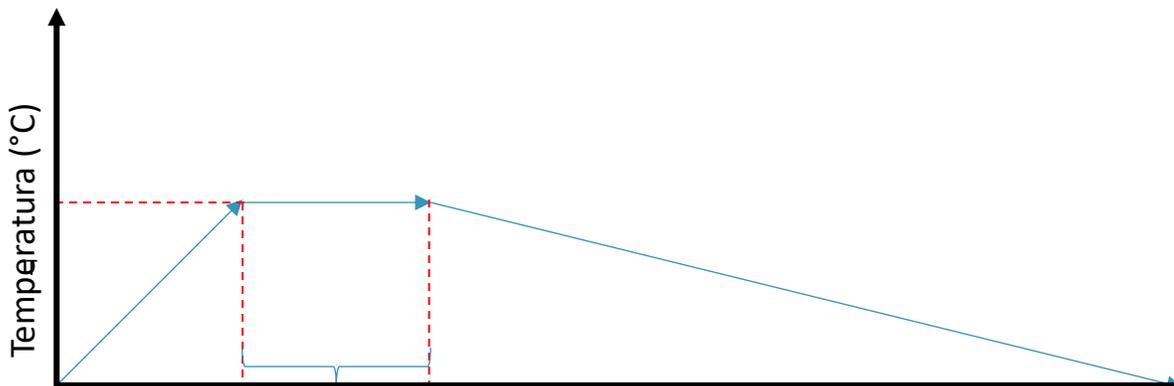


Figura 7.- Diagrama de tratamiento térmico a películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

De acuerdo con lo reportado por Calixto-Rodríguez, las películas de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  tal como son depositadas, tienen una estructura cristalina amorfa por lo que se requiere la

aplicación de un tratamiento térmico para promover el cambio de fase del material. La tabla 5 muestra las diferentes temperaturas y tiempos de exposición a las que se sometieron las películas CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>. La rampa de calentamiento siempre se mantuvo a que se llegara a la temperatura deseada en 30 minutos y se mantuvo la temperatura indicada por un periodo de tiempo establecido.

**Tabla 4.- Tiempos de exposición de temperaturas a las que se sometieron las muestras**

| <i>Muestra</i> | <i>Temperatura (°C)</i> | <i>Tiempo (min)</i> | <i>Presión inicial (psi)</i> | <i>presión final (psi)</i> |
|----------------|-------------------------|---------------------|------------------------------|----------------------------|
| 1              | 250                     | 30                  | 3                            | 5                          |
| 2              | 250                     | 20                  | 1                            | 4                          |
| 3              | 250                     | 20                  | 1                            | 4                          |
| 3.2*           | 250                     | 20                  | 1                            | 4                          |
| 4              | 225                     | 30                  | 1                            | 4                          |
| 5              | 225                     | 40                  | 1                            | 4                          |
| 6*             | 250                     | 30                  | ~0.1                         | 2                          |

Para cada muestra, se purgo el horno tubular con N<sub>2</sub> (99.998% de pureza) a excepción de las muestras 3.2 y 6 en donde se purgo 3 veces. En la tabla 5 se indica la temperatura, presión y duración del tratamiento térmico a las cuales la muestra estuvo sometida. Estas condiciones se establecen con base a los resultados obtenidos en las muestras que fueron tratadas en las instalaciones del IER-UNAM, donde empezaban con 10,000 mTorr inicialmente. Se pretende replicar lo más posible esas condiciones debido a los

resultados obtenidos. La muestra 3.2 tuvo las mismas condiciones que la muestra 3 pero se puso aproximadamente 1g de selenio en polvo al mismo tiempo que estuvo en tratamiento térmico.

### **3.2 Elaboración de la celda solar**

Para la elaboración de la celda solar se usaron sustratos TCO. Posteriormente, se depositaron las películas delgadas en la siguiente configuración: TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/Grafito/Ag. Las muestras obtenidas fueron sometidas a tratamientos térmicos de acuerdo con las condiciones establecidas en la sección 3.1.

### **3.3 Técnicas de Caracterización**

La caracterización de materiales es el procedimiento mediante el cual se estudian las propiedades morfológicas y funcionales de determinados materiales, cuyo objetivo es conocer información importante sobre los compuestos.

#### **3.3.1 Técnicas de caracterización de materiales**

Las principales técnicas que se utilizan abarcan procedimientos microscópicos y macroscópicos, estas son algunas de las técnicas de análisis de materiales más comunes:

##### **3.3.1.1 Espectroscopía**

Utiliza la interacción entre la radiación electromagnética y la materia para definir la estructura y la concentración de los componentes químicos de una muestra. Para ello se mide la absorción, la emisión o la dispersión de energía en determinados rangos del espectro electromagnético. Entre sus variantes se incluyen la espectroscopía infrarroja (IR), ultravioleta (UV), de absorción atómica (AAS), de rayos X (EDX) y de resonancia magnética nuclear (NMR) [39].

### 3.3.1.2 Microscopía

Los análisis microscópicos posibilitan la obtención de registros gráficos de las estructuras más pequeñas de los materiales mediante microscopios. La microscopía óptica, la microscopía electrónica, la microscopía de efecto de túnel o la microscopía de fuerzas atómicas son algunos de los sistemas más habituales [40].

## 3.4 Técnicas de Caracterización utilizadas en las películas delgadas

### 3.4.1 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman se basa en la interacción luz-materia, este fenómeno fue descubierto en 1926 por Chandrasekhra Venkata Raman. En la figura 6 observamos una onda electromagnética propagándose en la dirección  $x$ , cuya componente eléctrica se encuentra en la dirección  $z$  y su componente magnética en la dirección  $y$ .

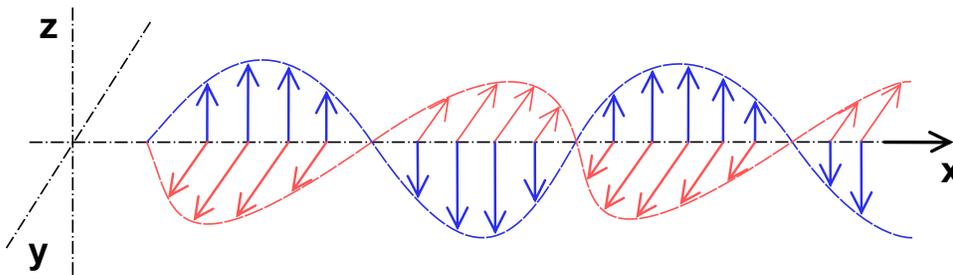


Figura 8.- Onda electromagnética y sus componentes

Esta onda electromagnética tiene un campo eléctrico dado por  $E = E_0 \cos(2\pi\nu t)$ , donde  $E_0$  es la amplitud,  $\nu$  es el número de ondas que recorre la luz en un segundo y definimos el número de onda como  $\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda}$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda. Ya que cualquier sistema que se mueve alrededor de una posición de equilibrio puede ser descrito como un oscilador armónico, resolviendo la ecuación de Schrödinger, obtenemos los valores propios:

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = hc\bar{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (5)$$

Donde  $n$  es el número cuántico vibracional. De esta ecuación sabemos que el nivel energético mínimo con  $n=0$  es  $E_0 = \frac{h\nu}{2}$ .

Cuando hay interacción entre una molécula y un campo electromagnético, ocurre una transferencia de energía del campo a la molécula solo si se satisface la condición de frecuencia de Bohr, la cual es dada por:

$$\Delta E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (6)$$

es decir, que el número de onda es directamente proporcional a un cambio  $\Delta E$  de energía, mediante un proceso de absorción o de emisión. Cuando la luz interactúa con una muestra, se da un fenómeno llamado esparcimiento, el cual se clasifica en: esparcimiento Rayleigh y esparcimiento Raman. El esparcimiento Rayleigh tiene la misma frecuencia que el haz incidente ( $\nu_0$ ); y el esparcimiento RAMAN, cuya frecuencia del haz detectado sufre un cambio siendo esta  $\nu_0 + \nu_m$  y  $\nu_0 - \nu_m$ , conocidos como anti-Stokes y Stokes respectivamente; donde  $\nu_m$  es la frecuencia vibracional de la molécula en cuestión [47].

En este trabajo, se utilizó un microscopio Raman XploRA plus, el cual cuenta con dos láseres cuyas longitudes de onda son de 785nm y 532 nm. Se realizaron 2 acumulaciones de la señal de 20 segundos con un filtro de 25% con una rejilla de difracción de 1200 gr/mm para obtener los espectros.

Para que una molécula exhiba un efecto Raman, debe haber un cambio en su polarizabilidad dipolo-dipolo eléctrico. La intensidad de la dispersión Raman es proporcional a este cambio de polarizabilidad.

El espectro Raman de primer orden puede proporcionar información importante sobre la naturaleza cristalina, amorfa o nanocristalina del material. La dimensión media de los nanocristales también puede determinarse analizando la forma de la línea del espectro Raman de primer orden [56].

En el proceso de dispersión Raman de segundo orden, participan dos fonones de momento igual y opuesto y producen un espectro continuo de línea o amplio. Los fonones de borde de zona, que sólo aparecen en la dispersión Raman de orden superior, corresponden a grandes vectores de onda y son sensibles al desorden de corto alcance. En los sistemas parcialmente desordenados, esto da lugar a la amortiguación de la amplitud Raman de dos fonones. Por tanto, la naturaleza de un material, como cristalino o amorfo, puede determinarse analizando también los fonones de orden superior [56].

Existen diferentes tipos de modos de vibración, que implican frecuencias muy diferentes y, por tanto, energías de fonones:

Los fonones acústicos están asociados a vibraciones de gran longitud de onda, en las que las partículas vecinas oscilan casi en fase. Tienen frecuencias relativamente bajas, por ejemplo, en la región de los gigahercios[57]. Los fonones ópticos se asocian a vibraciones en las que las partículas vecinas oscilan casi en antifase. Las frecuencias de

los fonones ópticos se sitúan en la región de los terahertz (lo que conduce a energías de fonones mucho más elevadas que las de los fonones acústicos), y en los cristales o vidrios iónicos pueden participar en la absorción de la luz infrarroja. Hay que tener en cuenta que, debido a las cargas eléctricas opuestas de los iones vecinos, este tipo de vibraciones pueden acoplarse al campo electromagnético a través de su momento dipolar eléctrico[57].

Los fonones también intervienen en la dispersión Raman (con fonones ópticos) y en la dispersión Brillouin (con fonones acústicos), en las que un fotón incidente se transforma en un fotón con una energía ligeramente inferior y en un fonón que se lleva la diferencia de energías de los fotones[57].

Las ondas transversales hacen que el medio se mueva perpendicularmente a la dirección de la onda. Las ondas longitudinales hacen que el medio se mueva en paralelo a la dirección de la onda [57].

### 3.4.2 Espectroscopía UV-Vis-NIR

Cuando se incide radiación electromagnética a una muestra; esta puede ser transmitida (T), reflejada (R) o absorbida (A) por la muestra, que al ser sumadas nos da la intensidad de la radiación incidente  $T+R+A=1$ . Los coeficientes de absorción, transmisión y reflexión dependen del material de la muestra, la longitud de onda incidente ( $\lambda$ ) y la polarización.

Un espectrofotómetro mide los valores de T y R como función de  $\lambda$ , se determina el valor del coeficiente de absorción óptica a partir de las reflexiones múltiples en películas delgadas para la evaluación de  $\alpha$  a cierta energía del fotón [35]:

$$\alpha = \left(-\frac{1}{x}\right) \ln \left[ \frac{-(1-R^2) + \sqrt{((1-R)^4 + 4R^2T^2)}}{2TR^2} \right] \quad (7)$$

Para la evaluación de la brecha de energía se busca la relación entre  $\alpha$  y la energía del fotón  $h\nu$ , cuando  $h\nu \rightarrow 0$  a través de la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

Para una brecha de energía los valores de  $n$  dependen de las transiciones como se ve en la tabla 3:

**Tabla 5.- Valores de  $n$  para las transiciones**

|           | Permitidas | Prohibidas |
|-----------|------------|------------|
| Directa   | 2          | 2/3        |
| Indirecta | 1/2        | 1/3        |

### 3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) nos permite estudiar objetos muy pequeños que no pueden ser examinados por el ojo humano. Este microscopio, a partir de un filamento de tungsteno, produce electrones de alta energía (0.2 kV- 40keV) mediante un proceso termoiónico que llegan a la muestra a partir de una serie de lentes electromagnéticas. La interacción electrón-muestra puede ser inelástica y elástica; en la interacción elástica no hay un intercambio de energía desde el electrón hacia la muestra, por la que el electrón deja la muestra con la misma frecuencia con la que incidió. En una interacción inelástica, sí se da este intercambio de energía, generando electrones secundarios que pueden ser detectados para la reconstrucción de la imagen superficial de la muestra [40]:

Para esta caracterización se utilizó un microscopio Helios G4 CX-FEI.

## 3.5 Caracterización de celdas fotovoltaicas

### 3.5.1 Curva J-V

Una de las caracterizaciones más comunes a realizar en una celda es la medición de curva J-V, bajo condiciones estándares de iluminación (100 mW/cm<sup>2</sup> a 25°C).

Esta caracterización permite determinar los parámetros de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente en corto circuito ( $J_{sc}$ ), factor de forma (FF) y eficiencia de conversión de la celda (PCE), los cuales son determinados con tres puntos de la curva. A partir de esta caracterización podemos determinar muchas características relevantes a partir de la curva J-V.

Cualquier trayectoria de recombinación como corriente de recombinación en las regiones espacio-carga o neutra puede ser expresada como el modelo general del diodo:

$$J = J_0 e^{\frac{q}{Akt}(V-RJ)} + GV - J_L \quad (12)$$

para el caso de  $J_L$  constante. La resistencia en serie  $R$  y la conductancia en derivación  $G$  son representaciones de modelo de circuito agrupado de las pérdidas que ocurren en serie o en paralelo con el diodo primario, respectivamente [35].

Para el análisis de la curva J-V se mide la celda bajo iluminación como en oscuridad. De la gráfica estándar de una curva J-V se derivan el análisis siguiente:

1. Obtención de la curva J-V. A partir de esta grafica se obtienen los valores de factor de forma (FF), densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y eficiencia ( $\eta$ ).

2. Con la derivada  $\frac{dJ}{dV}$ , la conductancia de shunt (G) se obtiene de la intersección de la línea recta ajustada de la región de polarización inversa, El recíproco de la conductancia de derivación da la resistencia de derivación informada con mayor frecuencia con mayor frecuencia ( $R_{sh}$ ). Graficando  $\frac{dJ}{dV}$  contra el voltaje se observa en la región de polarización inversa. Utilizando un ajuste lineal en esta región con polarización inversa para determinar la conductancia en derivación a partir de la intersección. Si la derivación muestra un comportamiento óhmico y la corriente de luz  $J_L$  es constante, entonces el gráfico en la región de polarización inversa es plano (generalmente observado en la oscuridad).
3. La derivada  $r(J) = \frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q}(J + J_L)^{-1}$  contra  $(J + J_L)^{-1}$  da una línea recta que intercepta con R si  $J_L$  es independiente del voltaje. Con  $J_L$  constante podemos decir que  $J_L = J_{sc}$  y así los datos pueden ser graficados contra  $(J + J_L)^{-1}$  [49].

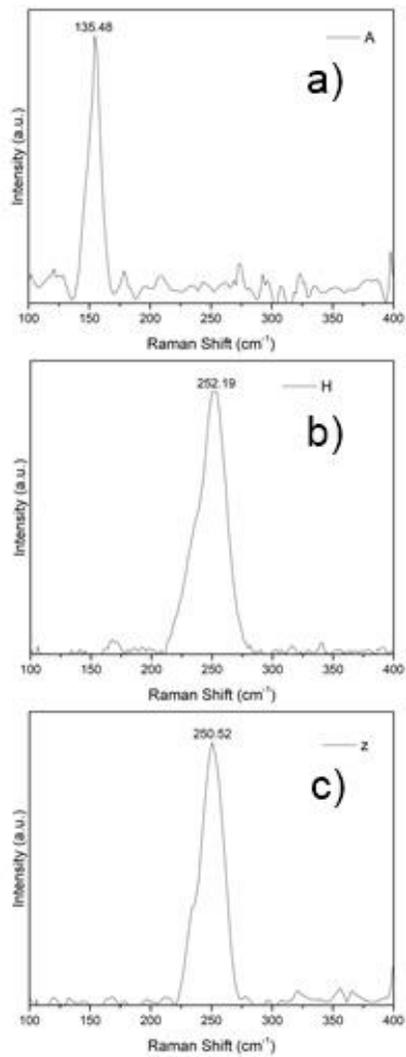
## Capítulo IV: Resultados y Discusión

### 4.1 Caracterización de películas delgadas de ZnSe

#### 4.1.1 Espectroscopía Raman

En la figura 9 muestra los espectros Raman de las películas de ZnSe depositada, en la figura 9.a) podemos ver una banda localizada en  $135.46\text{ cm}^{-1}$ ; en la figura 9.b, una banda localizada en  $252\text{ cm}^{-1}$  y en la figura 9.c una banda localizada en  $250.52\text{ cm}^{-1}$ ; es posible observar cómo esta banda cambia conforme se modificaron las relaciones molares en el baño químico para cada depósito de la tabla 3.

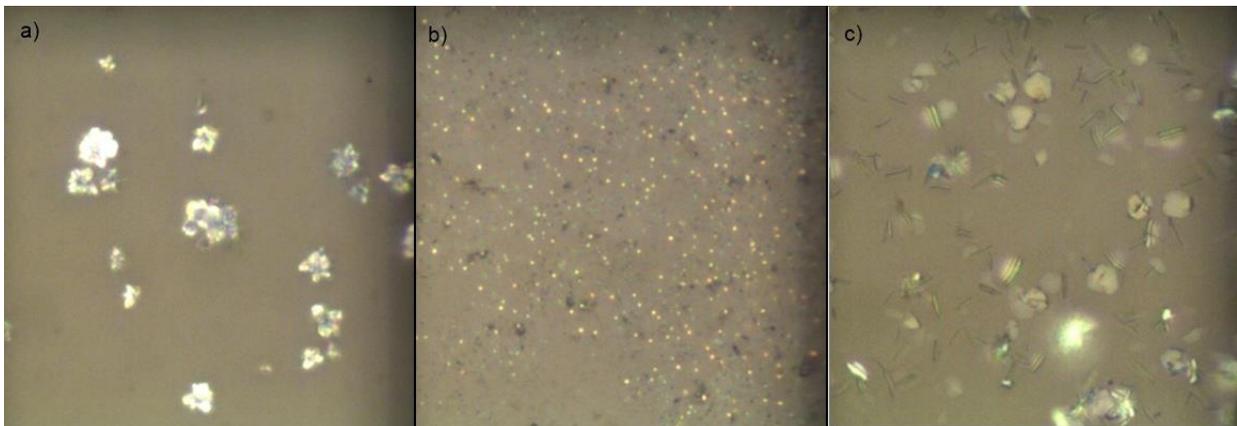
En la figura 9.a la banda es un múltiplo del modo vibracional a  $250\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al modo vibracional TO del ZnSe [34] o al modo de segundo orden 2TA que se encuentra a  $139\text{ cm}^{-1}$ . En la figura 9.b y 9.c la banda observada coincide con el modo vibracional LO a  $250\text{ cm}^{-1}$ , este desplazamiento de pico puede deberse a que el compuesto tiene presencia de defectos debidos al desorden producido en la transición de estructuras.



**Figura 9.- Espectro Raman de las películas ZnSe: a) relación molar ZnSO<sub>4</sub>:NaOH 0.5:0.95 de la fórmula A b) relación molar ZnSO<sub>4</sub>:NaOH 0.8: 0.96 de la fórmula H y c) relación molar ZnSO<sub>4</sub>:NaOH 1:0.95 de la fórmula Z según la tabla 3**

### 4.1.2 Imágenes de microscopio óptico

En la figura 10, observamos las imágenes tomadas por el microscopio óptico del Raman del compuesto de ZnSe. En la figura 10.a observamos aglomeraciones de partículas en forma de flor. En la figura 10.b vemos partículas hexagonales, no tan aglomeradas como en la figura 10.a. Por otra parte, en la figura 10.c es posible observar una película no muy homogénea con una coloración rojiza, la cual es asociada a la presencia de selenio elemental. Se observa que la morfología fue cambiando respecto a las variaciones de las fórmulas en la tabla 2, la variación en la relación molar de las fórmulas representa un cambio significativo en la morfología de las películas delgadas. Los resultados preliminares de la película delgada obtenidos por Olga Mejía [38], mostraban una película casi homogénea en la que se observaban cristales hexagonales; con las variaciones en las formulaciones, se puede observar cómo la película sufrió modificaciones sobre el sustrato. La cantidad de iones de  $\text{Se}^{-2}$  es determinante para la homogeneidad y densidad del material depositado por lo que la morfología varía considerablemente [41].

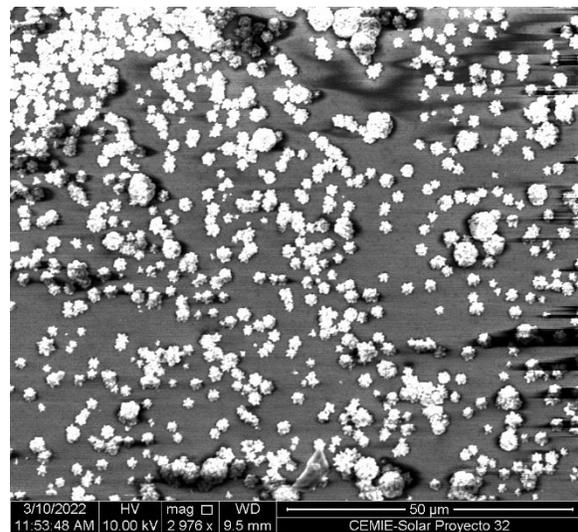
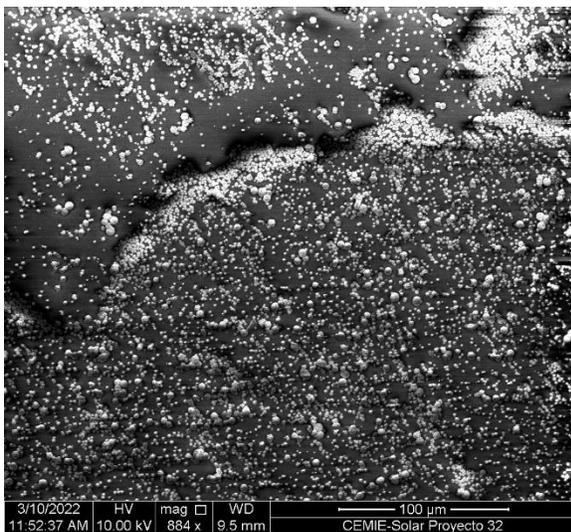


**Figura 10.- Imágenes del compuesto de ZnSe por microscopio óptico a 100X a) relación molar  $\text{ZnSO}_4:\text{NaOH}$  0.5:0.95 (A) y b) relación molar  $\text{ZnSO}_4:\text{NaOH}$  0.8:0.96 (H) y c) relación molar  $\text{ZnSO}_4:\text{NaOH}$  1:0.95 (Z) según la tabla 2**

### 4.1.3 Microscópio Electrónico de Barrido (SEM)

Las propiedades morfológicas de las películas delgadas de ZnSe se obtuvieron por microscopía electrónica de barrido. En la figura 13 se muestran las micrografías correspondientes a la formula A (relación molar 0.5:0.95). En la figura 13.a podemos observar una película homogénea sobre el sustrato, en la figura 13.b,13.c y 13.d observamos que estas aglomeraciones son figuras semiesféricas con similitud de una flor.

Se puede observar que es una película homogénea en el sustrato, conformada de figuras semiesféricas con similitud a la de flor, las cuales en el microscopio óptico se veía una forma en 2D, en la micrografía observamos que son formas en 3D.



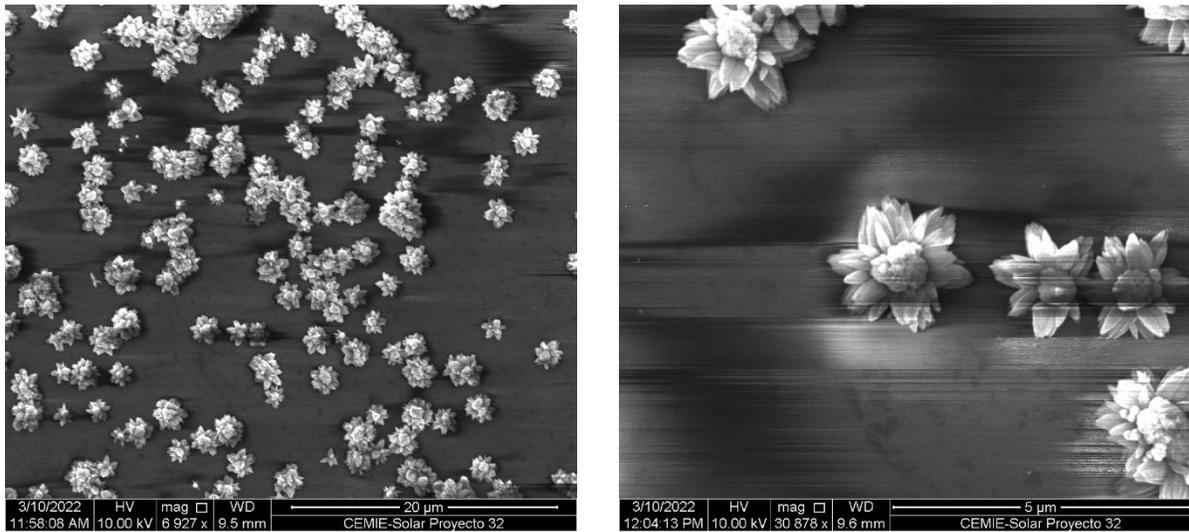
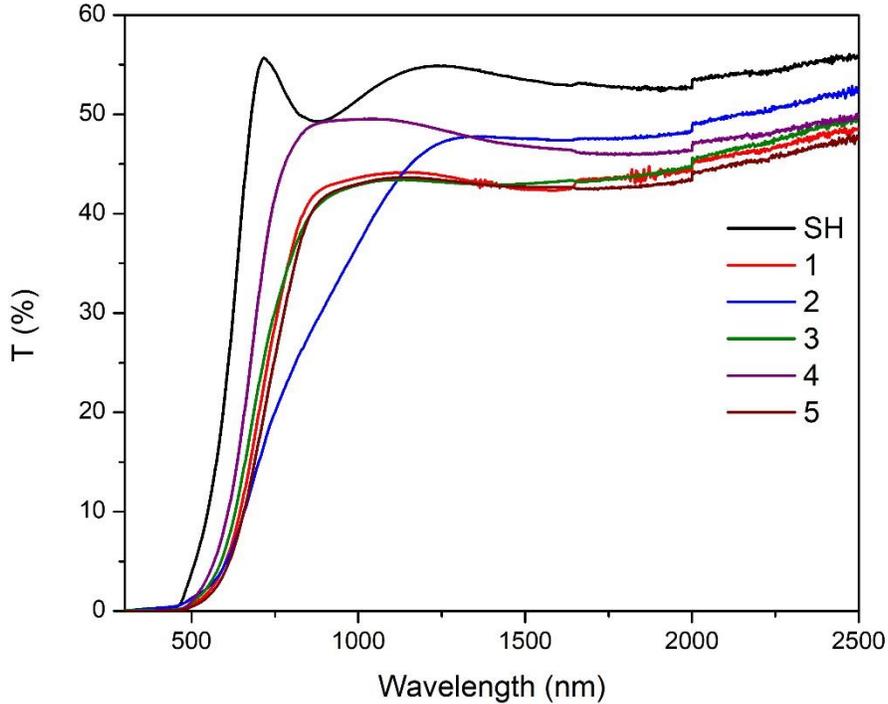


Figura 11.- Micrografías de la película delgada de ZnSe formula A (relación molar de Zn:NaOH de 0.5:0.95)

## 4.2 Caracterización de películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$

### 4.2.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR

Las propiedades ópticas de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2(\text{S}, \text{Se})_3$  con variación en el tratamiento térmico, tal como se describe en la tabla 4, se obtuvieron por la medición de transmitancia difusa. En la figura 11 se exhiben los espectros de transmitancia de las muestras. Se pone en comparación cinco de las seis diferentes condiciones de temperatura y tiempo a las que fueron sometidas las muestras. Es posible observar que la transmisión de la película cambia con el tratamiento térmico, esto puede significar que hubo cambio en la estructura cristalina, que hubo pérdida de material o que la película tuvo un cambio interno [30].



**Figura 12.- Espectro de Transmitancia UV-Vis de las películas delgadas CdS/Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub> sometidas a diferentes condiciones de tratamiento térmico de acuerdo con la tabla 4**

En la figura 12 muestra las gráficas de TAUC PLOT con la determinación del cambio en la brecha de energía  $E_g$  con el tratamiento térmico en las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub>. En la figura 12.a se observa que la muestra sin hornear (SH) tiene un  $E_g$  de 1.58 eV, la figura 10.b la muestra 1 de la tabla X tiene un  $E_g$  de 1.33eV, la figura 10.c tiene un  $E_g$  de 1.43eV, la figura 10.d tiene un  $E_g$  de 1.44eV y la figura 10.e tiene un  $E_g$  de 1.37eV.

El  $E_g$  de la figura 10.a es significativamente mayor a las brechas de energía de las películas que recibieron un tratamiento térmico, lo cual nos lleva a pensar que el tratamiento térmico tuvo un efecto en la reducción del  $E_g$ . Esta reducción de  $E_g$  es significativa ya que el equipo de Calixto [24] tuvo un  $E_g$  de 1.67 eV y como se había mencionado anteriormente, tener un  $E_g$  de 1.1 eV es lo óptimo para la absorción del

espectro solar. El  $E_g$  se calculó a partir del coeficiente de absorción óptica  $\alpha =$

$$\left(-\frac{1}{x}\right) \ln \left[ \frac{-(1-R^2) + \sqrt{((1-R)^4 + 4R^2T^2)}}{2TR^2} \right].$$

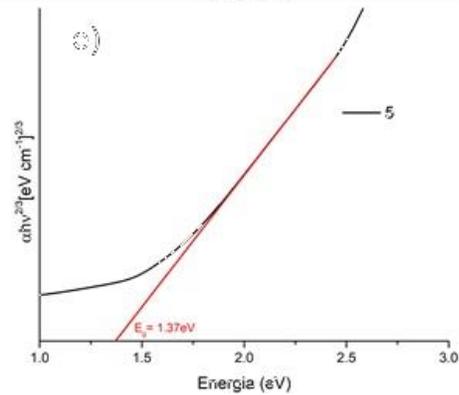
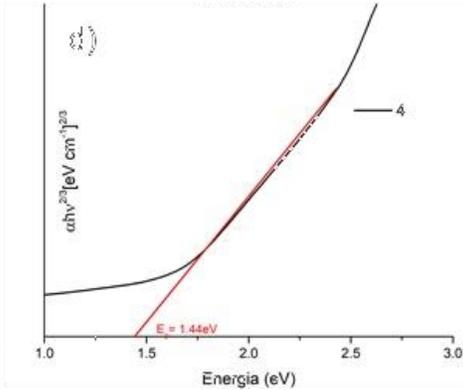
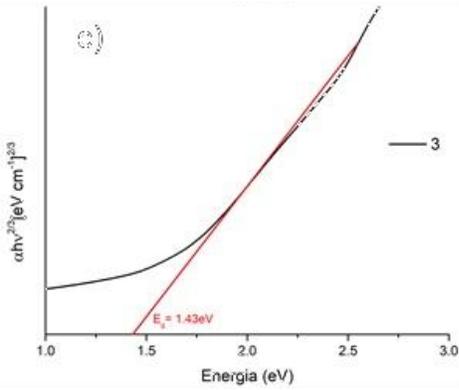
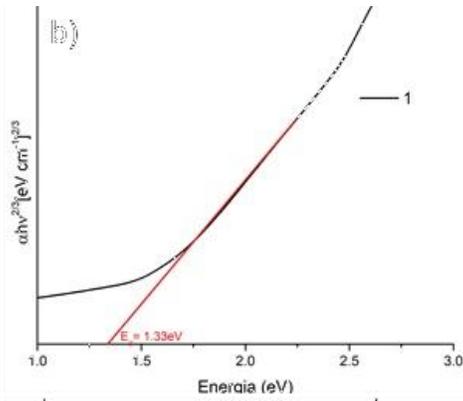
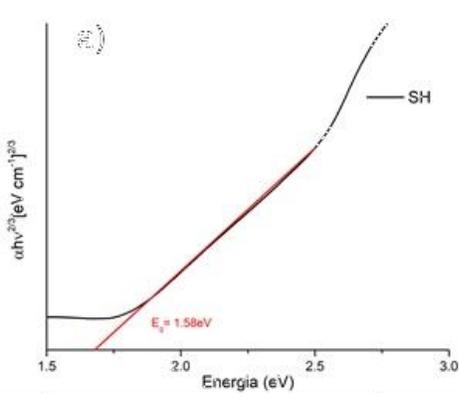
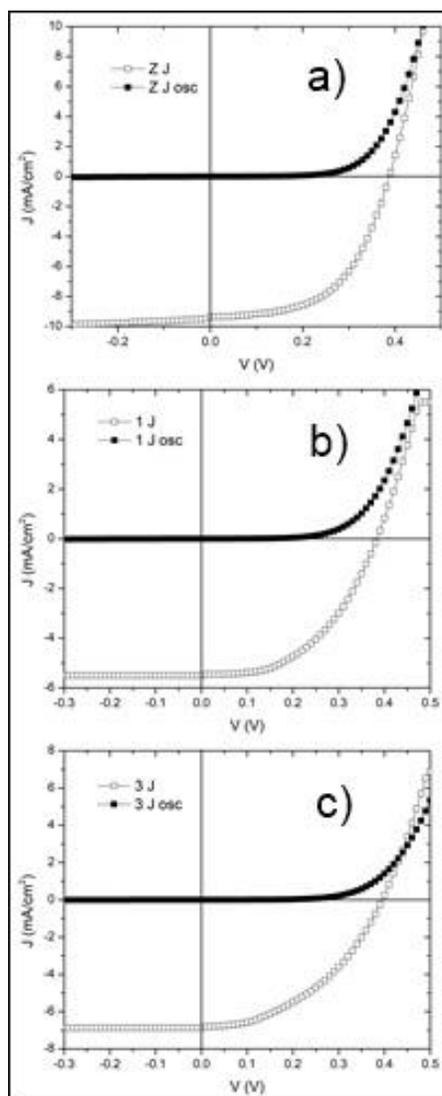


Figura 13.-  $E_g$  de las películas de  $Sb_2(S, Se)_3$  horneadas a) muestra SH, b) muestra 2, c) muestra 3, d) muestra 4 y e) muestra 5 según la tabla 4

## 4.3 Caracterización de celdas fotovoltaicas

### 4.3.1 Curva J-V

La figura 10.a muestra la curva J-V de la celda TCO/ZnSe\_Z/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$  cuyo resultado fue analizado en el trabajo previo [38]. La figura 10.b muestra la curva J-V de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$  cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 cuyo tratamiento corresponde al número 1. La figura 10.c muestra la curva J-V de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$  cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 como el tratamiento corresponde al número 3.



**Figura 14.- Curva J-V de las celdas solares a) TCO/ZnSe\_Z/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, b) TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> con tratamiento térmico número 1 y c) TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> con tratamiento térmico número 3.**

La tabla 6 muestra los valores(  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $V_M$ ,  $J_M$ , FF y eficiencia) obtenidos de las configuraciones de celdas mencionadas en la figura 14.

**Tabla 6.- muestra los valores de las celdas solares TCO/ZnSe/CdS/Sb<sub>2</sub>(S, Se)<sub>3</sub>.**

| <b>Celda</b> | $V_{OC}$ [V] | $I_{SC}$ [mA] | $J_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | $V_M$ [V] | $I_M$ [mA] | $J_M$ [mA/cm <sup>2</sup> ] | FF    | $\eta$ [%] |
|--------------|--------------|---------------|--------------------------------|-----------|------------|-----------------------------|-------|------------|
| Z            | 0.3874       | 1.50          | 9.38                           | 0.2700    | 1.18       | 7.360                       | 0.547 | 1.99       |
| 1            | 0.3832       | 1.09          | 5.45                           | 0.2500    | 0.808      | 4.040                       | 0.484 | 1.01       |
| 3            | 0.3952       | 1.09          | 6.81                           | 0.2500    | 0.752      | 4.700                       | 0.436 | 1.18       |

La figura 15.a muestra la grafica  $\frac{dJ}{dV}$  contra voltaje de la celda TCO/ZnSe\_Z/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>. La figura 15.b muestra la grafica  $\frac{dJ}{dV}$  contra voltaje de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 cuyo tratamiento corresponde al número 1. La figura 15.c muestra la grafica  $\frac{dJ}{dV}$  contra voltaje de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 como el tratamiento corresponde al número 3. Se observan los cambios en el valor de G, el valor inverso nos da la resistencia en paralelo de las celdas. Cuanto menor sea la resistencia en paralelo, más corriente podrá desviarse por ella, y más se reducirá su eficiencia [42]. Dichos valores podemos encontrarlo en la tabla 7.

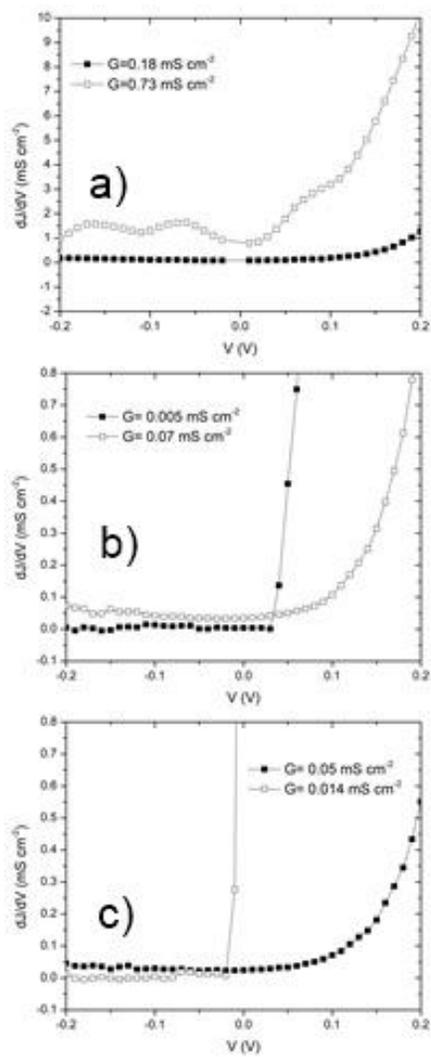


Figura 15.- Ccaracterización de derivaciones  $g(V)$  a) celda Z, b) celda 1 y c) celda 3

La figura 16.a muestra la gráfica de la derivada  $r(J) = \frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q}(J + J_L)^{-1}$  contra  $(J + J_L)^{-1}$  de la celda TCO/ZnSe\_Z/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>. La figura 16.b muestra la gráfica de la derivada  $r(J) = \frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q}(J + J_L)^{-1}$  contra  $(J + J_L)^{-1}$  de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 cuyo tratamiento corresponde al número 1. La figura 16.c muestra la gráfica de la derivada  $r(J) = \frac{dV}{dJ} = R + \frac{AkT}{q}(J + J_L)^{-1}$  contra  $(J + J_L)^{-1}$  de la celda TCO/ZnSe\_H/CdS/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> cuyo tratamiento térmico es explicado en la tabla 4 como el tratamiento corresponde al número 3. Se observa el cambio en el valor de la resistencia en serie de las celdas. A mayor resistencia serie, menor será el factor de forma (FF) de la celda. La parte de la curva I-V más afectada por la resistencia serie es la que va desde el punto de máxima potencia al de circuito abierto [43]. La resistencia en serie se puede reducir al tener un contacto frontal óptimo para la celda.

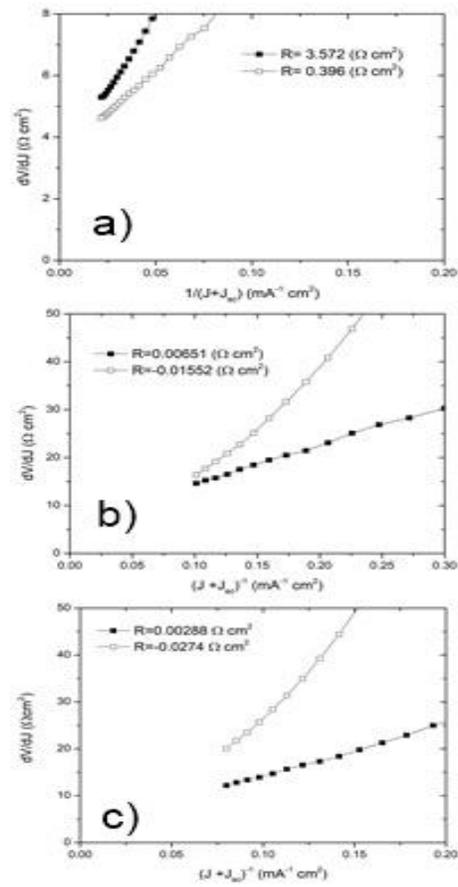


Figura 16.-  $r(J)$  con ajuste utilizado para determinar R a) celda Z, b) celda 1 y c) celda 3

Tabla 7.- valores de la conductancia (G), resistencia en paralelo y en serie de las celdas.

|                                      | z     |       | 1       |        | 3      |         |
|--------------------------------------|-------|-------|---------|--------|--------|---------|
|                                      | llum  | Osc   | llum    | Osc    | llum   | Osc     |
| G (mS cm <sup>-2</sup> )             | 0.073 | 0.18  | 0.07    | 0.005  | 0.014  | 0.05    |
| R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>-2</sup> ) | 13.69 | 5.55  | 14.28   | 200    | 71.42  | 20      |
| R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>-2</sup> ) | 0.396 | 3.572 | 0.00785 | 0.0065 | 0.0274 | 0.00288 |

## Capítulo V: Conclusión

La síntesis de las películas delgadas de ZnSe no se encuentra en condiciones óptimas pero la fórmula H probada demostró que mejora la eficiencia en celdas fotovoltaicas. Se encontró que variando parámetros como lo fue la relación molar de  $Zn^{2+}:NaOH$  cambia la morfología de las películas, lo cual puede ser útil para otras aplicaciones y, aun así, muestra ser un buen material para su uso como capa buffer dentro de la configuración de celda solar.

En cuanto a la mejora de la cristalinidad de la película delgada de  $Sb_2(S, Se)_3$  por tratamiento térmico, se vio que el uso de selenio en polvo para crear una atmosfera rica en selenio al momento de esta la muestra en el horno no mejoró ni perjudico la cristalinidad de la película, ya que otras condiciones de este tratamiento térmico dieron mejores resultados en cuanto al cambio de la brecha de energía. Este cambio de brecha de energía esta ligado a la cristalinidad de la película; ya que con la mejora de la cristalinidad y basándonos en la teoría del confinamiento cuántico, se puede decir que no hay confinamiento cuántico para el radio de cristal en la película delgada.

Se obtuvo un mayor análisis de resultados hacia el ZnSe debido a que este material fue con el que se empezó el trabajo de investigación. Posteriormente, se siguió con el desarrollo del compuesto ternario y debido al cierre de los laboratorios en los últimos meses de trabajo, no se le dedico tanto tiempo a su investigación, así como al ZnSe. Queda mucho trabajo pendiente como lo es el análisis de XRD en ambos compuestos. Debido a la no homogeneidad de la película de ZnSe, la medición de las 3 muestras fue inconclusa. Así como la medición UV-vis-NIR para la obtención de la brecha de energía de esta. Queda también como trabajo pendiente el análisis elemental ya que es una técnica de caracterización que complementaria el análisis de Raman. Para la película delgada de  $Sb_2(S,Se)_3$  queda pendiente el análisis de Raman ya que esta caracterización da información relevante al compuesto.

## Bibliografía

- 1 Aragón González, G., Canales Palma, A. and Leon Galicia, A., 2004. Termodinámica básica para ingenieros. México: UAM, Unidad Azcapotzalco.
- 2 Capítulo 1 - Energía y fuentes de energía. (2020). Retrieved 20 May 2020, from <https://www.foronuclear.org/es/energia-nuclear/faqas-sobre-energia/capitulo-1>
- 3 Twidell, J., & Weir, A. (2015). *Renewable energy resources* (3rd ed.). New York, NY: Routledge.
- 4 Inglesi-Lotz, R. (2016). The impact of renewable energy consumption to economic growth: A panel data application. *Energy Economics*, 53, 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2015.01.003>
- 5 Tugcu, C.T., Ozlturk, I, Aslain, A. 2012. Renewable and non-renewable energy consumption and economic growth revisited: Evidence from G7 countries. *Energy economics*. 34, 1942- 1950.
- 6 Menegaki, A.N. 2011. Growth and renewable energy in Europe: A random effect model with evidence for neutrality hypothesis. *Energy Economics*. 33:257-263.
- 7 Secretaria de Energía (2018). Programa de Desarrollo del Sistema Eléctrico Nacional. Recuperado de <https://www.gob.mx/sener/acciones-y-programas/programa-de-desarrollo-del-sistema-electrico-nacional-33462>
- 8 Kalogirou, S. (2014). *Solar energy engineering* (2nd ed.). Amsterdam: Academic Press.
- 9 Secretaria de Energía (2018). Prospectiva de Energías Renovables. Recuperado de <https://www.gob.mx/sener/documentos/prospectivas-del-sector-energetico>
- 10 Alemán-Nava, G. S., Casiano-Flores, V. H., Cárdenas-Chávez, D. L., Díaz-Chávez, R., Scarlat, N., Mahlkecht, J., ... Parra, R. (2014). Renewable energy research progress in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 140–153. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.004>
- 11 IIE. Geographic information system for renewable energies (<http://sag01.iie.org.mx/evaluarer/welcomeSIGER.html>) 2010

- 12 Huerta Mascotte, Eduardo, & Mata Chávez, Ruth Ivonne, & Estudillo-Ayala, Julián Moisés, & Sierra Hernández, Juan Manuel, & Guryev, Igor, & Lizárraga Morales, Rocío Alfonsina (2016). Estudio de las características de una celda fotovoltaica para el uso eficiente de la energía solar. *Acta Universitaria*, 26(1),30-34. [fecha de Consulta 21 de mayo de 2020]. ISSN: 0188-6266. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=416/41648312007>
- 13 Huerta Mascotte, E., Mata Chávez, R. I., Estudillo Ayala, J. M., Sierra Hernández, J. M., Guryev, I., & Lizárraga Morales, R. A. (2016). Solar cell characteristics study for solar energy efficient use. *Acta Universitaria*, 26(NE-1), 30–34. <https://doi.org/10.15174/au.2016.868>
- 14 Kittel, C., & McEuen, P. (2005). *Introduction to solid state physics* (8th ed., pp. 503-506). Hoboken, NJ: John Wiley & Sons.
- 15 Hamakawa, Y. (2004). *Thin-film solar cells* (1st ed.). Berlin: Springer.
- 16 Kowsar, Abu & Farhad, S.F.U. & Rahaman, Mashudur & Islam, Md & Imam, Abdullah & Debnath, Sumon & Sultana, Munira & Hoque, Md & Sharmin, Afrina & Mahmood, Zahid. (2019). Progress in Major Thin-film Solar Cells: Growth Technologies, Layer Materials and Efficiencies. *International Journal of Renewable Energy Research*. 9. 579-597.
- 17 Sinsersuksakul, P., Hartman, K., Bok Kim, S., Heo, J., Sun, L., Hejin Park, H., Gordon, R. G. (2013). Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer. *Applied Physics Letters*, 102(5). <https://doi.org/10.1063/1.4789855>
- 18 Hode, G. (2002). *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films* (1st ed.). New York, NY: Marcel Dekker.
- 19 Zhang, Q., Li, H., Ma, Y., & Zhai, T. (2016). ZnSe nanostructures: Synthesis, properties and applications. *Progress in Materials Science*, 83, 472–535. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.07.005>

- 20 Nikesh VV, Lad AD, Kimura S, Nozaki S, Mahamuni S. Electron energy levels in ZnSe quantum dots. *J Appl Phys* 2006; 100:113520
- 21 Hassanien, A. S., Aly, K. A., & Akl, A. A. (2016). Study of optical properties of thermally evaporated ZnSe thin films annealed at different pulsed laser powers. *Journal of Alloys and Compounds*, 685, 733–742. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.180>
- 22 Dhanasekaran, V., Mahalingam, T., Rhee, J. K., & Chu, J. P. (2013). Structural and optical properties of electrosynthesized ZnSe thin films. *Optik*, 124(3), 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2011.11.063>
- 23 Sadekar, H. K., Ghule, A. V., & Sharma, R. (2013). Nanocrystalline ZnSe thin films prepared by solution growth technique for photosensor application. *Composites Part B: Engineering*, 44(1), 553–557. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.03.003>
- 24 Calixto-Rodriguez, M. & Moreno Garcia, Harumi & Nair, M.T.S. & Nair, P. K. (2013). Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. 2. Q69-Q73. 10.1149/2.027304jss.
- 25 Rizzo, A., Tagliente, M. A., Caneve, L., & Scaglione, S. (2000). Influence of the momentum transfer on the structural and optical properties of ZnSe thin films prepared by r.f. magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 368(1), 8–14. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01104-9](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01104-9)
- 26 Estrada, C. A., Nair, P. K., Nair, M. T. S., Zingaro, R. A., & Meyers, E. A. (1994). Chemical Bath Deposition of ZnSe and CuSe Thin Films Using N, N-Dimethylselenourea. 141(3), 802–806.
- 27 Chen, L., Zhang, D., Zhai, G., & Zhang, J. (2010). Comparative study of ZnSe thin films deposited from modified chemical bath solutions with ammonia-containing and ammonia-free precursors. *Materials Chemistry and Physics*, 120(2–3), 456–460. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.11.041>

- 28 Wei, A., Zhao, X., Liu, J., & Zhao, Y. (2013). Investigation on the structure and optical properties of chemically deposited ZnSe nanocrystalline thin films. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 410, 120–125. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.10.031>
- 29 A. Arato, E. Cardenas, S. Shaji, J. J. O'Brien, J. Liu, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, B. Krishnan (2009) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:C/CdS p-n junction by laser irradiation. *Thin Solid Films*, 57, 2493-2496.
- 30 Messina Fernández, S. (2009). Celdas Solares en Película Delgada Policristalina con Calcogenuros de Antimonio como Absorbedor (PhD). Universidad Autónoma de México.
- 31 Rajan, T. V.; Sharma, C. P.; Sharma, Ashok (1992). *Heat Treatment: Principles and Techniques*. Prentice Hall. p. 1
- 32 Green, MA, Dunlop, ED, Hohl-Ebinger, J, Yoshita, M, Kopidakis, N, Hao, X. Solar cell efficiency tables (version 59). *Prog Photovolt Res Appl*. 2022; 30(1): 3- 12. doi:10.1002/pip.3506
- 33 Güllü, Hasan & Isik, Mehmet & Gasanly, N & Parlak, Mehmet. (2020). Influence of temperature on optical properties of electron-beam-evaporated ZnSe thin film. *Physica Scripta*. 95. 10.1088/1402-4896/ab8eef.
- 34 S. Jabri, G. Amiri, V. Sallet, A. Souissi, A. Meftah, P. Galtier, M. Oueslati, Study of the optical properties and structure of ZnSe/ZnO thin films grown by MOCVD with varying thicknesses, *Physica B: Condensed Matter*, Volume 489, 2016, Pages 93-98, ISSN 0921-4526, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.02.025>.
- 35 H. Moreno García (2007). Celdas Solares de CdS-PbS por Deposito Químico (Tesis de maestría). Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México
- 36 Adaikalam, Kathalingam & Ambika, N. & Kim, M. & Elanchezhian, J. & Chae, Yeonsik & Rhee, J. (2010). Chemical bath deposition and characterization of nanocrystalline ZnO thin films. *MATERIALS SCIENCE-POLAND*. 28. 513.
- 37 K. Kacha, F. Djefal, H. Ferhati, L. Foughali, A. Bendjerad, A. Benhaya, A. Saidi, Efficiency improvement of CIGS solar cells using RF sputtered TCO/Ag/TCO thin-film as

- prospective buffer layer, *Ceramics International*, Volume 48, Issue 14, 2022, Pages 20194-20200, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.298>.
- 38 O. Mejía Ramírez (2018). Síntesis y caracterización de películas delgadas de ZnSe aplicadas como capa buffer en celdas solares de materiales emergentes (Tesis de Licenciatura). Universidad Autónoma de San Luis Potosí
- 39 Química Analítica Cuantitativa. R.A. Day y A.L. Underwood. 5ª Ed. Prentice Hall, 1995
- 40 Vázquez Nin, G., & Echeverría, O. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. México: Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- 41 Castillo Plata, F., & Palacios Mandujano, M. (2017). *Crecimiento y Caracterización de películas delgadas del Semiconductor Ternario  $CdS_{1-x}Se_x$  Mediante ablación Laser y Deposito en Baño químico* (Licenciatura) Instituto Politécnico Nacional.
- 42 Luis Noel, A., Flabio Armando, M., & Benjamín Eduardo, P. (2014). *DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA PARA LA CARACTERIZACIÓN ELECTRICA DE CELDAS FOTOVOLTAICAS MEDIANTE INSTRUMENTACIÓN VIRTUAL* (Maestría). CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S.C. POSGRADO.
- 43 De relaciones ecosociales y cambio global, N.º 138 2017, pp. 109-121
- 44 (2022). from [https://joint-research-centre.ec.europa.eu/pvgis-photovoltaic-geographical-information-system\\_en](https://joint-research-centre.ec.europa.eu/pvgis-photovoltaic-geographical-information-system_en)
- 45 Reyes Tolosa, M. Modelo de nucleación y crecimiento de capas nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustratos cerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos híbridos. (Doctorado). Universidad Politécnica de Valencia
- 46 Reyes Tolosa, M. (2022). *Modelo de nucleación y crecimiento de capas nanoestructuradas de óxido de zinc sobre sustratos cerámicos con aplicación a materiales fotovoltaicos híbridos*. (Doctorado). Universidad Politécnica de Valencia.
- 47 Recio, J. M. (2016). *An introduction to high-pressure science and technology*.

- 48 Calderón Villajos, R. (2014). *Nanocristales Hidrotermales de vanadatos tetragonales. Morfología y optimización de su upconversion* (DOCTORADO). UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
- 49 Hegedus, S. S., & Shafarman, W. N. (2004). Thin-film solar cells: Device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12(2–3), 155–176. <https://doi.org/10.1002/pip.518>
- 50 Kumar, V., Sharma, H., Singh, S. K., Kumar, S., & Vij, A. (2019). Enhanced near-band edge emission in pulsed laser deposited ZnO/c-sapphire nanocrystalline thin films. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 125(3), 0. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2485-0>
- 51 García-Rocha, M., López-Luna, E., de Melo, O., Hernández-Calderón, I., Sitter, H., & Andreev, A. (1997). Optical and structural properties of ZnSe/GaAs interfaces. *Applied Surface Science*, 112, 165-170. doi: 10.1016/s0169-4332(96)00981-6
- 52 Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, H. Xie, S. López-Marino, M. Neuschitzer, S. Giraldo, M. Dimitrievska, M. Placidi, V. Izquierdo-Roca, F.A. Pulgarín-Agudelo, O. Vigil-Galán, E. Saucedo, Ultra-thin CdS for highly performing chalcogenides thin film based solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 158, Part 2, 2016, Pages 138-146, ISSN 0927-0248, <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.12.037>.
- 53 Ficha de datos de seguridad según 1907/2006/CE, Artículo 31. (2020) [https://www.agilent.com/cs/library/msds/CJ30H\\_EUSpanish.pdf](https://www.agilent.com/cs/library/msds/CJ30H_EUSpanish.pdf)
- 54 Ficha de datos de seguridad conforme al Reglamento (CE) no 1907/2006 (REACH). (2021) <https://www.carlroth.com/medias/SDB-1HH4-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wzMDM3NDh8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNIY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oNmYvaGY0LzkwMTg5NjEzNjI5NzQucGRmfDcxNWNkOTlhMDEzOWMwYzk2OTRhMTU2ODVhODY5YmU3OWMzZDY4MGUxMWFmN2EwZDRlZTcyYzBhMTViMDc3MzE>
- 55 Vallejo Lozada, W. (2013). Síntesis de capas buffer para celdas solares de película delgada. *ELEMENTOS*, 2(2). doi: 10.15765/e.v2i2.177

- 56 Mishra, P., & Jain, K. (2001). First- and second-order Raman scattering in nanocrystalline silicon. *Physical Review B*, 64(7). doi: 10.1103/physrevb.64.073304
- 57 Tuschel, D. (2016). *Why are the Raman Spectra of Crystalline and Amorphous Solids Different?* [Video]. YouTube.