



*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Estudio teórico-experimental de celdas solares basadas en las hetero-
estructuras IZO/CdTe e IZO/CuO**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Doctor@ en Dispositivos Semiconductores*

*Presentada por:
Ana Cristina Carranza Sánchez #221570101*

*Dirigida por:
Dr. Enrique Rosendo Andrés
Director*

***Dr. Crisóforo Morales Ruíz**
Co-Director*

***Dr. Eduardo Camacho Espinosa**
Co-Director Externo*

*©BUAP, 10-2025.
Todos los derechos reservados.*

Beca SECIHTI #919234

ÍNDICE

Lista de tablas	7
Lista de figuras	8
Abreviaciones y símbolos	12
Agradecimientos	14
Introducción	15

Capítulo I. Conceptos Básicos

1.1 Energías alternas	17
1.1.1 Conversión de energía fotovoltaica	17
1.1.2 Tipos de celdas solares	17
1.1.3 Celdas solares de película delgada	18
1.1.4 Celdas comerciales	19
1.2 Fundamentos de las celdas solares	21
1.2.1 Ecuaciones de los semiconductores	21
1.2.2 Unión p-n	22
1.2.3 Homo y heterounión	26
1.2.3.1 Heterounión	26
1.2.3.2 Diagrama de bandas	27
1.2.4 Condiciones de frontera	30
1.2.5 Tasa de generación	30
1.2.6 Efectos de recombinación	32
1.2.7 Tiempo de vida media (τ)	33
1.3 Propiedades eléctricas de las celdas solares	35
1.3.1 Eficiencia (η)	35
1.3.2 Respuesta espectral ($SR(\lambda)$)	36
1.3.3 Eficiencia Cuántica Externa (EQE)	37
1.3.4 Coeficiente de absorción (α)	39
1.3.5 Efectos de resistencia (R_s y R_{sh})	40
1.3.6 Efectos de temperatura	43
1.3.7 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})	44
1.3.8 Corriente de corto circuito (I_{sc})	45
1.3.9 Factor de llenado (FF)	47
1.3.10 Contactos metálicos	47
1.3.10.1 Contacto Schottky	49
1.3.10.2 Función trabajo (Φ)	50

1.3.10.3 Contactos transparentes	50
Referencias	52

Capítulo II. Metodología

2.1 Simulación de heteroestructuras	56
2.1.1 Parámetros de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO	57
2.2 Diagrama general del depósito de las películas obtenidas	58
2.2.1 Limpieza de sustratos	58
2.3 Depósito de películas de ZnO	59
2.4 Depósito de películas de IZO	59
2.4.1 Equipo de sputtering	59
2.4.2 Tratamiento térmico de películas de IZO	60
2.5 Obtención de películas de CdTe	61
2.5.1 Condiciones de depósito	61
2.6 Obtención de películas de CuO	62
2.6.1 Condiciones de depósito	63
2.7 Fabricación de celdas solares	63
2.7.1 Celdas solares IZO/CdTe	63
2.7.1.1 Activación del CdTe	65
2.7.1.2 Depósito de contactos	65
2.7.2 Celdas solares IZO/CuO	66
Referencias	68

Capítulo III. Resultados teóricos

3.1 Resultados de la simulación TCO/IZO/CdTe	71
3.1.1 Diagrama de bandas	71
3.1.2 Efecto del band gap de la capa p y capa n	72
3.1.3 Efecto del espesor de la capa p y capa n	73
3.1.4 Efecto de la concentración de portadores N_A y N_D	75
3.1.5 Efecto de los contactos: posterior y frontal	77
3.1.6 Efecto de la resistencia en serie (R_s) y paralelo (R_{sh})	79
3.1.7 Efecto de la temperatura	80
3.1.8 Efecto de la densidad de defectos en la interfaz	81
3.1.9. Eficiencia cuántica externa (EQE), efecto del TCO comercial	82

3.1.10 Efecto del coeficiente de absorción del CdTe	83
3.1.11 Efecto de recombinación en función del espesor del CdTe	84
3.2 Resultados de la simulación TCO/IZO/CuO	86
3.2.1 Diagrama de bandas	86
3.2.2 Diagrama de bandas	86
3.2.3 Efecto del band gap de la capa p y capa n	87
3.2.4 Efecto del espesor de la capa p y capa n	88
3.2.5 Efecto de la concentración de portadores N_A y N_D	89
3.2.6 Efecto del contacto posterior	91
3.2.7 Efecto de la resistencia en serie (R_s) y paralelo (R_{sh})	92
3.2.8 Efecto de la temperatura	94
3.2.9 Efecto de la densidad de defectos en la interfaz	95
Referencias	97

Capítulo IV. Resultados experimentales y discusión

4.1 Obtención de la capa n	102
4.1.1 Efecto de modificar la concentración de indio a las películas de IZO	102
4.1.1.1 Cambios estructurales	102
4.1.1.2 Cambios morfológicos	107
4.1.1.3 Composición química	110
4.1.1.4 Cambios ópticos	115
4.1.2 Efecto del tratamiento térmico a las películas de IZO	117
4.1.2.1 Cambios estructurales	117
4.1.2.2 Cambios morfológicos	118
4.1.2.3 Composición química	120
4.1.2.4 Cambios optoelectrónicos	121
4.1.2.5 Análisis comparativo para la selección de las películas para fabricar las celdas solares	124
4.2 Evaluación de los resultados para la elección de un material tipo p	124
4.2.1 Propiedades estructurales	124
4.2.2 Propiedades morfológicas	125
4.2.3 Propiedades ópticas	126
4.2.4 Propiedades eléctricas	127

Capítulo V. Fabricación y caracterización de celdas solares

5.1 Celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO	129
--	------------

5.1.1 Impacto en las curvas J-V	129
5.1.2 Comparación de parámetros teóricos-experimentales IZO-CuO	130
5.1.2.1 Simulación SCAPS-1D valores teóricos-experimentales IZO-CuO	133
5.1.3 Comparación de parámetros teóricos-experimentales IZO-CdTe	135
5.1.3.1 Simulación SCAPS-1D valores teóricos-experimentales IZO-CdTe	136
5.2 Celda solar fabricada Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo	138
5.2.1 Impacto en la morfología.....	138
5.2.2 Impacto en la eficiencia cuántica	139
5.3 Efecto de modificar el TCO en celdas solares IZO/CdTe	140
5.3.1 Impacto en las curvas J-V	140
5.3.2 Impacto en la eficiencia cuántica	141
5.3.3 Evaluación de los resultados para la elección de un TCO	142
Conclusiones	144
Referencias	146
Participación en Congresos	152
Publicación de artículo	153
Trabajo a Futuro	154
Anexos	
Anexo 1. Solar Cell Capacitance Simulator(SCAPS-1D)	155
Anexo 2. Obtención de las condiciones de depósito del ZnO	163
Anexo 3. Ecuaciones para la construcción del diagrama de bandas	167
Anexo 4. Métrica para determinar la mejor película de IZO	171
Anexo 5. Caracterización estructural, morfológica, composición química, óptica y eléctrica de las películas de IZO con tratamiento térmico	173
Anexo 6. Ajuste del Espectro de Absorción (ASF)	183

Resumen

Actualmente las celdas solares de CdTe/CdS han logrado escalar hacia la producción comercial de módulos fotovoltaicos y en sus esfuerzos para reducir su toxicidad se han propuesto diferentes alternativas: la disminución de los espesores de las capas y el uso de $MgCl_2$ en el proceso de activación. Sin embargo, esto no ha sido suficiente por los peligros que implica la manipulación de estos compuestos. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos materiales de baja toxicidad es necesaria para abastecer la demanda energética sin poner en peligro el medio ambiente y a los seres humanos. En este trabajo se presenta un estudio teórico-experimental del Óxido de Zinc con Indio (IZO) como capa ventana en celdas solares de heterounión IZO/CdTe e IZO/CuO. La investigación busca reducir la toxicidad de las celdas solares tradicionales de CdTe, proponiendo el uso de IZO en lugar de CdS que además de ser un material tóxico, presenta una absorción parásita que no contribuye a la fotocorriente de la celda. Asimismo, se evalúa como capa absorbidora el CuO como alternativa por ser un material de baja toxicidad, alta estabilidad y económico. En el capítulo I se presenta el marco teórico sobre los conceptos básicos de energías alternativas y fundamentos de las celdas solares, en el capítulo II se muestra la metodología para la simulación de las heteroestructuras en SCAPS-1D, depósito de las películas por sputtering (IZO, CdTe, CuO) y la fabricación de las celdas solares (IZO/CdTe, IZO/CuO). En el capítulo III se muestran los resultados teóricos simulados en SCAPS-1D de las dos heteroestructuras propuestas TCO/IZO/CdTe, TCO/IZO/CuO. Finalmente, en el capítulo IV se presentan los resultados experimentales y la caracterización estructural, morfológica, química, óptica y eléctrica de las películas depositadas y de las celdas solares fabricadas.

Los resultados muestran que las películas de IZO tienen una alta transmitancia y baja resistividad lo que las hace adecuadas para ser usadas como capa n en celdas solares. La celda solar ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo resultó en una eficiencia de conversión de potencia máxima (PCE) del 4.53%, con un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.48 V, una densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) de 22.1 mA/cm² y un factor de llenado (FF) del 42.47%. Se logró una eficiencia cuántica máxima del 83% con ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo. Mientras que las celdas IZO/CuO no mostraron efecto fotovoltaico debido a problemas de acoplamiento de bandas y morfología del CuO. El estudio concluye que tanto el IZO como el CuO tienen un potencial para ser utilizados en celdas solares, sin embargo, se requiere mejorar la interfaz, los contactos metálicos y adecuar el proceso de activación principalmente para poder aumentar la eficiencia.

Lista de tablas

Tabla 1. Parámetros de simulación de los materiales utilizados: IZO, CdTe, CuO, ITO.

Tabla 2. Parámetros de depósito para la obtención de películas de IZO.

Tabla 3. Efecto del contacto posterior en los parámetros eléctricos de la celda solar CuO/IZO.

Tabla 4. Efecto del contacto posterior en los parámetros eléctricos de la celda solar CuO/IZO

Tabla 5. Parámetros cristalográficos, relaciones atómicas In/In+Zn y compuestos homólogos para todas las muestras obtenidas.

Tabla 6. Porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en las películas obtenidas.

Tabla 7. Rugosidad cuadrática media (RMS), asimetría de la superficie y rugosidad promedio de las muestras investigadas.

Tabla 8. Datos experimentales y teóricos del IZO y CdTe para la construcción del diagrama de bandas.

Tabla 9. Parámetros teóricos y valores experimentales obtenidos para la simulación de las heteroestructuras Al/ITO/IZO/CuO/Ni y Ag/ITO/IZO/CuO/Ni.

Tabla 10. Parámetros teóricos y valores experimentales obtenidos para la simulación de las heteroestructuras Al/ITO/IZO/CdTe/Pt y Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo

Tabla 11. Valores eléctricos obtenidos de las celdas solares de TCO/ZnO/IZO-32/CdTe-350/Cu-Mo.

Lista de figuras

- Figura 1. Esquema del desarrollo de las generaciones de las celdas solares.
- Figura 2. Diagrama esquemático de una celda solar de banda prohibida graduada de tres capas ZnS/CdS/CdTe fabricada con materiales tipo n.
- Figura 3. El espectro solar y los límites de las celdas fotovoltaicas comerciales.
- Figura 4. Estructura de unión p-n simple con la formación de la región de carga espacial (W).
- Figura 5. Condiciones de equilibrio en una celda solar: (a) bandas de energía; (b) campo eléctrico; y (c) densidad de carga.
- Figura 6. Diagrama de heterounión p-n a) antes de hacer contacto, b) en contacto.
- Figura 7. Tipos de heterouniones a) straddling, b) staggered, y c) broken gap.
- Figura 8. Diagrama de bandas a) sin contacto, b) en equilibrio térmico.
- Figura 9. Transiciones de electrones entre estados localizados (en banda prohibida) y no localizados (bandas).
- Figura 10. Procesos de recombinación en semiconductores; a) Shockley-Read-Hall, b) Radiativa, c) Auger.
- Figura 11. Efecto de la vida media base en el rendimiento de la celda solar.
- Figura 12. Máxima eficiencia teórica en función del band gap de semiconductores para un espectro global AM1.5.
- Figura 13. Respuesta espectral interna de una celda solar de silicio.
- Figura 14. Gráfica de la eficiencia cuántica externa de una celda solar y las principales pérdidas.
- Figura 15. Coeficiente de absorción α (cm^{-1}) del GaAs, Si, CuO y CdTe.
- Figura 16. Modelo de circuito de celda solar, el diodo 1 representa la corriente de recombinación en las regiones casi neutras ($\propto e^{qV/kT}$), mientras que el diodo 2 representa la recombinación en la región de agotamiento ($\propto e^{qV/2kT}$), así mismo se muestran la resistencia en serie (R_S) y paralelo (R_{Sh}).
- Figura 17. Efecto de la resistencia en serie sobre la característica corriente-voltaje de una celda solar ($R_{Sh} \rightarrow \infty$).
- Figura 18. Efecto de la resistencia en paralelo de la característica corriente-voltaje de una celda solar ($R_s = 0$).
- Figura 19. Efecto de la temperatura en las curvas J-V de una celda solar.
- Figura 20. Densidad de corriente de cortocircuito ideal de una celda solar de unión p-n en función del intervalo de banda.
- Figura 21. Diagrama esquemático de energía de un semiconductor y un metal (a) antes de hacer contacto y (b) en contacto.
- Figura 22. Esquema donde los huecos pueden atravesar una delgada barrera de potencial de una capa de agotamiento fuertemente dopada con p hacia el metal.
- Figura 23. Esquema de un semiconductor p con el metal 1 formando un contacto óhmico, mientras que el metal 2 forma un contacto Schottky.
- Figura 24. Funciones de trabajo de los metales en función de su número atómico.
- Figura 25. Transmitancia de TCOs comerciales: FTO, ITO y AZO.
- Figura 26. Diagrama de celdas solares simuladas en SCAPS-1D: a) IZO/CdTe, b) IZO/CuO
- Figura 27. Diagrama de flujo para la obtención y caracterización de las películas IZO
- Figura 28. a) Equipo de sputtering CINVSTAV-Mérida, b) interior de la cámara
- Figura 29. Distribución y cantidad de virutas de indio sobre el blanco de zinc a) 8, b) 12, c) 16, d) 24, e) 32, y f) 40.

Figura 30. Horno tubular para el tratamiento térmico de las películas de IZO, CINVESTAV-Mérida

Figura 31. a) Equipo de sputtering para el depósito de CdTe CINVESTAV-Mérida, b) interior de la cámara

Figura 32. Diagrama de flujo de los parámetros de depósito de las películas de CdTe depositadas por RF-Sputtering.

Figura 33. a) Equipo de sputtering para el depósito de CuO, CINVESTAV-Mérida, b) interior de la cámara.

Figura 34. Diagrama de flujo de los parámetros de depósito de las películas de CuO obtenidas por RF-Sputtering.

Figura 35. Diagrama de flujo de los parámetros utilizados para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe.

Figura 36. Configuración tipo superestrato de la celda solar fabricada IZO/CdTe.

Figura 37. a) Horno tubular para la activación de las celdas, b) celdas activadas

Figura 38. Cámara sputtering con blancos de a) Cu, b) Mo y c) mascarillas.

Figura 39. Diagrama de flujo de los parámetros utilizados para la fabricación de las celdas solares IZO/CuO.

Figura 40. Configuración tipo superestrato de la celda solar fabricada IZO/CuO.

Figura 41. Representación esquemática de la celda solar simulada (Al/ITO/IZO/CdTe/contacto posterior).

Figura 42. Diagrama de bandas de la celda solar IZO/CdTe simulada.

Figura 43. Curva J_{sc} (mA/cm^2) vs Voltaje (V) variando el band gap a) CdTe b) IZO

Figura 44. Diagrama de bandas de energía ΔE_c y ΔE_v a) CdTe, b) IZO

Figura 45. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con variación en los espesores a) capa p, b) capa n.

Figura 46. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de portadores a) aceptores N_A y b) donadores N_D .

Figura 47. Curvas J-V de la celda solar IZO/CdTe con diferentes metales como contacto posterior.

Figura 48. Influencia de la resistencia en serie y la resistencia en paralelo en los parámetros eléctricos (a) J_{sc} y V_{oc} , (b) PCE y FF.

Figura 49. Gráfico de la densidad de corriente vs voltaje con efecto de la temperatura para celdas IZO/CdTe

Figura 50. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de la densidad de defectos (N_t) en la interfaz IZO/CdTe.

Figura 51. Eficiencia Cuántica Externa (EQE), a) TCO-comerciales y b) curvas J-V con efecto del TCO utilizado.

Figura 52. a) Efecto del coeficiente de absorción del CdTe, b) espectros SCAPS-1D del coeficiente de absorción para CdTe.

Figura 53. Eficiencia (%) y tasa de recombinación ($\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$) en función del espesor del absorbedor (μm).

Figura 54. Representación esquemática de la celda solar simulada (Contacto frontal/ITO/IZO/CuO/contacto posterior).

Figura 55. Diagrama de bandas de la celda solar simulada Ni/CuO/IZO/ITO/Al.

Figura 56. Curva J_{sc} (mA/cm^2) vs Voltaje (V) a) band gap del CuO b) band gap IZO

Figura 57. a) Esquema de la variación del band gap del IZO, b) diferencia de energía ΔE_V .

Figura 58. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con variación de a) espesor capa p, b) espesor de la capa n.

Figura 59. Comportamiento de PCE, FF, JSC y VOC con la variación de a) portadores aceptores NA y b) portadores donadores ND.

Figura 60. Esquema del efecto de la concentración de portadores a) aceptores, b) donadores

Figura 61. Gráfico del efecto del contacto posterior en la densidad de corriente vs voltaje

Figura 62. Influencia de la resistencia en serie y la resistencia en paralelo en los parámetros eléctricos (a) JSC y VOC, (b) PCE y FF.

Figura 63. Gráfico de la densidad de corriente vs voltaje con efecto de la temperatura

Figura 64. Comportamiento de PCE, FF, JSC y VOC con la variación de la densidad de defectos (N_t) en la interfaz IZO/CuO.

Figura 65. Patrones GI-XRD de a) ZnO, b) virutas de indio y c-g) películas delgadas de IZO.

Figura 66. Representación de compuestos homólogos de $(ZnO)_k(In_2O_3)$ mediante la repetición de capas InO_2/In_2ZnO_{k+1} .

Figura 67. Espectros Raman de las películas a) ZnO y b-f) películas IZO obtenidas con diferentes concentraciones de In.

Figura 68. Imágenes FE-SEM a) ZnO, b) IZO-8, c) IZO-16, d) IZO-24, e) IZO-32 y f) IZO-40.

Figura 69. Micrografías de la sección transversal de las películas de ZnO e IZO.

Figura 70. Imágenes AFM de las películas a) ZnO y b-f) IZO con diferentes concentraciones de indio.

Figura 71. Espectro de estudio de las películas de ZnO e IZO.

Figura 72. Perfil profundo de XPS: a) ZnO, b) IZO-8, c) IZO-16, d) IZO-24, e) IZO-32 y f) IZO-40.

Figura 73. Espectros de nivel central XPS de alta resolución de la separación de estados electrónicos: a) Zn y b) In.

Figura 74. Espectros XPS-Zn2p3/2, O1s e In3d5/2 y porcentajes de deconvoluciones de especies presentes.

Figura 75. Propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO e IZO: a) Espectros de transmitancia y b) comportamiento de la energía de banda prohibida en función del número de virutas.

Figura 76. Energía de Urbach para las películas de IZO investigadas.

Figura 77. Gráficas de los parámetros estructurales a) 2θ , b) tamaño de cristalito, c) densidad de dislocación, d) estrés, e) distancia interplanar y f) parámetro de red c.

Figura 78. Imágenes FE-SEM ZnO, IZO-8, IZO-16, IZO-24, IZO-32 e IZO-40 sin tratamiento y con tratamiento térmico ZnO-TT, IZO-8-TT, IZO-16-TT, IZO-24-TT, IZO-32-TT e IZO-40-TT.

Figura 79. Micrografías de la sección transversal de las películas de ZnO e IZO sin tratamiento y después del tratamiento térmico.

Figura 80. Gráficas de la morfología de las películas de ZnO e IZO a) Rugosidad RMS, b) Rugosidad promedio, c) Asimetría superficial y d) Curtosis superficial.

Figura 81. Gráficas del porcentaje atómico de los elementos en las películas de ZnO e IZO sin y con tratamiento térmico: a) Zn, b) O, c) In y d) C.

Figura 82. Propiedades ópticas de las películas obtenidas sin y con tratamiento térmico: a) Transmitancia promedio, b) Band gap, c) Transmitancia 550 nm, y d) Energía de Urbach.

Figura 83. Propiedades eléctricas de películas de IZO, resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$), movilidad (cm^2/Vs) y concentración de portadores (cm^{-3}).

Figura 84. Patrón de DRX, de las películas obtenidas a diferentes temperaturas: a) CdTe y b) CuO.

Figura 85. Imágenes FE-SEM de superficie y transversales: a-c) CdTe y b-d) CuO.

Figura 86. Espectros de transmitancia de las películas a) CdTe y b) CuO, Método de Tauc para la obtención del band gap c) CdTe y d) CuO.

Figura 87. Parámetros eléctricos: concentración de portadores (cm^{-3}), movilidad (cm^2/Vs) y

resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) del CdTe y CuO.

Figura 88. Gráficas J-V de las celdas fabricadas con sustrato de ITO, como capa n IZO-8 e IZO-32 y como capa p CdTe y CuO.

Figura 89. Diagrama de bandas ajustado a los parámetros experimentales obtenidos de la heterounión IZO/CuO.

Figura 90. Diagrama de bandas ajustando los valores de ΔE_C , ΔE_V y V_{bi} , con $\phi = 5.6 \text{ eV}$, $\chi = 4.7 \text{ eV}$.

Figura 91. Gráficas J-V de las celdas simuladas IZO/CuO con los parámetros optimizados y parámetros experimentales.

Figura 92. Diagrama de bandas ajustado a los parámetros experimentales obtenidos de la celda Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo.

Figura 93. Gráficas J-V de las celdas simuladas IZO/CuO con los parámetros optimizados y parámetros experimentales.

Figura 94. Imagen FE-SEM transversal a) estructura Vidrio/ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo, b) magnificación de la interfaz IZO/CdTe.

Figura 95. EQE de la celda solar ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo y la densidad de corriente integrada (mA/cm^2).

Figura 96. Gráficas J-V de las celdas fabricadas con diferentes sustratos (AZO, FTO e ITO), a) celdas en oscuridad, b) celdas con iluminación,

Figura 97. Eficiencia Cuántica Externa (EQE), a) para diferentes TCO y b) densidad de corriente integrada (mA/cm^2).

Figura 98. Gráfica comparativa de la EQE de celdas solares y la transmitancia de los TCO's utilizados (AZO, FTO, ITO).

Figura 99. Parámetros eléctricos: concentración de portadores (cm^{-3}), movilidad (cm^2/Vs) y resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) del AZO, FTO e ITO.

Abreviaciones

A_0 = Factor de idealidad del diodo
A= Activado
AZO = Óxido de Zinc Aluminio
BSF = Campo de superficie posterior
B-S = Blanco-sustrato
Calif. = Calificación
CBD= Depósito por Baño Químico
CB= Banda de Conducción
cm = Centímetros
CSVT= Transporte de Vapor en Espacio Cerrado
CSS= Sublimación de Espacio Cercano
CVD= Depósito de Vapor Químico
DSSC= Celdas Solares Sensibilizadas con Colorantes
 \vec{D} = Campo de desplazamiento
 D_n, D_p = Coeficiente de difusión de electrones y huecos portadores minoritarios (cm^2/s)
e = Transición de excitación
 e^- = Electrones
ec = ecuación
 \vec{E} = Campo eléctrico
 E_0 = Energía del vacío
 E_c = Energía banda de conducción
 E_F = Energía de Fermi
 E_g = Energía de band gap
 E_i = Energía intrínseca
 E_v = Energía banda de valencia
ED= Electrodeposición
EQE = Eficiencia Cuántica Externa
f = Flujo de fotones incidentes
FTO = Óxido de Estaño Flúor
FF= Factor de llenado
G = Tasa de generación
GI-XRD= Difracción de rayos X de incidencia rasante
 h^+ = Huecos
 I_m = Corriente de potencia máxima
 I_{max} = Corriente máxima de salida
ITO = Óxido de Estaño Indio
 I_{sc} = Corriente de corto circuito
 I_s = Corriente de saturación
IQE= Eficiencia Cuántica Interna
IZO = Óxido de Zinc Indio
 J_{sc} = Densidad de corriente de corto circuito
 \vec{j}_p = Densidad de corriente del hueco
 $j\gamma_{emit}$ = Corriente de fotones emitida
k= Constante de Boltzmann
MBE= Epitaxia de Haces Moleculares
Min= Minutos
M-O-M= Metal-Oxígeno-Metal
mTorr= Mili Torrs
 $N_{trap(n y p)}, n_{trap(n y p)}$ = Niveles de trampas localizados
 N_A = Densidad de impurezas aceptoras (cm^{-3})
 N_D = Densidad de impurezas donadoras (cm^{-3})
 N_c = Densidad efectiva de estados en la banda de conducción (cm^{-3})
 N_v = Densidad de estados en la banda de valencia (cm^{-3})
 N_t = Densidad de trampas (cm^{-3})

N_A^- = Concentración de aceptor ionizado
 N_D^+ = Concentración de donante ionizado
 n = factor de idealidad del diodo
 n_i = Concentración intrínseca
 n_o = Concentración de electrones en equilibrio
PCE= Eficiencia de Conversión de Energía
 p_o = Concentración de huecos en equilibrio
PV= Fotovoltaica
 P_{in} = Potencia total de la luz incidente
 P_m = Potencia máxima
 q = Carga del electrón
QDSC = Celdas Solares de Puntos Cuánticos
R= Reflectancia
 r = Tasa de recombinación
 R_s = Resistencia en serie
 R_{sh} = Resistencia en paralelo
SCCM= Standard Cubic Centimeters per Minute
 $S_{F,eff}$ = Velocidad efectiva de recombinación
 S_n = Velocidad de recombinación superficial
T= Temperatura
T.A = Temperatura Ambiente
 V_{bi} = Voltaje interconstruido
VB = Banda de valencia
 V_{oc} = Voltaje de circuito abierto
 V_m = Voltaje de potencia máxima
 W_D = Región de carga espacial
 $W_{N,P}$ = Región de carga espacial en n y p
W= Watts
 W_{opt} = Espesor óptico

Símbolos

α = Coeficiente de absorción
 ΔE_c = Diferencia de energía entre las bandas de conducción
 ΔE_v = Diferencia de energía entre las bandas de valencia
 δ_n, δ_p = Exceso de concentración de electrones y huecos (cm^{-3})
 ϵ_0 = Permitividad dieléctrica del vacío (F/m)
 ϵ = Permitividad dieléctrica relativa
 ϵ_{FC} = Energía de Fermi banda de conducción
 ϵ_{FV} = Energía de Fermi banda de valencia
 μ_p = Movilidad de huecos
 μ_n = Movilidad de electrones
 η = Eficiencia
 τ_n, τ_p = Tiempo de vida media electrones y huecos (s)
 τ_{n0}, τ_{p0} = Tiempo de vida media portadores minoritarios en exceso (s)
 $v_{m\acute{a}x}$ = Velocidad máxima
 ν_r = Frecuencia de umbral
 ϕ = Función trabajo
 χ = Afinidad electrónica

Agradecimientos

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), en especial al Posgrado en Dispositivos Semiconductores (PDS), por permitirme desarrollar nuevos conocimientos, gracias por hacerme crecer y ser parte de esta etapa de mi vida y al Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores (CIDS).

A la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación por la beca otorgada (#919234) para llevar a cabo mi proyecto de tesis (SECIHTI).

A las instituciones que han hecho posible la realización de esta tesis: Instituto de Ciencias de la BUAP (ICUAP), por el apoyo para la participación en congresos.

A la Vicerrectoría de Investigación y Estudios de Posgrado (VIEP), por el apoyo otorgado para la participación en Congresos (Ofic.VIEP-CMDA-2543-202).

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de Puebla (CONCYTEP), por el apoyo del proyecto otorgado (Convenio Número: 400/2024) y apoyo a Congresos nacionales e internacionales (Convenio Número: 282/2022, 400/2024).

A mis asesores de tesis, Dr. Enrique Rosendo Andrés y Crisóforo Morales Ruiz por confiar en mí para el desarrollo de esta tesis.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) unidad Mérida por permitirme realizar mi estancia de investigación del 2 de febrero de 2023 al 28 de junio del 2024. En especial al Laboratorio de Conversión de Energía y Fotogeneración de Hidrógeno donde se desarrolló la parte experimental de este trabajo. Agradezco cada una de las enseñanzas, acompañamiento y motivación, fue para mí un honor conocer personas trabajadoras y apasionadas en la ciencia Dr. Eduardo Camacho Espinosa, Dr. Ricardo Javier Mis Fernández, Dr. Eduardo Flores Cuevas y Dra. Mariely Loeza Poot.

A mis Profesores

Gracias por sus enseñanzas, consejos y cariño, pero sobre todo gracias por inspirarme a ser mejor cada día.

A mi Familia y Amigos

Gracias por estar incondicionalmente cada día, gracias por motivarme a ser siempre una buena persona.

Introducción

La energía solar, también conocida como energía fotovoltaica (PV), ha demostrado desde la década de 1970 que la raza humana puede obtener una parte sustancial de su energía eléctrica sin quemar combustibles fósiles (carbón, petróleo o gas natural) ni crear reacciones de fisión nuclear [1]. Los dispositivos que convierten la luz del sol en energía eléctrica son las celdas solares y este fenómeno físico se conoce como efecto fotovoltaico. Se espera que los mercados de celdas solares se expandan rápidamente a medida que aumenta el costo de la energía de fuentes convencionales y que el costo de las celdas solares disminuya debido a las mejoras tecnológicas y la fabricación a gran escala [2].

En el desarrollo de una celda fotovoltaica el material semiconductor debe absorber una gran parte del espectro solar más cercano a la superficie para lograr una alta eficiencia de recolección. El silicio es uno de los materiales semiconductores más utilizados en la fabricación de celdas solares de primera generación, sin embargo, presenta una absorción débil, lo que resulta en una baja eficiencia de recolección [3]. En la segunda generación de celdas solares, se utilizaron materiales de película delgada entre los que se encuentran CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, etc [4–8]. Aunque actualmente se ha desarrollado una tercera y cuarta generación de celdas solares, este estudio se enfoca en la segunda generación celdas solares de heterounión CdS/CdTe debido a su alta eficiencia de conversión de la energía solar [9] y a su actual aplicación como paneles fotovoltaicos [10]. Sin embargo, al ser materiales tóxicos se busca reemplazarlos por materiales amigables con el medio ambiente.

Recientes investigaciones demuestran que es posible sustituir el CdS por óxidos ternarios transparentes como es el caso del MZO reportado por A. H. Munshi y col. [11], pero se ha observado que se degrada en condiciones atmosféricas [12]. Por lo tanto, es necesario explorar otros óxidos y una alternativa amigable con el medio ambiente es IZO, debido a sus excelentes propiedades ópticas y eléctricas (alta transmitancia, baja resistividad, respectivamente), además de una alta estabilidad térmica y una excepcional resistencia a la oxidación [13–15]. Así mismo, los óxidos de cobre son candidatos para utilizarse como capa absorbidora y sustituir al CdTe. El CuO presenta un amplio rango de band gap desde 1.2 hasta 2.1 eV [16–18] ideal para las celdas solares y permiten una buena absorción espectral solar debido a su E_g de banda directa además su costo de producción es bajo.

Existe una gran variedad de técnicas para depositar las películas delgadas, entre las que se encuentran: la Epitaxia de Haces Moleculares (MBE) [19], Transporte de

Vapor en Espacio Cerrado (CSV) [20], Depósito de Vapor Químico (CVD) [21], Depósito por Baño Químico (CBD) [22], Depósito Electroquímico [23], Sputtering [24], etc. Sin embargo, Sputtering es un método potencial para depositar películas de IZO, CdTe y CuO uniformes y de gran área (~2-3 m).

Por todo lo anterior, en este trabajo se simuló y fabricaron celdas solares de heterounión por RF-sputtering utilizando IZO como capa ventana en dos materiales absorbentes el primero fue CdTe el cual mostró un buen acople en la unión p-n alcanzando eficiencias experimentales de ~5 %, para este tipo de heteroestructuras se tiene únicamente un reporte en la literatura obtenido por sol-gel [25]. En el caso del segundo material absorbente CuO no se obtuvo efecto fotovoltaico experimentalmente pero se presenta un análisis de las alternativas para la mejora de esta heterounión ya que en la literatura se reportan eficiencias del ~2% para la heterounión CuO/ZnO [26] y Cu₂O/ZnO [27], por lo que los óxidos de cobre tienen potencial y constituyen un campo de investigación prometedor para su aplicación en celdas solares.

Capítulo I. Conceptos Básicos

1.1 Energías alternas

En general, la economía energética, de los países industrializados se basa en el uso de energía fósil (carbón, petróleo y gas natural), así como energía nuclear (uranio ^{235}U) [28]. Sin embargo, este tipo de fuentes de energía son no-renovables. Por ello, es fundamental considerar cómo continuará el desarrollo tecnológico después de que esta fuente de energía se haya agotado y comenzar a desarrollar alternativas. Actualmente la energía solar se muestra como una energía potencial sustentable para cubrir la demanda energética poblacional, mediante dispositivos fotovoltaicos constituidos por celdas solares que convierten la luz solar en energía eléctrica por medio del efecto fotoeléctrico. A continuación, se redactan los conceptos generales asociados al funcionamiento de las celdas solares.

1.1.1 Conversión de energía fotovoltaica

El efecto fotovoltaico es el proceso mediante el cual la luz (energía electromagnética) se transforma en electricidad a través del siguiente proceso:

- 1.- Absorción de la luz solar: cuando la luz solar llega a una celda fotovoltaica, los fotones son absorbidos por el material semiconductor.
- 2.- Creación de carga eléctrica: los fotones absorbidos crean cargas eléctricas que se mueven en respuesta al campo eléctrico interno de la celda.
- 3.- Flujo de electricidad: el movimiento de las cargas eléctricas hace que fluya la electricidad.

A los dispositivos capaces de efectuar este proceso se les conoce como celdas solares.

1.1.2 Tipos de celdas solares

En la figura 1, se muestra el esquema del desarrollo de las generaciones de las celdas solares. La primera generación de celdas solares tuvo relevancia en celdas de homounión donde se utilizó Si cristalino y policristalino. En la segunda generación tuvieron un alto impacto las celdas de capa delgada de heterounión donde se logró obtener costos de fabricación más bajos; los materiales más utilizados son el telururo de cadmio (CdTe), SiH y seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS) los cuales han alcanzado eficiencias en el laboratorio $>20\%$ [29,30]. Por otra parte, la tercera generación hace referencia a las celdas solares orgánicas las cuales tuvieron sus inicios en el año 2000 y han tenido un crecimiento exponencial

a través de los años alcanzando eficiencias del 20% [31]. Finalmente, la cuarta generación agrupa tecnologías emergentes que emplean materiales bidimensionales (2D), arquitecturas Tándem, puntos cuánticos (QDSC) y celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC) [32].

Sin embargo, a pesar de haber alcanzado altas eficiencias a nivel laboratorio, solo la primera y segunda generación de celdas solares han logrado escalar estas investigaciones para la fabricación y comercialización de módulos fotovoltaicos [33,34].

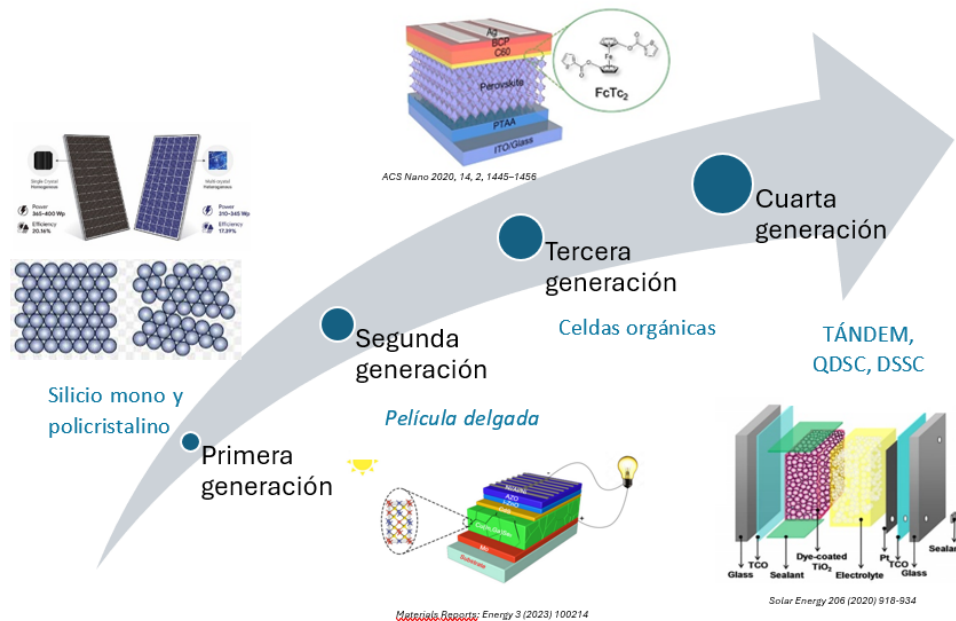


Figura 1. Esquema del desarrollo de las generaciones de las celdas solares.

1.1.3 Celdas solares de película delgada

Las celdas solares de película delgada (segunda generación), han logrado disminuir el costo de producción a través del uso de una menor cantidad de material (entre 0.1 a 4 μm) lo cual tiene una gran relevancia a nivel industrial [35]. Especialmente las celdas solares de heterounión de CdTe/CdS, las cuales han sido una alternativa para reducir el costo/watt de los dispositivos. Sin embargo, el costo por watt pico depende de la abundancia relativa de los elementos constituyentes, su uso en industrias estratégicas y la tecnología utilizada en la fabricación de celdas solares [36].

El método de obtención más utilizado para la fabricación de estas celdas es por sublimación de espacio cercano (CSS) siendo una tecnología con potencial de fabricación de área grande y su uso eficiente del material [37].

Entre otras técnicas de depósito se encuentra la electrodeposición (ED) que es una técnica simple, pero con potencial para el crecimiento de materiales tales como el

CdS y el CdTe. Aunque la mayoría de las investigaciones reportan celdas solares CdS/CdTe de unión p-n simples también se reporta la combinación de uniones n-n (Figura 2) que tiene campo de desarrollo para lograr mayores eficiencias [38].

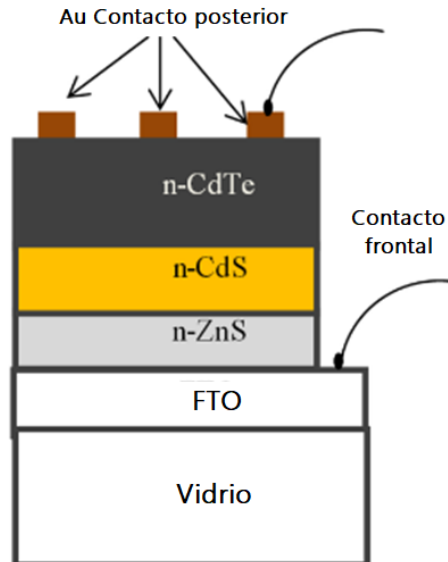


Figura 2. Diagrama esquemático de una celda solar de tres capas ZnS/CdS/CdTe fabricada con materiales tipo n [38].

Por lo tanto, la tecnología fotovoltaica tiene un largo camino por recorrer con este tipo de dispositivos para lograr celdas solares de buen rendimiento y altas eficiencias, pero que además los materiales utilizados sean amigables con el medio ambiente.

1.1.4 Celdas comerciales

La producción de celdas solares de bajo costo, alta eficiencia y con procesos amigables con el medio ambiente es el reto actual para aplicaciones terrestres. Aunque la mayoría de los paneles comerciales tienen eficiencias de entre el 17 % y el 20 %, los investigadores han desarrollado celdas fotovoltaicas con eficiencias cercanas al 50 % [39].

Actualmente se cuenta con cuatro tipos de paneles fotovoltaicos comerciales:

- 1.- Silicio monocristalino (c-Si)
- 2.- Silicio policristalino (poli-Si)
- 3.- Película delgada: GaAs, Silicio amorfo (a-Si), CdTe y CIGS
- 4.- Paneles de celda trasera y emisor pasivado (PERC)

En la figura 3 se muestra el espectro solar y los límites de las celdas fotovoltaicas comerciales. Los módulos fotovoltaicos de película delgada de telururo de cadmio (CdTe) son el principal producto en el mercado mundial, con una capacidad de generación máxima de más de 30 GW (GWp) que representa millones de módulos instalados en todo el mundo, principalmente en plantas de energía a gran escala en los EE. UU. La empresa estadounidense First Solar ha pasado de una línea de fabricación de 25 MWp en el año de 2005 a una producción anual de 21 GWp para 2024. Sin embargo, los dispositivos de laboratorio de área pequeña muestran eficiencias >22 % [40,41], mientras que los módulos fabricados con máquinas en línea totalmente automatizadas tienen eficiencias de ~18% [42].

La tecnología actual de módulos fabricados con CdTe se basa en una capa absorbente de película delgada policristalina de CdTe dopado tipo p o CdSe_{1-x}Te_x (CdSeTe) [43] con un ancho de banda mínimo de 1.5 eV a ~1.4 eV (respectivamente) fabricada en una configuración de superestrato sobre vidrio, lo que significa que la luz ingresa a través del vidrio [44].

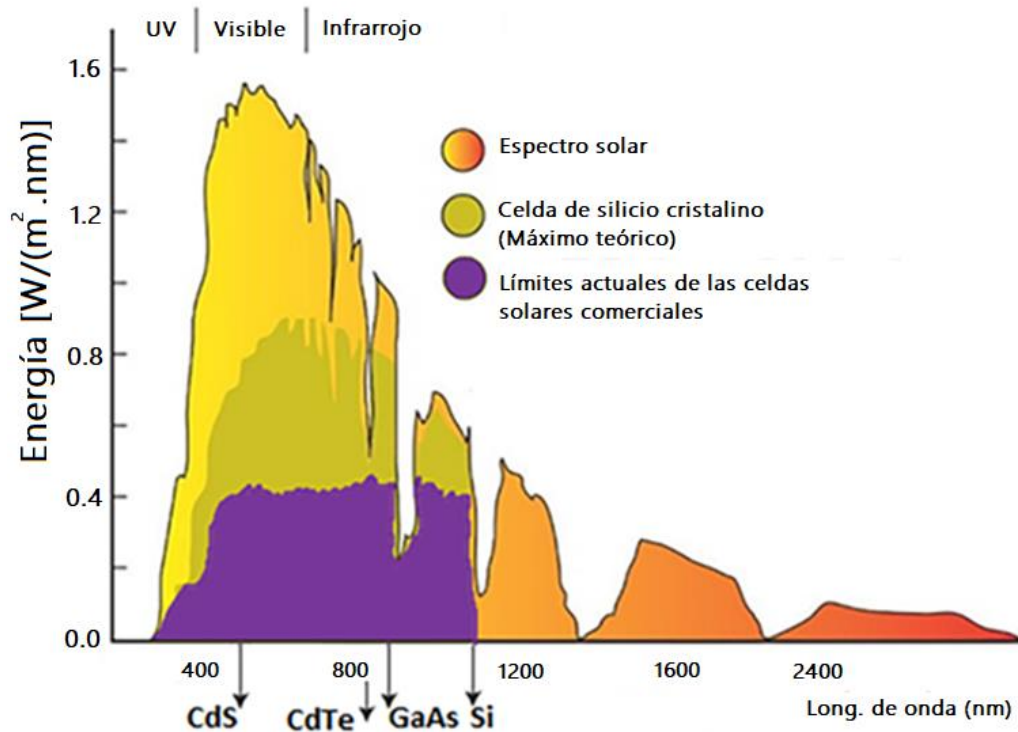


Figura 3. El espectro solar y los límites de las celdas fotovoltaicas comerciales [45].

1.2 Fundamentos de las celdas solares

Las celdas solares convencionales son dispositivos elaborados con semiconductores en donde se produce una interacción entre electrones y huecos mediante la absorción de la luz para generar electricidad. Los semiconductores son materiales con una conductividad intermedia entre metales y aislantes. Se clasifican en semiconductores intrínsecos (material puro) y los extrínsecos (material dopado).

También los semiconductores se clasifican según su concentración de portadores tipo p (exceso de huecos) y tipo n (exceso de electrones) [1,45].

1.2.1 Ecuaciones de los semiconductores

El funcionamiento de la mayoría de los dispositivos semiconductores, incluidas las celdas solares, puede describirse mediante las llamadas ecuaciones de dispositivos semiconductores, derivadas por primera vez por Van Roosbroeck en 1950 [46,47].

A continuación, se describe una forma generalizada de la ecuación de Poisson :

$$\nabla \cdot \varepsilon \vec{E} = q(p - n + N) \quad (1)$$

donde ε es la permitividad del medio, \vec{E} es el campo eléctrico, q es la carga del electrón, p y n es la concentración de huecos y electrones respectivamente y N es la carga neta debida a los dopantes y otras cargas atrapadas.

La ecuación de continuidad viene derivada de dos de las ecuaciones de Maxwell y establece que la divergencia de la densidad de corriente es igual al negativo de la derivada de la densidad de carga respecto del tiempo. Las ecuaciones de continuidad de huecos y electrones son:

$$\nabla \cdot \vec{J}_p = q \left(G - R_p - \frac{\partial p}{\partial t} \right) \quad (2)$$

$$\nabla \cdot \vec{J}_n = q \left(R_n - G + \frac{\partial n}{\partial t} \right) \quad (3)$$

donde G es la tasa de generación óptica de pares electrón-hueco. La generación térmica está incluida en R_p y R_n . Las densidades de corriente de huecos y electrones están dadas por:

$$\vec{J}_p = -q \mu_p p \nabla (\phi - \phi_p) - kT \mu_p \nabla p \quad (4)$$

$$\vec{J}_n = -q \mu_n n \nabla (\phi - \phi_n) + kT \mu_n \nabla n \quad (5)$$

donde ϕ_p y ϕ_n son los llamados parámetros de banda que explican la degeneración y la variación espacial del band gap y la afinidad electrónica. Mientras que μ_p y μ_n son las movilidades de huecos y electrones respectivamente, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura. Por lo general, estos términos se pueden ignorar en las celdas solares de homoestructura no degeneradas [1,48].

1.2.2 Unión p-n

Cuando un semiconductor tipo n entra en contacto con un semiconductor tipo p, se forma una unión (Figura 4). En equilibrio térmico no hay flujo de corriente neta y, por definición, la energía de Fermi debe ser independiente de la posición. Dado que hay una diferencia de concentración de huecos (h^+) y electrones (e^-) entre los dos tipos de semiconductores, los huecos se difunden desde la región tipo p hacia la región tipo n y, de manera similar, los electrones del material tipo n se difunden hacia la región tipo p. A medida que se generan estas cargas, se produce un campo eléctrico (o diferencia de potencial electrostático), que limita la difusión de los huecos y electrones [1].

En equilibrio térmico, las corrientes de difusión y arrastre para cada tipo de portador se equilibran exactamente, por lo que no hay flujo de corriente neta. La región de transición entre los semiconductores tipo n y tipo p se denomina región de carga espacial (W_D). La diferencia de potencial electrostático resultante de la formación de la unión se denomina voltaje interconstruido, V_{bi} . Surge del campo eléctrico creado por la exposición de la carga espacial positiva y negativa en la región de agotamiento. Con la unión metalúrgica en $x=0$, que está dopada uniformemente N_D en el lado tipo n y N_A en el lado tipo p. Para simplificar, se supone que cada lado no está dopado de forma degenerada y que los dopantes están completamente ionizados [1].

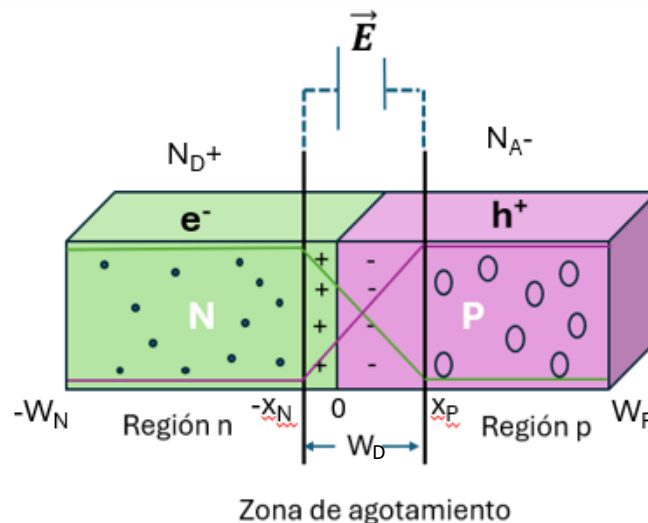


Figura 4. Estructura de unión p-n simple con la formación de la región de carga espacial (W_D).

La electrostática de esta situación (suponiendo un solo nivel aceptor y donador) se rige por la ecuación de Poisson:

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\epsilon} (n_0 - p_0 + N_A^- - N_D^+) \quad (6)$$

donde ϕ es el potencial electrostático, q es la magnitud de la carga del electrón, ϵ es la permitividad eléctrica del semiconductor, p_0 es la concentración de huecos en equilibrio, n_0 es la concentración de electrones en equilibrio, N_A^- es la concentración de aceptor ionizado y N_D^+ es la concentración de donante ionizado.

Dentro de la región de agotamiento, definida por $-x_N < x < x_P$, se podría suponer que tanto p_0 como n_0 son insignificantes en comparación con $|N_A - N_D|$ de modo que la ecuación se puede simplificar a:

$$\nabla^2 \phi = -\frac{q}{\epsilon} N_D, \quad \text{para } -x_N < x < 0 \quad (7)$$

$$\nabla^2 \phi = \frac{q}{\epsilon} N_A, \quad \text{para } 0 < x < x_P \quad (8)$$

Fuera de la región de agotamiento, se asume neutralidad de carga y:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad \text{para } x \leq -x_N \quad \text{y} \quad x \geq x_P \quad (9)$$

Esto se conoce comúnmente como la aproximación de agotamiento. Las regiones a ambos lados de las regiones de agotamiento son las regiones cuasi neutrales.

La diferencia de potencial electrostático a través de la unión es el voltaje interconstruido, V_{bi} , y se obtiene integrando el campo eléctrico, $\vec{E} = -\nabla\phi$.

$$\int_{-x_N}^{x_P} \vec{E} dx = - \int_{x_N}^{x_P} \frac{d\phi}{dx} dx = - \int_{V(-x_N)}^{V(x_P)} d\phi = \phi(-x_N) - \phi(x_P) = V_{bi} \quad (10)$$

Resolviendo las ecuaciones anteriores y definiendo $\phi(x_P) = 0$, se obtiene:

$$\phi(x) = \begin{cases} V_{bi}, & x \leq -x_N \\ V_{bi} - \frac{qN_D}{2\epsilon}(x + x_N)^2, & -x_N < x \leq 0 \\ \frac{qN_A}{2\epsilon}(x - x_P)^2, & 0 \leq x < x_P \\ 0, & x \geq x_P \end{cases} \quad (11)$$

El potencial electrostático debe ser continuo en $x=0$. Por lo tanto, de la ecuación anterior:

$$V_{bi} - \frac{qN_D}{2\epsilon} x_N^2 = \frac{qN_A}{2\epsilon} x_P^2 \quad (12)$$

En ausencia de cualquier carga de interfaz en la unión metalúrgica, el campo eléctrico también es continuo en este punto (realmente, es el campo de desplazamiento, $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$, ϵ es independiente de la posición), y:

$$x_N N_D = x_P N_A \quad (13)$$

Esto es simplemente una condición en donde la carga total en cada lado de la región de agotamiento se equilibra exactamente entre sí y, por lo tanto, la región de agotamiento se extiende más hacia el lado menos dopado.

Resolviendo las ecuaciones anteriores para el ancho de agotamiento, W_D , se obtiene:

$$W_D = x_N + x_P = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right)} V_{bi} \quad (14)$$

En condiciones de no equilibrio, la diferencia de potencial electrostático a través de la unión se modifica por el voltaje aplicado, V , que es cero en equilibrio térmico. Como consecuencia, el ancho de la región de agotamiento depende del voltaje aplicado:

$$W_D(V) = x_N + x_P = \sqrt{\frac{2\epsilon}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right)} (V_{bi} - V) \quad (15)$$

Como se indicó anteriormente, el voltaje interconstruido, V_{bi} , se puede calcular observando que, en equilibrio térmico, las corrientes netas de huecos y electrones son cero. Para la densidad de corriente del hueco (Ecu. 4), utilizando la relación de Einstein, el campo eléctrico se puede escribir como:

$$\vec{E} = \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} \quad (16)$$

Reescribiendo la ecuación (10), y sustituyendo la ecuación anterior se obtiene:

$$V_{bi} = \int_{-x_N}^{x_P} \vec{E} dx = - \int_{x_N}^{x_P} \frac{kT}{q} \frac{1}{p_0} \frac{dp_0}{dx} dx = \frac{kT}{q} \int_{p_0(-x_N)}^{p_0(x_P)} \frac{dp_0}{p_0} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{p_0(x_P)}{p_0(-x_N)} \right] \quad (17)$$

Dado que hemos asumido la no degeneración, $p_0(x_P) = N_A$ y $p_0(-x_N) = n_i^2/N_D$. Por lo tanto:

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln \left[\frac{N_D N_A}{n_i^2} \right] \quad (18)$$

La figura 5 muestra el diagrama de banda de energía de equilibrio, el campo eléctrico y la densidad de carga para una unión abrupta simple en la vecindad de la región de agotamiento.

El borde de la banda de conducción está dado por $E_C(x) = E_0 - q\phi(x) - \chi$, el borde de la banda de valencia por $E_V(x) = E_C(x) - E_g$, y la energía intrínseca por la ecuación:

$$E_i = \frac{E_V + E_C}{2} + \frac{kT}{2} \ln\left(\frac{N_V}{N_C}\right) \quad (19)$$

E_0 , se define como la energía del vacío, sirve como punto de referencia conveniente y es universalmente constante con la posición. Un electrón en la energía de vacío está, por definición, completamente libre de la influencia de todas las fuerzas externas. La afinidad electrónica, χ , es la energía mínima necesaria para liberar un electrón del fondo de la banda de conducción y llevarlo al nivel de vacío. El gráfico de densidad de carga ilustra el equilibrio de carga entre los dos lados de la región de agotamiento. En las heterouniones, tanto el band gap como la afinidad electrónica dependen de la posición.

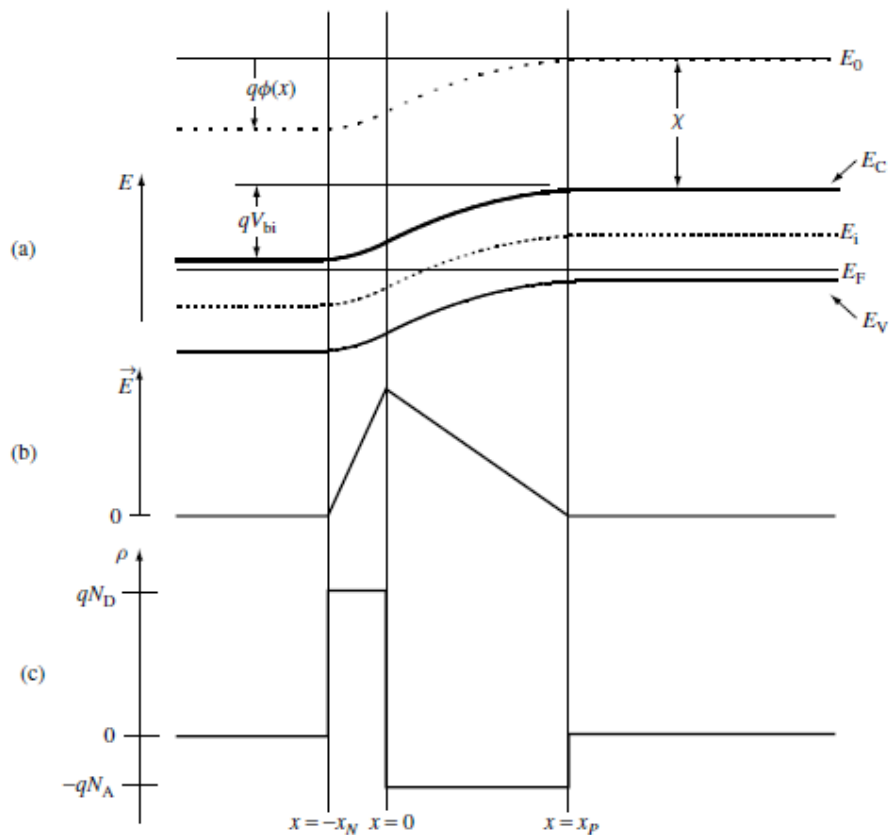


Figura 5. Condiciones de equilibrio en una celda solar: (a) bandas de energía; (b) campo eléctrico; y (c) densidad de carga [1].

1.2.3 Homo y heterounión

Desde el inicio de las celdas solares en 1883, se han explorado ampliamente dos categorías principales de celdas: las de homounión y heterounión. En una celda solar de homounión, los semiconductores tipo p y n se fabrican dopando el mismo material con diferentes elementos. Mientras que en una celda solar de heterounión, la capa ventana (n) y la capa absorbidora (p) se fabrican utilizando diferentes materiales. Las interfaces de heterouniones se diseñan a partir de capas de semiconductores con band gap diferentes para crear desfases de banda a nivel de bandas de valencia y conducción [49,50].

1.2.3.1 Heterounión

En el caso de las celdas solares, no basta con poner en contacto semiconductores con los intervalos de energía y afinidades electrónicas adecuados. También es importante que las interfaces estén lo más libres posible de estados con energías en el intervalo prohibido, con el fin de eliminar la recombinación adicional y también para evitar la carga eléctrica debido al atrapamiento preferente de un tipo de portador.

La distribución del potencial eléctrico, así como los bordes de las bandas se puede determinar para una heterounión, si las interfaces no están cargadas, ya que esto implica que el desplazamiento dieléctrico $D = \epsilon\epsilon_0\vec{E}$ y el potencial eléctrico ϕ son continuos a lo largo de la interfaz. Debido a la continuidad de D, las intensidades de campo \vec{E} a la derecha y a la izquierda de la interfaz difieren en la relación de las constantes dieléctricas ϵ [28].

En la Figura 6a se observan dos semiconductores diferentes, el semiconductor 1 (tipo-n), y el semiconductor 2 (tipo-p) antes del contacto. En la Figura 6b se muestran los dos semiconductores en contacto, para el semiconductor 1, el potencial eléctrico se mantiene constante a la izquierda de la interfaz, excepto por la posible aparición de una capa de carga espacial.

En equilibrio electroquímico con el semiconductor p, la energía de Fermi tiene el mismo valor en todas partes. A la derecha se introducen los bordes de banda E_c y E_v y las afinidades electrónicas χ del semiconductor 2 en relación con las energías de Fermi, tiene los mismos valores que en la Figura 6a.

La distribución del potencial eléctrico está determinada por la distribución de carga y es independiente de la afinidad electrónica o del band gap. Debido a la continuidad del potencial eléctrico a través de la interfaz, en el caso de ausencia de carga en los estados de interfaz, la distribución de potencial resultante es, (salvo por la diferente pendiente derivada de la relación de las constantes dieléctricas), la misma que para la homounión.

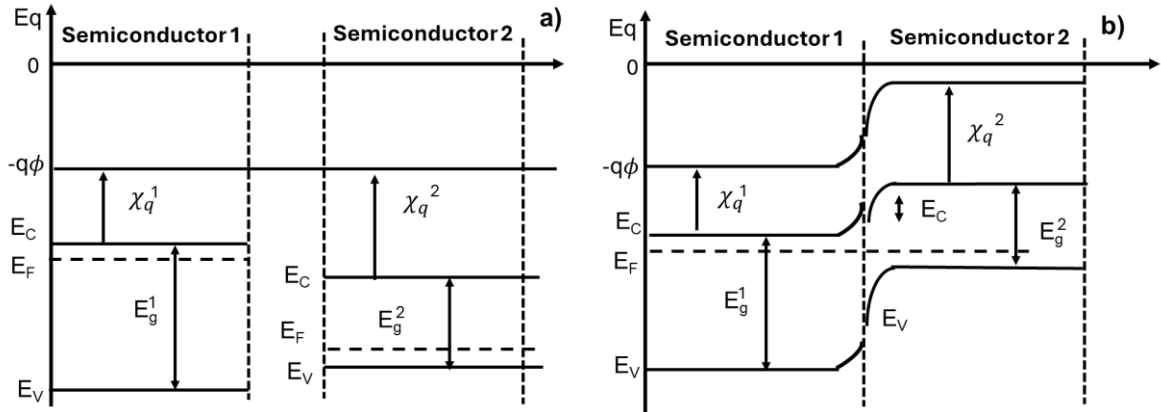


Figura 6. Diagrama de heterounión p-n a) antes de hacer contacto, b) en contacto [28].

Las celdas solares de heterounión con un diseño adecuado tienen la ventaja de producir portadores minoritarios cerca de la unión cuando la luz penetra a través del material de banda prohibida más amplia y se absorbe cerca de la heterounión y lejos de los contactos que deterioran el rendimiento. Estas heterouniones tienen el potencial de lograr mayores eficiencias de conversión. Se podrían formar una gran variedad de fotodiodos con heterouniones, ya sea como unión activa fotoeléctrica o como medio para el control eléctrico o la pasivación de superficies o electrodos adyacentes [51].

Por otra parte, es importante tener en cuenta los efectos relacionados con la interfaz de la heterounión, ya que un alto desajuste de red provocaría una alta densidad de centros de recombinación. Pero también estas discontinuidades podrían favorecer en las movilidades de portadores masivos y la discontinuidad de la tasa de generación óptica, permite una fuerte absorción óptica cerca de la interfaz de la heterounión cuando el material asociado es un material con banda prohibida directa.

La discontinuidad en la excitación óptica presenta una oportunidad única para diseñar celdas solares más eficientes al crear la mayoría de los portadores minoritarios cerca de la unión y lejos de contactos o superficies que deterioran el rendimiento [51].

1.2.3.2 Diagrama de bandas

En la formación de una heterounión con un material de band gap estrecho y un material de band gap amplio, la alineación de las energías de la banda prohibida es importante para determinar las características de la unión. La figura 7 muestra tres situaciones posibles.

En la figura 7a, se presenta el caso en el que la banda prohibida del material de band gap amplio se superpone completamente a la banda prohibida del material de band gap estrecho. Este caso, llamado "straddling", se aplica a la mayoría de las heterouniones. En la figura 7b se muestra el caso donde las bandas se encuentran escalonadas y se denomina "staggered gap", finalmente en la figura 7c se tiene que el band gap de los materiales se encuentra desfasada y se denomina "broken gap" [52].

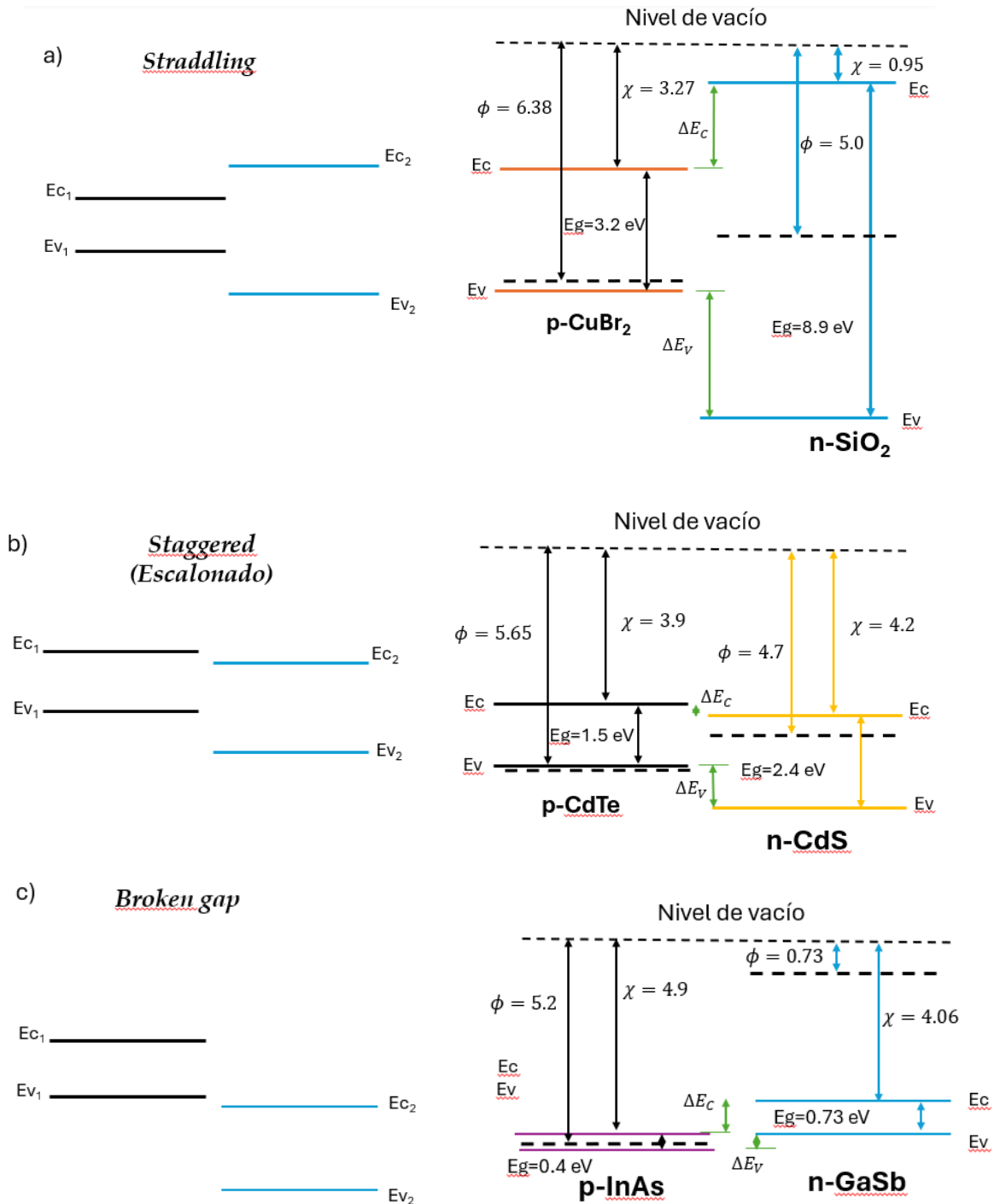


Figura 7. Tipos de heterouniones a) straddling, b) staggered, y c) broken gap.

Existen cuatro tipos básicos de heterounión. Aquellas en las que el tipo de dopante cambia en la unión se denominan anisotipo. Podemos formar uniones nP o Np, donde la letra mayúscula indica el material con mayor ancho de banda. Las heterouniones con el mismo tipo de dopante en ambos lados de la unión se denominan isotipo. Podemos formar heterouniones de isotipo nN y pP.

La Figura 8 muestra los diagramas de bandas de energía de materiales aislados tipo n y tipo P, con el nivel de vacío utilizado como referencia. La afinidad electrónica del material con ancho de banda es menor que la del material con ancho de banda estrecho. La diferencia entre las dos energías de banda de conducción se denota por ΔE_c , y la diferencia entre las dos energías de banda de valencia se denota por ΔE_v . De la Figura 8a, se tiene que:

$$\Delta E_c = q (\chi_n - \chi_p) \quad (20)$$

$$\Delta E_c + \Delta E_v = E_{gp} - E_{gn} = \Delta E_g \quad (21)$$

En la heterounión abrupta ideal que utiliza semiconductores dopados de forma no degenerada, el nivel es paralelo a las bandas de conducción y de valencia. Si el nivel de vacío es continuo, entonces existirán las mismas discontinuidades ΔE_c y ΔE_v en la interfaz de la heterounión. Esta situación ideal se conoce como la regla de afinidad electrónica.

Todavía hay cierta incertidumbre sobre la aplicabilidad de esta regla, pero proporciona un buen punto de partida para la discusión de las heterouniones. La Figura 8b muestra una heterounión nP ideal general en equilibrio térmico. Para que los niveles de Fermi en los dos materiales se alineen, los electrones de la región n y los huecos de la región P deben fluir a través de la unión. Como en el caso de una homounión, este flujo de carga crea una región de carga espacial en la proximidad de la unión metalúrgica. El ancho de carga espacial en la región tipo n se denota por x_n y el ancho de carga espacial en la región tipo P se denota por x_p .

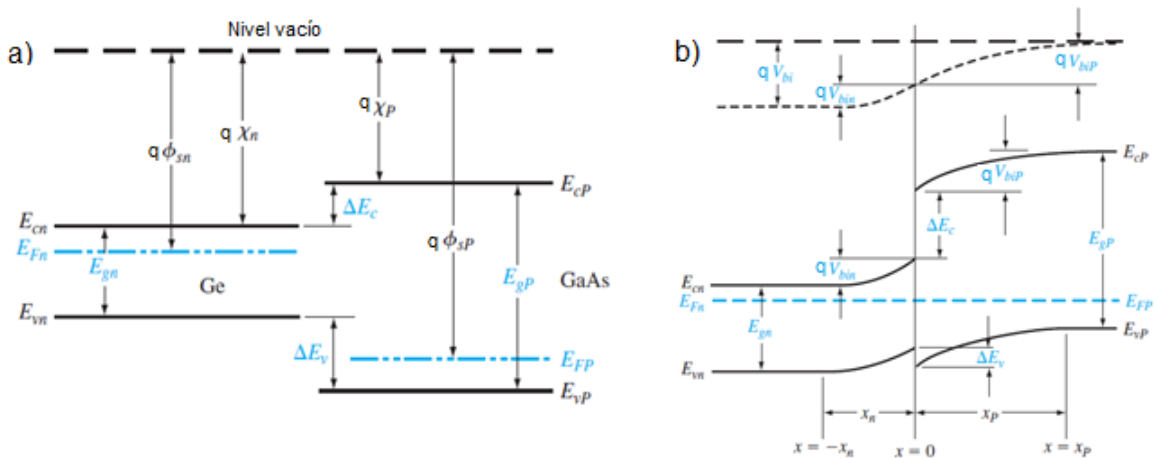


Figura 8. Diagrama de bandas a) sin contacto, b) en equilibrio térmico [52].

1.2.4 Condiciones de frontera

Se determinan las condiciones de frontera adecuadas en $x=-x_N$ y $x=x_P$. Estas condiciones de contorno se conocen comúnmente como la ley de la unión.

En condiciones de equilibrio, voltaje aplicado cero y sin iluminación, la energía de Fermi, E_F , es constante con la posición. Cuando se aplica un voltaje de polarización, es conveniente introducir el concepto de energías de cuasi-Fermi. En condiciones de no equilibrio, se mantienen relaciones similares. Suponiendo que el semiconductor no es degenerado, tenemos:

$$p = n_i e^{(E_i - F_p)/kT} \quad (22)$$

$$n = n_i e^{(F_n - E_i)/kT} \quad (23)$$

Es evidente que en condiciones de equilibrio $F_p = F_n = E_F$. En condiciones de no equilibrio, suponiendo que las concentraciones de portadores mayoritarios en los contactos retienen sus valores de equilibrio, el voltaje aplicado se puede escribir como:

$$qV = F_n(-W_N) - F_p(W_P) \quad (24)$$

Dado que, en la inyección de bajo nivel, las concentraciones de portadores mayoritarios son constantes en todas las regiones cuasi neutrales, es decir, $p_p(x_P \leq x \leq W_P) = N_A$ y $n_n(-W_N \leq x \leq -x_N) = N_D$, $F_n(-W_N) = F_n(-x_N)$ y $F_p(W_P) = F_p(x_P)$. Entonces, suponiendo que ambas energías cuasi-Fermi permanecen constantes dentro de la región de agotamiento, tenemos:

$$qV = F_n(x) - F_p(x) \quad (25)$$

para $-x_N \leq x \leq x_P$, es decir, en todas partes dentro de la región de agotamiento.

Usando las ecuaciones anteriores, esto conduce directamente a la ley de la unión, con las condiciones de contorno utilizadas en los bordes de la región de agotamiento para huecos y electrones, se tiene:

$$p_n(-x_N) = \frac{n_i^2}{N_D} e^{qV/kT} \quad (26)$$

$$n_p(x_P) = \frac{n_i^2}{N_A} e^{qV/kT} \quad (27)$$

1.2.5 Tasa de generación

La generación y recombinación de portadores son procesos que ocurren en semiconductores que crean y eliminan portadores de carga móviles, como

electrones y huecos. La generación es el proceso mediante el cual se crean e^- y h^+ , y la recombinación es el proceso mediante el cual se aniquilan e^- y h^+ [53].

Cualquier desviación del equilibrio térmico tenderá a cambiar las concentraciones de electrones y huecos en un semiconductor. Un aumento repentino de la temperatura, por ejemplo, aumentará la velocidad a la que se generan térmicamente electrones y huecos, de modo que sus concentraciones cambiarán con el tiempo hasta que se alcancen nuevos valores de equilibrio. Una excitación externa, como la luz (un flujo de fotones), también puede generar electrones y huecos, creando una condición de no equilibrio.

Los portadores se redistribuyen entre los estados conductores (bandas) y no conductores (niveles en el intervalo de banda) mediante mecanismos de generación y recombinación. También se ven influenciados por corrientes locales del entorno de cada elemento de volumen:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G - \frac{n}{\tau_{n0}} + \frac{1}{e} \nabla \cdot j_n \quad (28)$$

La generación de portadores necesita un suministro de energía; por lo tanto, se distingue entre generación térmica, óptica o inducida por campo. Puede originarse a partir de estados localizados o no localizados y avanzar hacia estados localizados o no localizados. Las corrientes locales siguen los cambios en la distribución de portadores desde el equilibrio térmico causados por una polarización a través de regiones de carga espacial, o por excitación óptica o de campo.

En la figura 9 se muestra una serie de transiciones típicas entre una variedad de estados de los electrones y las transiciones de huecos que proceden en la dirección opuesta. Los coeficientes de transición $G_{v,c}$ y $r_{v,c}$ se refieren a la generación y recombinación, el primer índice que indica el estado de origen y el segundo índice que indica el estado final. La transición de excitación se define como "e" y las transiciones de recombinación "r". N_{trap} (n y p) y n_{trap} (n y p), se refieren a niveles de trampas localizados.

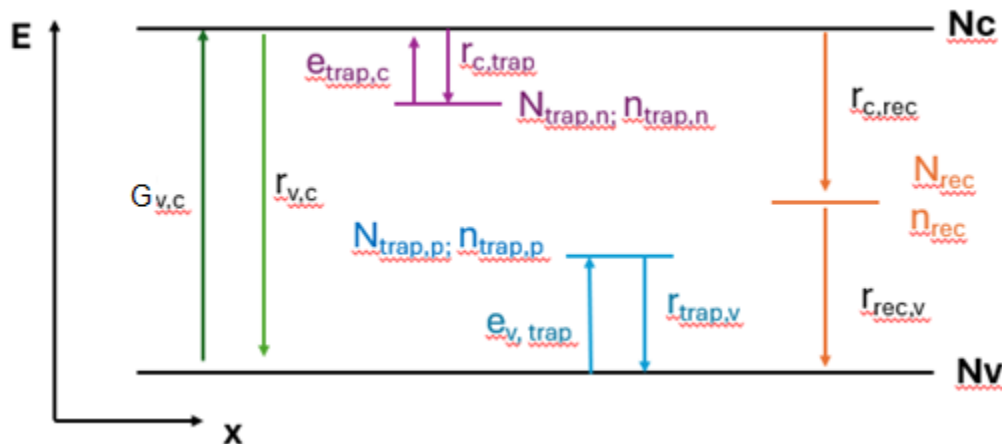


Figura 9. Transiciones de electrones entre estados localizados y no localizados [51].

Para la luz incidente en el frente de la celda solar, $x=-W_N$, la tasa de generación óptica toma la forma:

$$G(x) = (1 - s) \int_{\lambda} (1 - r(\lambda)) f(\lambda) \alpha(\lambda) e^{-\alpha(x+W_N)} d\lambda \quad (29)$$

Donde s es el factor de sombreado de la rejilla, $r(\lambda)$ es la reflectancia, $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción y $f(\lambda)$ es el flujo de fotones incidentes (número de fotones incidentes por unidad de área por segundo y longitud de onda). Solo los fotones con $\lambda \leq hc/E_g$ contribuyen a la tasa de generación.

Los electrones y los huecos se producen mediante procesos que pueden suministrar al menos la energía de generación mínima ϵG de un par electrón-hueco. Esto incluye la ionización por impacto, en la que un electrón (o un hueco) con suficiente energía cinética saca a un electrón enlazado de su estado enlazado (en la banda de valencia) y lo promueve a un estado en la banda de conducción, creando así un par electrón-hueco. El mismo proceso de excitación de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción puede tener lugar con una vibración de red gigante que suministre la energía o mediante la absorción de un fotón. En presencia de impurezas que proporcionan estados con energías en el band gap, la excitación puede tener lugar en varios pasos y la energía de generación ϵG puede ser suministrada en porciones más pequeñas por fotones o incluso fonones. En los semiconductores inorgánicos, la energía de enlace del excitón es menor que kT a temperatura ambiente y los electrones y los huecos son esencialmente partículas libres. Por el contrario, los semiconductores orgánicos suelen tener energías de enlace de excitón mucho mayores que kT .

1.2.6 Efectos de recombinación

La recombinación de portadores es la transición que ocurre principalmente con una transición de un estado no localizado a un estado localizado; libera energía como energía térmica o como luminiscencia.

Para que una celda solar funcione es necesario tener electrones libres en la banda de conducción (E_c) y huecos libres en la banda de valencia (E_v). Una vez que los electrones se excitan a la banda de conducción y se crean los huecos correspondientes en la banda de valencia, o una vez que los excitones se disocian, produciendo electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia, se lleva a cabo la conducción. Sin embargo, los electrones excitados pueden volver a su estado fundamental o perder energía en algún estado del band gap. Esto ocurre de varias maneras (Figura 10) [1,54]:

1.- Un electrón cede energía mediante la emisión de fonones, un proceso que también implica estados de brecha (Shockley-Read-Hall o recombinación asistida por estado de brecha).

2.- Un electrón cede su energía a través de un mecanismo radiativo (recombinación radiativa), que implica la emisión de un fotón (esto puede o no implicar también fonones).

3.- Un electrón cede su energía a través de un mecanismo Auger (recombinación Auger), que implica la transferencia de su energía a otro electrón o hueco. Los estados de múltiples partículas también tienen mecanismos similares.

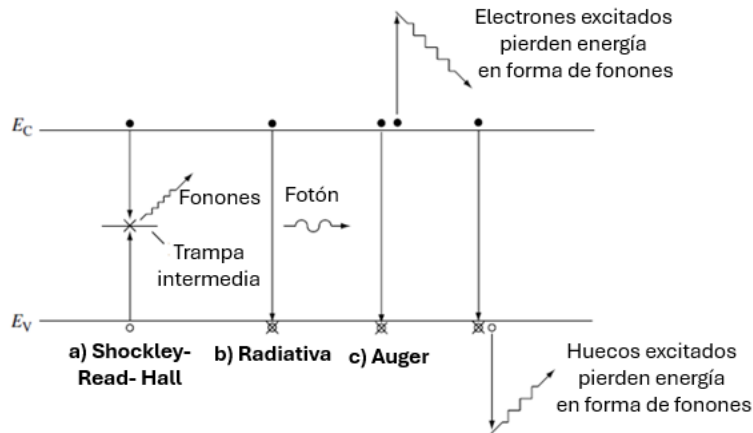


Figura 10. Procesos de recombinación en semiconductores; a) Shockley-Read-Hall, b) Radiativa, c) Auger [1].

Estos tipos de recombinación (Shockley-Read-Hall, Radiativa y Auger) puede reducir la acumulación de corriente, el \$V_{oc}\$, la vida útil y la estabilidad de las celdas solares.

1.2.7 Tiempo de vida media (\$\tau\$)

El tiempo de vida media (\$\tau\$) de los portadores es un parámetro importante, especialmente en un semiconductor en el que no se pueden despreciar los portadores minoritarios. Cuando se aplican fuerzas externas, como una polarización o luz, para provocar desviaciones del equilibrio termodinámico, la distribución vuelve al equilibrio después de que se eliminan estas fuerzas con una constante de tiempo característica [51].

En general el tiempo de vida media en los dos tipos de semiconductores (p y n) está dado por:

$$\tau_n = \frac{n}{U}; \quad \text{tipo } n \quad (30)$$

$$\tau_p = \frac{p}{U}; \quad \text{tipo } p \quad (31)$$

Por lo tanto, la tasa de recombinación neta es proporcional a la concentración de portadores minoritarios en exceso. Obviamente, \$U = 0\$ en equilibrio térmico. La

constante de proporcionalidad $1/\beta n_{n0}$ se denomina tiempo de vida τ_p de los portadores minoritarios en exceso [51], o:

$$U = \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} \quad (32)$$

Donde:

$$\tau_p \equiv \frac{1}{\beta n_{n0}} \quad (33)$$

En el caso de las celdas solares el tiempo de vida media de los portadores minoritarios afecta el V_{oc} , el I_{sc} y el FF. La figura 11, muestra que el tiempo de vida media corto significa que la longitud de difusión en la base es mucho menor que el espesor de la base y es poco probable que se recombinen portadores creados a una profundidad superior a aproximadamente una longitud de difusión en la base [1]. Cuando esto es cierto ($L_n \ll W_p$), la contribución a la corriente de saturación en oscuridad en la base se convierte en

$$I_{01,n} = q A \frac{n_i^2}{N_A} \frac{D_n}{L_n} \quad (34)$$

y se conoce comúnmente como la aproximación de base larga.

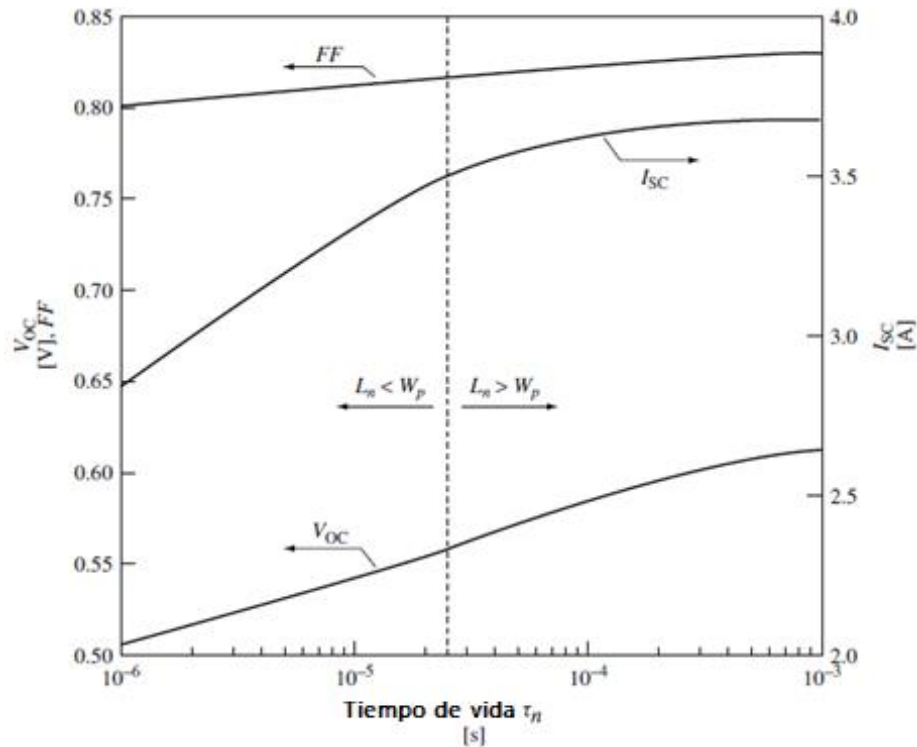


Figura 11. Efecto de la vida media base en el rendimiento de la celda solar.

1.3 Propiedades eléctricas de las celdas solares

1.3.1 Eficiencia (η)

Para lograr la máxima eficiencia, la celda solar debe ser capaz de captar la energía del sol ($h\nu > E_g$) para generar pares electrón-hueco y su movimiento de una capa a otra genere electricidad.

La eficiencia de conversión de la celda solar (η) se define como la relación entre la potencia eléctrica máxima generada y la potencia total de la luz incidente P_{in} .

$$\eta = \frac{V_m I_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} I_{sc} FF}{P_{in}} \quad (35)$$

Suponiendo que la energía máxima que se puede extraer de un fotón absorbido es E_g , la eficiencia máxima se puede expresar como:

$$\eta_{max}(E_g) = \frac{1}{q} \frac{E_g I_{inc}}{P_{in}} = \frac{E_g}{\left(\frac{P_{in}}{A}\right)} \int_{\lambda < \lambda_G} f(\lambda) d\lambda \quad (36)$$

En la Figura 12, se representa gráficamente la eficiencia teórica máxima para un espectro global AM1.5 con una eficiencia máxima del 48 % para $\sim E_g = 1.1$ eV, cerca de la banda prohibida del silicio, aunque también las bandas prohibidas entre 1.0 y 1.6 eV presentan eficiencias ideales comparables [1].

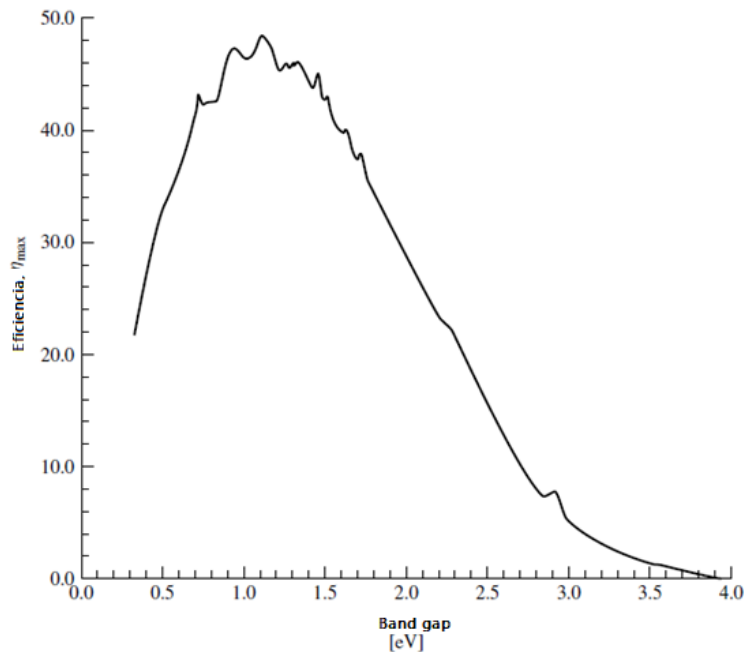


Figura 12. Eficiencia ideal en función de la banda prohibida del semiconductor para un espectro global AM1.5 [1].

1.3.2 Respuesta espectral (SR(λ))

La respuesta espectral, $SR(\lambda)$, se define como la corriente de cortocircuito, $I_{sc}(\lambda)$, resultante de una única longitud de onda de luz normalizada por la máxima corriente posible. En una celda solar permite examinar cómo los fotones de diferentes longitudes de onda (energía) contribuyen a la corriente de cortocircuito. La $SR(\lambda)$ es la relación entre la corriente generada por la celda solar y la potencia que incide en ella. La respuesta espectral externa se define como:

$$SR_{ext} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{qAf(\lambda)} \quad (37)$$

y la respuesta espectral interna como:

$$SR_{int} = \frac{I_{sc}(\lambda)}{qA(1-s)(1-r(\lambda))f(\lambda)(e^{-\alpha(\lambda)W_{opt}} - 1)} \quad (38)$$

donde W_{opt} es el espesor óptico de la celda solar (técnicamente, también es una función de la longitud de onda). Experimentalmente, se mide la respuesta espectral externa. La respuesta espectral interna se determina a partir de SR_{ext} junto con el conocimiento del sombreado de la rejilla, la reflectancia y el espesor óptico. W_{opt} puede ser mayor que el grosor de la celda si se utilizan métodos de captura de luz. Dichos métodos incluyen superficies texturizadas y reflectores de superficie posterior [1]. La corriente de cortocircuito se podría escribir en términos de la respuesta espectral externa como:

$$I_{sc} = \int_{\lambda} SR_{ext}(\lambda) f(\lambda) d\lambda \quad (39)$$

La respuesta espectral interna da una indicación de qué fuentes de recombinación están afectando el rendimiento de la celda. En la Figura 13, se muestra la respuesta espectral interna de una celda solar de silicio. También se presenta la respuesta espectral cuando $S_{F,eff}=100$ cm/s (una superficie frontal pasivada) y la respuesta espectral cuando $S_{BSF}=1 \times 10^7$ cm/s (sin BSF). La respuesta de longitud de onda corta mejora drásticamente cuando la superficie frontal está pasivada, ya que el coeficiente de absorción es más alto para los fotones de longitud de onda corta (alta energía). Por el contrario, eliminar el BSF hace que sea más probable que los electrones creados en lo profundo de la región base de la celda solar (aquellos creados por los fotones de baja energía y longitud de onda larga) se recombinen en el contacto posterior y, por lo tanto, la respuesta de longitud de onda larga se reduce drásticamente.

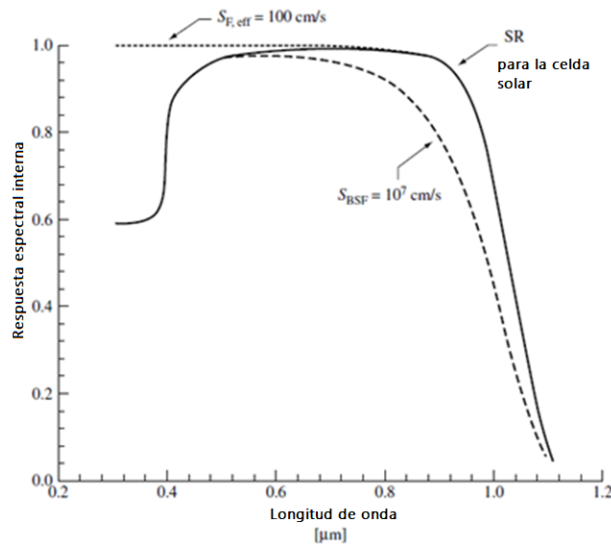


Figura 13. Respuesta espectral interna de una celda solar de silicio [1].

1.3.3 Eficiencia Cuántica Externa (EQE)

La "eficiencia cuántica" (EQ) es la relación entre el número de portadores recogidos por la celda solar y el número de fotones de una energía dada que inciden sobre la celda solar.

Una vez que se conoce la SR como una función de la longitud de onda, la denominada eficiencia cuántica externa (EQE) se puede calcular mediante:

$$EQE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)\varepsilon_{\gamma}(\lambda)}{e} = SR(\lambda)hc/(e\lambda) \quad (40)$$

La EQE proporciona información sobre la eficiencia con la que la celda solar convierte los fotones en pares electrón-hueco en función de la longitud de onda. Por último, si se sabe cuántos fotones se reflejan o transmiten (es decir, cuántos fotones no son absorbidos por el material fotoactivo y, por lo tanto, no generan un par electrón-hueco), se puede obtener la denominada eficiencia cuántica interna (IQE), donde $R(\lambda)$ es la reflectancia [28]:

$$IQE(\lambda) = \frac{EQE(\lambda)}{(1 - R(\lambda))} \quad (41)$$

Por lo tanto, el conocimiento de las magnitudes EQE e IQE permite distinguir los mecanismos de pérdida debidos a propiedades de absorción óptica no óptimas de todo el dispositivo de las propiedades de fotoconversión del absorbedor.

Si se considera que la mayoría de las celdas solares comprenden una superficie posterior altamente reflectante de modo que no se transmiten fotones en el rango de longitud de onda de interés. En este caso, la luz reflejada contiene fotones que

se reflejan en la superficie frontal de la celda solar (por ejemplo, desde el propio absorbedor para recubrimientos antirreflectivos no ideales), así como fotones que se transmiten a través de la capa fotoactiva, se reflejan en el electrodo posterior y se transmiten otra vez por el material fotoactivo, la llamada luz de escape. Por supuesto, también puede haber múltiples recorridos a través del material fotoactivo con múltiples reflexiones en el lado posterior para longitudes de onda para las que el coeficiente de absorción es extremadamente pequeño.

Además, para longitudes de onda débilmente absorbidas, la luz puede pasar varias veces a través del absorbedor y, por lo tanto, también a través de las regiones fuertemente dopadas en la parte frontal y posterior. Allí, los fotones pueden ser absorbidos por portadores libres y excitar estos portadores dentro de la banda de conducción o valencia a estados con energías más altas. Este exceso de energía luego se transfiere rápidamente sin que se generen pares electrón-hueco.

Todo proceso en el que los fotones se absorben sin generar pares electrón-hueco en el material fotoactivo también se conoce como absorción parásita. Como consecuencia, el IQE contiene información sobre la eficiencia con la que los pares electrón-hueco generados se recogen en los electrodos y está influenciado por los procesos de absorción parásita.

La probabilidad de que un par electrón-hueco generado se recoja en los contactos de una celda solar depende de en qué parte del material fotoactivo se genere. En un dispositivo con base dopada p, los electrones son los portadores minoritarios y, en promedio, solo pueden recorrer una longitud de difusión a través de la región dopada p antes de recombinarse. Por lo tanto, su probabilidad de ser recolectados es menor cuanto más profundo se encuentre en la región dopada p, es decir, cuanto más lejos de la unión pn se generen. Por lo tanto, para los electrones generados, la probabilidad promedio de ser recolectados es menor a longitudes de onda más largas. El comportamiento exacto depende, por supuesto, de la relación entre el espesor del material activo y la longitud de difusión de los portadores minoritarios, es decir, de la calidad del material absorbente.

En la figura 14 se muestra una curva de eficiencia cuántica para una celda solar ideal mediante la línea cuadrada color naranja. El espectro EQE (línea negra) muestra que para longitudes de onda corta la respuesta se reduce debido a la recombinación superficial, mientras que a lo largo del espectro (~400 nm a 850 nm), se tiene una reducción debido a las pérdidas por reflexión y a longitudes de onda mayores se reduce la respuesta debido a la recombinación superficial y a la baja longitud de difusión de los portadores.

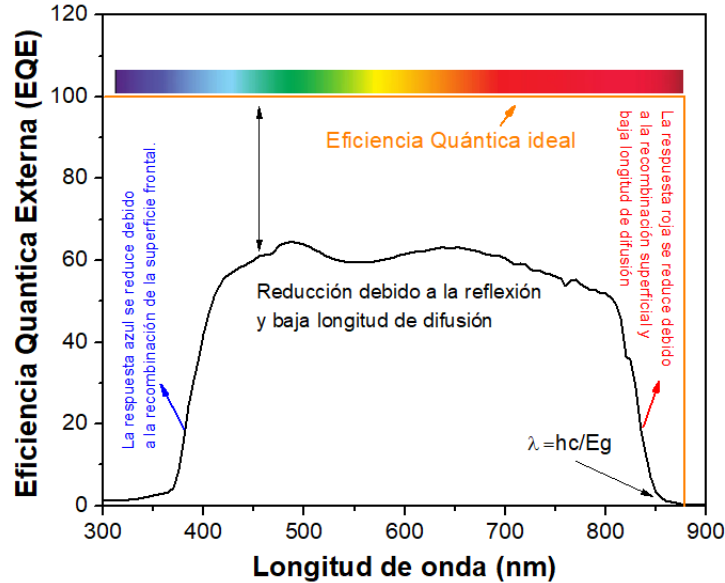


Figura 14. Gráfica de la eficiencia cuántica externa de una celda solar y las principales pérdidas.

1.3.4 Coeficiente de absorción

El coeficiente de absorción (α) determina la eficacia de la absorción de luz de un material. En un semiconductor es una función muy importante de la energía del fotón y el bandgap. En particular, los semiconductores con band gap directo proporcionan una alta absorción de luz en capas más delgadas [1,55]. Los fotones de energía $h\nu > E_g$ absorbidos en un semiconductor, generan pares electrón-hueco y los fotones de energía $h\nu < E_g$ pueden excitar electrones atrapados desde el estado fundamental de impurezas superficiales a estados excitados [56]. La Figura 15 ilustra cómo cambia el espectro del coeficiente de absorción α ($h\nu$) para el GaAs, Si, CuO y CdTe en función de la energía.

Entre estos materiales se observa que el CuO tiene el mayor coeficiente de absorción, por lo cual los fotones se absorben con mayor facilidad y excita a los electrones hacia la banda de conducción. Además, un α alto podría generar ventajas en la fabricación de celdas solares delgadas debido a que la potencia es proporcional al número de fotones absorbidos (es decir, al producto del espesor d por el coeficiente de absorción). Por otra parte, aunque el rendimiento de una celda solar se puede ver afectado por el coeficiente de absorción, también algunos fotones se pierden debido a la reflexión y en las interfaces de las capas, por lo cual una fracción significativa de estos fotones no contribuyen a la fotocorriente. Una metodología empleada para evitar las pérdidas por reflexión es la texturización del sustrato que produce una mejora de la EQ en la región espectral azul debido a una reducción en la reflectancia de la superficie frontal de la celda [1].

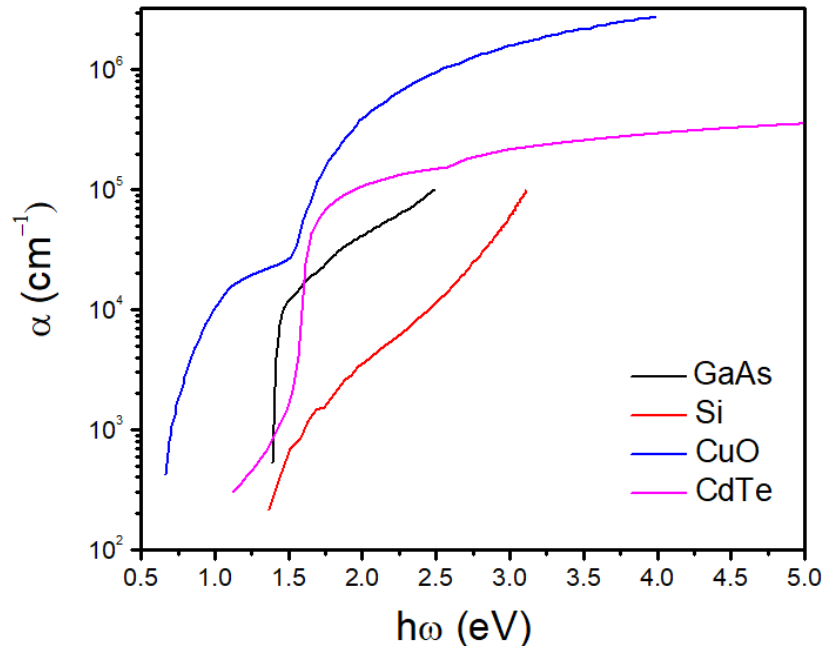


Figura 15. Coeficiente de absorción α (cm^{-1}) del GaAs, Si, CuO y CdTe.

1.3.5 Efectos de resistencia (R_s y R_{sh})

Para mejorar el funcionamiento de una celda solar se han investigado los efectos resistivos, los cuales afectan directamente los parámetros eléctricos de las celdas al disipar la energía. Las resistencias parásitas más comunes (Figura 16) son la resistencia en serie y la resistencia en paralelo [57].

El efecto de estas resistencias parásitas en la caracterización I-V se muestra en las Figuras 17 y 18. Como también puede verse en la ecuación 42, la resistencia en paralelo, R_{sh} , no tiene efecto sobre la corriente de cortocircuito, pero reduce el voltaje de circuito abierto:

$$I = I'_{sc} - I_{01} \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{kT}} - 1 \right) - I_{02} \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{2kT}} - 1 \right) - \frac{(V + IR_s)}{R_{sh}} \quad (42)$$

Por el contrario, la resistencia en serie, R_s , no tiene efecto sobre el voltaje de circuito abierto, pero reduce la corriente de cortocircuito. Las fuentes de resistencia en serie incluyen los contactos metálicos, y el flujo transversal de corriente en el emisor de la celda solar hacia el contacto frontal.

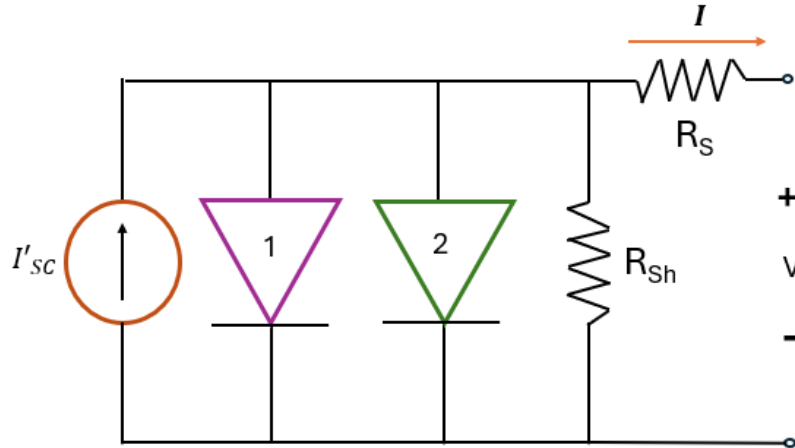


Figura 16. Modelo de circuito de celda solar, el diodo 1 representa la corriente de recombinación en las regiones casi neutras ($\propto e^{qV/kT}$), el diodo 2 representa la recombinación en W_D ($\propto e^{qV/2kT}$), así mismo se muestran la resistencia en serie (R_S) y paralelo (R_{Sh}).

A menudo es más conveniente reescribir la ecuación anterior como:

$$I = I'_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{A_0 kT}} - 1 \right) - \frac{(V + IR_S)}{R_{Sh}} \quad (43)$$

donde A_0 es el factor de idealidad del diodo y normalmente tiene un valor entre 1 y 2, con $A_0 \approx 1$ para el diodo dominado por la recombinación en las regiones casi neutras y $A_0 \rightarrow 2$ cuando domina la recombinación en la región de agotamiento. En las celdas solares donde la recombinación en cada región es comparable, A_0 está en algún punto intermedio. En cortocircuito, la ecuación anterior se convierte en:

$$I_{SC} = I'_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{qI_{SC}R_S}{A_0 kT}} - 1 \right) - I_{SC}R_S/R_{Sh} \quad (44)$$

y en circuito abierto, se convierte en:

$$0 = I'_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{qV_{OC}}{A_0 kT}} - 1 \right) - V_{OC}/R_{Sh} \quad (45)$$

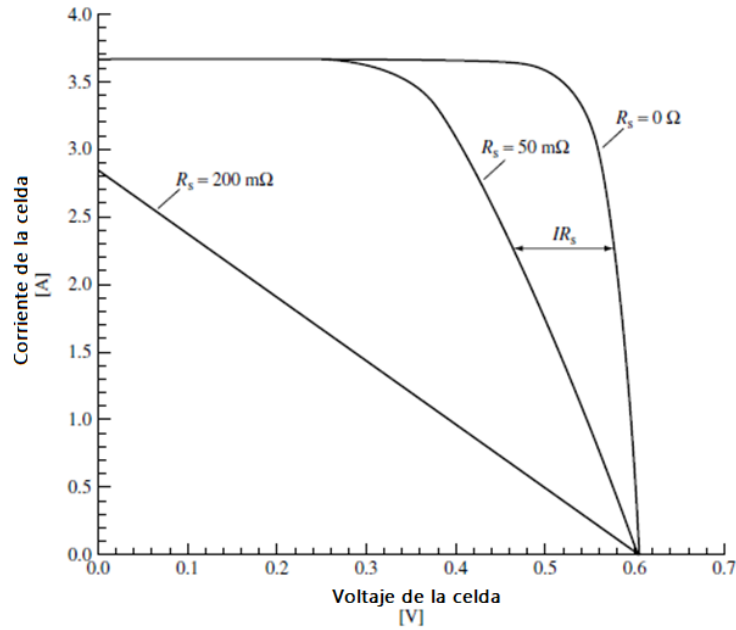


Figura 17. Efecto de la resistencia en serie sobre la característica corriente-voltaje de una celda solar ($R_{Sh} \rightarrow \infty$) [1].

Cuando se grafica $\log(I_{sc})$ frente a V_{oc} (donde I_{sc} y V_{oc} se obtienen en un rango de intensidades de iluminación), normalmente hay un régimen en el que ni las resistencias en serie ni en paralelo son importantes, como se ilustra en la Figura 18. La pendiente de esta línea dará como resultado el factor de idealidad del diodo A_0 , mientras que la intersección con el eje "y" dará como resultado I_0 . En el régimen donde solo es importante la resistencia en serie, las ecuaciones anteriores se combinan para dar:

$$I_{sc}R_s = \frac{A_0 kT}{q} \ln \left[\frac{I_0 e^{qV_{oc}/A_0 kT} - I_{sc}}{I_0} \right] \quad (46)$$

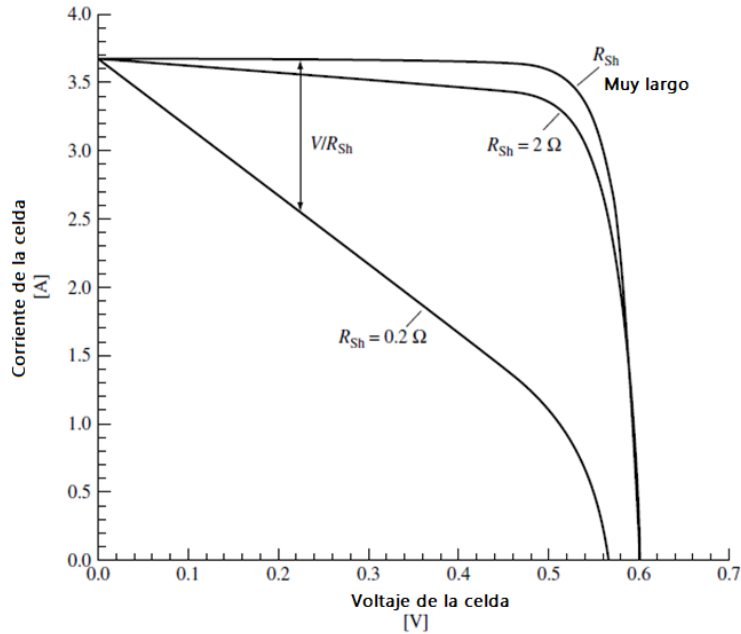


Figura 18. Efecto de la resistencia en paralelo de la característica corriente-voltaje de una celda solar ($R_s = 0$) [1].

y una gráfica de I_{sc} versus $\log [I_0 e^{qV_{oc}/A_0 kT} - I_{sc}]$ permitirá entonces extraer R_s de la pendiente de esta línea. De manera similar, en el régimen donde solo R_{sh} es importante, las ecuaciones anteriores se pueden combinar para dar:

$$\frac{V_{oc}}{R_{sh}} = I_{sc} - I_0 e^{qV_{oc}/A_0 kT} \quad (47)$$

y R_{sh} se determina a partir de la pendiente de la línea dada al graficar V_{oc} versus $[I_{sc} - I_0 e^{qV_{oc}/A_0 kT}]$.

1.3.6 Efectos de temperatura

El avance tecnológico en el área de celdas solares en los últimos años ha tenido un desarrollo significativo, sin embargo, una de las dificultades a las que se enfrentan son los bajos rendimientos debido a la influencia que tiene la temperatura que se relaciona con la eficiencia de la generación de energía.

Esta sensibilidad al incremento de la temperatura de las celdas solares se refleja en la disminución de los parámetros eléctricos y a su vez en la reducción del band gap del semiconductor. A un menor band gap incrementa la posibilidad de absorber fotones de una longitud de onda mayor, aumentando los portadores libres que debido al movimiento fonónico aumentan la temperatura. Lo que afecta directamente en la eficiencia de la celda con el aumento de la temperatura también se induce un aumento de la recombinación de los portadores [58].

También el aumento de la energía térmica en el material semiconductor hace que más electrones se exciten y se muevan aleatoriamente, lo que genera una mayor resistencia eléctrica y una salida de voltaje reducida. Por lo que, en una celda solar, el parámetro más afectado por un aumento de la temperatura es el voltaje de circuito abierto. En la figura 19 se muestra el impacto del aumento de la temperatura en la J_{sc} y V_{oc} de una celda solar.

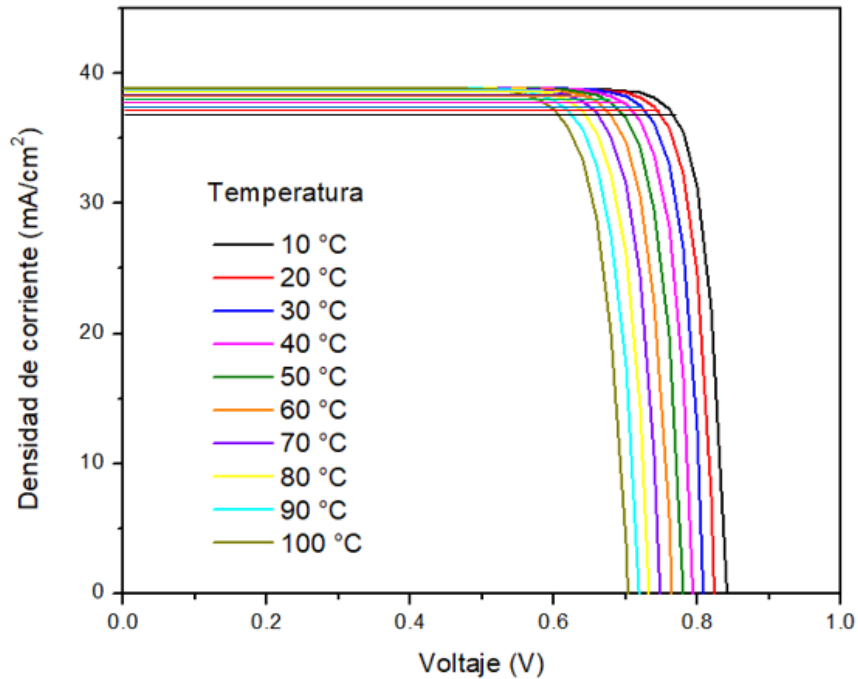


Figura 19. Efecto de la temperatura en las curvas J-V de una celda solar.

1.3.7 Voltaje de circuito abierto (V_{oc})

Un aumento en la concentración intrínseca de portadores aumenta la corriente de saturación en oscuridad (recombinación) y da como resultado una disminución en el voltaje de circuito abierto, como se expresa en la siguiente ecuación:

$$V_{oc} \approx \frac{kT}{q} \ln \frac{I_{sc}}{I_{o1}} \quad (48)$$

La dependencia de la temperatura del voltaje de circuito abierto se expresa como:

$$\frac{dV_{oc}}{dT} = -\frac{\frac{1}{q} E_g(0) - V_{oc} + \zeta \frac{kT}{q}}{T} \quad (49)$$

El voltaje de circuito abierto V_{oc} define la separación $\epsilon_{FC} - \epsilon_{FV}$ de las energías de Fermi en las que la recombinación está en equilibrio con la generación de huecos de electrones en toda la celda. Debido a la caída exponencial de la densidad de

corriente de fotones dentro del semiconductor, la tasa de generación (por volumen) es mayor en la superficie. Los electrones y huecos producidos se distribuyen por difusión más o menos uniformemente sobre el espesor, dependiendo de la longitud de difusión. La tasa de recombinación es entonces igual a la tasa de generación promedio en todas partes. Cuando se reduce el espesor de la celda solar y se evita la recombinación superficial, la tasa de recombinación (por volumen) y con ella $E_{FC} - E_{FV}$ deben aumentar, porque la tasa de generación promedio aumenta con la disminución del espesor de la celda. El voltaje de circuito abierto alcanza un máximo cuando el espesor de la celda llega a cero.

Sin embargo, el voltaje de circuito abierto aumenta sólo ligeramente con espesor decreciente y esto de ninguna manera compensa la pérdida de corriente de cortocircuito. El espesor óptimo se alcanza cuando un aumento adicional en el espesor provoca tanta recombinación adicional a máxima potencia como proporciona generación adicional por más fotones absorbidos.

El mayor voltaje se logra si solo hay recombinación radiativa, y en consecuencia el espesor de las celdas solares ya no juega un papel importante. Por otra parte, la tasa de recombinación total aumenta en proporción al volumen. En las celdas gruesas, sin embargo, una gran parte de los fotones producidos por recombinación no llega a la superficie y se reabsorbe, produciendo de nuevo pares electrón-hueco. La tasa de recombinación efectiva integrada sobre toda la celda es igual a la corriente de fotones emitida ($j_{\gamma, emit}$) por la superficie, que alcanza un valor de saturación en celdas gruesas cuando la absorbancia alcanza su valor máximo $a = 1 - r$, que ya no depende del espesor [28]. Si las longitudes de difusión son grandes en comparación con el espesor, los electrones y los huecos se distribuyen uniformemente sobre el volumen de la celda.

1.3.8 Corriente de corto circuito (I_{sc})

La corriente de cortocircuito producida por el flujo de fotones absorbidos es:

$$J_{SC} = -e \int_0^{\infty} a(\hbar\omega) d j_{\gamma, Sun}(\hbar\omega) = -q \int_{\epsilon_G}^{\infty} d j_{\gamma, Sun}(\hbar\omega) \quad (50)$$

Cuando la luz entra desde la capa n, se generan el número de electrones y huecos a una distancia x con la tasa de generación de:

$$G = \alpha f (1 - R) e^{-\alpha x} \quad (51)$$

En condiciones de estado estable, la ecuación de continuidad en la capa emisora está dada por:

$$D_n \frac{\partial^2 (n_p - n_{p0})}{\partial x^2} + \alpha f(1 - R) e^{-\alpha x} - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} = 0 \quad (52)$$

Los electrones generados en la capa p que llegan al borde de la región de agotamiento por difusión son acelerados inmediatamente por el campo eléctrico hacia el lado opuesto de la unión. Por lo tanto, se supone que $n_p - n_{p0} = 0$ en $x = x_j$. Teniendo en cuenta la velocidad de recombinación superficial S_n del electrón sobrante en la superficie frontal:

$$D_n \frac{\partial n_p}{\partial x} = S_n (n_p - n_{p0}) \quad a \quad x = 0 \quad (53)$$

Integrando desde la longitud de onda más baja posible λ_{min} hasta la longitud de onda correspondiente al borde de absorción $\lambda_{max}(\mu m) = 1.2398/E_g(eV)$, se calcula el límite superior de la corriente de cortocircuito como una función de la energía de la banda prohibida E_g . Es evidente que la densidad de corriente de cortocircuito aumenta con la reducción de la energía de la banda prohibida. La relación entre la densidad de corriente de cortocircuito y la energía de la banda prohibida se muestra en la figura 20, suponiendo que R es cero [59].

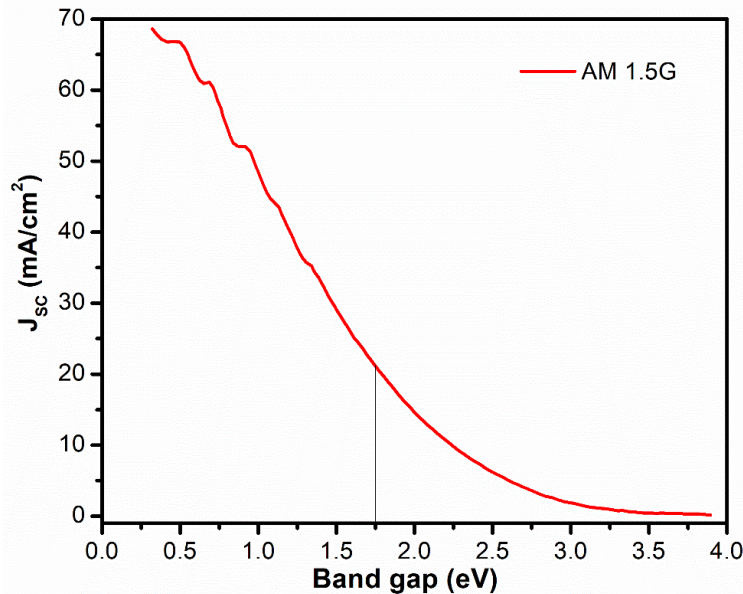


Figura 20. Densidad de corriente de cortocircuito ideal de una celda solar de unión p-n en función del intervalo de banda.

1.3.9 Factor de llenado

El factor de llenado se define como la relación entre la potencia de salida máxima de una celda solar y el producto de su voltaje de circuito abierto y su corriente de cortocircuito. El factor de llenado (FF) para una celda se puede escribir como:

$$FF = \frac{\left[I_{max} \left(\frac{nkT}{q} \right) \ln \left(I_{max} + \frac{I_{SC}}{I_S} \right) \right]}{[V_{OC} I_{SC}]} \quad (54)$$

donde I_{max} es la corriente máxima de salida, n es una constante con valor típico de unidad, q es la unidad de carga, I_S es la corriente de saturación. La corriente máxima se puede determinar mediante la siguiente ecuación:

$$\left[\frac{I_{max}}{I_{max} + I_{SC}} \right] = \left[\ln \left(\frac{I_S}{I_{max} + I_S} \right) \right] \quad (55)$$

El factor de llenado depende estrictamente de la vida útil de los portadores sobre el material y de los factores de concentración de la luz solar [3,60]. Además, el factor de llenado aumenta con el aumento del V_{OC} y se expresa aproximadamente por:

$$FF = \frac{\frac{qV_{OC}}{kT} - \ln \left(0.72 + \frac{qV_{OC}}{kT} \right)}{1 + \frac{qV_{OC}}{kT}} \quad (56)$$

Por lo tanto, el diseño y el funcionamiento de una celda solar eficiente tiene dos objetivos fundamentales:

- 1) Minimizar la tasa de recombinación en todo el dispositivo.
- 2) Maximizar la absorción de fotones con $E > E_g$.

1.3.10 Contactos metálicos

Para lograr el rendimiento óptimo de una celda solar es necesario que los contactos estén alineados con las bandas de los semiconductores utilizados para mantener las pérdidas de energía en estas interfaces al mínimo a medida que los portadores mayoritarios fluyen desde los materiales semiconductores [61].

Los contactos metálicos deben permitir un transporte de carga sin obstáculos entre la celda solar y una carga externa. Por lo tanto, el contacto con un metal no debe provocar un agotamiento de los portadores de carga mayoritarios en el semiconductor adyacente. La distribución de potencial en el contacto semiconductor-metal sigue las mismas reglas que en un contacto semiconductor-semiconductor. La figura 21a muestra un semiconductor tipo n y un metal antes de hacer contacto y figura 21b en contacto entre sí, se asume que no hay carga en la interfaz de contacto aparte de la carga superficial del metal, de modo que el potencial eléctrico es continuo a través de la interfaz [28].

Debido a la alta concentración de electrones en el metal, la distribución de carga en el metal degenera en una carga superficial. Por lo tanto, toda la diferencia de potencial entre el metal y el semiconductor aparece a través de la capa de carga espacial del semiconductor. También se observa que los metales que tienen una ϕ menor que el semiconductor causan una acumulación de electrones en el semiconductor adyacente. Los metales con una ϕ pequeña, son favorables para el intercambio de electrones y hacen buenos contactos, llamados óhmicos, con semiconductores tipo n. Por el contrario, los metales con una función de trabajo grande hacen buenos contactos óhmicos con semiconductores tipo p. Los electrones ven una barrera de potencial desde la energía de Fermi del metal hasta la banda de conducción del semiconductor, igual a la diferencia entre la función de trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor.

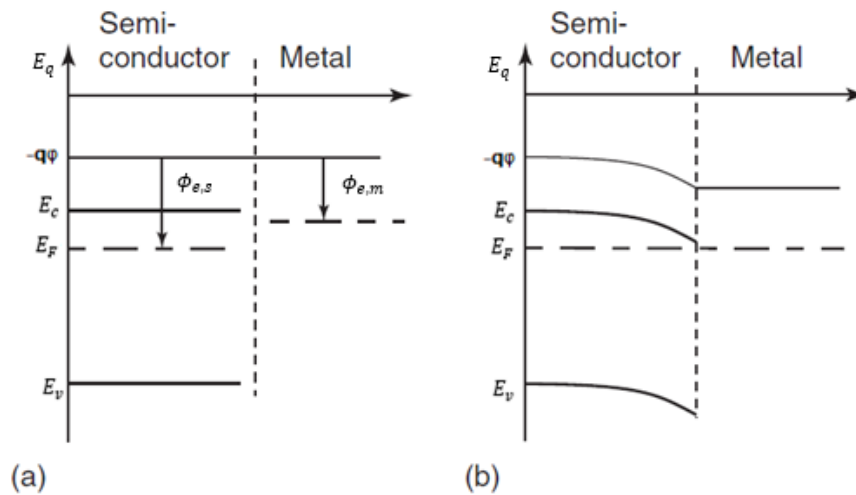


Figura 21. Diagrama esquemático de energía de un semiconductor y un metal (a) antes de hacer contacto y (b) en contacto [28].

Los contactos con un buen intercambio de portadores también pueden prepararse basándose en otro principio. Para un metal con una función de trabajo menor que el semiconductor p, no se espera que sea un buen material de contacto para este. Sin embargo, si se permite que el metal se difunda a altas temperaturas en el semiconductor p, formaría estados aceptores y se obtiene una capa fuertemente dopada con p, con una distribución de potencial como la que se muestra en la Figura 22. La delgada barrera en la banda de valencia permite un buen intercambio de huecos entre la banda de valencia del semiconductor p y la banda de conducción del contacto del metal mediante efecto túnel. La generación de una capa p+ fuertemente dopada delante del contacto metálico también mejora el carácter de membrana de la región p.

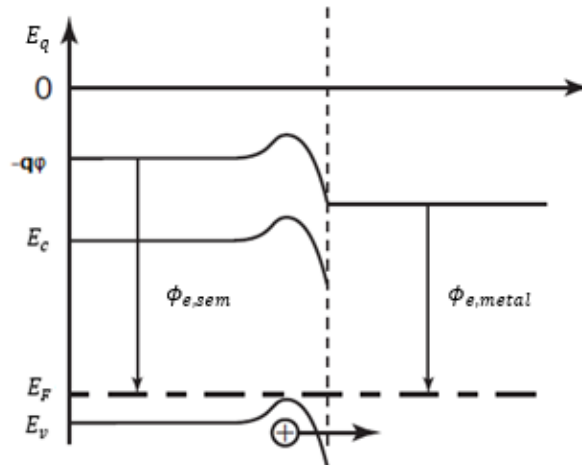


Figura 22. Esquema donde los huecos pueden atravesar una delgada barrera de potencial de una capa de agotamiento fuertemente dopada con p hacia el metal [28].

1.3.10.1 Contacto Schottky

El principio básico de una celda solar, con dos membranas, una para intercambiar electrones y la otra para intercambiar huecos, se obtienen mediante un semiconductor dopado homogéneamente con dos contactos metálicos diferentes: un contacto óhmico para el intercambio de los portadores mayoritarios y otro que provoca el agotamiento de los portadores mayoritarios y, por lo tanto, la acumulación de portadores minoritarios (contacto Schottky).

La Figura 23 muestra la distribución de potencial en un contacto Schottky en un semiconductor p en la oscuridad. Sin embargo, cabe destacar que los contactos Schottky son fáciles de preparar solo para unos pocos semiconductores. Además, presentan la desventaja de que el intercambio sin impedimentos de los portadores minoritarios está inevitablemente asociado a un alto nivel de recombinación superficial en el contacto metálico.

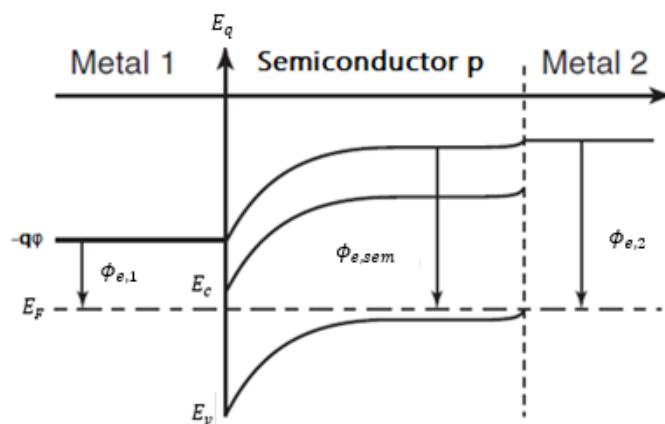


Figura 23. Esquema de un semiconductor p con el metal 1 formando un contacto óhmico, mientras que el metal 2 forma un contacto Schottky [28].

1.3.10.2 Función trabajo (ϕ)

Como regla general, se debe utilizar un metal con una función de trabajo alta como contacto para semiconductores tipo p y con una baja función de trabajo en semiconductores tipo n, ya sean orgánicos o inorgánicos. Aunque también existe una manera en que un metal con una función de trabajo baja puede proporcionar un comportamiento óhmico para un material tipo p: si el semiconductor está altamente dopado la barrera electrostática es muy delgada y, por lo tanto, transparente a la tunelización de huecos. Esto es muy útil si no se puede emplear el metal ideal debido a problemas como el costo, la compatibilidad química, los daños durante el procesamiento o la interdifusión. En la figura 24 se muestran las funciones de trabajo de los metales en función del número atómico [62].

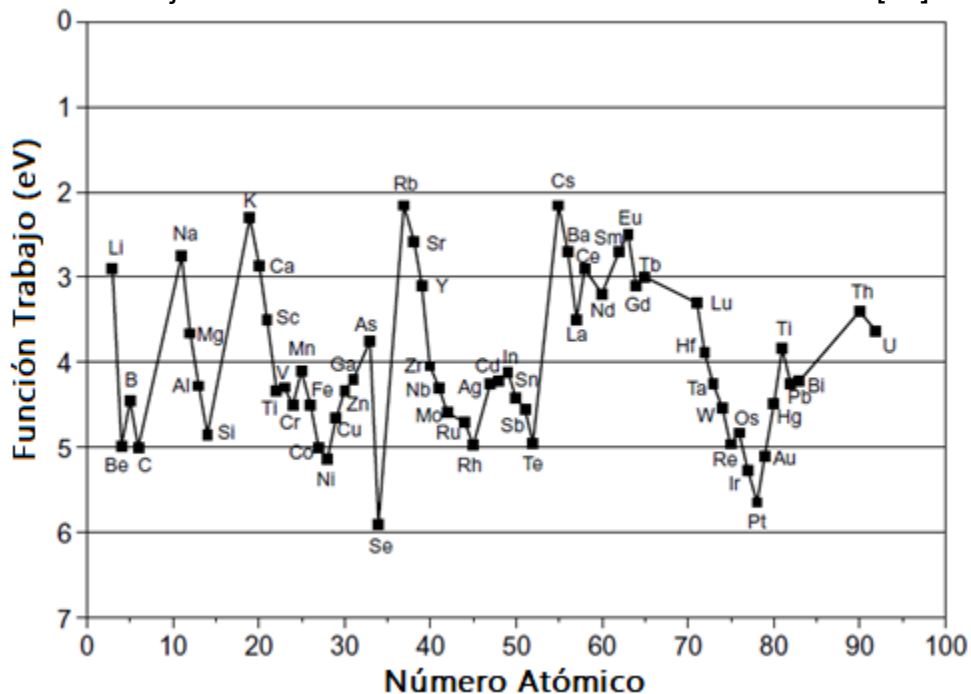


Figura 24. Funciones de trabajo de los metales en función de su número atómico.

1.3.10.3 Contactos transparentes

En los avances tecnológicos en el área de celdas solares se comenzaron a aplicar contactos transparentes que permiten la entrada de luz y, al mismo tiempo, funcionan como contactos. Los materiales utilizados deben tener altas conductividades (10^2 siemens/cm), altas transmitancias y funciones de trabajo necesarias para servir como contactos óhmicos.

Dado que la absorción en estos materiales se realiza mediante el proceso intrabanda de portadores libres que surgen de transiciones de electrones (o huecos) inducidas por fotones dentro de una banda desde un estado de partícula individual a otro, existe un equilibrio entre la conductividad y la transmisión de luz que surge del dopaje. También existe un equilibrio entre la resistencia y la transmitancia con

el espesor de la película. Los óxidos conductores transparentes (TCO) cumplen con estos requisitos de equilibrio. Entre estos óxidos se encuentra: el óxido de indio y estaño (ITO), óxido de zinc (ZnO), óxido de aluminio y zinc (AZO), óxido de galio, indio y zinc (IGZO), óxido de indio y zinc (IZO), óxido de estaño y flúor (FTO). En este trabajo los TCOs comerciales utilizados fueron: AZO, ITO y FTO por lo que en la figura 25 se muestra la transmitancia experimental obtenida donde se observa un borde de absorción a menor longitud de onda para el ITO y una mayor transmitancia.

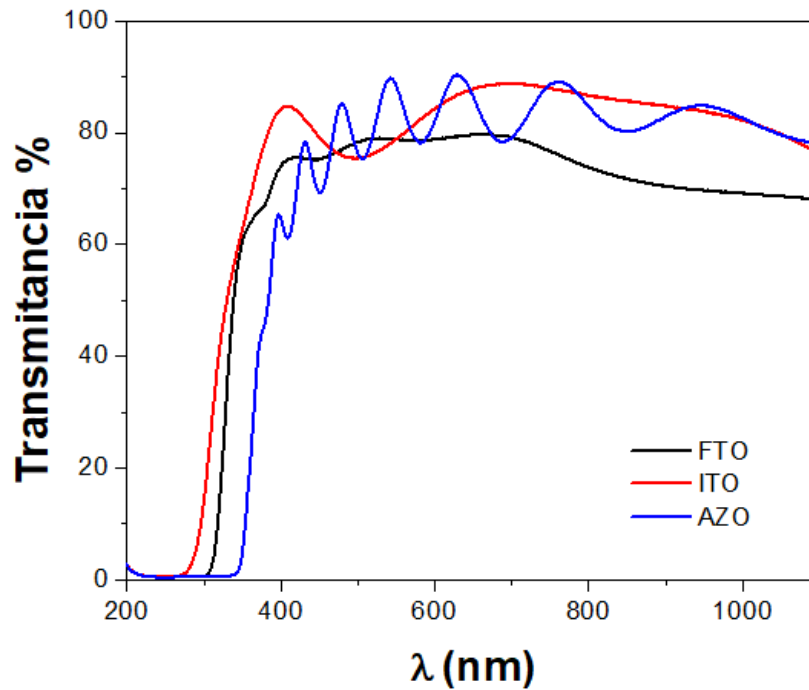


Figura 25. Transmitancia de TCOs comerciales: FTO, ITO y AZO.

Referencias

- [1] A. Luque, S. Hegedus, eds., Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley, Hoboken, NJ, 2003.
- [2] C. Hu, R.M. White, Solar cells: from basics to advanced systems, McGraw-Hill, New York, 1983.
- [3] A.R. Jha, Solar cell technology and applications, Taylor & Francis, Boca Raton, 2010.
- [4] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin films by sulfurization of E₂B evaporated precursors, Solar Energy Materials and Solar Cells 49 (1997) 407–414. [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(97\)00119-0](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(97)00119-0).
- [5] J. Han, G. Fu, V. Krishnakumar, H.-J. Schimper, C. Liao, W. Jaegermann, M.P. Besland, Studies of CdS/CdTe interface: Comparison of CdS films deposited by close space sublimation and chemical bath deposition techniques, Thin Solid Films 582 (2015) 290–294. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.12.039>.
- [6] D.-B. Li, S.S. Bista, R.A. Awni, S. Neupane, A. Abudulimu, X. Wang, K.K. Subedi, M.K. Jamarkattel, A.B. Phillips, M.J. Heben, J.D. Poplawsky, D.A. Cullen, R.J. Ellingson, Y. Yan, 20%-efficient polycrystalline Cd(Se,Te) thin-film solar cells with compositional gradient near the front junction, Nat Commun 13 (2022) 7849. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-35442-8>.
- [7] D. Parajuli, D. Kc, K.B. Khattri, D.R. Adhikari, R.A. Gaib, D.K. Shah, Numerical assessment of optoelectrical properties of ZnSe–CdSe solar cell-based with ZnO antireflection coating layer, Sci Rep 13 (2023) 12193. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-38906-z>.
- [8] S. Mishra, D. Haranath, Synthesis, properties, and applications of zinc sulfide for solar cells, in: Nanoscale Compound Semiconductors and Their Optoelectronics Applications, Elsevier, 2022: pp. 47–66. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824062-5.00007-5>.
- [9] T. Ablekim, E. Colegrove, W.K. Metzger, Interface Engineering for 25% CdTe Solar Cells, ACS Appl. Energy Mater. (2018) acsaem.8b01173. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01173>.
- [10] V. Fthenakis, C. Athias, A. Blumenthal, A. Kulur, J. Magliozzo, D. Ng, Sustainability evaluation of CdTe PV: An update, Renewable and Sustainable Energy Reviews 123 (2020) 109776. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109776>.
- [11] A.H. Munshi, J.M. Kephart, A. Abbas, T.M. Shimpi, K.L. Barth, J.M. Walls, W.S. Sampath, Polycrystalline CdTe photovoltaics with efficiency over 18% through improved absorber passivation and current collection, Solar Energy Materials and Solar Cells 176 (2018) 9–18. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.11.031>.
- [12] F. Bittau, S. Jagdale, C. Potamialis, J.W. Bowers, J.M. Walls, A.H. Munshi, K.L. Barth, W.S. Sampath, Degradation of Mg-doped zinc oxide buffer layers in thin film CdTe solar cells, Thin Solid Films 691 (2019) 137556. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2019.137556>.
- [13] S. Kim, D. Kim, J. Byeon, J. Lim, J. Song, S. Park, C. Park, P. Song, Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials, Coatings 8 (2018) 462. <https://doi.org/10.3390/coatings8120462>.
- [14] A. Salimian, A. Hasnath, L. Anguilano, U. Onwukwe, A. Aminishahsavarani, C. Schez, H. Upadhyaya, Highly Conductive Zinc Oxide Based Transparent Conductive Oxide Films Prepared Using RF Plasma Sputtering Under Reducing Atmosphere, Coatings 10 (2020) 472. <https://doi.org/10.3390/coatings10050472>.
- [15] L.K. Dintle, P.V.C. Luhanga, C. Moditswe, C.M. Muiva, Compositional dependence of optical and electrical properties of indium doped zinc oxide (IZO) thin films deposited by chemical spray pyrolysis, Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures 99 (2018) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.009>.

- [16] W.M.A. El Rouby, A.A. Al-Ghamdi, M.S. Abdel-wahab, A. Jilani, Sunlight-enhanced catalytic degradation over Ag–CuO nanoparticles thin films prepared by DC/RF sputtering technique, *Bull Mater Sci* 41 (2018) 58. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1548-8>.
- [17] N.G. Elfadill, M.R. Hashim, K.M. Chahrour, M.A. Qaeed, W. Chunsheng, The influence of oxygen pressure on the growth of CuO nanostructures prepared by RF reactive magnetron sputtering, *J Mater Sci: Mater Electron* 25 (2014) 262–266. <https://doi.org/10.1007/s10854-013-1581-8>.
- [18] K.C. Sanal, L.S. Vikas, M.K. Jayaraj, Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors, *Applied Surface Science* 297 (2014) 153–157. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.109>.
- [19] M.A. Herman, D. Bimberg, J. Christen, Heterointerfaces in quantum wells and epitaxial growth processes: Evaluation by luminescence techniques, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) R1–R52. <https://doi.org/10.1063/1.349613>.
- [20] J. Ben Belgacem, M. Nouiri, K. Medjnoun, K. Djessas, Z. Ben Ayadi, CuInS₂ thin films obtained through an innovative CSVT deposition method from solvothermal-generated precursors, *Materials Science in Semiconductor Processing* 83 (2018) 224–230. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.04.039>.
- [21] T. Xie, W. Kao, L. Sun, J. Wang, G. Dai, Z. Li, Preparation and characterization of self-matting waterborne polymer—An overview, *Progress in Organic Coatings* 142 (2020) 105569. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105569>.
- [22] W.G.C. Kumarage, L.B.D.R.P. Wijesundara, V.A. Seneviratne, C.P. Jayalath, B.S. Dassanayake, Influence of Bath Temperature on CBD-CdS Thin Films, *Procedia Engineering* 139 (2016) 64–68. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.09.215>.
- [23] A.K. Prasad, J.-Y. Park, H.Y. Jung, J.W. Kang, S.-H. Kang, K.-S. Ahn, Electrochemical deposition of Ni-WO₃ thin-film composites for electrochromic energy storage applications: Novel approach toward quantum-dot-sensitized solar cell-assisted Ni-WO₃ electrochromic device, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 117 (2023) 500–509. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.10.037>.
- [24] R. Garg, S. Gonuguntla, S. Sk, M.S. Iqbal, A.O. Dada, U. Pal, M. Ahmadipour, Sputtering thin films: Materials, applications, challenges and future directions, *Advances in Colloid and Interface Science* 330 (2024) 103203. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103203>.
- [25] B.I. MacDonald, E. Della Gaspera, S.E. Watkins, P. Mulvaney, J.J. Jasieniak, Enhanced photovoltaic performance of nanocrystalline CdTe/ZnO solar cells using sol-gel ZnO and positive bias treatment, *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 184501. <https://doi.org/10.1063/1.4875381>.
- [26] A. Kaphle, E. Echeverria, D.N. McIlroy, P. Hari, Enhancement in the performance of nanostructured CuO–ZnO solar cells by band alignment, *RSC Adv.* 10 (2020) 7839–7854. <https://doi.org/10.1039/C9RA10771A>.
- [27] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, R. Vasanthi, Heterojunction solar cell with 2% efficiency based on a Cu₂O substrate, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 163502. <https://doi.org/10.1063/1.2194315>.
- [28] P. Würfel, U. Würfel, *Physics of solar cells: from basic principles to advanced concepts*, 3rd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2016.
- [29] W.K. Metzger, S. Grover, D. Lu, E. Colegrove, J. Moseley, C.L. Perkins, X. Li, R. Mallick, W. Zhang, R. Malik, J. Kephart, C.-S. Jiang, D. Kuciauskas, D.S. Albin, M.M. Al-Jassim, G. Xiong, M. Gloeckler, Exceeding 20% efficiency with in situ group V doping in polycrystalline CdTe solar cells, *Nat Energy* 4 (2019) 837–845. <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0446-7>.
- [30] X. Ru, M. Yang, S. Yin, Y. Wang, C. Hong, F. Peng, Y. Yuan, C. Sun, C. Xue, M. Qu, J. Wang, J. Lu, L. Fang, H. Deng, T. Xie, S. (Frank) Liu, Z. Li, X. Xu, Silicon heterojunction solar cells achieving

- 26.6% efficiency on commercial-size p-type silicon wafer, *Joule* 8 (2024) 1092–1104. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2024.01.015>.
- [31] X. Gu, X. Lai, Y. Zhang, T. Wang, W.L. Tan, C.R. McNeill, Q. Liu, P. Sonar, F. He, W. Li, C. Shan, A.K.K. Kyaw, Organic Solar Cell With Efficiency Over 20% and V_{oc} Exceeding 2.1 V Enabled by Tandem With All-Inorganic Perovskite and Thermal Annealing-Free Process, *Advanced Science* 9 (2022) 2200445. <https://doi.org/10.1002/advs.202200445>.
- [32] F. Rehman, I.H. Syed, S. Khanam, S. Ijaz, H. Mehmood, M. Zubair, Y. Massoud, M.Q. Mehmood, Fourth-generation solar cells: a review, *Energy Adv.* 2 (2023) 1239–1262. <https://doi.org/10.1039/D3YA00179B>.
- [33] V.V. Tyagi, N.A.A. Rahim, N.A. Rahim, J.A. /L. Selvaraj, Progress in solar PV technology: Research and achievement, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 20 (2013) 443–461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.09.028>.
- [34] P.K. Tawalare, Optimizing photovoltaic conversion of solar energy, *AIP Advances* 11 (2021) 100701. <https://doi.org/10.1063/5.0064202>.
- [35] K.L. Chopra, P.D. Paulson, V. Dutta, Thin-film solar cells: an overview, *Progress in Photovoltaics* 12 (2004) 69–92. <https://doi.org/10.1002/pip.541>.
- [36] O. Vigil-Galán, M. Courel, J.A. Andrade-Arvizu, Y. Sánchez, M. Espíndola-Rodríguez, E. Saucedo, D. Seuret-Jiménez, M. Titsworth, Route towards low cost-high efficiency second generation solar cells: current status and perspectives, *J Mater Sci: Mater Electron* 26 (2015) 5562–5573. <https://doi.org/10.1007/s10854-014-2196-4>.
- [37] C.S. Ferekides, D. Marinskiy, V. Viswanathan, B. Tetali, V. Palekis, P. Selvaraj, D.L. Morel, High efficiency CSS CdTe solar cells, *Thin Solid Films* 361–362 (2000) 520–526. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00824-X](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00824-X).
- [38] I. Dharmadasa, P. Bingham, O. Echendu, H. Salim, T. Druffel, R. Dharmadasa, G. Sumanasekera, R. Dharmasena, M. Dergacheva, K. Mit, K. Urazov, L. Bowen, M. Walls, A. Abbas, Fabrication of CdS/CdTe-Based Thin Film Solar Cells Using an Electrochemical Technique, *Coatings* 4 (2014) 380–415. <https://doi.org/10.3390/coatings4030380>.
- [39] National Renewable Energy Laboratory (NREL), (2025). <https://www.nrel.gov/news/press/2020/nrel-six-junction-solar-cell-sets-two-world-records-for-efficiency.html#:~:text=Scientists%20at%20the%20National%20Renewable,was%20measured%20under%20concentrated%20illumination>.
- [40] M.A. Scarpulla, CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2023).
- [41] M.A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E.D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 46), *Progress in Photovoltaics* 23 (2015) 805–812. <https://doi.org/10.1002/pip.2637>.
- [42] A. Bosio, S. Pasini, N. Romeo, The History of Photovoltaics with Emphasis on CdTe Solar Cells and Modules, *Coatings* 10 (2020) 344. <https://doi.org/10.3390/coatings10040344>.
- [43] N.R. Paudel, Y. Yan, Enhancing the photo-currents of CdTe thin-film solar cells in both short and long wavelength regions, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 183510. <https://doi.org/10.1063/1.4901532>.
- [44] A.B. Phillips, K.K. Subedi, G.K. Liyanage, F.K. Alfadhili, R.J. Ellingson, M.J. Heben, Understanding and Advancing Bifacial Thin Film Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 3 (2020) 6072–6078. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c00851>.
- [45] J.M. Fiore, *Semiconductor Devices: Theory and Application*, dissidents, Place of publication not identified, 2018.

- [46] W. Van Roosbroeck, Theory of the Flow of Electrons and Holes in Germanium and Other Semiconductors, Bell System Technical Journal 29 (1950) 560–607. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1950.tb03653.x>.
- [47] P.-A. Graham, S. Bertrand, M. Bédard, R. Durand, I. Garate, Van Roosbroeck's equations with topological terms: The case of Weyl semimetals, Phys. Rev. B 108 (2023) 024301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.024301>.
- [48] P.A. Markowich, C. Ringhofer, C. Schmeiser, Semiconductor equations, Springer, Wien, 1990.
- [49] T.M. Razykov, C.S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H.S. Ullal, H.M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, Solar Energy 85 (2011) 1580–1608. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2010.12.002>.
- [50] J. Plá, E. Centurioni, C. Summonte, R. Rizzoli, A. Migliori, A. Desalvo, F. Zignani, Homojunction and heterojunction silicon solar cells deposited by low temperature–high frequency plasma enhanced chemical vapour deposition, Thin Solid Films 405 (2002) 248–255. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01709-6](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01709-6).
- [51] K.W. Böer, Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36748-9>.
- [52] D.A. Neamen, Semiconductor physics and devices: basic principles, 4th ed, McGraw-Hill, New York, NY, 2012.
- [53] G. Zhou, M. Zhang, J. Xu, Y. Yang, T. Hao, L. Zhu, L. Zhou, H. Zhu, Y. Zou, G. Wei, Y. Zhang, F. Liu, Spontaneous carrier generation and low recombination in high-efficiency non-fullerene solar cells, Energy Environ. Sci. 15 (2022) 3483–3493. <https://doi.org/10.1039/D2EE01327D>.
- [54] J. Xia, M. Sohail, M.K. Nazeeruddin, Efficient and Stable Perovskite Solar Cells by Tailoring of Interfaces, Advanced Materials 35 (2023) 2211324. <https://doi.org/10.1002/adma.202211324>.
- [55] S.M. Sze, M.-K. Lee, M.K. Lee, Semiconductor devices, physics and technology, 3. ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2012.
- [56] D.K. Schroder, Semiconductor material and device characterization, Third edition, Wiley-Interscience, Hoboken, N.J, 2006. <https://doi.org/10.1002/0471749095>.
- [57] P. Singh, N.M. Ravindra, Analysis of series and shunt resistance in silicon solar cells using single and double exponential models, Emerging Materials Research 1 (2012) 33–38. <https://doi.org/10.1680/emr.11.00008>.
- [58] S. Dubey, J.N. Sarvaiya, B. Seshadri, Temperature Dependent Photovoltaic (PV) Efficiency and Its Effect on PV Production in the World – A Review, Energy Procedia 33 (2013) 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.072>.
- [59] T. Soga, Fundamentals of Solar Cell, in: Nanostructured Materials for Solar Energy Conversion, Elsevier, 2006: pp. 3–43. <https://doi.org/10.1016/B978-044452844-5/50002-0>.
- [60] M. Padilla, B. Michl, B. Thaidigsmann, W. Warta, M.C. Schubert, Short-circuit current density mapping for solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells 120 (2014) 282–288. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.09.019>.
- [61] L.D. Partain, L.M. Fraas, eds., Solar cells and their applications, 2nd ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2010.
- [62] S.J. Fonash, Solar cell device physics, 2nd ed, Academic Press/Elsevier, Burlington, MA, 2010.

Capítulo II. Metodología

En este capítulo se describe la metodología teórico-experimental empleada para la fabricación de celdas solares de heterounión IZO/CdTe e IZO/CuO. La primera parte, consta de la simulación de las heteroestructuras en el software SCAPS-1D. La segunda parte se refiere a la metodología para la obtención y caracterización de las películas. Como capa n se obtuvieron películas delgadas de IZO y como capa p se obtuvieron películas de CdTe y CuO sobre sustratos de vidrio mediante la técnica de RF-Sputtering. Finalmente se describe el proceso para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO.

2.1 Simulación de heteroestructuras

Para la simulación de las heteroestructuras de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO, se utilizó el programa SCAPS-1D desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gante, Bélgica, por Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Stefaan Degraeve, Johan Verschraegen [1]. El funcionamiento de este programa se muestra en detalle en el anexo 1.

Para el estudio teórico de la celda solar los parámetros necesarios son: espesor (μm), band gap (eV), afinidad electrónica (eV), la permitividad dieléctrica, densidad efectiva de estados en la banda de conducción ($1/\text{cm}^3$), densidad efectiva de estados en la banda de valencia ($1/\text{cm}^3$), velocidad térmica de electrones (cm/s), velocidad térmica de huecos (cm/s), movilidad de electrones (cm^2/Vs), movilidad de huecos (cm^2/Vs), densidad uniforme de aceptores ($1/\text{cm}^3$), densidad uniforme de donadores ($1/\text{cm}^3$). También se pueden agregar los modelos de recombinación, defectos en las capas e interfaz (donador, aceptor y anfótero), y efectos ópticos (modelos de absorción). En la figura 26 se representan las estructuras de las celdas solares propuestas IZO/CdTe e IZO/CuO para la simulación en el programa SCAPS-1D.

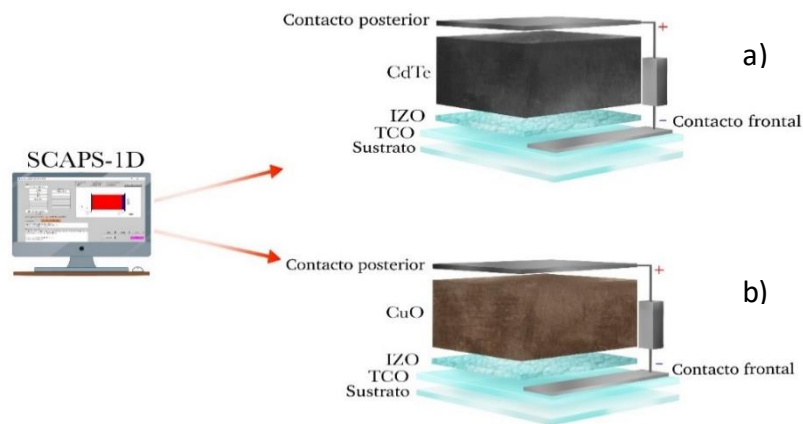


Figura 26. Diagrama de celdas solares simuladas en SCAPS-1D: a) IZO/CdTe, b) IZO/CuO

2.1.1 Parámetros de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO

Los parámetros para realizar la simulación de las celdas solares propuestas IZO/CdTe e IZO/CuO se obtuvieron de datos teóricos-experimentales consultados en diversos trabajos publicados. Para la elección del TCO se simularon los parámetros comerciales de AZO, FTO e ITO obteniendo una mayor eficiencia teórico-experimental con ITO. Estos parámetros se muestran a continuación en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de simulación de los materiales utilizados: IZO, CdTe, CuO, ITO.

Parámetros	IZO	CdTe	CuO	ITO	Ref
Espesor (μm)	0.01-0.3	3.0	3.0-3.5	0.2	[2–6]
Band gap (eV)	2.9	1.45	1.2-1.8	4.0	[3,7–10]
Afinidad Electrónica (eV)	4.5	4.3	4.07	4.5	[7,11–13]
Permitividad Dieléctrica Relativa	9.0	9.4	10.26	8.9	[7,14–17]
Densidad efectiva de estados CB ($1/\text{cm}^3$)	5.6E+20	8.0E+17	2.2E+19	2.2E+18	[18–22]
Densidad efectiva de estados VB ($1/\text{cm}^3$)	1.0E+19	1.8E+19	5.5E+20	1.8E+19	[18–22]
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	1.0E+7	1.0E+7	1.0+7	1.0+7	[23]
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	1.0E+7	1.0E+7	4.1E+6	1.0+7	[16,23,24]
Movilidad de electrones (cm^2/Vs)	1.5E+1	5.0E+2	1.0E+2	50	[2,19,25–27]
Movilidad de huecos (cm^2/Vs)	1.0E+1	6.0E+1	1.0E-1	10	[19,25–28]
Densidad uniforme de donadores, N_D ($1/\text{cm}^3$)	10^{16} - 10^{20}	0	0	10^{21}	[29,30]
Densidad uniforme de aceptores, N_A ($1/\text{cm}^3$)	0	10^{13} - 10^{17}	1.0E+14	0	[11,12,31]
Densidad de defectos N_t ($1/\text{cm}^3$)	10^{17}	10^{15}	10E+15	10^{13}	[20,32–34]
Tipo de defecto	Donador	Aceptor	Aceptor	Donador	[20,35–38]

2.2 Diagrama general del depósito de las películas obtenidas

La figura 27 muestra el diagrama de flujo del desarrollo experimental realizado para la obtención y caracterización de películas. En primer lugar, se llevó a cabo la limpieza de los sustratos de vidrio, posteriormente se depositaron películas de ZnO, IZO, CdTe y CuO por sputtering. Finalmente, las películas obtenidas fueron caracterizadas estructuralmente (DRX), morfológicamente (SEM), ópticamente (Espectroscopia UV-Vis) y eléctricamente (Efecto Hall).

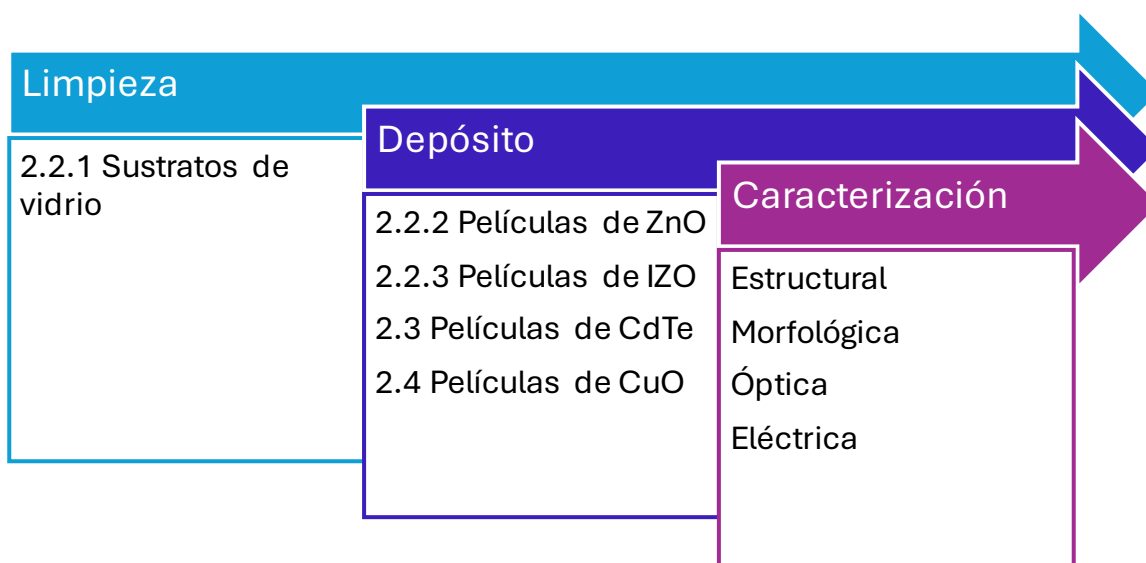


Figura 27. Diagrama de flujo para la obtención y caracterización de las películas IZO.

2.2.1 Limpieza de sustratos

Para el depósito de las películas de ZnO, IZO, CdTe y CuO se utilizaron sustratos de vidrio corning (Corning 2947) de 5 x 5 cm con espesor de 0.1 cm. Se realizó un proceso de limpieza a los sustratos con agua destilada y detergente (extran), posteriormente se llevan a un baño ultrasónico (575HTA, 720 Hz), durante 10 min con agua destilada. A continuación, se sacan los sustratos y se sumergen en una solución de acetona y nuevamente se dejan en el baño ultrasónico durante 10 min. Finalmente se sumergen los sustratos en metanol y se dejan durante 10 minutos en baño ultrasónico, se retiran y se secan con aire comprimido.

2.3 Depósito de películas de ZnO

Las películas de ZnO se obtuvieron utilizando la técnica de RF-sputtering reactiva. Como blanco se utilizó Zn (pureza: 4N, Ø 7.62 cm) proporcionado por K. J. Lesker, los gases del proceso fueron argón y oxígeno de ultra alta pureza (99.999 %). Las películas se depositaron a temperatura ambiente, a 40 W, el tiempo de depósito fue de 60 minutos, la distancia blanco-sustrato de 4.8 cm, la presión de 14 mTorr, con 15 sccm de Ar y 3 sccm de O₂. Con estas condiciones de depósito se comenzó la

obtención de las películas de IZO que a continuación se redacta. Los estudios preliminares de la obtención del ZnO se muestran en el anexo 2.

2.4 Depósito de películas de IZO

Las películas de IZO se depositaron por RF-sputtering utilizando las condiciones de depósito de las películas de ZnO, la diferencia fue que en el blanco de zinc se colocaron virutas de indio de 0.5 cm x 0.5 cm x 0.0127 cm, (Sigma-Aldrich, pureza del 99.99 %). Antes del depósito de las películas se realizó un pre-sputtering a 40W, con una presión de 20 mTorr durante 5 minutos.

En la tabla 2, se muestran los parámetros de depósito de las películas de ZnO e IZO variando el número de virutas de indio. Además, en la figura 29 se muestra la distribución de estas virutas sobre el blanco de zinc con 8, 12, 16, 24, 32 y 40 virutas.

Tabla 2. Parámetros de depósito para la obtención de películas de IZO.

Muestra	# de virutas de In	Potencia (W)	Tiempo (min)	Presión (mTorr)	Distancia Blanco-Sustrato (cm)
ZnO	0				
IZO-8	8				
IZO-12	12				
IZO-16	16				
IZO-24	24	40	60	14	4.8
IZO-32	32				
IZO-40	40				

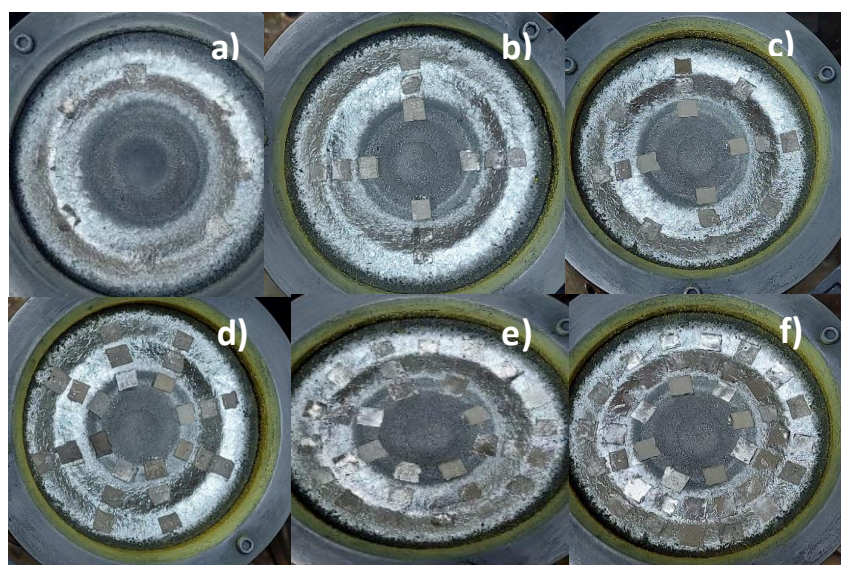


Figura 29. Distribución y cantidad de virutas de indio sobre el blanco de zinc a) 8, b) 12, c) 16, d) 24, e) 32, y f) 40.

2.4.1 Equipo de Sputtering

Para la obtención de las películas de ZnO e IZO se utilizó un equipo de sputtering localizado en el Laboratorio de Conversión de Energía y Fotogeneración de H₂ del CINVESTAV-IPN Unidad Mérida. El equipo está conformado por una cámara de vacío de 80 lts, un magnetrón, horno-portamuestra, entradas para gases y pasamuro de corriente-termostato; el vacío puede llegar hasta 10⁻⁶ torr con la ayuda de un sistema de bombas, mecánica y turbo molecular, Pfeiffer HiCube 300. Externamente cuenta con sensores para vacío MKS-910, controlador de flujo másico MKS-247 y controlador de temperatura OMEGA CN7800.

La erosión del blanco se realiza con un magnetrón de NdFeB, TORUS® de 3", acoplado a una fuente de alimentación RF, con una frecuencia de 13.56 MHz y hasta una potencia de 300 W. La presión de operación va de 0.5 hasta 50 mTorr. En la figura 28 se muestra el sistema de sputtering utilizado.

2.4.2 Tratamiento térmico de películas de IZO

Con la finalidad de evaluar la estabilidad de las películas de IZO [39], se realizó un tratamiento térmico en un horno tubular (figura 30a) con porta sustrato de grafito (figura 30b), en ambiente de argón con una presión de 2.5 mTorr, durante 30 minutos, a una temperatura de 350°C. La temperatura del tratamiento térmico se eligió debido a que la capa de CdTe y CuO se depositarían a una temperatura de 300° y 200 °C respectivamente y la activación del CdTe se realiza a 390°C.

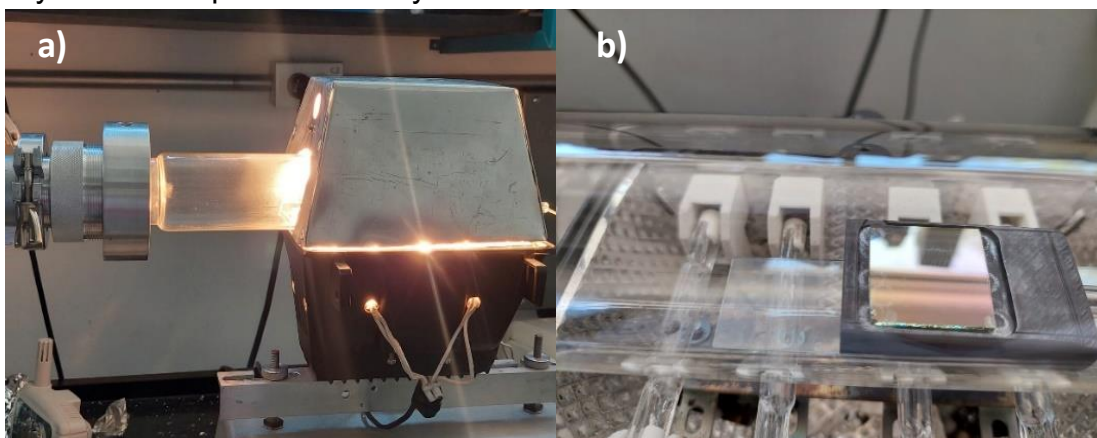


Figura 30. Horno tubular para el tratamiento térmico de las películas de IZO, CINVESTAV-Mérida.

2.5 Obtención de películas de CdTe

Para la obtención de las películas de CdTe se utilizó una cámara de sputtering de acero inoxidable 304 de 60 litros como se muestra en la figura 31a y en la figura 31b se muestra el plasma generado durante el depósito del CdTe.

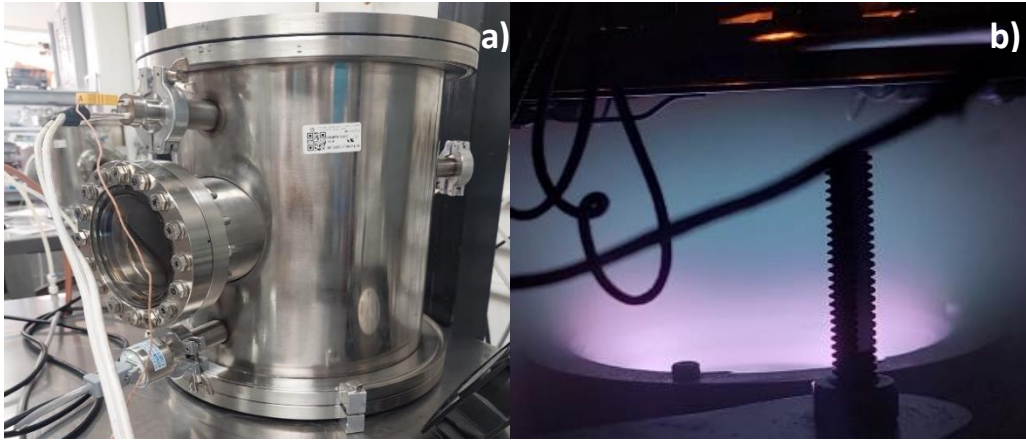


Figura 31. a) Equipo de sputtering para el depósito de CdTe CINVESTAV-Mérida, b) interior de la cámara.

2.5.1 Condiciones de depósito de CdTe

Las películas de CdTe se depositaron por RF-Sputtering sobre sustratos de vidrio Corning de 2.5 x 2.5 cm², que fueron sometidos al proceso de limpieza descrito anteriormente. Se utilizó un blanco de CdTe de la marca Kurt J. Lesker con una pureza de 99.99 % y con diámetro de 3 pulgadas. El proceso de depósito implicó una presión base de 1×10^{-5} Torr, con 4.5 sccm de argón (Ar), ajustando a una presión de trabajo de 25 mTorr y una potencia de 80 W. Las variables del proceso fueron el tiempo (40 y 50 min) y la temperatura (300, 350 y 390 °C) [40]. En la figura 32 se muestra el esquema de las condiciones de depósito utilizados para las películas de CdTe.

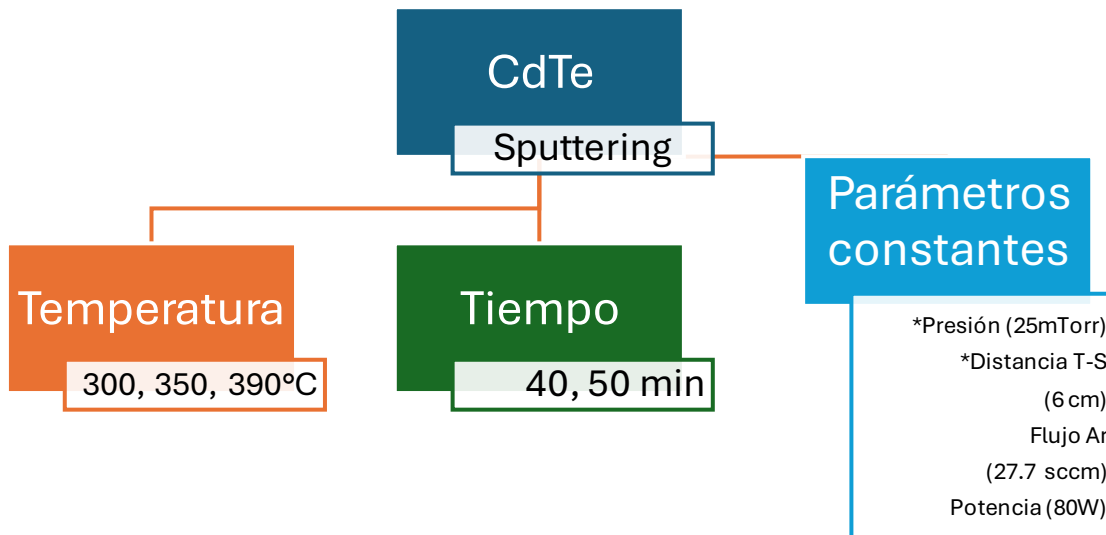


Figura 32. Esquema de los parámetros de depósito de las películas de CdTe depositadas por RF-Sputtering.

2.6 Obtención de películas de CuO

Para la obtención de las películas de óxido cúprico se utilizó una cámara de sputtering con base de acero inoxidable y cúpula de vidrio pyrex como se observa

en la figura 33a y en la figura 33b se muestra el plasma generado durante el depósito del CuO.

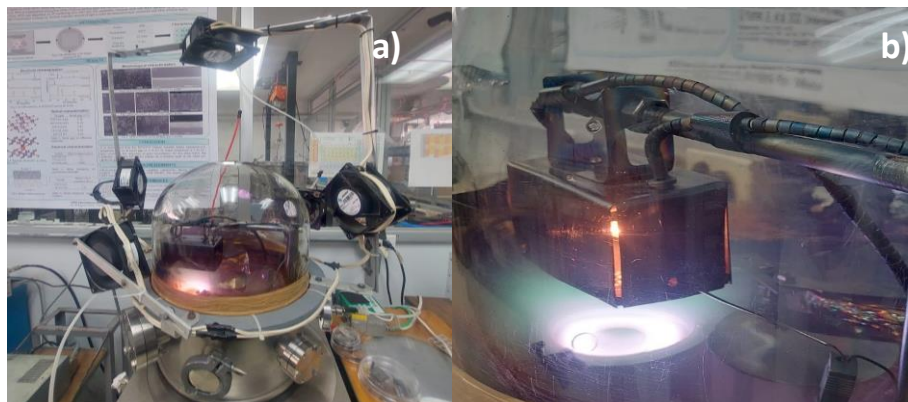


Figura 33. a) Equipo de sputtering para el depósito de CuO, CINVESTAV-Mérida, b) interior de la cámara.

2.6.1 Condiciones de depósito de CuO

Las películas de óxido cúprico (CuO) se obtuvieron a través de RF-sputtering reactivo, utilizando un blanco de Cu de la marca Kurt J. Lesker con una pureza de 99.99 % y con diámetro de 3 pulgadas. El depósito se realizó a una potencia constante de 130W con un flujo de 33.6 sccm de Argón y 2.4 sccm de O₂ a 20 mTorr. Los parámetros que se variaron fue la distancia Blanco-Sustrato (B-S=7.5, 6.5, 4.5 cm), temperatura (T.A, 200°C) y tiempo (30 y 60 min). En la figura 34 se presenta el esquema con las condiciones de depósito utilizadas y los parámetros variables.

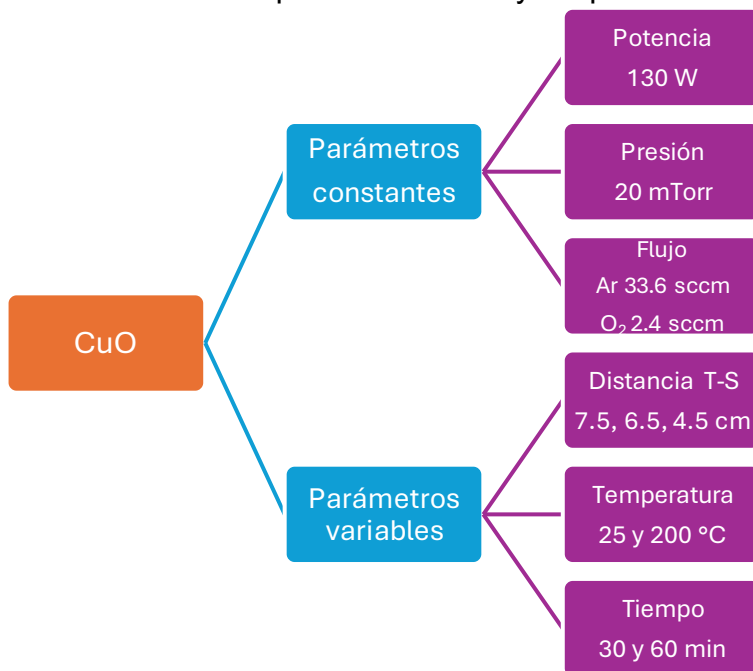


Figura 34. Esquema de los parámetros de depósito de las películas de CuO obtenidas por RF-Sputtering.

2.7 Fabricación de celdas solares

El proceso de fabricación de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO se realizó por sputtering, el depósito fue de tipo superestrato, utilizando los TCOs comerciales: AZO (MSE Supplies LLC $\leq 10 \Omega/\text{sq}$), FTO (MSE PRO 12-15 Ω/sq) e ITO (Delta Technologies 4-10 Ω/sq), con mayor eficiencia obtenida en la simulación. Posteriormente se depositó IZO como capa n y como capa p se utilizó -CdTe y CuO.

2.7.1 Celdas solares IZO/CdTe

La figura 35 presenta las variables utilizadas para la fabricación de las celdas solares de IZO/CdTe. Se fabricaron celdas con tres tipos de TCO comerciales (AZO, FTO e ITO), en algunos casos se utilizaron TCOs con una capa buffer de ZnO, la cual suele funcionar como una capa amortiguadora de alta resistividad diseñada para evitar la migración de los elementos del TCO [41]. Se utilizó una capa IZO con un espesor de 130 nm y con virutas de indio desde 8 hasta 40. Una capa de CdTe con un espesor de $\sim 4.5 \mu\text{m}$ y fue depositado a 3 temperaturas distintas (300, 350 y 390°C), temperaturas relacionadas con el proceso de activación con una solución de CdCl_2 . Como contacto posterior se depositó una capa de Cu/Mo (3/650 nm). Después de la medición de las curvas J-V se realizó un tratamiento térmico a celdas a 200°C , por 20 min, a 20 mTorr en atmosfera de argón y después del tratamiento se delimitaron las celdas y se les colocó pintura de Ni o Ag para mejorar el contacto frontal.

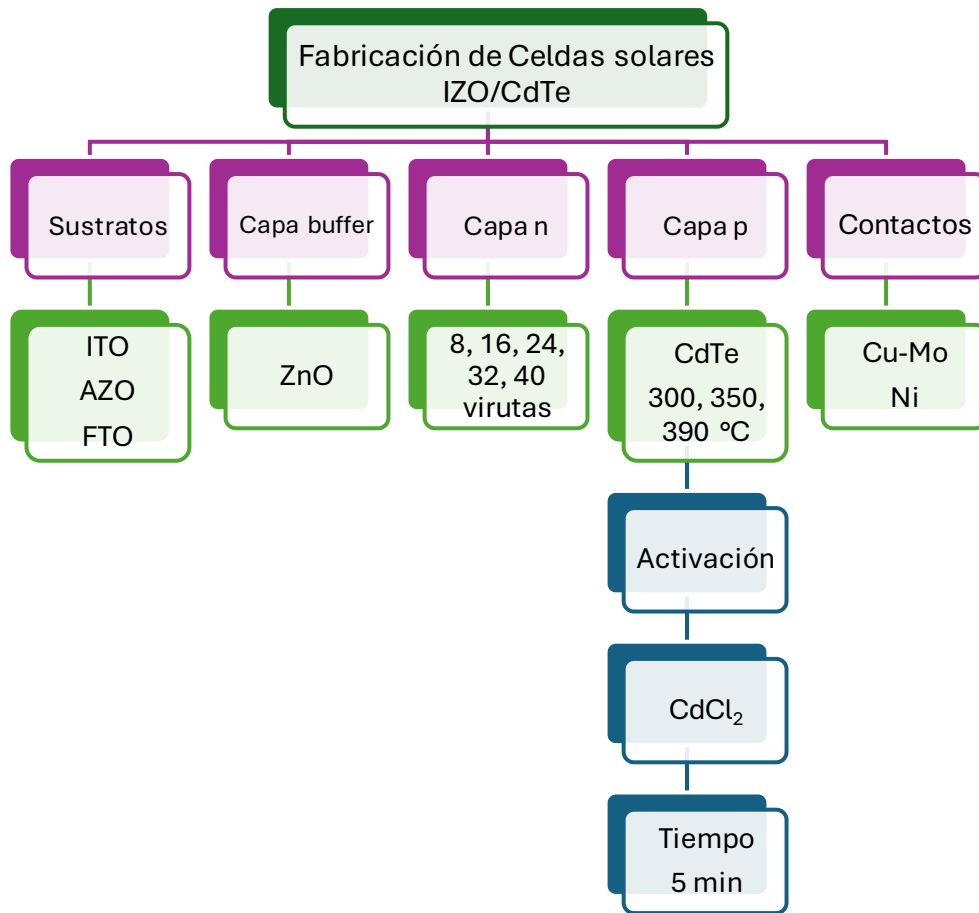


Figura 35. Esquema de los parámetros utilizados para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe.

En la figura 36 se muestra el esquema de la celda solar fabricada por RF-Sputtering con una configuración de tipo superestrato. Como contacto frontal se utilizó Ag y Ni. La capa de IZO se depositó sobre un TCO comercial (AZO, FTO e ITO), posteriormente se depositó la capa de CdTe y se realizó su activación con CdCl₂. Finalmente, como contacto posterior se depositó Cu-Mo.

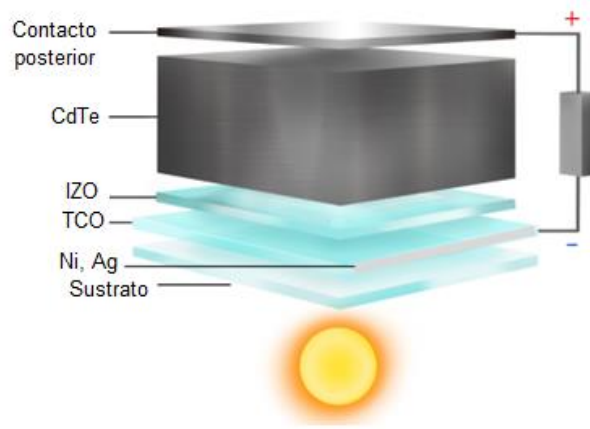


Figura 36. Configuración tipo superestrato de la celda solar fabricada IZO/CdTe.

2.7.1.1 Activación del CdTe

El proceso de activación de las celdas TCO/IZO/CdTe comenzó con el recubrimiento de las muestras con una solución de cloruro de cadmio (CdCl_2 0.0567 M) a una relación de 5 gotas por cm^2 . Las muestras recubiertas se dejaron secar al aire y luego se sometieron a un tratamiento térmico en una atmósfera de argón a 500 mbar, temperatura de 390°C durante 5 minutos. Finalmente, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, se aplicó un proceso de limpieza de la superficie con una solución bromuro-metanol (Br-/Me-OH, 0.0185 M) para eliminar los residuos de CdCl_2 .

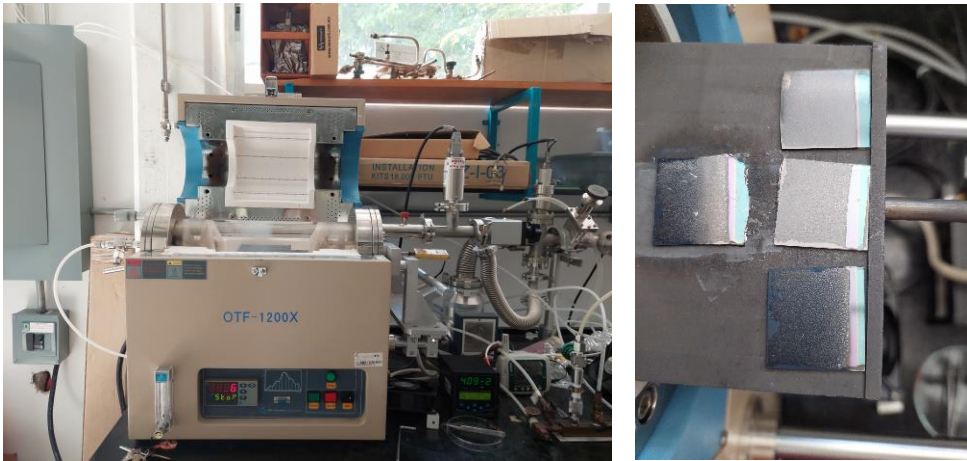


Figura 37. a) Horno tubular para la activación de las celdas, b) celdas activadas

2.7.1.2 Depósito de contactos

Debido a la alta función de trabajo que presenta el CdTe (5.7 eV), no se cuenta con metales disponibles con una función de trabajo superior lo que dificulta el contacto óhmico entre el contacto posterior y el absorbedor (CdTe). Para las celdas solares fabricadas IZO/CdTe se depositaron contactos de Cu-Mo, 3 nm y 650 nm respectivamente (Figura 38 a y b). La capa delgada de Cu tiene la finalidad de difundirse en la superficie del CdTe para formar CuTe el cual tiene una excelente conductividad eléctrica (10^{-3} - $10^{-1} \Omega\text{-cm}$) [42,43]. Y la capa de Mo más gruesa funciona como contacto posterior es estable y funciona como un reflector óptico. Las mascarillas que se utilizaron son de Mo (Figura 38 c) con áreas desde 0.03 hasta 0.2 cm^2 .

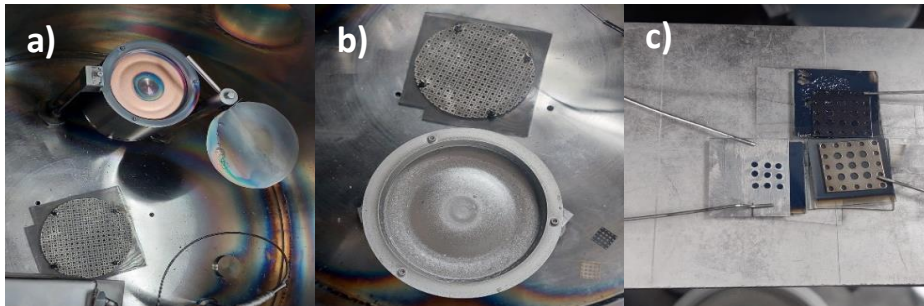


Figura 38. Cámara sputtering con blancos de a) Cu, b) Mo y c) mascarillas.

2.7.2 Celdas solares IZO/CuO

La figura 39 presenta las variables utilizadas en la fabricación de las celdas solares de IZO/CuO. Se fabricaron celdas utilizando dos tipos de sustratos: ITO y AZO, en algunos casos se colocó una capa buffer de ZnO. La capa IZO se mantuvo con un espesor de 130 nm, con virutas de indio desde 4 hasta 40 virutas. El espesor de la capa CuO fue de 0.5 a 1.0 μm . Como contacto posterior se aplicó pintura de plata y/o níquel.

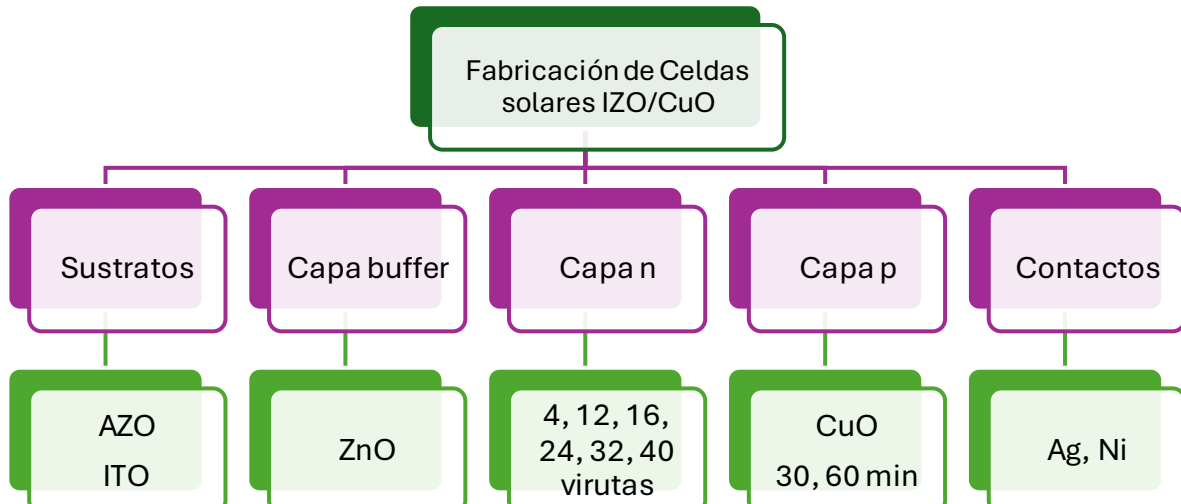


Figura 39. Diagrama de flujo de los parámetros utilizados para la fabricación de las celdas solares IZO/CuO.

En la figura 40 se muestra la configuración tipo superestrato de la celda solar fabricada por RF-Sputtering IZO/CuO. Se utilizó un TCO comercial (AZO, ITO), al cual se depositó la capa de IZO (~130 nm), posteriormente se depositó una capa de CuO (~1 μm) y finalmente como contactos se colocó pintura de Ag o Ni.

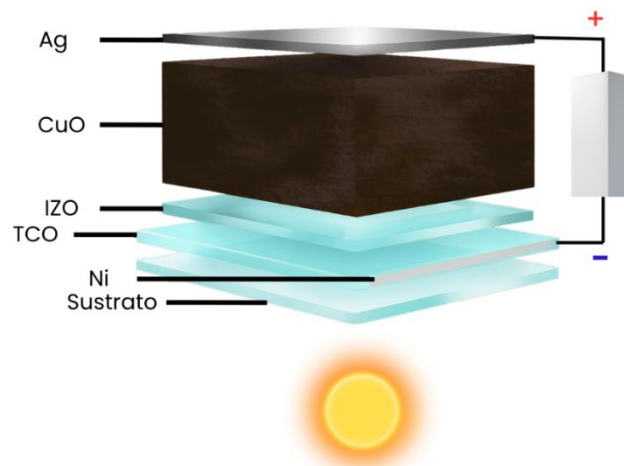


Figura 40. Configuración tipo superestrato de la celda solar fabricada IZO/CuO.

Referencias

- [1] M. Burgelman, K. Decock, A. Niemegeers, J. Verschraegen, S. Degrave, MANUAL SCAPS, (2020).
- [2] K.C. Aw, Z. Tsakadze, A. Lohani, S. Mhaisalkar, Influence of radio frequency sputtering power towards the properties of indium zinc oxide semiconducting films, *Scripta Materialia* 60 (2009) 48–51. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.08.039>.
- [3] R. Kulkarni, S. Rondiya, A. Pawbake, R. Waykar, A. Jadhavar, V. Jadkar, A. Bhorde, A. Date, H. Pathan, S. Jadkar, Structural and Optical Properties of CdTe Thin Films Deposited Using RF Magnetron Sputtering, *Energy Procedia* 110 (2017) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.126>.
- [4] A. Chapelle, A. Barnabé, L. Presmanes, P. Tailhades, Copper and iron based thin film nanocomposites prepared by radio-frequency sputtering. Part II: elaboration and characterization of oxide/oxide thin film nanocomposites using controlled ex-situ oxidation process, *J Mater Sci* 48 (2013) 3304–3314. <https://doi.org/10.1007/s10853-012-7116-5>.
- [5] C.R. Gobbiner, A.V.M. Ali, D. Kekuda, CuO/ZnO planar bilayer heterojunction grown by reactive dc magnetron sputtering, *J Mater Sci: Mater Electron* 26 (2015) 9801–9807. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3652-5>.
- [6] K.P. Sibin, N. Swain, P. Chowdhury, A. Dey, N. Sridhara, H.D. Shashikala, A.K. Sharma, H.C. Barshilia, Optical and electrical properties of ITO thin films sputtered on flexible FEP substrate as passive thermal control system for space applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 145 (2016) 314–322. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.10.035>.
- [7] H.Y. Sohn, A. Murali, Plasma Synthesis of Advanced Metal Oxide Nanoparticles and Their Applications as Transparent Conducting Oxide Thin Films, *Molecules* 26 (2021) 1456. <https://doi.org/10.3390/molecules26051456>.
- [8] Y. Chen, L. Zhang, H. Zhang, K. Zhong, G. Zhao, G. Chen, Y. Lin, S. Chen, Z. Huang, Band gap manipulation and physical properties of preferred orientation CuO thin films with nano wheatear array, *Ceramics International* 44 (2018) 1134–1141. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.070>.
- [9] W.M.A. El Rouby, A.A. Al-Ghamdi, M.S. Abdel-wahab, A. Jilani, Sunlight-enhanced catalytic degradation over Ag–CuO nanoparticles thin films prepared by DC/RF sputtering technique, *Bull Mater Sci* 41 (2018) 58. <https://doi.org/10.1007/s12034-018-1548-8>.
- [10] M.F. Al-Kuhaili, Electrical conductivity enhancement of indium tin oxide (ITO) thin films reactively sputtered in a hydrogen plasma, *J Mater Sci: Mater Electron* 31 (2020) 2729–2740. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02813-9>.
- [11] H. Cheun, J. Kim, Y. Zhou, Y. Fang, A. Dindar, J. Shim, C. Fuentes-Hernandez, K.H. Sandhage, B. Kippelen, Inverted polymer solar cells with amorphous indium zinc oxide as the electron-collecting electrode, *Opt. Express* 18 (2010) A506. <https://doi.org/10.1364/OE.18.00A506>.
- [12] M.H. Tonmoy, S.N. Shiddique, A.T. Abir, J. Hossain, Design and optimization of a high efficiency CdTe–FeSi₂ based double-junction two-terminal tandem solar cell, *Heliyon* 10 (2024) e27994. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e27994>.
- [13] S. Paul, J. Sultana, A. Bhattacharyya, A. Karmakar, S. Chattopadhyay, Investigation of the comparative photovoltaic performance of n-ZnO nanowire/p-Si and n-ZnO nanowire/p-CuO heterojunctions grown by chemical bath deposition method, *Optik* 164 (2018) 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.076>.
- [14] S. Lee, H. Park, D.C. Paine, A study of the specific contact resistance and channel resistivity of amorphous IZO thin film transistors with IZO source–drain metallization, *Journal of Applied Physics* 109 (2011) 063702. <https://doi.org/10.1063/1.3549810>.

- [15] A. Kanevce, M.O. Reese, T.M. Barnes, S.A. Jensen, W.K. Metzger, The roles of carrier concentration and interface, bulk, and grain-boundary recombination for 25% efficient CdTe solar cells, *Journal of Applied Physics* 121 (2017) 214506. <https://doi.org/10.1063/1.4984320>.
- [16] Y. Yang, D. Xu, Q. Wu, P. Diao, Cu₂O/CuO Bilayered Composite as a High-Efficiency Photocathode for Photoelectrochemical Hydrogen Evolution Reaction, *Sci Rep* 6 (2016) 35158. <https://doi.org/10.1038/srep35158>.
- [17] N.D. Lam, Modelling and numerical analysis of ZnO/CuO/Cu₂O heterojunction solar cell using SCAPS, *Eng. Res. Express* 2 (2020) 025033. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ab9716>.
- [18] K.G. Saw, N.M. Aznan, F.K. Yam, S.S. Ng, S.Y. Pung, New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films, *PLoS ONE* 10 (2015) e0141180. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>.
- [19] B.K. Mondal, S.K. Mostaque, J. Hossain, Theoretical insights into a high-efficiency Sb₂Se₃-based dual-heterojunction solar cell, *Heliyon* 8 (2022) e09120. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09120>.
- [20] S. Ahmmed, A. Aktar, Md.F. Rahman, J. Hossain, A.B.Md. Ismail, A numerical simulation of high efficiency CdS/CdTe based solar cell using NiO HTL and ZnO TCO, *Optik* 223 (2020) 165625. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165625>.
- [21] S.M. Seck, E.N. Ndiaye, M. Fall, S. Charvet, Study of Efficiencies CdTe/CdS Photovoltaic Solar Cell According to Electrical Properties by Scaps Simulation, *NR* 11 (2020) 147–155. <https://doi.org/10.4236/nr.2020.114009>.
- [22] J. Husna, P.S. Menon, P. Chelvanathan, M.A. Mohamed, S.K. Tripathy, T.R. Lenka, Numerical study of semi-transparent thin film heterojunction p-CuO/nZnO/AZO/ITO solar cells device model using SCAPS-1D, *CL* 18 (2021) 667–679. <https://doi.org/10.15251/CL.2021.1811.667>.
- [23] D.A. Neamen, *Semiconductor physics and devices: basic principles*, 4th ed, McGraw-Hill, New York, NY, 2012.
- [24] S.M. Sze, M.-K. Lee, M.K. Lee, *Semiconductor devices, physics and technology*, 3. ed, Wiley, Hoboken, N.J, 2012.
- [25] Md.H. Ali, Md.M.A. Moon, Md.F. Rahman, Study of ultra-thin CdTe/CdS heterostructure solar cell purveying open-circuit voltage ~1.2 V, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 095515. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3089>.
- [26] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, Numerical analysis and optimization of Cu₂O/TiO₂, CuO/TiO₂, heterojunction solar cells using SCAPS, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1033 (2018) 012002. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1033/1/012002>.
- [27] P. Sawicka-Chudy, Z. Starowicz, G. Wisz, R. Yavorskyi, Z. Zapukhlyak, M. Bester, Ł. Głowa, M. Sibiński, M. Cholewa, Simulation of TiO₂/CuO solar cells with SCAPS-1D software, *Mater. Res. Express* 6 (2019) 085918. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab22aa>.
- [28] S. Kim, D. Kim, J. Byeon, J. Lim, J. Song, S. Park, C. Park, P. Song, Transparent Amorphous Oxide Semiconductor as Excellent Thermoelectric Materials, *Coatings* 8 (2018) 462. <https://doi.org/10.3390/coatings8120462>.
- [29] A.J. Leenheer, J.D. Perkins, M.F.A.M. Van Hest, J.J. Berry, R.P. O'Hayre, D.S. Ginley, General mobility and carrier concentration relationship in transparent amorphous indium zinc oxide films, *Phys. Rev. B* 77 (2008) 115215. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.115215>.
- [30] A.K. Isiyaku, A.H. Ali, N. Nayan, Structural optical and electrical properties of a transparent conductive ITO/Al–Ag/ITO multilayer contact, *Beilstein J. Nanotechnol.* 11 (2020) 695–702. <https://doi.org/10.3762/bjnano.11.57>.
- [31] W.-J. Lee, X.-J. Wang, Structural, Optical, and Electrical Properties of Copper Oxide Films Grown by the SILAR Method with Post-Annealing, *Coatings* 11 (2021) 864. <https://doi.org/10.3390/coatings11070864>.

- [32] Sungsik Lee, Sanghun Jeon, R. Chaji, A. Nathan, Transparent Semiconducting Oxide Technology for Touch Free Interactive Flexible Displays, *Proc. IEEE* 103 (2015) 644–664. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2405767>.
- [33] Y. Ait-Wahmane, H. Mouhib, B. Ydir, A. Ait Hssi, L. Atourki, A. Ihlal, K. Bouabid, Comparison study between ZnO and TiO₂ in CuO based solar cell using SCAPS-1D, *Materials Today: Proceedings* 52 (2022) 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.11.535>.
- [34] K. Arya, M. Anjitha, E. Sharika, N. Nair, M. Meenu, P. Sanjeev, V.T. Babu, S.K. Ram, Influence of trap densities in ITO thin film on the optical, electrical, and surface plasmon resonance properties, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2070 (2021) 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2070/1/012020>.
- [35] D. Kim, H. Lee, K. Ejderha, Y. Yun, J.-H. Bae, J. Park, Investigation of Donor-like State Distributions in Solution-Processed IZO Thin-Film Transistor through Photocurrent Analysis, *Nanomaterials* 13 (2023) 2986. <https://doi.org/10.3390/nano13232986>.
- [36] E.A. Goldstein, T.M. Gür, R.E. Mitchell, Modeling defect transport during Cu oxidation, *Corrosion Science* 99 (2015) 53–65. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.05.067>.
- [37] A. Živković, N.H. De Leeuw, Exploring the formation of intrinsic p -type and n -type defects in CuO, *Phys. Rev. Materials* 4 (2020) 074606. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.074606>.
- [38] G.B. González, T.O. Mason, J.P. Quintana, O. Warschkow, D.E. Ellis, J.-H. Hwang, J.P. Hodges, J.D. Jorgensen, Defect structure studies of bulk and nano-indium-tin oxide, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 3912–3920. <https://doi.org/10.1063/1.1783610>.
- [39] P. Barquinha, G. Gonçalves, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Effect of annealing temperature on the properties of IZO films and IZO based transparent TFTs, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8450–8454. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.176>.
- [40] E. Camacho-Espinosa, A. López-Sánchez, I. Rimmaudo, R. Mis-Fernández, J.L. Peña, All-sputtered CdTe solar cell activated with a novel method, *Solar Energy* 193 (2019) 31–36. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.09.023>.
- [41] L. Kujovic, X. Liu, M. Togay, A. Abbas, A.M. Law, L.O. Jones, K.M. Curson, K.L. Barth, J.W. Bowers, J.M. Walls, O. Oklobia, D.A. Lamb, S.J.C. Irvine, W. Zhang, C. Lee, T. Nagle, D. Lu, G. Xiong, Development of ZnO Buffer Layers for As-Doped CdSeTe/CdTe Solar Cells with Efficiency Exceeding 20%, *Adv Materials Technologies* (2025) 2401364. <https://doi.org/10.1002/admt.202401364>.
- [42] K. Neyvasagam, N. Soundararajan, Ajaysoni, G.S. Okram, V. Ganesan, Low-temperature electrical resistivity of cupric telluride (CuTe) thin films, *Physica Status Solidi (b)* 245 (2008) 77–81. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743111>.
- [43] P.V. Bhuvaneshwari, K. Ramamurthi, R. Ramesh Babu, Influence of substrate temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of copper telluride thin films prepared by electron beam evaporation method, *Thin Solid Films* 632 (2017) 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.035>.

Capítulo III. Resultados teóricos-SCAPS-1D

3.1 Resultados de la simulación TCO/IZO/CdTe

En este capítulo se muestran los resultados de simulación obtenidos con los parámetros reportados en el capítulo II. La figura 41 muestra la estructura de la celda solar propuesta en versión superestrato. En la parte inferior se encuentra el sustrato, seguido del TCO, posteriormente está la capa de ventana (IZO), seguida de la capa absorbente (CdTe) y, finalmente, el contacto posterior.

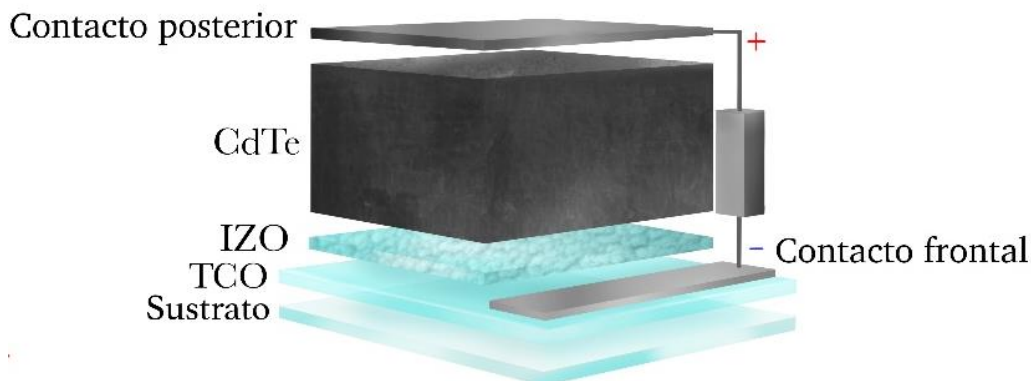


Figura 41. Representación esquemática de la celda solar simulada (Al/ITO/IZO/CdTe/contacto posterior).

3.1.1 Diagrama de bandas

A partir de los parámetros teóricos y experimentales reportados y con las ecuaciones del anexo 3, se construyó el diagrama de bandas de la celda solar propuesta como se observa en la figura 42. Con los parámetros optimizados de la simulación con la estructura Pt/CdTe/IZO/ITO/Al se obtuvo una PCE de 25.24%. El nivel de Fermi para la capa n y p por encima de la banda de valencia (VB), fue 2.91 eV y 0.15 eV, respectivamente. El espesor de la zona de agotamiento (W) encontrado fue de 0.33 μm . La diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia de la interfaz IZO/CdTe fue $\Delta E_c=0.2$ eV y $\Delta E_v=1.65$ eV, respectivamente. El voltaje interconstruido (V_{bi}) presentó un valor de 1.0 eV.

En la tabla 1 del capítulo II, se muestran las propiedades de entrada del software para los parámetros de defecto de la interfaz IZO/CdTe. Para la densidad de defectos, no se encontraron resultados en la literatura de la interfaz IZO/CdTe, por lo que se propone un rango de N_t de $1\text{E}+10$ a $1\text{E}+15$ cm^{-2} con base en heterouniones similares reportadas como CdS/CdTe, ZnO/CdTe, ZMO/CdTe y AZO/CdTe [1–4]. Las condiciones de trabajo para las simulaciones se establecieron en una iluminación AM estándar de 1.5 G y temperatura ambiente.

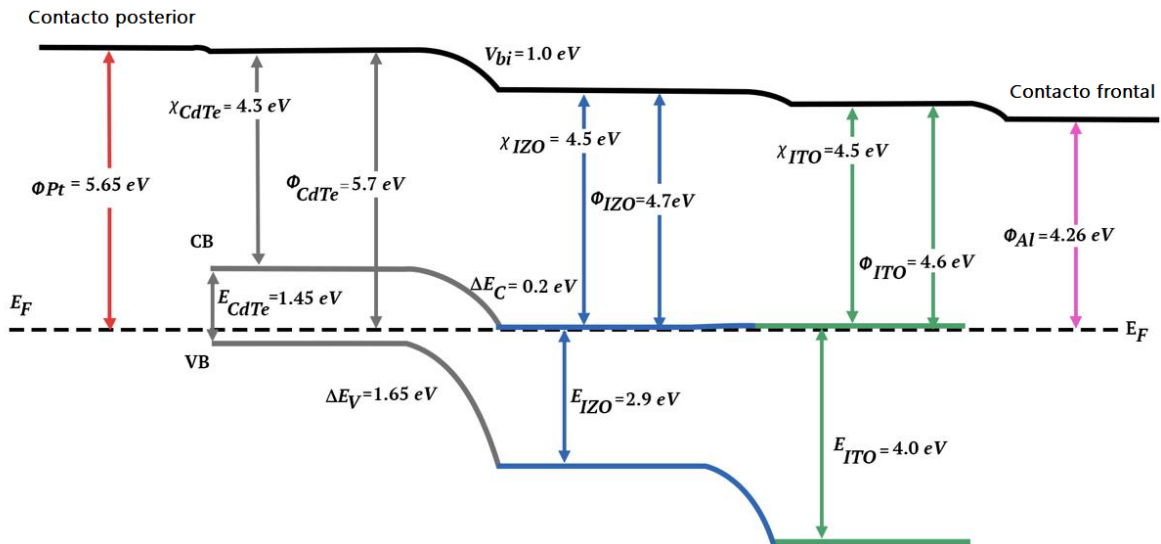


Figura 42. Diagrama de bandas de la celda solar IZO/CdTe simulada.

3.1.2 Efecto del band gap de la capa p y capa n

El estudio del efecto del band gap es importante debido a que se puede determinar el valor más alto de PCE en la celda solar. Por ello, en la figura 43 se muestra la curva J-V con esta variación (figura 43a CdTe y figura 43b IZO). Se observó, que la variación del band gap de la capa del CdTe cambia la alineación de las bandas, lo que resulta en un cambio considerable en la PCE de la celda [5]. Obteniendo una PCE= 25.24 % con CdTe= 1.45 eV y 23.28% con CdTe= 1.55 eV. Por otra parte, en la simulación variando el band gap del IZO de 2.7 hasta 3.2 eV, no se observó ningún cambio en los parámetros eléctricos, esto se atribuye a que el espesor del IZO (10 nm) es tan delgado y está altamente dopado ($1E+20 \text{ cm}^{-3}$) que no se tienen afectaciones por los defectos en la interfaz [6]. Sin embargo, al tener una variación del band gap las bandas de conducción y de valencia se mueven y estos desplazamientos deberían ocasionar algún cambio en la PCE de la celda como se muestra en la figura 44 [7].

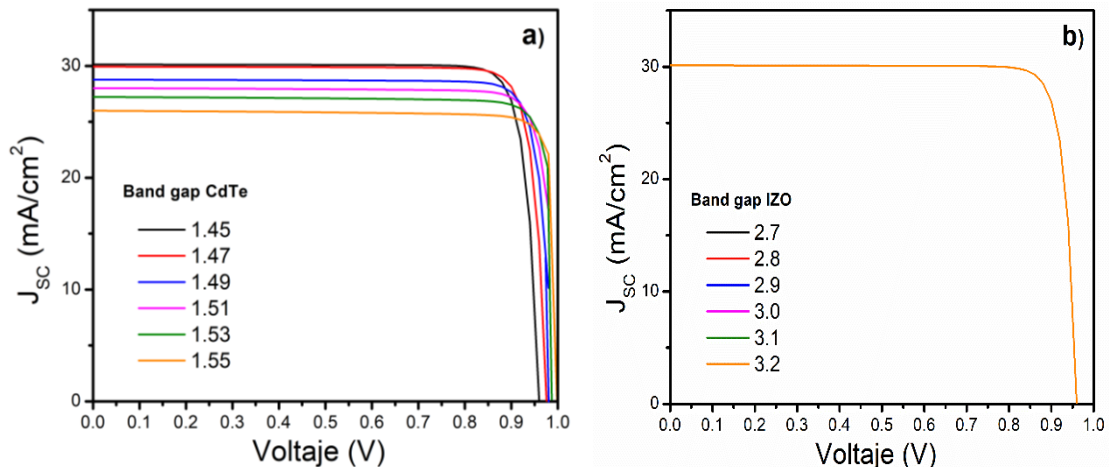


Figura 43. Gráfico J_{sc} (mA/cm^2) vs Voltaje (V) variando el band gap a) CdTe b) IZO.

En trabajos teóricos y experimentales se ha demostrado que la alineación adecuada de la banda de conducción de la interfaz ventana-absorbente es de suma importancia en las celdas solares de CdTe [5]. Por ello, en la figura 44 se muestra el diagrama de bandas de energía ΔE_C y ΔE_V , para el CdTe e IZO. El incremento en la banda de conducción (ΔE_C), se calculó considerando las afinidades electrónicas utilizadas en la simulación ($\chi_p = 4.3 \text{ eV}$ y $\chi_n = 4.5 \text{ eV}$), lo que da como resultado un $\Delta E_C = 0.2 \text{ eV}$ y como se observa en el diagrama se formó un “spike” (pico de voltaje en la interfaz de la heterounión). Se ha reportado un valor optimizado de $\Delta E_{CB}^{em/abs} \sim 0.2 \text{ eV}$ [5,6] el cual aumenta la curvatura de la banda en el CdTe y reduce la concentración de huecos en la interfaz lo que contribuye a reducir la tasa de recombinación superficial alcanzando una alta PCE en la celda solar [8]. Para el CdTe (figura 44a), se observó que a medida que aumenta el band gap el ΔE_V disminuye, por lo que la barrera de contacto es menor y el V_{oc} tiende a incrementar (figura 43a), sin embargo, la densidad de corriente disminuye lo cual puede ser atribuido a una mayor recombinación debido al aumento del flujo de los portadores minoritarios. Por otra parte, para el IZO se observó (figura 44b) que a medida que aumenta el band gap el ΔE_V incrementa, lo cual debería estar reduciendo el V_{oc} al aumentarse la barrera de contacto, así como también el flujo de portadores debería verse afectado, pero no se observó ningún cambio en la curva J-V (figura 43b), este efecto en la simulación se atribuye al efecto de tener un espesor tan delgado y una alta concentración de portadores.

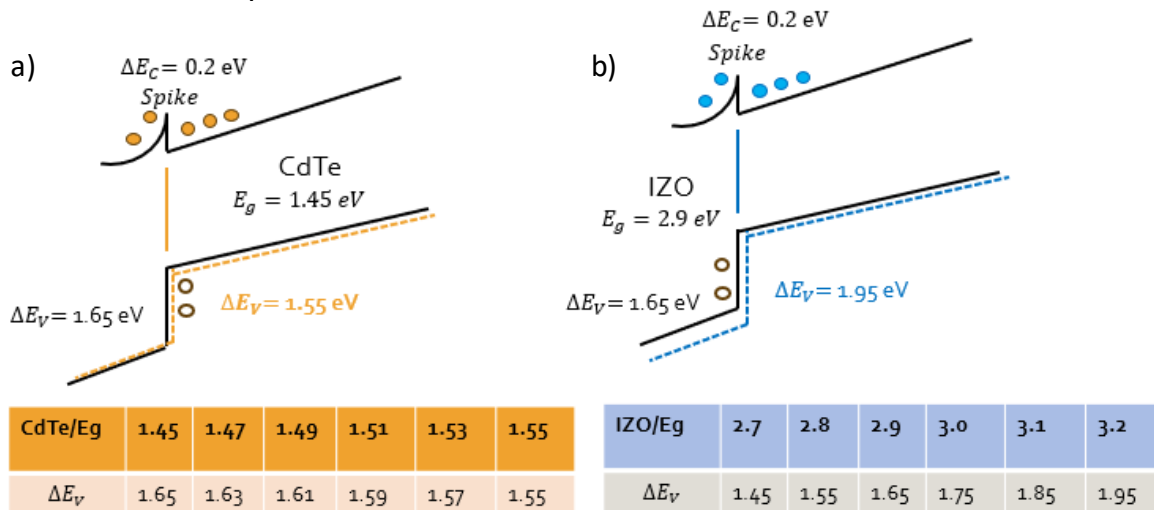


Figura 44. Diagrama de bandas de energía ΔE_C y ΔE_V a) CdTe, b) IZO.

3.1.3 Efecto del espesor de la capa p y capa n

En esta sección, se analiza el efecto del espesor de la capa p y la capa n. La PCE de la celda solar a través de los parámetros de salida V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE. El espesor de la capa p se varió de 0.5 a 5 μm teniendo como referencia datos experimentales [9,10] que reportan una mayor absorción de luz y mayor generación de portadores de carga con espesores de CdTe entre 2.0 y 3.0 μm . Para la capa n se varió de 0.010 a 0.3 μm , ya que debido a la alta concentración de portadores se tiene una

mayor tasa de recombinación y este espesor permita la transmisión de los fotones a la capa activa [11–13]. Todos los demás parámetros se mantuvieron constantes.

La figura 45a muestra el comportamiento del dispositivo donde a medida que aumenta el espesor de la capa absorbente de CdTe aumenta J_{sc} de 27.16 a 30.14 mA/cm^2 , esto debido a que un mayor espesor en la capa absorbente, aumenta la probabilidad de que los fotones incidentes sean absorbidos [14,15]. El V_{oc} disminuye ligeramente de 0.961 a 0.958 V a partir de 1 μm . FF disminuye a medida que el espesor aumenta de 0.5 a 5 μm asociado a un aumento de P_m . Para un espesor de 0.5 y 5 μm , J_m y V_m tienen un valor de 26.28 mA/cm^2 con 0.867 V y 29.11 mA/cm^2 con 0.865 V respectivamente. El comportamiento de la PCE es prácticamente constante de 2 a 5 μm , debido principalmente a la mayor probabilidad de fotoabsorción, de modo que la PCE máxima del 25.24% se alcanza con un espesor de película de CdTe de 3 μm , que se pudiera considerar como el óptimo.

La figura 45b ilustra el efecto del espesor de la capa ventana en la PCE del dispositivo. A medida que el espesor aumenta de 10 a 300 nm, la J_{sc} disminuye de 30.12 a 29.40 mA/cm^2 , principalmente debido a una mayor absorción de fotones dentro de la capa de IZO, lo cual reduce la transmisión de fotones a la capa absorbente (CdTe) y, posteriormente, limita la generación de pares electrón-hueco. En contraste, el V_{oc} presenta una variación mínima, disminuyendo ligeramente de 0.9600 V a 0.9593 V, lo que indica que el V_{oc} permanece casi constante en este rango de espesores (10-300 nm). Estos efectos conducen a una disminución de 0.6% en la PCE, lo que sugiere que el espesor de la capa de ventana de IZO tiene un bajo efecto en la PCE general del dispositivo. En este contexto, se propone un espesor de 100 nm como una opción práctica, equilibrando consideraciones teóricas y experimentales.

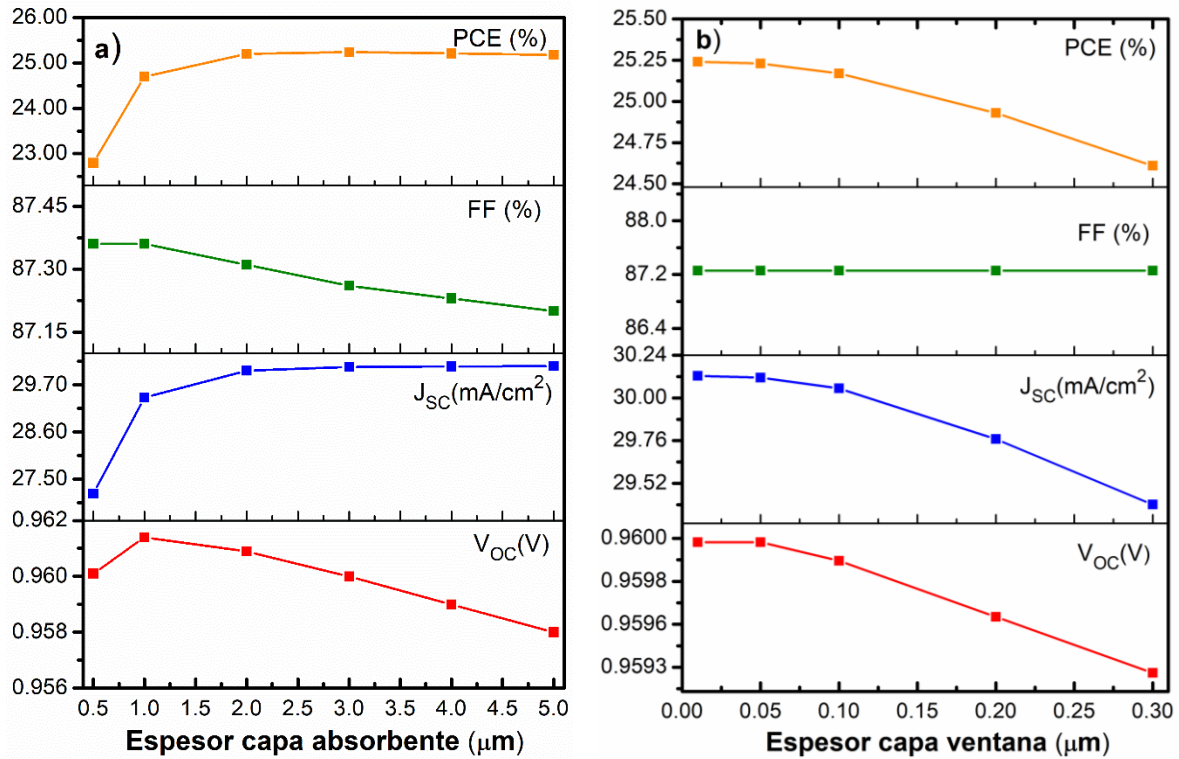


Figura 45. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con variación en los espesores a) capa p, b) capa n.

3.1.4 Efecto de la concentración de portadores N_A y N_D

En esta sección, se explora cómo las variaciones en la concentración de portadores N_A y N_D afectan la PCE de la celda solar a través de los parámetros de salida V_{oc}, J_{sc}, FF y PCE. El N_A se varió de 1E+13 a 1E+17 cm⁻³ mientras que N_D se varió de 1E+16 a 1E+20 cm⁻³. A lo largo de estas simulaciones, todos los demás parámetros se mantuvieron constantes (esesor capa p (3 μm) y capa n (0.01 μm)) para aislar los efectos de estas dos variables.

La figura 46a muestra el comportamiento del dispositivo a medida que varía la concentración de portadores aceptores (N_A) en la capa de CdTe. J_{sc} disminuye de 30.13 a 29.67 mA/cm² a medida que N_A aumenta de 1E+13 a 1E+17 cm⁻³. Esto se debe al aumento del nivel de Fermi de CdTe, que provoca un aumento de V_{bi}, lo que dificulta el transporte de los portadores a través de la unión. Por el contrario, V_{oc} aumenta de 0.92 a 0.96 V a medida que N_A aumenta. Este comportamiento se explica por la reducción de J₀ [16,17], como se describe en la ecuación 57:

$$J_0 = \frac{qD_p p_{no}}{L_p} + \frac{qD_n n_{po}}{L_n} \quad (57)$$

Donde L_n y L_p son las longitudes de difusión de electrones y huecos, respectivamente, D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y huecos, y n_{p0} y p_{n0} son las densidades de electrones y huecos en equilibrio en los lados p y n, respectivamente. A medida que aumenta la concentración de huecos en la capa de CdTe, mejora la conductividad, la movilidad y la longitud de difusión, aumentando así el V_{oc} a pesar del comportamiento de J_{sc} (ec.48). El FF aumenta de 82.19 a 87.22 cuando N_A aumenta, mientras que la PCE alcanza su valor máximo de 25.24% para la N_A de $10E+16 \text{ cm}^{-3}$ dada su relación directa con J_{sc} , V_{oc} y FF.

La figura 46b muestra el efecto de la concentración de portadores donadores en la eficiencia del dispositivo. El V_{oc} aumentó 0.13 V cuando N_D aumentó de $10E+16$ a $10E+20 \text{ cm}^{-3}$, lo que se debe al comportamiento de J_{sc} y la densidad de corriente de saturación (J_0) (ec. 57) [18]. El aumento de la concentración de donadores N_D conduce a una mayor excitación de electrones en la banda de conducción para una mejor conductividad y generación de fotocorriente, aumentando así la eficiencia [19]. La PCE alcanzó un máximo a una concentración de portadores de $10E+20 \text{ cm}^{-3}$.

Para explicar el comportamiento de estas variables en función de la concentración de portadores, se incluye la ecuación correspondiente del FF:

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc}J_{sc}} = \frac{J_m V_m}{V_{oc}J_{sc}} \quad (58)$$

El FF aumenta a medida que aumenta la concentración de portadores donadores, ya que tanto el voltaje máximo (V_m) como la densidad de corriente máxima (J_m) aumentan de 0.74 a 0.86 V y de 28.99 a 29.11 mA/cm² respectivamente (ec. 57) [16,20]. Considerando el comportamiento de J_{sc} , V_{oc} y FF, la PCE aumenta de 21.56 a 25.24 % a medida que N_D aumenta de $10E+16$ a $10E+20 \text{ cm}^{-3}$, como se describe en la ecuación 35 [21].

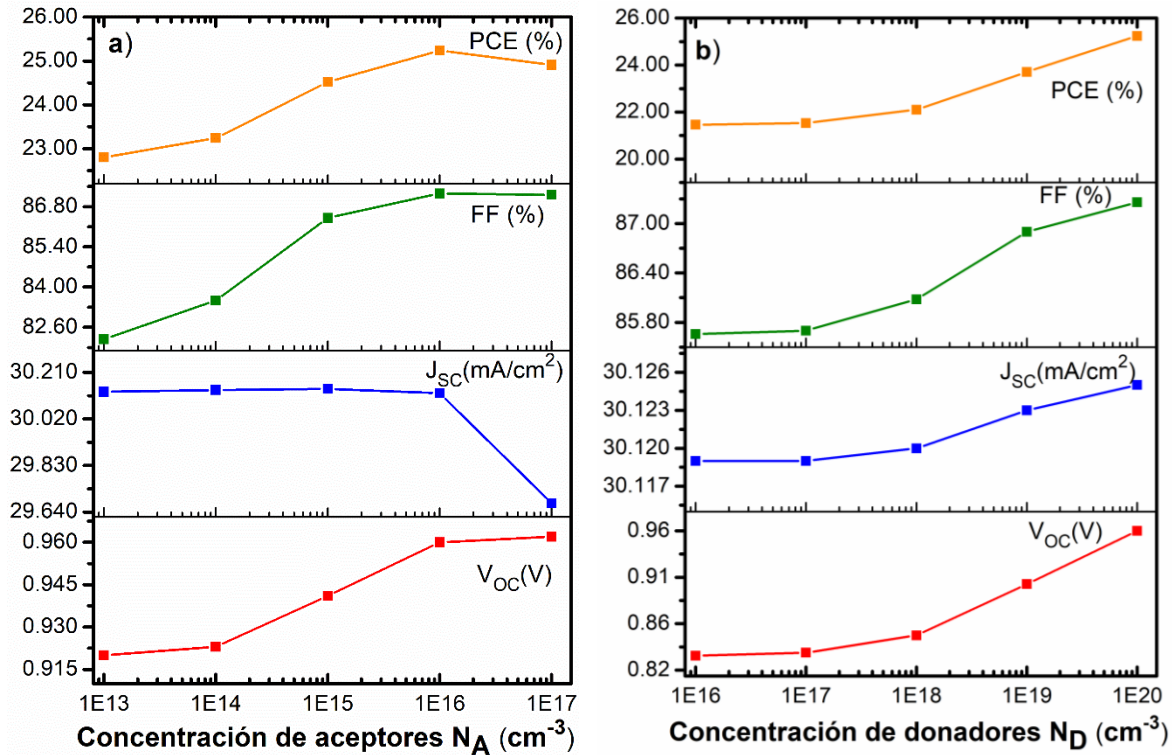


Figura 46. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de portadores a) aceptores N_A y b) donadores N_D .

3.1.5 Efecto de los contactos: posterior y frontal

A continuación, se muestra el efecto de diferentes metales utilizados como contacto posterior en la celda propuesta. Se observó que con Cu se forma un contacto Schottky y se crea una barrera de potencial que dificulta el movimiento de e^- y h^+ del metal al semiconductor. Esta barrera de potencial en volumen, (Φ_{B0}) [22,23], depende de las propiedades físicas tanto del metal como del semiconductor, y se puede calcular utilizando la regla de Schottky-Mott (ec. 59) [23–25]:

$$\Phi_{B0} = (E_g - E_f) - (\Phi_m - \chi) = \Phi_{CdTe} - \Phi_m \quad (59)$$

Donde para nuestro caso E_g y χ son el band gap y la afinidad electrónica de CdTe, respectivamente, mientras que Φ_m es la función de trabajo de los diferentes contactos, cuyos valores se dan en la Tabla 3. En el caso de las celdas solares basadas en CdTe, lograr un contacto óhmico es un desafío porque el CdTe es un semiconductor tipo p con una función de trabajo alta. Por lo tanto, se requiere un contacto posterior de metal con una función de trabajo aún más alta que la del CdTe (5.7 eV).

En esta sección, se analizaron diferentes metales (Cu, Ag, Mo, Au, Ni, Pt) como contactos posteriores para estudiar el efecto de sus funciones de trabajo en la eficiencia del dispositivo. La celda se simuló utilizando los parámetros optimizados

de las secciones anteriores. La función de trabajo del CdTe (Φ_{CdTe}), se calculó primero utilizando el nivel de Fermi sobre la banda de valencia del CdTe (ec. 60) [24,25].

$$E_f = E_i - KT \ln \left(\frac{P_0}{n_i} \right) \quad (60)$$

Donde E_i es el nivel de Fermi intrínseco del CdTe, n_i es la concentración de portadores intrínseca y P_0 es la concentración de huecos de equilibrio térmico del CdTe. Φ_{CdTe} se obtiene mediante la ecuación 61 [24,25].

$$\Phi_{\text{CdTe}} = (E_g + \chi) - E_f \quad (61)$$

Usando estas ecuaciones, se encontró que Φ_{CdTe} es 5.5 eV. Las curvas J-V que utilizan diferentes metales como contactos posteriores se muestran en la figura 47. Los parámetros fotovoltaicos (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE) se resumen en la Tabla 3, mostrando que el Pt es el único metal que forma un contacto óhmico con el CdTe. Incluso el Ni, que tiene una función de trabajo más cercana a Pt, presenta una barrera Shottky $\Phi_{\text{B0}} = 0.39 \text{ eV}$, provocando una formación de potencial lejos de las bandas planas.

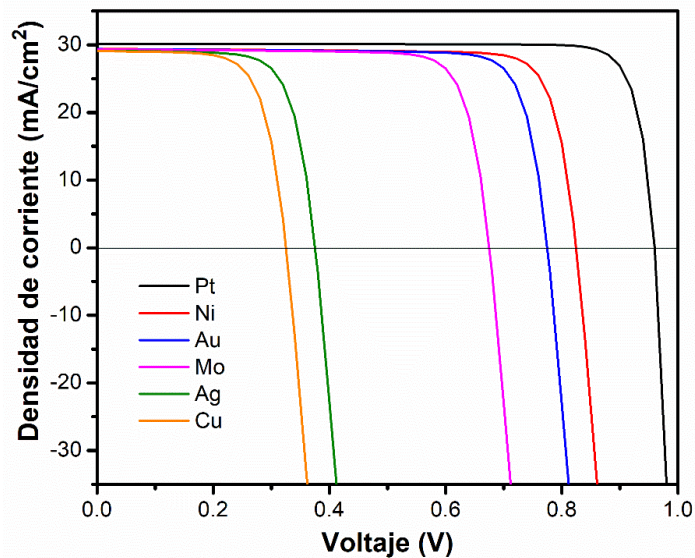


Figura 47. Curvas J-V de la celda solar IZO/CdTe con diferentes metales como contacto posterior.

La J_{sc} aumentó ligeramente con metales con mayor función de trabajo, de 29.08 mA/cm^2 a 30.12 A/cm^2 . El V_{oc} aumenta con metales con mayor función de trabajo, alcanzando 0.96 V para Pt, mientras que el valor más bajo es de 0.32 V para el Cu. Este comportamiento se produce porque una función de trabajo del metal más alta que la del CdTe hace que el nivel de Fermi del CdTe esté por encima del nivel de Fermi del metal. La PCE también aumentó con una función de trabajo de contacto posterior más alta debido a su relación directa con J_{sc} , V_{oc} FF y P_{in} . Se logró una

PCE del 25.24% con Pt, mientras que el uso de Cu da como resultado un a PCE del 6.65%.

Tabla 3. PCE obtenida al utilizar metales con diferentes funciones de trabajo como contacto posterior.

Contacto posterior	Función trabajo (Φ_m) (eV)	Ref.	Barrera Schottky-Mott (Φ_{B0}) (eV)	Tipo de contacto	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF (%)	PCE (%)
Cu	4.65	[14]	0.89	Schottky	0.32	29.08	70.20	6.65
Ag	4.7	[14]	0.84	Schottky	0.37	29.13	72.73	7.96
Mo	5.0	[26]	0.54	Schottky	0.67	29.33	81.14	16.08
Au	5.1	[27,28]	0.44	Schottky	0.77	29.37	82.69	18.84
Ni	5.15	[28,29]	0.39	Schottky	0.82	29.39	83.34	20.21
Pt	5.65	[30,31]	-0.11	Ohmic	0.96	30.12	87.26	25.24

3.1.6 Efecto de la resistencia en serie (R_s) y paralelo (R_{sh})

La PCE de una celda solar está significativamente influenciado por la resistencia en serie (R_s) y en paralelo (R_{sh}). La R_s representa la resistencia interna dentro de la celda, causada por la resistencia de contacto y la resistencia del propio material semiconductor. Por otro lado, R_{sh} se debe a imperfecciones en la calidad de la unión, que resultan en fugas de corriente. Idealmente, R_s debería ser 0 y R_{sh} , infinito. Aunque R_s no afecta al V_{oc} , reduce la I_{sc} , mientras que R_{sh} no afecta la I_{sc} , pero reduce el V_{oc} . Por lo tanto, estas resistencias afectan el factor de llenado y, finalmente, la eficiencia de las celdas solares [27]. El modelo de diodo ideal (Figura 16) descrito por la ecuación 43 se utilizó para comprender el efecto de R_s y R_{sh} en la eficiencia de las celdas solares [32,33]. En un estado de circuito abierto (cuando $J \approx 0 mA/cm^2$) V_{oc} y R_{sh} están relacionados como se describe en la ec. 47.

La figura 48 muestra el efecto de la variación de la resistencia en serie y paralelo en la celda solar Al/ITO/IZO/CdTe/Pt en un rango de: 0-50 $\Omega \cdot cm^2$ y de 500-5000 $\Omega \cdot cm^2$ respectivamente, manteniendo los demás parámetros constantes en la simulación. Se observó que un aumento en R_s (figura 48a) reduce el J_{sc} debido a la oposición al flujo de corriente entre semiconductores y contactos. Por el contrario, un R_{sh} más alto mantiene el J_{sc} constante a 30.12 mA/cm^2 , lo que sugiere un buen acople entre la unión IZO/CdTe.

La figura 48b muestra el impacto de R_s y R_{sh} en FF y PCE. A medida que aumenta R_{sh} , tanto la PCE como FF aumentan de 23.74 a 25.16 % y de 82.25 a 87.01 %, respectivamente. El aumento de R_s produce una caída significativa de FF y PCE. Esta reducción se debe a una mayor resistencia dentro de los materiales semiconductores, las uniones de contactos metálicos y la región de unión p-n, que contribuyen a aumentar la resistencia en serie en la celda solar [18,19].

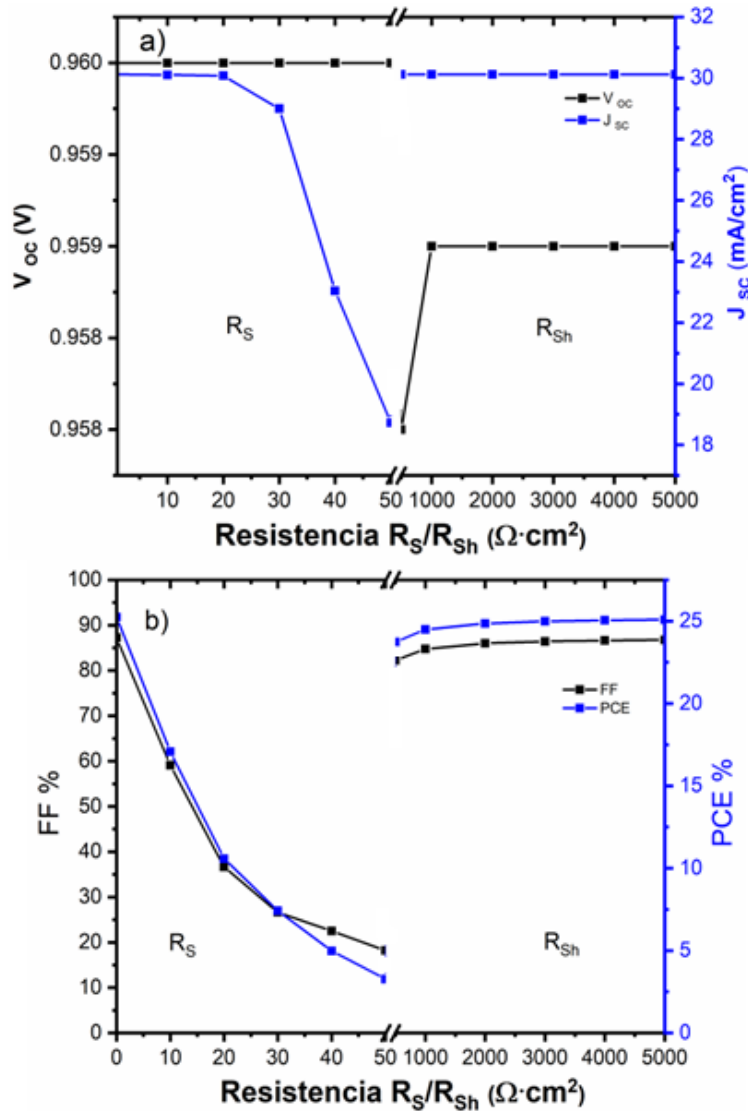


Figura 48. Influencia de la resistencia en serie y la resistencia en paralelo en los parámetros eléctricos (a) J_{sc} y V_{oc} , (b) PCE y FF.

3.1.7 Efecto de la temperatura

En las celdas solares, un parámetro que influye es el aumento de la temperatura, porque generalmente ocasiona que la eficiencia disminuya. En particular el V_{oc} disminuye y la J_{sc} mejora ligeramente [34]. Como se muestra en la figura 49 cuando la temperatura va aumentando se observa una disminución del V_{oc} pasando de 0.99 hasta 0.84 V cuando la temperatura es de 100 °C, mientras que la J_{sc} permanece constante. La eficiencia de las celdas a una temperatura de 20 °C y 100°C es de 25.57% y 21.35% respectivamente. La eficiencia disminuye cuando la temperatura aumenta esto se atribuye a que existe un aumento de las tasas de recombinación de los portadores, causada por los fonones que propician una dispersión en la red.

Por otra parte, se ha reportado que la disminución del V_{oc} para celdas de CdTe es menor que las celdas de Si o CIGS lo que las hace candidatas para utilizarse en entornos donde se tienen mayores temperaturas [35].

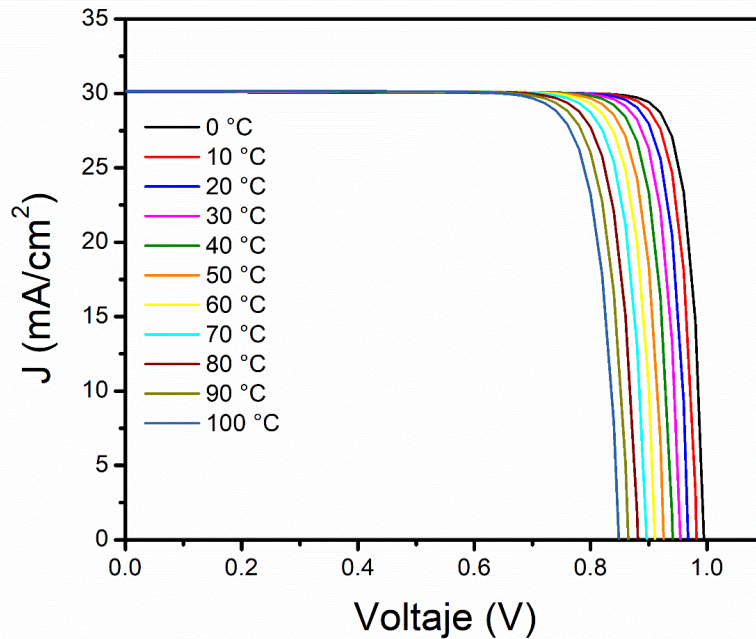


Figura 49. Gráfico de la densidad de corriente vs voltaje con efecto de la temperatura para celdas IZO/CdTe.

3.1.8 Efecto de la densidad de defectos en la interfaz

Es importante analizar el efecto de la densidad de defectos (N_t) en la interfaz IZO/CdTe debido a que las estructuras cristalinas de estos dos materiales son diferentes, lo que lleva a la formación de defectos en la unión [24,26]. N_t se varió de $1E+10$ a $1E+15$ cm^{-2} para determinar su efecto en la PCE de la celda solar con todos los demás parámetros constantes.

La figura 50 ilustra que un N_t más alto empeora la PCE de la celda solar, ya que todos los parámetros de salida se ven afectados negativamente por el aumento de N_t . El V_{oc} disminuyó en 0.24 V cuando N_t incrementa de $1E+10$ a $1E+15$ cm^{-2} , debido a la mayor densidad de defectos, que crea más centros de recombinación [20] y reduce la probabilidad de separación de carga en la unión.

La J_{sc} presenta una reducción de 30.12 a 29.50 mA/cm^2 a medida que N_t aumenta, lo que está relacionado con los portadores fotogenerados que se recombinan en la interfaz. De manera similar, el FF se ve afectado negativamente por el aumento de N_t . Esto se debe a una disminución de P_m (ec. 66), ya que V_m disminuyó 27.9% y J_m disminuyó 4.4% cuando N_t aumenta de $1E+10$ a $1E+15$ cm^{-2} . Como resultado del comportamiento de V_{oc} , J_{sc} y FF, la PCE disminuyó hasta en un 7.78% con el aumento de N_t .

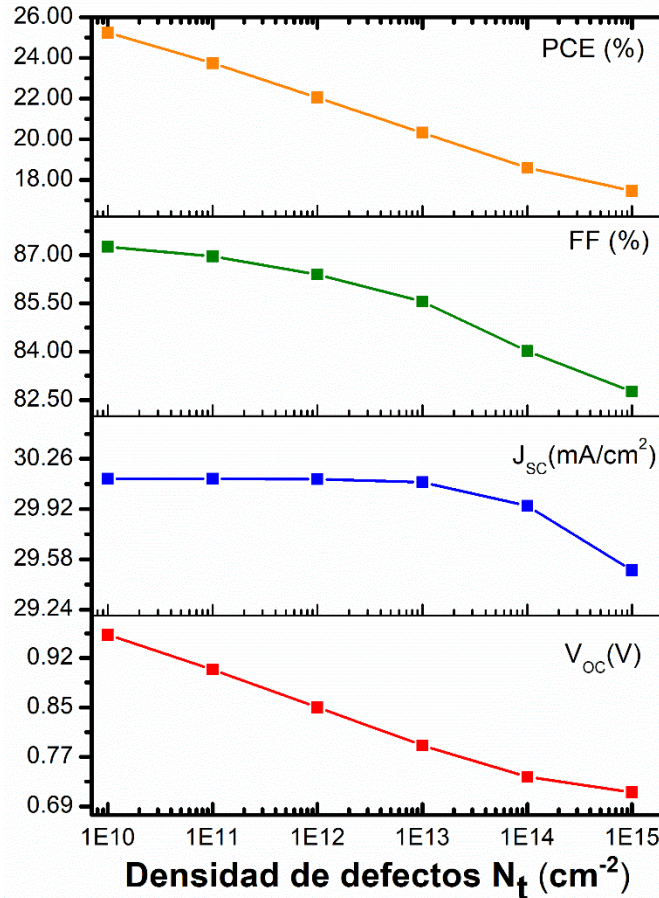


Figura 50. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de la densidad de defectos (N_t) en la interfaz IZO/CdTe.

3.1.9 Eficiencia cuántica externa (EQE), efecto del TCO comercial

Para evaluar el número de portadores recolectados en cada longitud de onda, se analizaron los espectros EQE para tres TCO comerciales diferentes como se observa en la figura 51. Los TCO simulados fueron AZO, FTO e ITO con band gap de 3.48, 3.89 y 4.13 eV y espesores de 0.8, 0.4 y 0.2 μm , respectivamente. Evaluado desde una longitud de onda de 300 a 900 nm (figura 51a), el ITO muestra una EQE más alta, probablemente debido a una recombinación superficial reducida por un menor espesor. Para los sustratos AZO y FTO, las principales pérdidas ópticas se deben a una fracción más pequeña de luz convertida en pares electrón-hueco. Además, se observó que en los tres TCO hubieron pérdidas de absorción y reflexión de 350 a 850 nm [32]. Con la transmitancia de los TCOs comerciales, se observó el efecto sobre los parámetros eléctricos de la celda como se muestra en la figura 51b, donde la mayor eficiencia se logró con ITO, mientras que con AZO y FTO la eficiencia disminuye. Esto podría atribuirse al hecho de que un mayor espesor y una

menor transmitancia podrían causar mayores pérdidas ópticas y disminuir el número de pares electrón-hueco generados [33].

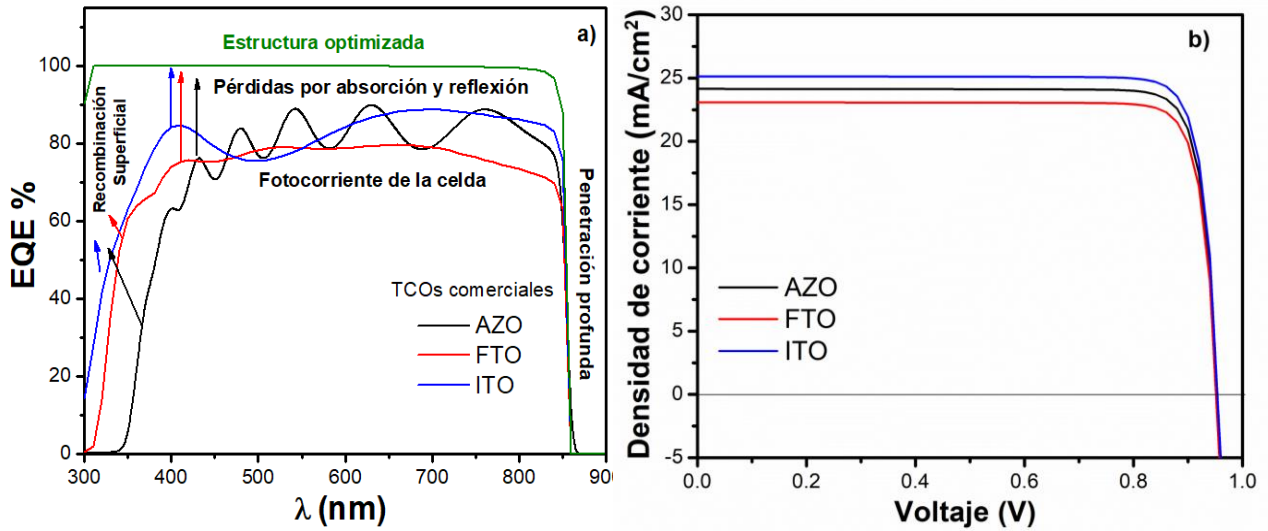


Figura 51. Propiedades optoelectrónicas de las celdas solares IZO/CdTe incluyendo diferentes TCO's comerciales: a) Eficiencia Cuántica Externa (EQE), b) curvas J-V.

3.1.10 Efecto del Coeficiente de absorción del CdTe

El coeficiente de absorción es muy importante para alcanzar una buena PCE en las celdas solares, este parámetro determina hasta qué punto penetra la luz de una determinada longitud de onda en un material antes de ser absorbida.

El coeficiente de absorción, α , está relacionado con el coeficiente de extinción, k , mediante la siguiente fórmula:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (62)$$

donde λ es la longitud de onda.

Para evaluar el efecto del coeficiente de absorción del CdTe en los parámetros eléctricos de la celda (figura 52a), se utilizaron tres espectros diferentes (figura 52b) de la base de datos SCAPS-1D que coinciden con los resultados reportados en la literatura [36,37]. Como se observó, α -3 tiene un coeficiente de absorción más bajo, por lo que la luz se absorbe de forma deficiente. Por otro lado, α -1 y α -2 muestran que los materiales con coeficientes de absorción más altos absorben fotones con mayor facilidad y se mejoraron los parámetros eléctricos de la celda.

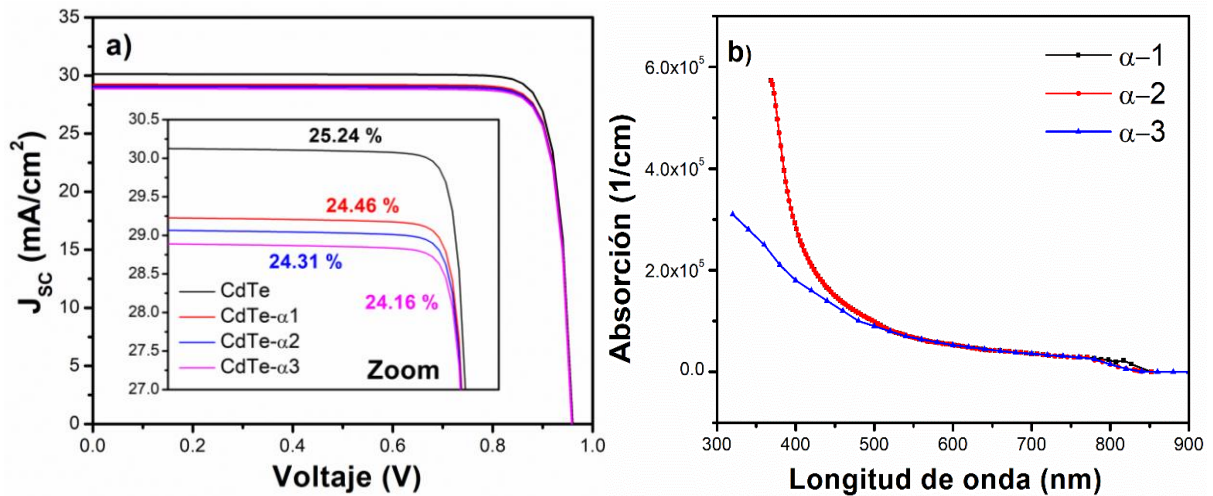


Figura 52. a) Efecto del coeficiente de absorción del CdTe, b) Espectros SCAPS-1D del coeficiente de absorción para CdTe.

De la simulación de la heteroestructura IZO/CdTe realizada por SCAPS-1D se pudo observar que los parámetros que más influyen teóricamente en la eficiencia son: el band gap, espesor y coeficiente de absorción del CdTe, la concentración de aceptores (N_A) y donadores (N_D), contacto posterior, densidad de defectos en la interfaz y TCO utilizado. Estos parámetros fueron considerados para la fabricación de las celdas solares.

3.1.11 Efecto de recombinación en función del espesor del CdTe

La recombinación total se calculó utilizando la información de recombinación SRH (Shockley-Read-Hall) proporcionada por el programa SCAPS-1D, un coeficiente de recombinación radiativa de $1\text{E}-10 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ para CdTe y una recombinación Auger insignificante, como se describe en la literatura [38]. Los resultados muestran (Figura 53) que la eficiencia de la celda alcanzó valores óptimos en el rango de espesor de 2.5 a 3.0 μm . Sin embargo, la tasa de recombinación aumentó con un mayor espesor del absorbente, ya que también aumentó la generación de excitones (pares electrón-hueco), lo que conlleva una mayor probabilidad de colisiones y pérdidas por recombinación [39].

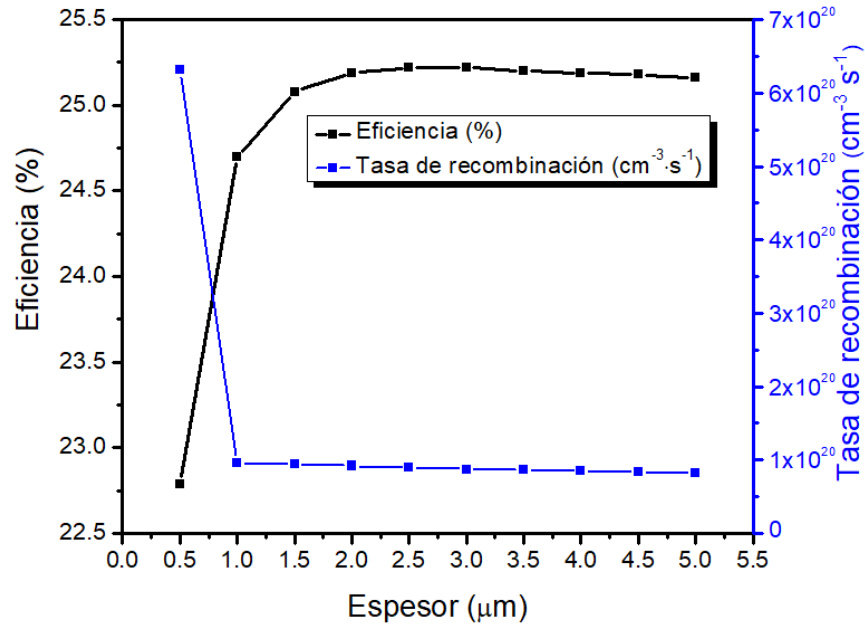


Figura 53. Eficiencia (%) y tasa de recombinación (cm⁻³ s⁻¹) en función del espesor del absorbedor (μm).

De los parámetros de simulación optimizados en SCAPS-1D se partió para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe. Se consideraron los espesores, el band gap y la concentración de portadores de la capa p y capa n. También se utilizó ITO como TCO debido a la máxima eficiencia alcanzada. Por otra parte, no fue posible colocar Pt y Al como contacto posterior y frontal, respectivamente, en su lugar se utilizaron contactos de Cu-Mo como contacto posterior y como contacto frontal se utilizó pintura de Ag y Ni.

3.2 Resultados de la simulación TCO/IZO/CuO

En esta sección se muestran los resultados de simulación de la celda solar TCO/IZO/CuO. En la figura 54 se muestra la estructura de la celda solar propuesta en versión superestrato. En la parte inferior se encuentra el sustrato, seguido del TCO, posteriormente la capa ventana IZO, la capa absorbente CuO y finalmente, el contacto posterior.

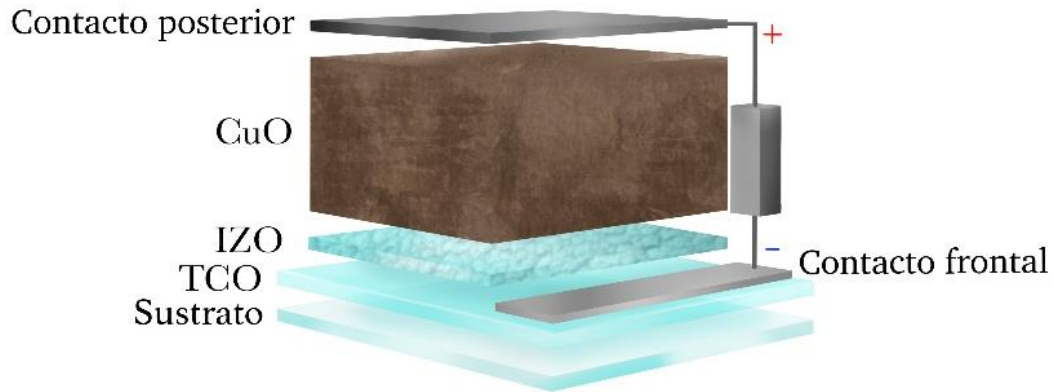


Figura 54. Representación esquemática de la celda solar simulada (Contacto frontal/TCO/IZO/CuO/contacto posterior).

3.2.1 Diagrama de bandas

Con la finalidad de verificar la unión p-n se construyó el diagrama de bandas con los parámetros teóricos y experimentales reportados en el capítulo II. En la figura 55 se observan los parámetros optimizados de la simulación con una estructura Ni/CuO/IZO/ITO/Al.

En la interfaz IZO/CuO se formó un “spike” con un $\Delta E_c = 0.43$ eV, para celdas de CuO se ha reportado una altura de “spike” óptima de 0.1 a 0.4 eV para obtener buenas eficiencias [40,41], ya que si la altura del “spike” es superior a 0.4 eV entonces el flujo de los portadores minoritarios es limitado. También se observó una buena alineación de bandas entre la capa n/TCO (IZO/ITO) lo que permite el flujo de los portadores minoritarios.

Por otra parte, en el diagrama también se muestra que de ambos lados de la unión p-n los metales utilizados Ni y Al respectivamente forman un contacto óhmico con los semiconductores logrando así una posible máxima PCE del 27.3% con un $V_{oc} = 0.82$ V, $J_{sc} = 38.86$ mA/cm² y un FF=84.69%.

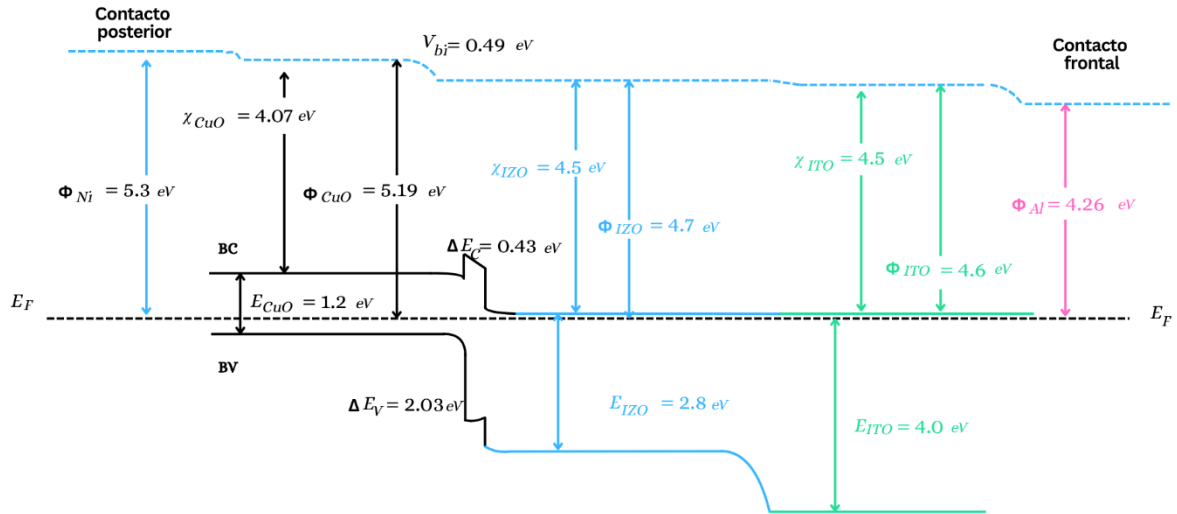


Figura 55. Diagrama de bandas de la celda solar simulada Ni/CuO/IZO/ITO/Al.

3.2.2 Efecto del band gap de la capa p y capa n

En la figura 56 se observa el efecto del band gap del CuO e IZO sobre la densidad de corriente (mA/cm^2) y el voltaje (V) en la celda solar CuO/IZO. La figura 56a muestra el efecto del aumento del band gap del CuO en donde la densidad de corriente decae de 38.86 hasta 14.57 mA/cm^2 cuando se tiene una disminución del band gap de 1.2 a 2.0 eV. Sin embargo, cuando se realiza la simulación del band gap de la capa n (figura 56b) no se observan variaciones en J_{sc} (mA/cm^2) ni en el voltaje (V).

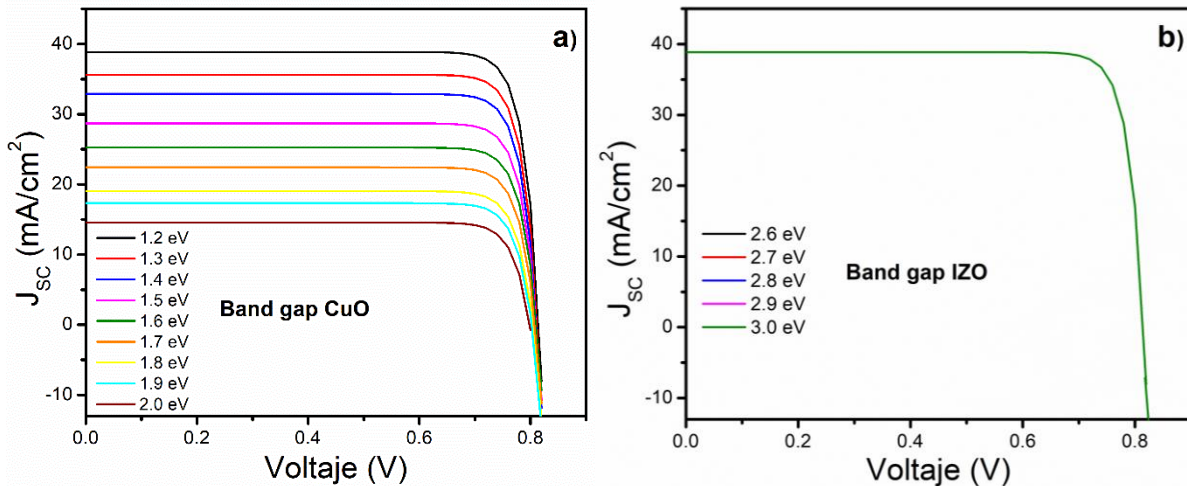


Figura 56. Grafica J-V variando: a) band gap del CuO b) band gap del IZO.

A pesar de las ventajas que tiene el uso de SCAPS-1D los parámetros teóricos simulados tienen una desviación con lo obtenido experimentalmente. Ya que al

realizar la variación del band gap del IZO no se observó ningún cambio en los parámetros eléctricos de la celda, sin embargo, en la figura 57a se observa que a medida que aumenta el band gap aumenta la diferencia de energía en la banda de valencia lo que podría provocar un aumento de las tasas de generación y recombinación de los pares electrón-hueco generados [42].

También ha sido reportado que los desplazamientos de banda en la interfaz de la heterounión son parámetros críticos que limitan la PCE de las celdas [40], afectando directamente el transporte de carga a través de la interfaz de la unión. Para el análisis completo de estos desplazamientos de banda es necesario contar con los valores de ΔE_c y ΔE_v que se obtienen a través de mediciones experimentales de la función trabajo y afinidad electrónica de la capa n.

En la figura 57b, se muestran los valores de la diferencia de energía de la banda de valencia (ΔE_v) que se obtuvieron de la diferencia de energías del band gap (ΔE_g) más ΔE_c utilizando las afinidades electrónicas del CuO (4.07 eV) e IZO (4.5 eV). Un aumento en ΔE_v crea un campo eléctrico más intenso, lo que mejora la separación y recolección de las cargas, pero también aumenta la probabilidad de recombinación en la interfaz [43].

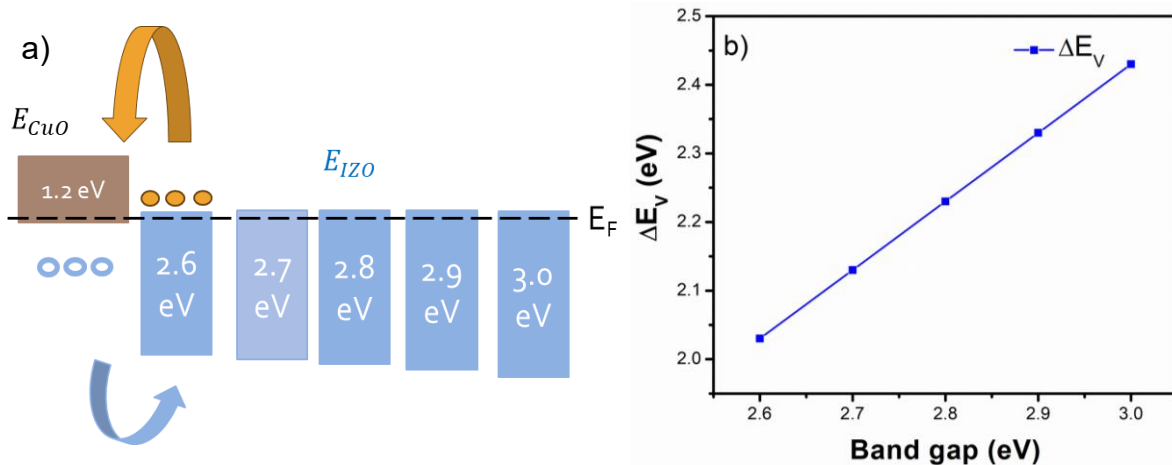


Figura 57. a) Esquema de la variación del band gap del IZO, b) diferencia de energía ΔE_v .

3.2.3 Efecto del espesor de la capa p y capa n

En la figura 58 se muestra el impacto del espesor de la capa p y capa n en la PCE de la celda solar CuO/IZO. El espesor del CuO (figura 58a) se varió de 0.5 a 5 μm , encontrando el aumento de los parámetros eléctricos más significativo (V_{oc} , J_{sc} , FF y η) para 1 μm . Para un espesor de 0.5 μm es probable que se tenga una alta recombinación, por la baja absorción de la luz y todos los parámetros eléctricos se ven afectados [44]. Mientras que para un espesor de 5 μm , la capa de CuO podría estar absorbiendo menos fotones y generar menos pares electrón-hueco, provocando una disminución del V_{oc} [45].

Por otra parte, el espesor de la capa IZO se varió de 0.01 a 0.3 μm con un espesor de capa absorbente (CuO) de 3.0 μm . La figura 58b muestra que a pesar de la variación del espesor de la capa n, los parámetros eléctricos permanecen constantes. Sin embargo, el espesor que se está considerando de la capa n (200 nm) es significativo y de acuerdo a la teoría al aumentar el espesor se tendrían mayores pérdidas por recombinación debido a que la capa n está altamente dopada lo que ocasionaría que los pares electrón-hueco se recombinen rápidamente, reduciendo de manera significativa los parámetros eléctricos de la celda [46,47].

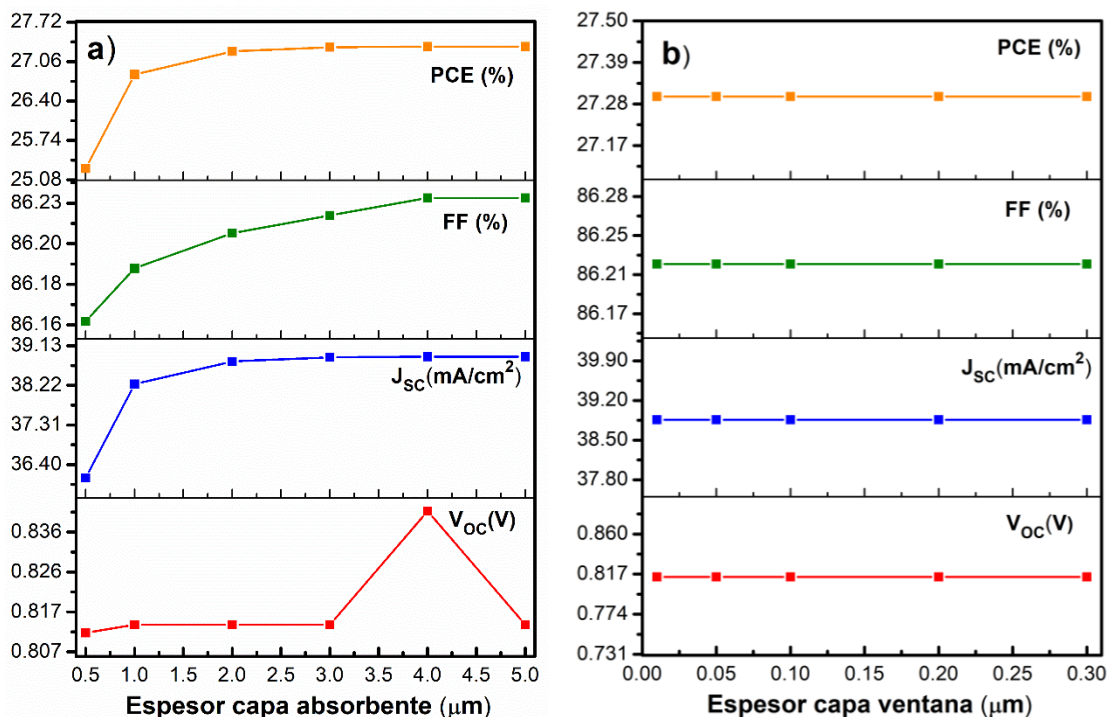


Figura 58. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con variación de a) esesor capa p, b) esesor de la capa n.

3.2.4 Efecto de la concentración de portadores N_A y N_D

En el análisis de la celda solar se incluye el efecto de la concentración de aceptores (N_A) y donadores (N_D). En la figura 59a se muestra la variación de los parámetros eléctricos de la celda cuando N_A va aumentando, esta simulación se realizó con un N_D constante de $1\text{E}+18 \text{ cm}^{-3}$. La mayor eficiencia (27.3%), se alcanzó con una N_A de $1\text{E}+14 \text{ cm}^{-3}$. También se observa que cuando $N_A=1\text{E}+15 \text{ cm}^{-3}$ la eficiencia y la J_{sc} disminuyen y el V_{oc} permanece constante. Sin embargo, se sabe que al aumentar N_A la J_{sc} disminuye debido a que al incrementar la concentración de portadores puede aumentar la tasa de recombinación y se tendrían mayores colisiones entre los portadores fotogenerados ocasionando una disminución de los parámetros eléctricos de la celda [48,49].

Por otra parte, el efecto de N_D se muestra en la figura 59b, donde al aumentar la concentración de donadores la J_{sc} y la eficiencia disminuyen, mientras que el V_{oc} permanece constante, lo cual presenta un comportamiento anómalo ya que al aumentar la concentración de portadores desde $1E+17$ hasta $1E+21$ el semiconductor se degenera y se comporta como un semiconductor degenerado debido al alto nivel de dopaje, y la menor desviación de banda limita el V_{oc} en una heterounión [50]. También al tener un nivel de dopaje mayor, el band gap aumenta debido a que todos los estados más cercanos a la banda de conducción se llenan y el borde de absorción se desplaza hacia una energía más alta. Esto se observa en los semiconductores degenerados y se conoce como desplazamiento de Burstein-Moss [51,52].

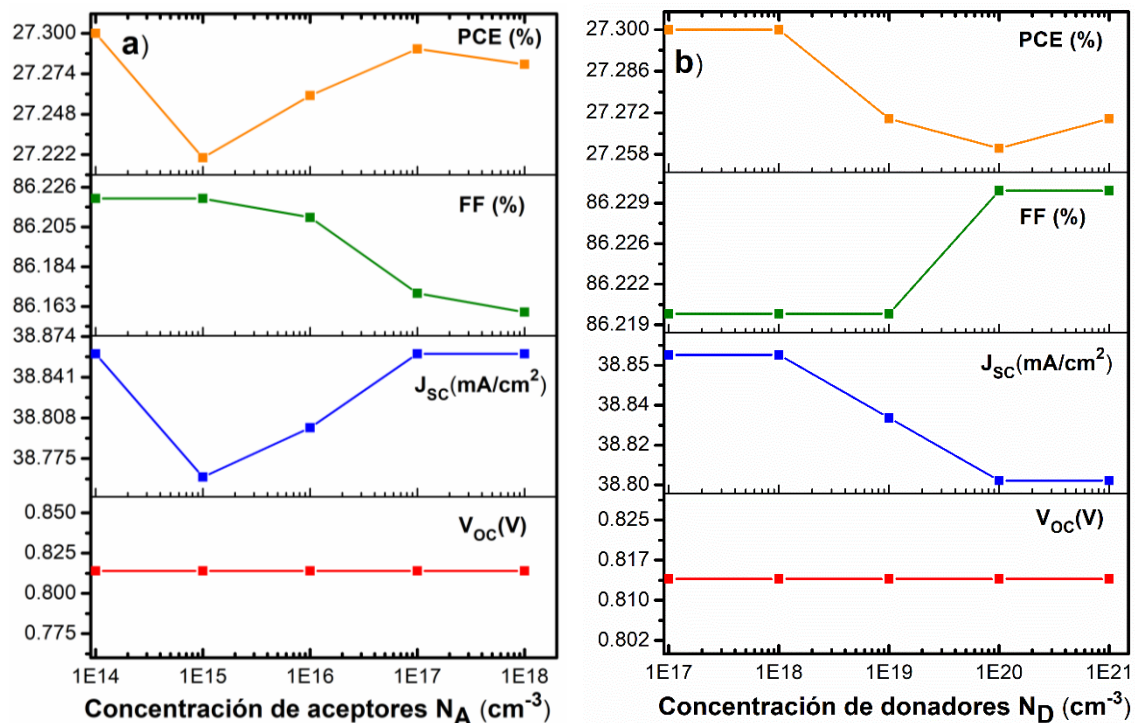


Figura 59. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de a) portadores aceptores N_A y b) portadores donadores N_D .

En la figura 60 se muestra un esquema del efecto de la concentración de aceptores y donadores. En la figura 60a se puede observar que cuando la concentración de portadores N_A es mayor el nivel de Fermi se encuentra muy cerca de la banda de valencia por lo que para liberar un electrón se requiere mayor energía, esperando una disminución de la J_{sc} [53]. También una densidad de aceptores excesivamente alta puede provocar un aumento de los defectos en la capa absorbente, lo que provoca un aumento de la recombinación y una disminución de la eficiencia de la celda solar [12]. Por otra parte, en la figura 60b se puede ver que cuando la concentración de portadores $N_D=1E+21$ el semiconductor se degenera y ahora el nivel de fermi se encuentra por encima de la banda de conducción lo que provoca un desplazamiento conocido como efecto Burstein-Moss. Así mismo, se ha

reportado que una alta concentración de donadores puede provocar una alta concentración de huecos atrapados lo que reduce la corriente de huecos así como la densidad de corriente [54].

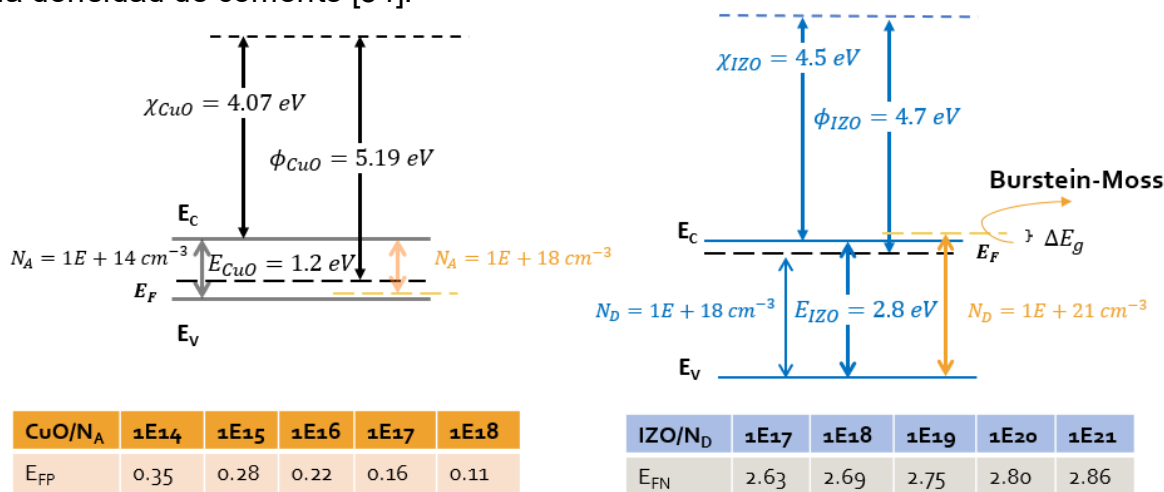


Figura 60. Esquema del efecto de la concentración de portadores a) aceptores, b) donadores.

3.2.5 Efecto del contacto posterior

Para la fabricación de la celda solar CuO/IZO es necesario tener un contacto óhmico entre el semiconductor tipo p y el metal. Por ello se realizó una evaluación de cómo se ven afectados los parámetros eléctricos dependiendo de la función trabajo del metal utilizado. En la tabla 4 se observan los resultados del V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE, dependiendo del metal utilizado como contacto posterior (Ni, Pd, Au, Be, Cu, Nb, Ag y Mo). La máxima eficiencia alcanzada fue de 27.3% utilizando níquel (Ni), el cual tiene una función de trabajo de $\phi=5.3$.

Tabla 4. Efecto del contacto posterior en los parámetros eléctricos de la celda solar CuO/IZO

Contacto posterior	Función trabajo (eV)	Ref	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Ni (100)	5.3	[55]	0.814	38.866	86.22	27.30
Pd (110)	5.2	[55]	0.714	38.866	84.75	23.55
Au	5.1	[27]	0.615	38.866	82.93	19.84
Be (Poli)	4.98	[56]	0.499	38.867	79.98	15.54
Cu (111)	4.94	[56]	0.461	38.867	78.75	14.11
Nb (110)	4.87	[56]	0.391	38.869	76.23	11.59
Ag (111)	4.75	[55]	0.271	38.870	69.73	7.35
Mo	4.6	[57]	0.121	38.854	52.55	2.49

En la figura 61 muestra la variación en los parámetros de densidad de corriente vs voltaje al utilizar como contacto posterior Ni, Pd, Au, Be, Cu, Nb, Ag y Mo. Se observó que al disminuir la función de trabajo del metal utilizado como contacto posterior la eficiencia de la celda solar disminuye debido a que se crea una barrera Schottky, lo que dificulta el flujo de portadores, teniendo una muy baja eficiencia al utilizar molibdeno (2.49%).

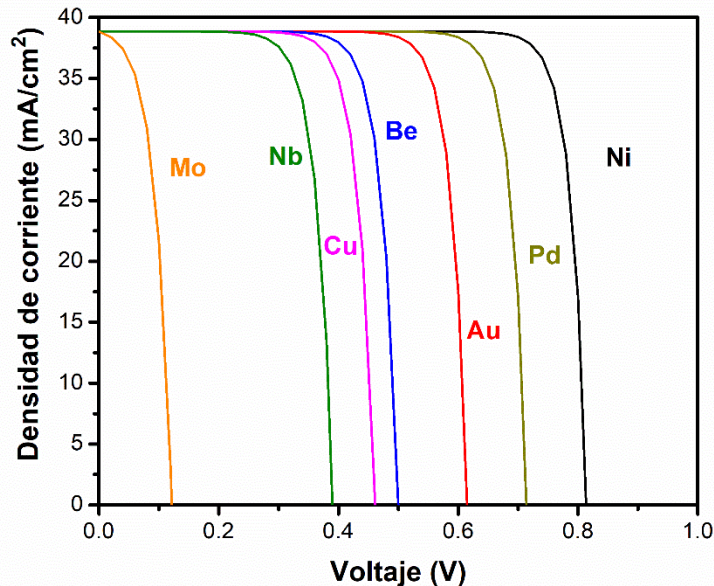


Figura 61. Gráfico efecto del contacto posterior en la densidad de corriente vs voltaje.

3.2.6 Efecto de la resistencia en serie (R_s) y paralelo (R_{sh})

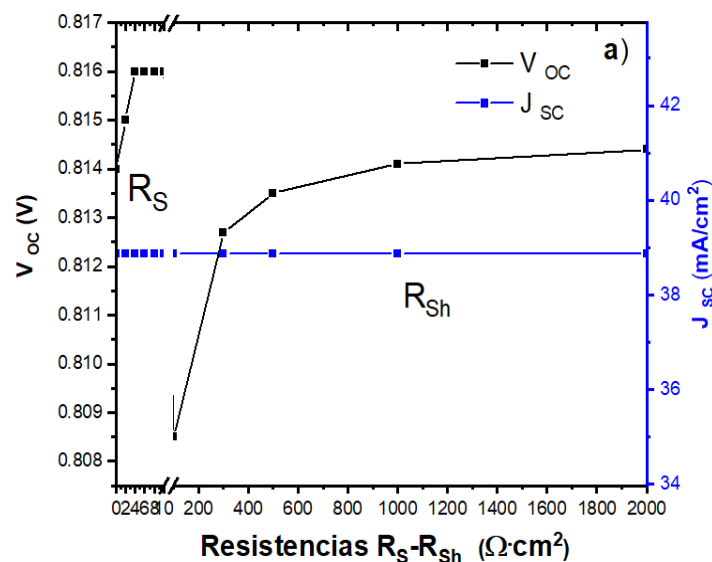
Se realizó una evaluación de las resistencias en serie y paralelo en los parámetros eléctricos (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE) de la celda CuO/IZO. En la figura 62a se observa que no se tiene un cambio significativo en el V_{oc} y la J_{sc} , se esperaría que entre mayor fuera la resistencia en serie y mientras menor fuera la resistencia en paralelo disminuyeran estos parámetros. En especial la J_{sc} debería verse influenciada por la resistencia en serie [40,58], que al aumentar actúa como una barrera al flujo de corriente y dificulta la capacidad de los portadores de carga generados para llegar a los electrodos de manera eficiente [59], pero esta permanece constante, y no se mostró este efecto en la simulación realizada. Tampoco se tuvo un efecto de la R_{sh} sobre la J_{sc} ya que permaneció constante, pero para el V_{oc} se observó un pequeño incremento de 0.808 V ($R_{sh}=100 \Omega\text{cm}^2$) a 0.814V ($R_{sh}=2000 \Omega\text{cm}^2$). Aunque este comportamiento concuerda con lo reportado el incremento del V_{oc} no es significativo.

En la figura 62b se muestra que el FF y la PCE disminuyó a medida que la resistencia en serie aumentaba. Teniendo una resistencia de $2 \Omega\text{cm}^2$ se alcanzó una eficiencia de 24.51% pero cuando la resistencia aumentó a $10 \Omega\text{cm}^2$ la eficiencia fue de 14.30%. De igual forma, el FF se ve afectado por la resistencia en serie debido a la disminución de la J_{sc} , la potencia de salida máxima se reduce [60].

Por otra parte, se muestra el efecto de la R_{Sh} , donde el FF y la PCE aumentó a medida que la R_{Sh} aumentaba, porque una resistencia en paralelo más alta significa menos corriente de fuga, lo que da como resultado que una mayor parte de la corriente generada se entregue como energía utilizable al circuito, mejorando así la PCE y el FF [61]. Cuando $R_{Sh} = 2000 \Omega\text{cm}^2$, la PCE es de 27.03 % con un FF= 85.4 %.

Aunque no hay reportes de la heterounión CuO/IZO, los valores de resistencias se han reportado en la heterounión CuO/CdS [58], donde se atribuye la baja R_{Sh} a la presencia de estados superficiales y defectos en los materiales, con una R_{Sh} de $200.34 \Omega\text{cm}^2$ y una PCE del 2.1%. Estos valores han servido de referencia para el análisis en la simulación.

Finalmente, las resistencias en la celda solar tienen un alto impacto en los parámetros eléctricos. Por lo cual, es importante considerar los factores que causan una resistencia en serie alta, como un mal contacto entre las capas de las celdas, una alta resistividad de los materiales de transporte de los portadores de carga, así como también se recomienda para la optimización de la celda elegir materiales con alta movilidad de portadores [30]. Respecto a la resistencia en paralelo se tiene que tener una buena unión p-n para evitar fugas de corriente, así como también la menor cantidad de defectos en los materiales utilizados [61]. También es deseable que las películas sean uniformes en cuanto a espesor y composición y que estén libres de cavidades (pinholes) [62].



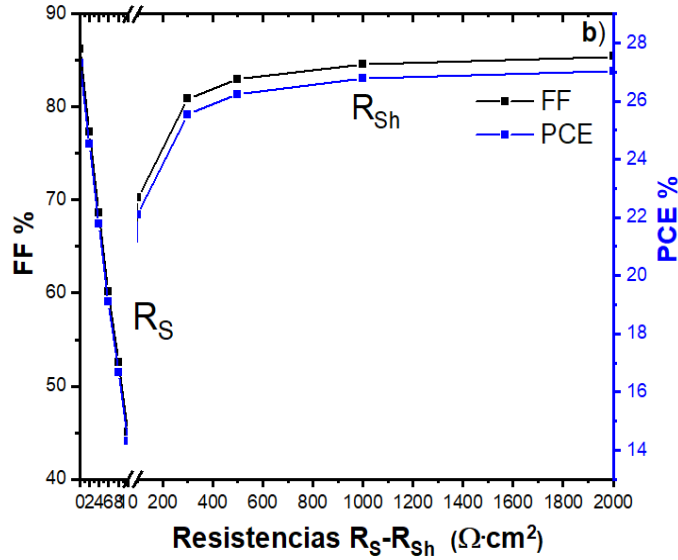


Figura 62. Influencia de la resistencia en serie y la resistencia en paralelo en los parámetros eléctricos (a) J_{sc} y V_{oc} , (b) PCE y FF.

3.2.7 Efecto de la temperatura

La figura 63 muestra el efecto de la temperatura en la celda solar IZO/CuO. El V_{oc} disminuye cuando aumenta la temperatura. Mientras que la J_{sc} permanece constante. El valor máximo de la PCE fue 27.3% correspondientes a 25°C y un 22.41% a 100°C. Las celdas solares son sensibles a la temperatura. Un aumento de temperatura reduce el band gap de un semiconductor, lo que reduce la energía necesaria para que los electrones salten a la banda de conducción.

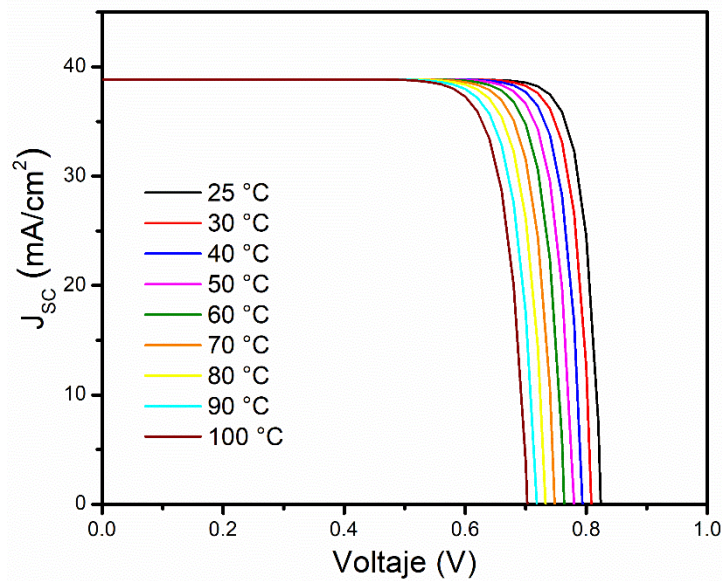


Figura 63. Gráfico de la densidad de corriente vs voltaje con efecto de la temperatura.

También un band gap menor da una concentración intrínseca de portadores más alta ocasionando una disminución del V_{oc} , afectando de la misma forma la vida útil, coeficiente de difusión y la movilidad de los portadores [63–65]. También la caída de la eficiencia se puede atribuir a un aumento en la tasa de recombinación de electrones y huecos cuando la temperatura incrementa y este mismo efecto fue reportado para una celda de CuO/TiO₂ [66].

3.2.8 Efecto de la densidad de defectos en la interfaz

En la figura 64 se presenta el estudio de la influencia de los defectos en la interfaz de la heterounión IZO/CuO. Se puede observar que entre mayor es la concentración de defectos los parámetros eléctricos (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE) disminuyen. La simulación se realizó desde una $N_t = 1E+9$ hasta $1E+13$ cm⁻², obteniendo una eficiencia de 27.3 y 1.95% respectivamente. El estudio del efecto de la densidad de defectos en la interfaz es muy importante ya que este parámetro tiene una alta influencia en el transporte de los portadores. Se observa una reducción de la movilidad cuando los portadores pasan a través de la interfaz entre su camino de un electrodo al otro. Por lo que, materiales de alta calidad cristalina llevarían a reducir la densidad de defectos de red, como dislocaciones a lo largo de las fronteras de grano y vacantes o grupos de defectos de la red a lo largo de otros límites de grano [67]. En algunas heteroestructuras similares como ZnO/CuO reportan que al pasivar eficazmente los defectos relacionados con el ZnO, da como resultado un desplazamiento adecuado de la banda de conducción, suprimiendo la recombinación de la interfaz y mejorando la conductividad y la movilidad [40].

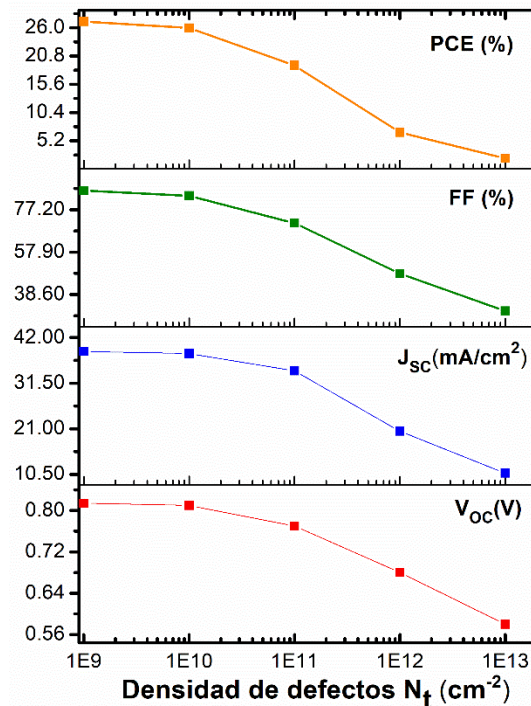


Figura 64. Comportamiento de PCE, FF, J_{sc} y V_{oc} con la variación de la densidad de defectos (N_t) en la interfaz IZO/CuO.

En este estudio teórico de simulación de la heterounión IZO/CuO propuesto se alcanzó una eficiencia del 27.3%, este tipo de celdas podrían competir con las celdas de silicio y CdTe como una alternativa para generar energías sustentables con materiales que no sean tóxicos para los seres humanos y el medio ambiente, además de ser abundantes. Aunque este tipo de celdas aún no son reportadas en la literatura (IZO/CuO) se cuentan con estudios experimentales de celdas solares de heterounión entre el ZnO/CuO con eficiencias de hasta el 7.62 % [68].

Referencias

- [1] J.A. Sans, J.F. Sánchez-Royo, A. Segura, G. Tobias, E. Canadell, Chemical effects on the optical band-gap of heavily doped ZnO : M III (M = Al , Ga , In) : An investigation by means of photoelectron spectroscopy, optical measurements under pressure, and band structure calculations, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 195105. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.195105>.
- [2] K. Ellmer, Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) R17–R32. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/4/201>.
- [3] K.G. Saw, N.M. Aznan, F.K. Yam, S.S. Ng, S.Y. Pung, New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films, *PLoS ONE* 10 (2015) e0141180. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0141180>.
- [4] B.K. Mondal, S.K. Mostaque, J. Hossain, Theoretical insights into a high-efficiency Sb₂Se₃-based dual-heterojunction solar cell, *Heliyon* 8 (2022) e09120. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e09120>.
- [5] G.K. Liyanage, A.B. Phillips, M.J. Heben, Role of band alignment at the transparent front contact/emitter interface in the performance of wide bandgap thin film solar cells, *APL Materials* 6 (2018) 101104. <https://doi.org/10.1063/1.5051537>.
- [6] T. Song, A. Kanevce, J.R. Sites, Emitter/absorber interface of CdTe solar cells, *Journal of Applied Physics* 119 (2016) 233104. <https://doi.org/10.1063/1.4953820>.
- [7] T. Minemoto, M. Murata, Theoretical analysis on effect of band offsets in perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 133 (2015) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.10.036>.
- [8] J.M. Kephart, J.W. McCamy, Z. Ma, A. Ganjoo, F.M. Alamgir, W.S. Sampath, Band alignment of front contact layers for high-efficiency CdTe solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 157 (2016) 266–275. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.050>.
- [9] L.A. Kosyachenko, Possibilities to decrease the absorber thickness reducing optical and recombination losses in CdS/CdTe solar cells, *Mater Renew Sustain Energy* 2 (2013) 14. <https://doi.org/10.1007/s40243-013-0014-1>.
- [10] I.E. Tinedert, F. Pezzimenti, M.L. Megherbi, A. Saadoune, Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell, *Optik* 208 (2020) 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>.
- [11] A. Benchiheb, S. Dib, N. Benchiheb, Y. Saidi, H. Lidjici, Optimization of Doping Levels and Emitter Thickness in Silicon Solar Cells to Minimize Auger Recombination Effects, *MMEP* 10 (2023) 1359–1368. <https://doi.org/10.18280/mmep.100430>.
- [12] R. Hosen, S. Sikder, Md.S. Uddin, Md.M. Haque, H. Mamur, M.R.A. Bhuiyan, Effect of various layers on improving the photovoltaic efficiency of Al/ZnO/CdS/CdTe/Cu₂O/Ni solar cells, *Journal of Alloys and Metallurgical Systems* 4 (2023) 100041. <https://doi.org/10.1016/j.jalms.2023.100041>.
- [13] A. Hu, J. Zhou, P. Zhong, X. Qin, M. Zhang, Y. Jiang, X. Wu, D. Yang, High-efficiency CdTe-based thin-film solar cells with ultrathin CdS:O window layer and processes with post annealing, *Solar Energy* 214 (2021) 319–325. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.12.008>.
- [14] D. Mora-Herrera, M. Pal, Path toward the Performance Upgrade of Lead-Free Perovskite Solar Cells Using Cu₂ZnSn_{1-x}Ge_xS₄ as a Hole Transport Layer: A Theoretical Simulation Approach, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 5847–5862. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01445>.
- [15] J.-P. Colinge, C.A. Colinge, *Physics of semiconductor devices*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2002.

- [16] J.P. McKelvey, H. Corona Rodríguez, Física: del estado sólido y de semiconductores, Limusa, México, 1996.
- [17] K. Kano, Semiconductor devices, Prentice Hall, Upper Saddle River, N.J., 1998.
- [18] C. Hu, R.M. White, Solar cells: from basics to advanced systems, McGraw-Hill, New York, 1983.
- [19] M.I. Kabir, Z. Ibrahim, K. Sopian, N. Amin, Effect of structural variations in amorphous silicon based single and multi-junction solar cells from numerical analysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 1542–1545. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2009.12.031>.
- [20] S. Bhattarai, M.K.A. Mohammed, J. Madan, R. Pandey, H. Abdelkader, L.B. Farhat, M. Amami, M.K. Hossain, Comparative Study of Different Perovskite Active Layers for Attaining Higher Efficiency Solar Cells: Numerical Simulation Approach, *Sustainability* 15 (2023) 12805. <https://doi.org/10.3390/su151712805>.
- [21] M.A. Green, Solar cells: operating principles, technology, and system applications, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1982.
- [22] N. Miura, T. Nanjo, M. Suita, T. Oishi, Y. Abe, T. Ozeki, H. Ishikawa, T. Egawa, T. Jimbo, Thermal annealing effects on Ni/Au based Schottky contacts on n-GaN and AlGaIn/GaN with insertion of high work function metal, *Solid-State Electronics* 48 (2004) 689–695. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2003.07.006>.
- [23] B. Ofuonye, J. Lee, M. Yan, C. Sun, J.-M. Zuo, I. Adesida, Electrical and microstructural properties of thermally annealed Ni/Au and Ni/Pt/Au Schottky contacts on AlGaIn/GaN heterostructures, *Semicond. Sci. Technol.* 29 (2014) 095005. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/9/095005>.
- [24] K. Arya, M. Anjitha, E. Sharika, N. Nair, M. Meenu, P. Sanjeev, V.T. Babu, S.K. Ram, Influence of trap densities in ITO thin film on the optical, electrical, and surface plasmon resonance properties, *J. Phys.: Conf. Ser.* 2070 (2021) 012020. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2070/1/012020>.
- [25] D. Gu, S.K. Dey, P. Majhi, Effective work function of Pt, Pd, and Re on atomic layer deposited HfO₂, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 082907. <https://doi.org/10.1063/1.2336718>.
- [26] D. Mora-Herrera, R. Silva-González, F.E. Cancino-Gordillo, M. Pal, Development of Cu₂ZnSnS₄ films from a non-toxic molecular precursor ink and theoretical investigation of device performance using experimental outcomes, *Solar Energy* 199 (2020) 246–255. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.01.077>.
- [27] A. Luque, S. Hegedus, eds., Handbook of photovoltaic science and engineering, Wiley, Hoboken, NJ, 2003.
- [28] Y. Li, B. Ding, Q.-Q. Chu, G.-J. Yang, M. Wang, C.-X. Li, C.-J. Li, Ultra-high open-circuit voltage of perovskite solar cells induced by nucleation thermodynamics on rough substrates, *Sci Rep* 7 (2017) 46141. <https://doi.org/10.1038/srep46141>.
- [29] E. Paz Totolhua, J. Carrillo López, A. Benítez Lara, K. Monfil Leyva, A.C. Piñón Reyes, J. Flores-Méndez, J.A. Luna López, Numerical Simulation of an Inverted Perovskite Solar Cell Using a SiO_x Layer as Down-Conversion Energy Material to Improve Efficiency and Stability, *Materials* 16 (2023) 7445. <https://doi.org/10.3390/ma16237445>.
- [30] M.J. Heredia-Rios, L. Hernandez-Martinez, M. Linares-Aranda, M. Moreno-Moreno, J.F. Méndez, Analysis of Losses Associated with Series Resistance (R_s) in Simple-Structured c-Si Solar Cells, *Energies* 17 (2024) 1520. <https://doi.org/10.3390/en17071520>.
- [31] A. Raj, M. Kumar, A. Kumar, Z.R. Khan, A. Anshul, Effect of Series Resistance and Temperature on PCE of Double Perovskite La₂NiMnO₆-Based PSC, *Macromolecular Symposia* 407 (2023) 2100482. <https://doi.org/10.1002/masy.202100482>.
- [32] J.Y. Cho, S. Kim, R. Nandi, J. Jang, H.-S. Yun, E. Enkhbayar, J.H. Kim, D.-K. Lee, C.-H. Chung, J. Kim, J. Heo, Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the

- heterojunction interface quality, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 20658–20665. <https://doi.org/10.1039/D0TA06937J>.
- [33] S. Liu, J. Yuan, W. Deng, M. Luo, Y. Xie, Q. Liang, Y. Zou, Z. He, H. Wu, Y. Cao, High-efficiency organic solar cells with low non-radiative recombination loss and low energetic disorder, *Nat. Photonics* 14 (2020) 300–305. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0573-5>.
- [34] A.H. Munshi, N. Sasidharan, S. Pinkayan, K.L. Barth, W.S. Sampath, W. Ongsakul, Thin-film CdTe photovoltaics – The technology for utility scale sustainable energy generation, *Solar Energy* 173 (2018) 511–516. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.07.090>.
- [35] A. Virtuani, D. Pavanello, G. Friesen, Overview of Temperature Coefficients of Different Thin Film Photovoltaic Technologies, 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition / 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion 6–10 September 2010 (2010) 5 pages, 781 kb. <https://doi.org/10.4229/25THEUPVSEC2010-4AV.3.83>.
- [36] A. Cola, I. Farella, M. Anni, M.C. Martucci, Charge Transients by Variable Wavelength Optical Pulses in CdTe Nuclear Detectors, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 1569–1574. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2194509>.
- [37] M. Hädrich, H. Metzner, U. Reislöhner, C. Kraft, Modelling the quantum efficiency of cadmium telluride solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011) 887–893. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2010.11.011>.
- [38] C.H. Swartz, M. Edirisooriya, E.G. LeBlanc, O.C. Noriega, P.A.R.D. Jayathilaka, O.S. Ogedengbe, B.L. Hancock, M. Holtz, T.H. Myers, K.N. Zaunbrecher, Radiative and interfacial recombination in CdTe heterostructures, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 222107. <https://doi.org/10.1063/1.4902926>.
- [39] S.R. Hosseini, M. Bahramgour, P. Yardani Sefidi, A. Tabatabaei Mashayekh, A. Moradi, N. Delibas, M.G. Hosseini, A. Niaei, Investigating the effect of non-ideal conditions on the performance of a planar CH₃NH₃PbI₃-based perovskite solar cell through SCAPS-1D simulation, *Heliyon* 8 (2022) e11471. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e11471>.
- [40] A. Kaphle, E. Echeverria, D.N. McIlroy, P. Hari, Enhancement in the performance of nanostructured CuO–ZnO solar cells by band alignment, *RSC Adv.* 10 (2020) 7839–7854. <https://doi.org/10.1039/C9RA10771A>.
- [41] A. Lakshmanan, Z.C. Alex, S.R. Meher, Recent advances in cuprous oxide thin film based photovoltaics, *Materials Today Sustainability* 20 (2022) 100244. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100244>.
- [42] M. Abdelfatah, A.M. El Sayed, W. Ismail, S. Ulrich, V. Sittinger, A. El-Shaer, SCAPS simulation of novel inorganic ZrS₂/CuO heterojunction solar cells, *Sci Rep* 13 (2023) 4553. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31553-4>.
- [43] L. Martini, L. Serenelli, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, Silicon heterojunction solar cells toward higher fill factor, *Progress in Photovoltaics* 28 (2020) 307–320. <https://doi.org/10.1002/pip.3241>.
- [44] A.B. Phillips, J.D. Friedl, K.K. Subedi, Z. Song, R.H. Ahangharnejhad, A. Abudulimu, E. Bastola, I. Subedi, M.K. Jamarkattel, Z. Hussain, D.-B. Li, N.J. Podraza, Y. Yan, R.J. Ellingson, M.J. Heben, Approach to determining the limiting recombination mechanism in CdTe-based solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 266 (2024) 112689. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112689>.
- [45] P. Chelvanathan, M.I. Hossain, N. Amin, Performance analysis of copper–indium–gallium–diselenide (CIGS) solar cells with various buffer layers by SCAPS, *Current Applied Physics* 10 (2010) S387–S391. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.02.018>.

- [46] W.-J. Lee, X.-J. Wang, Structural, Optical, and Electrical Properties of Copper Oxide Films Grown by the SILAR Method with Post-Annealing, *Coatings* 11 (2021) 864. <https://doi.org/10.3390/coatings11070864>.
- [47] P. Padhamnath, A. Khanna, N. Nandakumar, N. Nampalli, V. Shanmugam, A.G. Aberle, S. Duttagupta, Development of thin polysilicon layers for application in monoPoly™ cells with screen-printed and fired metallization, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 207 (2020) 110358. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110358>.
- [48] N.I. Ahmad, T.S. Kiong, C. Doroody, K.S. Rahman, M.N. Norizan, M.F. Ahmad, Y.B. Kar, M.N. Harif, N. Amin, Copper doping effect in the back surface field layer of CdTe thin film solar cells, *Alexandria Engineering Journal* 88 (2024) 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2024.01.020>.
- [49] D. Parajuli, D.K. Shah, D. Kc, S. Kumar, M. Park, B. Pant, Influence of Doping Concentration and Thickness of Regions on the Performance of InGaN Single Junction-Based Solar Cells: A Simulation Approach, *Electrochem* 3 (2022) 407–415. <https://doi.org/10.3390/electrochem3030028>.
- [50] S.A. Svatek, C. Bueno-Blanco, D.-Y. Lin, J. Kerfoot, C. Macías, M.H. Zehender, I. Tobías, P. García-Linares, T. Taniguchi, K. Watanabe, P. Beton, E. Antolín, High open-circuit voltage in transition metal dichalcogenide solar cells, *Nano Energy* 79 (2021) 105427. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105427>.
- [51] K.T. Arockiya-Dass, K. Sekar, L. Marasamy, Theoretical Insights of Degenerate ZrS₂ as a New Buffer for Highly Efficient Emerging Thin-Film Solar Cells, *Energy Tech* 11 (2023) 2300333. <https://doi.org/10.1002/ente.202300333>.
- [52] S. Gahlawat, J. Singh, A.K. Yadav, P.P. Ingole, Exploring Burstein–Moss type effects in nickel doped hematite dendrite nanostructures for enhanced photo-electrochemical water splitting, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 20463–20477. <https://doi.org/10.1039/C9CP04132J>.
- [53] School of Physics and Material Studies, Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia, N.S. Khairuddin, M.Z. Mohd Yusoff, School of Physics and Material Studies, Faculty of Applied Sciences, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia, H. Hussin, School of Electrical Engineering, College of Engineering, Universiti Teknologi MARA, 40450 Shah Alam, Selangor, Malaysia, The effects of thickness and doping concentration on the solar efficiency of GaN/p-Si based solar cells, *CL* 20 (2023) 629–637. <https://doi.org/10.15251/CL.2023.209.629>.
- [54] H. Liao, Q. Deng, Y. Shen, G. Wang, S. Wang, Y. Mao, Theoretical analysis of doping concentration, layer thickness and barrier height effects on BaSi₂ based homojunction solar cells toward high efficiency, *Solar Energy* 201 (2020) 857–865. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.056>.
- [55] M. Yoshitake, Work function and band alignment of electrode materials: the art of interface potential for electronic devices, solar cells and batteries, Corrected publication 2021, Springer, Tokyo, 2021.
- [56] J.R. Rumble, ed., CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 103rd edition, 2022–2023, CRC Press, Boca Raton London New York, 2022.
- [57] D.A. Neamen, Semiconductor physics and devices: basic principles, 4th ed, McGraw-Hill, New York, NY, 2012.
- [58] S. Dolai, R. Dey, S. Hussain, R. Bhar, A. Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO₂/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin* 109 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022>.
- [59] R.H. Sardar, A. Bera, S. Chattopadhyay, S.I. Ali, S. Pramanik, A.C. Mandal, The impact of series (R s) and shunt resistances (R s h) on solar cell parameters to enhance the photovoltaic

- performance of f-PSCs, *Optical Materials* 155 (2024) 115818. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2024.115818>.
- [60] S. Upadhyay, D. Singh, EFFECT OF SERIES AND SHUNT RESISTANCE ON THE PERFORMANCE OF KESTERITE SOLAR CELLS, *IJSRMST* 2 (2023) 38–45. <https://doi.org/10.59828/ijrsmst.v2i8.134>.
- [61] M. Dhankhar, O. Pal Singh, V.N. Singh, Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40 (2014) 214–223. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.163>.
- [62] Z. Hawash, L.K. Ono, S.R. Raga, M.V. Lee, Y. Qi, Air-Exposure Induced Dopant Redistribution and Energy Level Shifts in Spin-Coated Spiro-MeOTAD Films, *Chem. Mater.* 27 (2015) 562–569. <https://doi.org/10.1021/cm504022q>.
- [63] M.K. El-Adawi, I.A. Al-Nuaim, The temperature functional dependence of VOC for a solar cell in relation to its efficiency new approach, *Desalination* 209 (2007) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.04.014>.
- [64] P. Singh, N.M. Ravindra, Temperature dependence of solar cell performance —an analysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.02.019>.
- [65] L.M. Shaker, A.A. Al-Amiery, M.M. Hanoon, W.K. Al-Azzawi, A.A.H. Kadhum, Examining the influence of thermal effects on solar cells: a comprehensive review, *Sustainable Energy Res.* 11 (2024) 6. <https://doi.org/10.1186/s40807-024-00100-8>.
- [66] N. Benaissa, T. Garmim, M. El Boughdadi, Z. El Jouad, A. Louardi, B. Hartiti, M. Monkade, Experimental and numerical simulation studies of CuO thin films based solar cells, *Eng. Res. Express* 5 (2023) 045038. <https://doi.org/10.1088/2631-8695/ad05b3>.
- [67] K.W. Böer, *Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells*, 1st ed. 2013, Springer Berlin Heidelberg : Imprint: Springer, Berlin, Heidelberg, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36748-9>.
- [68] A. Chatterjee, A.V. Ravindra, G. Kiran Kumar, Ch. Rajesh, Improvement in the light conversion efficiency of silicon solar cell by spin coating of CuO, ZnO nanoparticles and CuO/ZnO mixed metal nanocomposite material, *Journal of the Indian Chemical Society* 99 (2022) 100653. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100653>.

Capítulo IV. Resultados experimentales y discusión

4.1 Obtención de la capa n

En este capítulo se describen los resultados experimentales obtenidos del depósito de las películas de IZO por RF-sputtering, así como también los cambios que tienen las películas al realizarles un tratamiento térmico en una atmósfera de argón y finalmente se muestran las celdas solares fabricadas con IZO como capa n y utilizando como capa p el CdTe y el CuO.

4.1.1 Efecto de modificar la concentración de indio a las películas de IZO

En esta sección se muestran los resultados de los análisis estructurales (GI-XRD y RAMAN), morfológicos (FE-SEM y AFM), composición química (EDS y XPS) y ópticos (Transmitancia) al variar la concentración de indio en las películas de IZO. Las cantidades de virutas utilizadas para cada película delgada fueron 0 (corresponde al ZnO), 8 (muestra IZO-8), 16 (muestra IZO-16), 24 (muestra IZO-24), 32 (muestra IZO-32) y 40 (muestra IZO-40), lo que dio como resultado relaciones de virutas/área blanco de 0, 4.3, 8.7, 13.1, 17.5 y 21.9 %, respectivamente. Sin embargo, después de los resultados de XPS se calculó la relación atómica $\text{In}/(\text{Zn}+\text{In})$ y los resultados se muestran en la tabla 5. Cabe señalar, para efectos de practicidad de nomenclatura las películas obtenidas se nombran en función de la cantidad de virutas colocadas en el blanco.

4.1.1.1 Cambios estructurales

En la figura 65 se presentan los resultados de GI-XRD del indio utilizado (figura 65a) ZnO (Figura 65b) y películas delgadas de IZO (Figuras 65c-g). La película de ZnO presenta un pico de difracción intenso (002) a 33.94° , junto con un pico más débil a 62.34° , correspondiente al plano (103); ambos coincidentes con la estructura hexagonal de wurtzita del ZnO (ICDD PDF 00-036-1451).

A medida que el contenido de indio aumenta, el pico de difracción principal de las películas de IZO se desplaza gradualmente hacia ángulos menores, lo que indica cambios en la red asociados con la incorporación de indio [1–5]. Este desplazamiento se encuentra entre el plano (101) de ZnO (36.25°) y el plano (222) de In_2O_3 (30.57°), como se destaca por las líneas discontinuas de color púrpura. Si bien estos picos podrían sugerir la presencia de In_2O_3 o ZnO, una comparación detallada con los patrones de referencia muestra una mayor coincidencia con las fases específicas de In-Zn-O que con In_2O_3 puro. Por ejemplo, la película de IZO-8

muestra una buena concordancia con el patrón de difracción de $\text{In}_2\text{Zn}_{17}\text{O}_{20}$ (ICDD PDF 00-043-0621), lo que apoya la formación de compuestos homólogos.

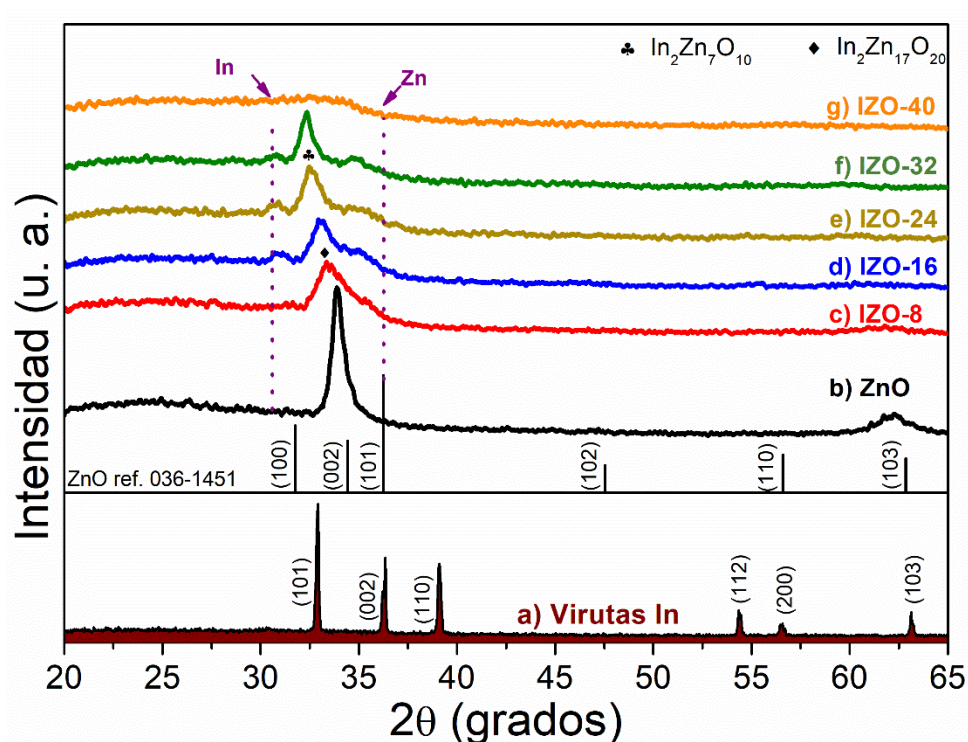


Figura 65. Patrones GI-XRD de a) virutas de indio, b) ZnO, y c-g) películas delgadas de IZO.

En el sistema $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, se puede formar una amplia gama de fases intermedias, típicamente descritas como compuestos homólogos del tipo $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$, también escrito como $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$. Estos compuestos consisten en capas alternas de estructuras similares a ZnO e In_2O_3 , como se muestra en la Fig. 66, y su composición específica depende del valor de k [6,7]. Según los datos de composición de XPS, la relación atómica $\text{In}/(\text{In} + \text{Zn})$ para IZO-8 es de ~ 0.1 , lo que coincide estrechamente con la estequiometría $\text{In}_2\text{Zn}_{17}\text{O}_{20}$. Esta composición es consistente con la orientación preferencial observada en el patrón de DRX de IZO-8 (ICDD PDF 00-043-0621). De igual manera, la composición de las otras películas sugiere la posible formación de compuestos homólogos relacionados, como $\text{In}_2\text{Zn}_7\text{O}_{10}$, $\text{In}_2\text{Zn}_{11}\text{O}_{14}$ e $\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$. Aunque no se dispone de estándares para algunos de estos compuestos, su presencia se sustenta tanto en la tendencia en la posición del pico como en los datos de XPS. Las películas como composición intermedia, en particular IZO-40, mostraron un ensanchamiento significativo de los picos y una pérdida de intensidad, lo que sugiere una pérdida parcial de cristalinidad. Este comportamiento puede deberse a la formación de fases de desequilibrio y al apilamiento irregular de capas, característico de estructuras amorfas o mal ordenadas.

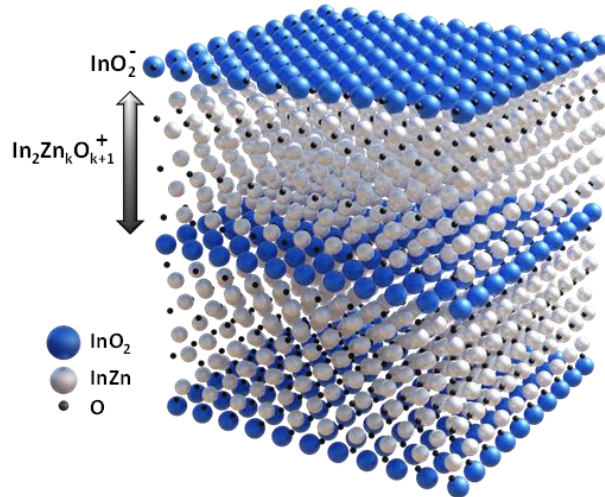


Figura 66. Representación de compuestos homólogos de $(\text{ZnO})_k\text{In}_2\text{O}_3$ mediante la repetición de capas $\text{InO}_2/\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+1}$.

El tamaño de los cristalitos y la densidad de dislocaciones se estimaron mediante la ecuación de Debye-Scherrer, basada en el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) del pico de difracción más intenso [8]. La densidad de dislocaciones (δ), que proporciona información sobre el grado de distorsión estructural dentro de la red cristalina, se calculó mediante la relación $\delta = 1/D^2$, donde D es el tamaño de los cristalitos [9]. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

La película de ZnO presentó el mayor tamaño de cristalito (~11,3 nm) y la menor densidad de dislocaciones, lo que concuerda con su naturaleza cristalina. Tras la incorporación inicial de indio (IZO-8), el tamaño de los cristalitos disminuyó notablemente, mientras que la densidad de dislocaciones aumentó, lo que sugiere distorsión de la red y la posible coexistencia de múltiples fases [10]. A medida que la concentración de indio aumentó (IZO-16 a IZO-32), los picos de difracción se mantuvieron anchos y menos intensos, y aunque se observaron ligeras variaciones en el tamaño de los cristalitos, la tendencia general apunta a una transformación estructural progresiva. Finalmente, la película IZO-40 mostró una reducción significativa en la intensidad de difracción, confirmando su naturaleza amorfa.

Tabla 5. Parámetros cristalográficos, radios atómicos In/In+Zn y compuestos homólogos para todas las muestras obtenidas.

Muestras	2θ	Tamaño de cristal (nm)	Densidad de dislocación (line/m ²) E+16	Radios atómicos (In/In+Zn)	Compuestos homólogos
ZnO	33.94	11.3	0.78	-----	-----
IZO-8	33.59	5.9	2.87	0.108	In ₂ Zn ₁₇ O ₂₀
IZO-16	33.17	7.7	1.68	0.152	In ₂ Zn ₁₁ O ₁₄
IZO-24	32.62	8.3	1.45	0.219	In ₂ Zn ₉ O ₁₂
IZO-32	32.34	12.1	0.68	0.288	In ₂ Zn ₅ O ₈
IZO-40	-----	-----	-----	0.519	-----

La espectroscopía micro-Raman, una técnica eficaz para analizar la composición química y las propiedades estructurales de los materiales. Se utilizó para confirmar la estructura cristalina de las películas de ZnO e IZO. Según la teoría de grupos, el ZnO monocristalino, perteneciente al grupo espacial C_{6v}^4 , posee dos unidades fórmula por celda primitiva y exhibe ocho conjuntos de modos fonónicos ópticos en el punto Γ de la zona de Brillouin. Estos modos se clasifican de la siguiente manera: modos Raman activos ($A_1 + E_1 + 2E_2$), modos Raman silenciosos ($2B_1$) y modos infrarrojos activos ($A_1 + E_1$). Los modos A_1 y E_1 son polares y se dividen en ramas ópticas transversales (TO) y ópticas longitudinales (LO) [11].

La Figura 67 muestra los espectros Raman de películas de ZnO e IZO. La película de ZnO muestra un pico agudo, intenso y dominante en aproximadamente 440 cm^{-1} , correspondiente al modo E_2 (alto), una vibración Raman-activa característica de la fase hexagonal de wurtzita de ZnO [11]. Por el contrario, las películas de IZO no muestran ningún pico E_2 (alto) detectable, lo que indica una pérdida de la estructura de wurtzita [12], que se alinea con los resultados de difracción de rayos X (DRX). Todas las películas muestran un pico amplio e intenso dentro del rango de 553 a 599 cm^{-1} , atribuido a los modos superpuestos A_1 (LO) y E_1 (LO). El modo E_1 (LO), típicamente centrado alrededor de 579 cm^{-1} , se asocia comúnmente con vacancias de oxígeno, un defecto prevalente en películas de óxido metálico. De manera similar, el modo A_1 (LO), ubicado aproximadamente a 575 cm^{-1} , está vinculado a vibraciones reticulares influenciadas por dopaje o desorden [13]. Notablemente, el pico máximo de este modo combinado ($A_1 + E_1$) cambia a frecuencias más altas de IZO-8 a IZO-24, cambiando posteriormente a frecuencias más bajas en IZO-32, y finalmente mostrando una disminución sustancial en intensidad en IZO-40. Estudios recientes sugieren que el cambio a frecuencias más altas puede atribuirse a la interacción periódica de dos cationes diferentes a través de la impurificación o

dopaje, lo que afecta la polarizabilidad local a través de la distribución de carga y, en consecuencia, influye fuertemente en el modo vibracional [14]. Por el contrario, el cambio a frecuencias más bajas probablemente surge de la distorsión reticular o pérdida de simetría debido a la incorporación excesiva de indio, consistente con la naturaleza amorfa de la película de IZO-40 observada en XRD. Además, todas las películas exhiben modos Raman correspondientes a vibraciones $E_2(\text{low})$ y $\text{TO} + \text{LO}$. Las bandas $\text{TO} + \text{LO}$, observadas entre 1045 y 1075 cm^{-1} , se atribuyen a modos de segundo orden (2TO y 2LO), asociados con vibraciones acústicas combinadas de los modos $A_1(\text{LO})$ y $E_2(\text{bajo})$ [15].

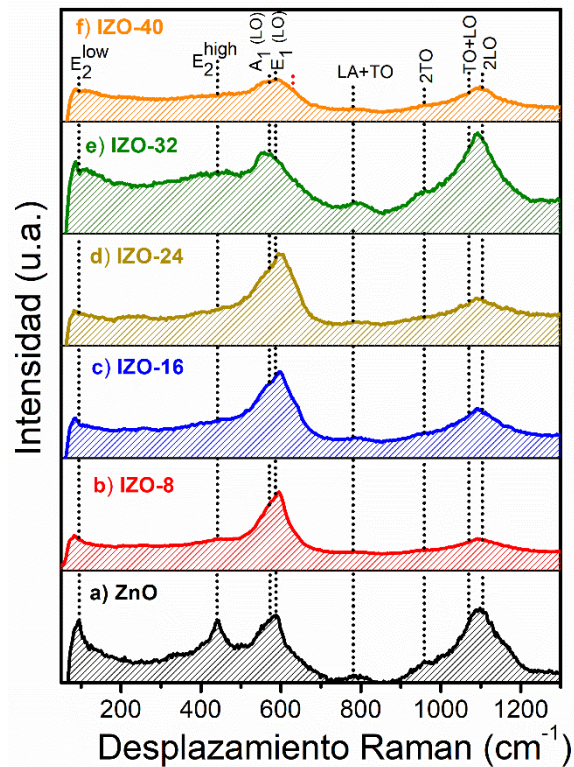


Figura 67. Espectros Raman de las películas a) ZnO y b-f) películas IZO obtenidas con diferentes concentraciones de In.

4.1.1.2 Cambios morfológicos

La Figura 68a corresponde a ZnO, que muestra una distribución homogénea de partículas pequeñas a lo largo de la película con una superficie lisa. En las películas de IZO-8 e IZO-16 (Figuras 68b y 68c), se observó una distribución homogénea de granos en la superficie. A medida que aumenta el contenido de indio en IZO-24 e IZO-32 (Figuras 68d y 68e), se observa una superficie más saturada, caracterizada por una mayor coalescencia de grano y un mayor tamaño de grano ($\sim 20\text{-}30 \text{ nm}$). En la muestra de IZO-40 (Figura 38f), se observa un cambio morfológico notable, donde la superficie ya no presenta granos bien definidos, sino una textura desordenada,

similar a la de una roca. Aunque algunas fracturas pueden asemejarse a los límites de grano, es probable que se trate de grietas o crestas superficiales (como se muestra en el recuadro de la Figura 68f), comunes en películas delgadas amorfas debido a su falta de orden de largo alcance y a la acumulación de tensiones internas [16]. Estas observaciones son consistentes con los resultados de XRD y Raman, que confirmaron la naturaleza amorfa de IZO-40.

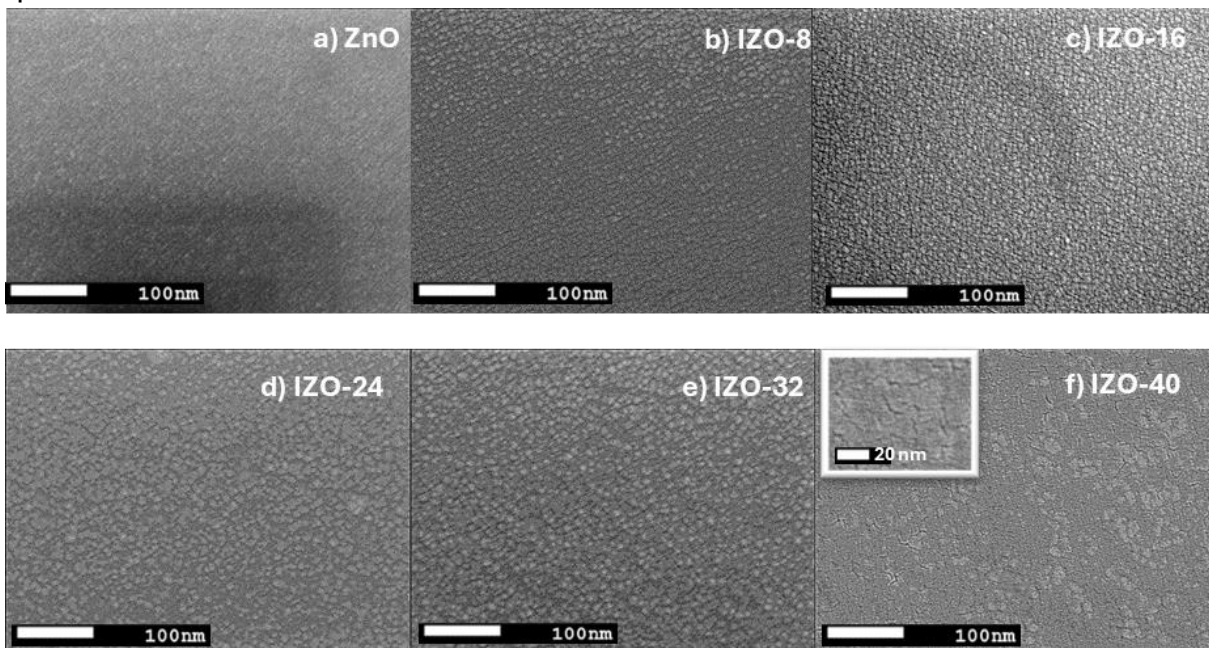


Figura 68. Imágenes FE-SEM a) ZnO, b) IZO-8, c) IZO-16, d) IZO-24, e) IZO-32 y f) IZO-40.

En la figura 69 se observa la sección transversal de la película de ZnO y las películas de IZO; el espesor obtenido para estas películas está entre 109 y 130 nm. Esto demuestra que las condiciones de depósito aplicadas, produce películas con espesores homogéneos sin importar la concentración de indio empleado.

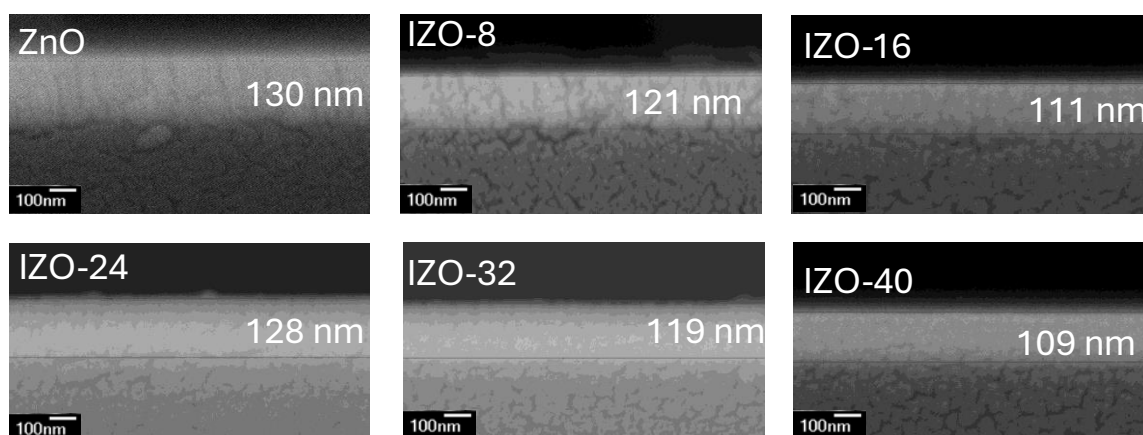


Figura 69. Micrografías de la sección transversal de las películas de ZnO e IZO.

La tabla 6 presenta los resultados del análisis elemental EDS de la superficie de ZnO y las películas delgadas de IZO. Los resultados revelan una clara tendencia: a medida que aumenta el número de virutas de indio, el porcentaje atómico detectado de indio aumenta, mientras que el contenido de zinc disminuye. Este análisis confirma la presencia de Zn e In en las películas; sin embargo, la identificación de las especies químicas formadas por estos elementos se aborda con más detalle en la sección de caracterización química mediante XPS de alta resolución. Cabe destacar que la detección de silicio en los espectros EDS se debe a la profundidad de penetración del haz de electrones FESEM. Dado el espesor de las películas (aproximadamente 120 ± 10 nm), el sustrato de vidrio subyacente contribuye a la señal mediante la excitación de electrones de Si.

Tabla 6. Porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en las películas obtenidas.

Elemento	Oxígeno		Zinc		Indio		Silicio	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
ZnO	37.47	60.88	35.54	14.13	0	0	26.99	24.98
IZO-8	36.41	60.05	34.88	14.08	1.56	0.36	27.15	25.51
IZO-16	35.85	59.33	32.72	13.25	3.10	0.72	28.33	26.70
IZO-24	34.28	58.68	32.21	13.49	6.59	1.57	26.92	26.25
IZO-32	33.72	57.85	29.86	12.54	8.10	1.94	28.32	27.67
IZO-40	31.86	56.53	24.06	10.45	15.12	3.74	28.96	29.28

Se analizó la morfología superficial de las películas de ZnO e IZO en un área de $100 \mu\text{m}^2$ mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). La película de ZnO presenta una estructura columnar esférica (Figura 70a), con una rugosidad cuadrática media

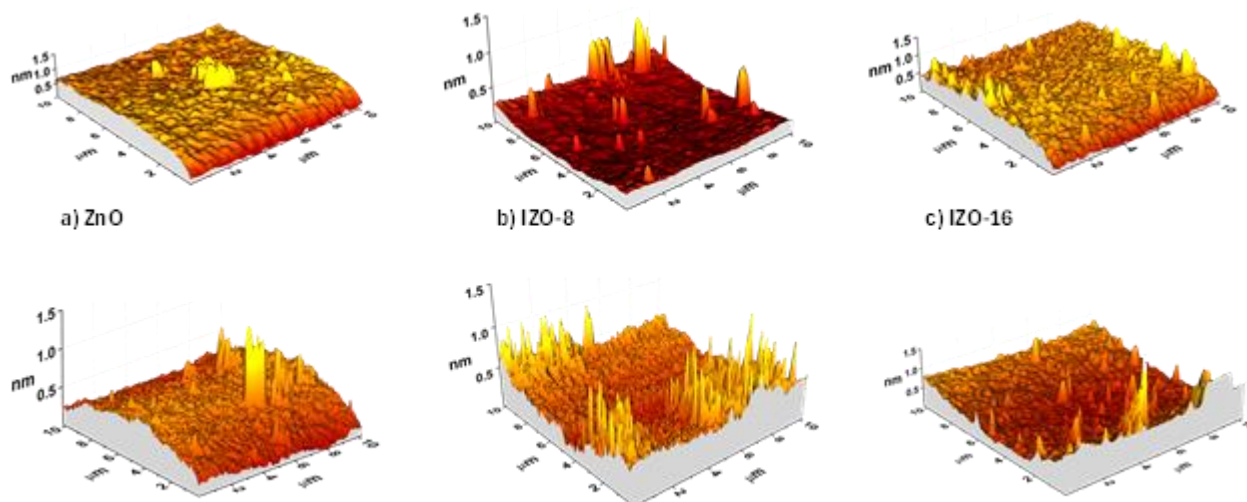


Figura 70. Imágenes AFM de las películas a) ZnO y b-f) IZO con diferentes concentraciones de indio.

(RMS) de 1.33 nm y una rugosidad promedio de 0.94 nm (Tabla 7). En cambio, las películas de IZO presentan una textura superficial notablemente más rugosa y definida.

La rugosidad RMS aumentó de 1.09 nm para la película IZO-8 a 2.11 nm para la película IZO-40, con una tendencia similar observada en los valores promedio de rugosidad, que aumentaron de 0.58 nm a 1.67 nm, respectivamente. Este aumento se atribuye al aumento del tamaño de grano y a la diferencia en la orientación del dominio [17]. También se observa que el ZnO presenta un valor negativo de asimetría (S_{sk}), lo que indica un predominio de valles, grietas o huecos profundos. Por otro lado, las películas de IZO presentan valores positivos de S_{sk} , lo que indica que las superficies dominantes son los picos. Por otro lado, las películas de ZnO e IZO obtenidas presentan la superficie más lisa en comparación con otros óxidos metálicos [18–20], lo cual podría ser beneficioso al combinarse con otras capas.

Tabla 7. Rugosidad cuadrática media (RMS), asimetría de la superficie y rugosidad promedio de las muestras investigadas.

Muestras	RMS (nm)	S_{sk}	Rugosidad promedio (nm)
ZnO	1.33	-0.54	0.94
IZO-8	1.09	0.16	0.58
IZO-16	1.26	0.24	0.88
IZO-24	1.30	0.72	1.02
IZO-32	1.38	0.83	1.07
IZO-40	2.11	1.21	1.67

4.1.1.3 Composición química

La Figura 71 muestra los espectros de XPS de las películas de ZnO e IZO, que identifican las energías de enlace correspondientes a Zn, In y O. También se observan los picos LMM de Auger Zn utilizados para identificar los estados químicos del zinc, incluyendo el pico de 493.8 eV atribuido a los intersticiales de Zn (Zn_i). Como era de esperar, la intensidad de los picos de indio aumenta con el número de virutas utilizadas, lo que refleja una mayor incorporación de In [21].

Por otra parte, se observó que el doblete de las especies del indio $3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$ ubicados en ~ 452.8 eV y ~ 445.2 eV aumenta notablemente en intensidad mientras la cantidad de virutas de indio incrementa en las películas.

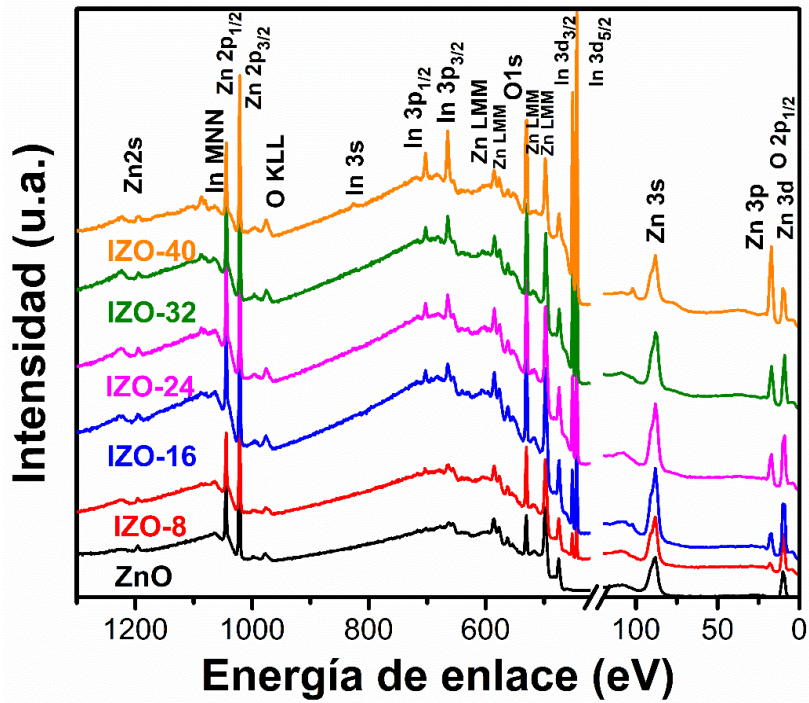
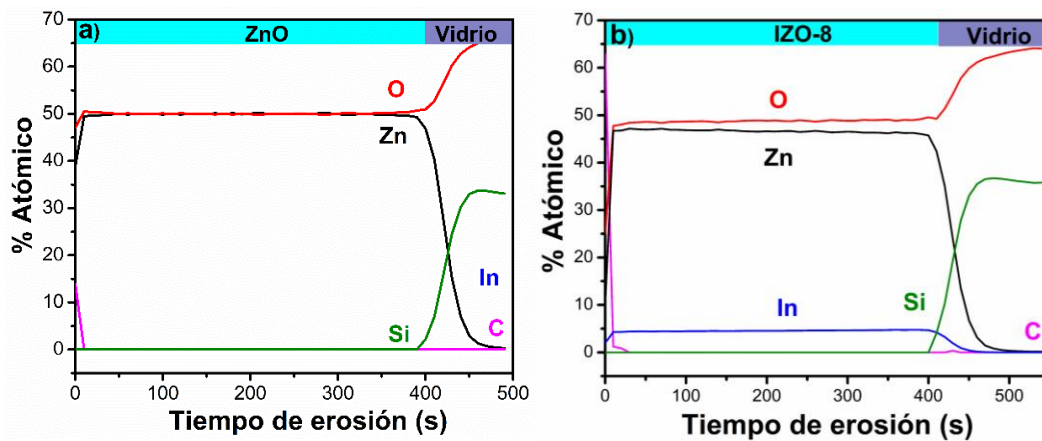


Figura 71. Espectro de estudio de las películas de ZnO e IZO.

En la figura 72 se observa el análisis de perfiles XPS del ZnO, IZO-8, IZO-16, IZO-24, IZO-32 e IZO-40. El ZnO presenta una composición estequiométrica 1:1 (O/Zn) como se muestra en la figura 72a. Por otro lado, para las películas de IZO se observa que la concentración de indio aumenta desde IZO-8 hasta IZO-40 donde la concentración de indio es mayor (~27%) respecto al zinc (24.6%). Con este análisis es posible verificar que las películas en su mayoría son homogéneas, así como el porcentaje elemental del IZO.



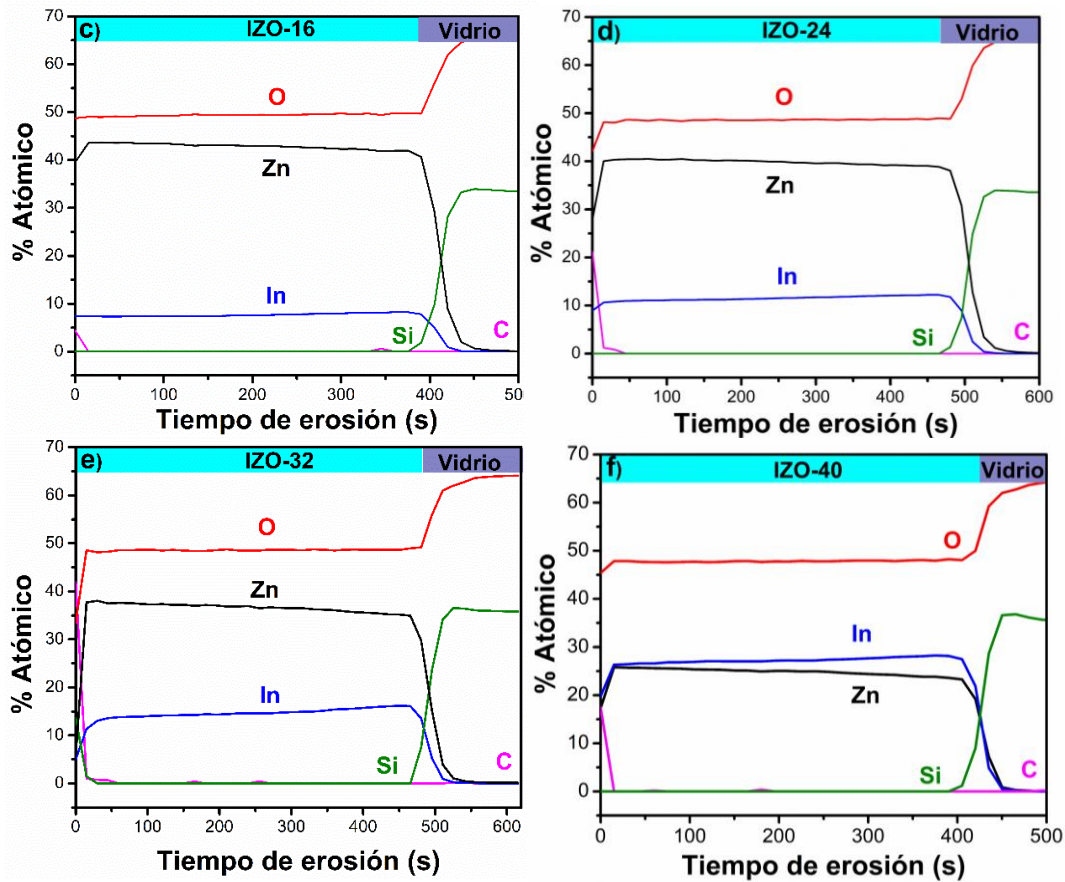


Figura 72. Perfil XPS: a) ZnO, b) IZO-8, c) IZO-16, d) IZO-24, e) IZO-32 y f) IZO-40.

La figura 73 muestra los picos de alta resolución del análisis XPS de Zn e In después de 80 s de erosión. Una distancia de 23.1 eV entre los picos Zn 2p_{3/2} y Zn 2p_{1/2} indica la presencia de especies Zn⁺², como se reporta en la literatura [22,23], mientras que la distancia de ~7.5 eV entre In 3d_{3/2} e In 3d_{5/2}, está asociada con el estado de oxidación +3 de este elemento. También se observa que la energía de enlace correspondiente a los picos In 3d se desplaza hacia energías más bajas en comparación con el valor In estándar (445.2 eV), lo que puede ser causado por la mayor interacción M-O-M (metal-oxígeno-metal).

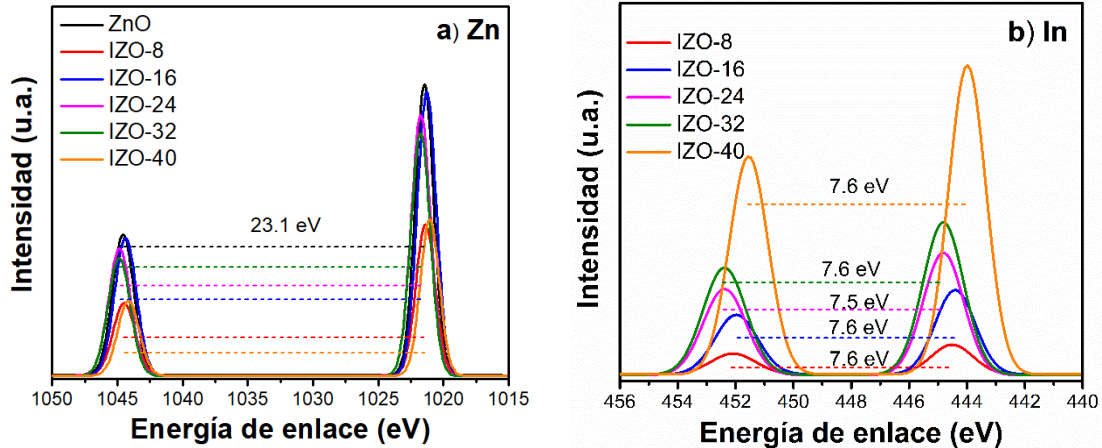


Figura 73. Espectros de nivel central XPS de alta resolución de la separación de estados electrónicos: a) Zn y b) In.

Se realizó un análisis XPS de películas delgadas de ZnO e IZO para determinar el estado químico de sus elementos constituyentes, midiendo los espectros a nivel de núcleo de Zn 2p_{3/2} O1s e In 3d_{3/2} durante un tiempo de erosión de 40 segundos, como se muestra en la Fig. 74. Esta figura muestra la deconvolución de los picos más representativos de Zn 2p, O1s e In3d_{3/2}. Los datos experimentales se ajustaron con una función pseudo-Voigt utilizando un fondo del modelo Shirley [24,25]. La línea negra, los círculos negros y las líneas de color representan los datos experimentales, la suma de las curvas ajustadas y la deconvolución de los picos, respectivamente.

Se realizaron las deconvoluciones de los espectros a nivel de núcleo de Zn 2p_{3/2}, O1s e In 3d_{3/2} tras 40 s de erosión. El pico de Zn 2p_{3/2} (Figura 74a) presenta asimetría en ZnO, atribuida a las interacciones Zn, ZnO y Zn–O–In (M–O–M). En IZO-32, el pico se desplaza ligeramente hacia energías de enlace más altas debido a la incorporación de In. Además, este desplazamiento de la energía de enlace (BE) podría estar relacionado con las diferentes electronegatividades de los elementos involucrados (In = 1.78, Zn = 1.65), por lo que la energía de enlace de Zn2p podría aumentar cuando existe la interacción Zn-O-In (M–O–M) [26,27].

Los espectros de O1s (Figura 74b) para ZnO revelan tres picos a 531.6 eV (vacantes de oxígeno, O_v), 529.6 eV (ZnO) y 528.3 eV (M–O–M) [28,29]. En contraste, la película IZO-32 presenta cuatro picos a 531.9 eV (O_v), 531.1 eV (In₂O₃), 529.7 eV (ZnO) y 528.5 eV (M–O–M), que muestran pequeños desplazamientos debido a la incorporación de In en el ZnO. El espectro In 3d_{5/2} (Figura 74c) revela tres componentes: In⁰ (442.3 eV), In₂O₃ (444.1 eV) e InO_x (445.1 eV). La presencia de enlaces de óxido, específicamente In₂O₃, se corrobora mediante la deconvolución del pico O1s (Figura 74b). Se plantea la hipótesis de que el indio metálico (In⁰)

puede residir en sitios intersticiales, contribuyendo potencialmente a la formación de enlaces M–O–M con zinc (Zn^0).

La distribución porcentual de las especies de óxido a partir de la deconvolución de $\text{O}1s$ (Figura 74d) indica una disminución en las contribuciones de ZnO y un aumento en In_2O_3 con un mayor contenido de indio. Además, las especies M-O-M podrían estar relacionadas con la transición de los enlaces In–O–Zn cuando la concentración de indio es mayor. Estos hallazgos son consistentes con los resultados de GI-XRD y la formación propuesta de compuestos homólogos $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$ (Figura 66). Un ligero aumento de la energía de enlace en In–O con el contenido de In sugiere la incorporación sustitucional de átomos de In, similar a lo observado por Park et al [27]. Esta incorporación sustitucional posiblemente contribuya a la distorsión de enlaces y al desorden local, particularmente evidente en el análisis GI-XRD de la película de IZO-40.

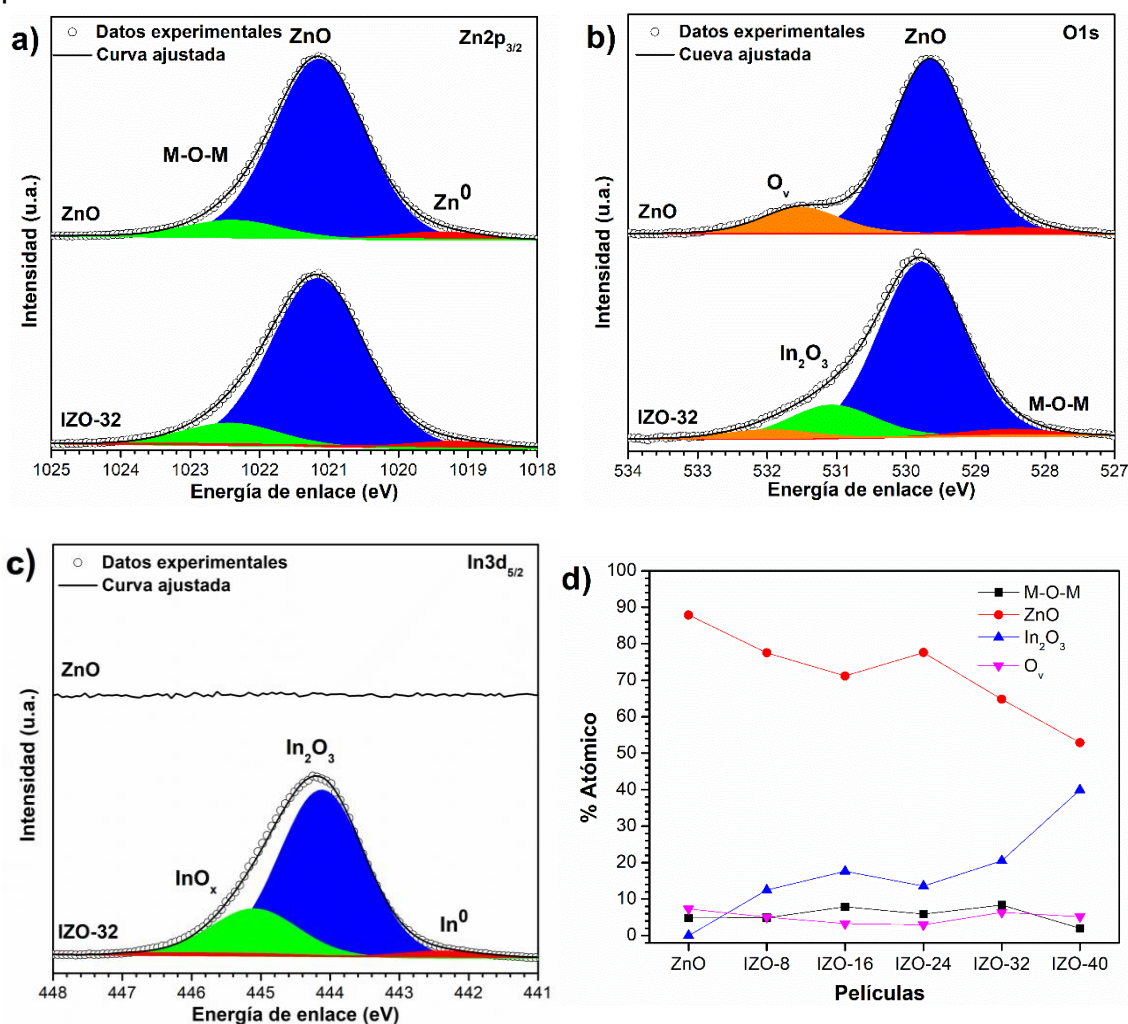


Figura 74. Espectros XPS: a) $\text{Zn}2p_{3/2}$, b) $\text{O}1s$, c) $\text{In}3d_{5/2}$ y d) porcentajes de las especies presentes.

4.1.1.4 Cambios ópticos

La Figura 75a muestra los espectros de transmitancia de las películas de ZnO e IZO. Todas las muestras presentan una alta transmitancia en el rango visible, con un máximo de ~99% observado entre 450 y 530 nm [30], un rango óptimo que coincide con la región de mayor flujo de fotones en el espectro solar (AM1.5), como lo demuestra la superposición con la curva de irradiancia espectral (SIr). Esto hace que las películas sean candidatas adecuadas para su uso como capas de ventana en celdas solares de película delgada. A medida que aumenta el contenido de indio, el borde de absorción se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda más largas, lo que sugiere una expansión de captura de fotones. La transmitancia promedio, calculada mediante la integración del área bajo la curva de 200 a 1100 nm, es de aproximadamente 71% para ZnO, 73% para IZO-8 y entre 70% y 71% para las demás muestras de IZO [31,32].

En la película de ZnO, se observa un amplio borde de absorción en la región UV, con un sutil comportamiento de doble pendiente. Esta característica se atribuye a ligeros desequilibrios de composición o a la presencia de estados localizados cerca de los bordes de las bandas [29]. Voulgaropoulou et al. informaron de un comportamiento similar en películas delgadas a base de Zn, asociándolo con un exceso de zinc [33]. En nuestro caso, el análisis XPS reveló un pico a 493.8 eV correspondiente a la transición Auger Zn-LMM, atribuido al zinc intersticial (Zn_i). La presencia de estas especies de Zn_i apoya la formación de estados donantes superficiales cerca de la banda de conducción, lo que contribuye a la extensa cola de absorción observada en el espectro de transmitancia.

La Figura 75b muestra los valores del band gap obtenidos mediante el método de Ajuste del Espectro de Absorción (ASF). Se observa una disminución general de E_g a medida que aumenta la concentración de indio, que oscila entre 3.02 eV para ZnO y 2.82 eV para IZO-40. Pero también se observa un comportamiento escalonado en lugar de una tendencia estrictamente descendente. Este patrón probablemente surge de la interacción entre efectos competitivos, como el desplazamiento de Burstein-Moss, que tiende a ampliar la banda prohibida debido al llenado de la banda, y las interacciones electrón-electrón, que pueden estrecharla. Además, los cambios en la densidad de defectos y la distribución local del indio, como la agrupación o la sustitución no uniforme, podrían introducir diferentes niveles de energía dentro del band gap, lo que contribuye a la tendencia no lineal observada.

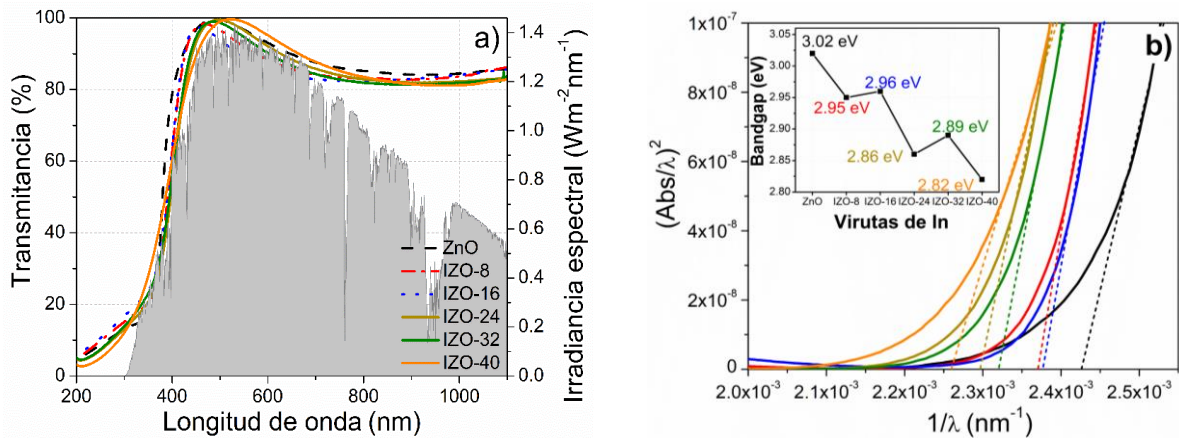


Figura 75. Propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO e IZO: a) Espectros de transmitancia y b) Comportamiento del band gap en función del número de virutas.

Para investigar más a fondo el desorden dentro de las películas, se calculó la energía de Urbach (E_u) a partir de la pendiente de la región lineal en el gráfico $\ln(\alpha)$ vs. $h\nu$ (Figura 76), donde α es el coeficiente de absorción [34,35]. El valor de E_u refleja la anchura de la cola de la banda asociada con los estados localizados. Para ZnO, E_u es de ~ 93 meV, mientras que para IZO-40, E_u aumenta a ~ 338 meV. Esta tendencia indica un aumento de las perturbaciones estructurales y electrónicas locales a medida que aumenta la concentración de indio, lo que se refleja en el ensanchamiento de la cola de absorción. Este desorden indica la transición entre diferentes estructuras homólogas, como lo confirman los análisis de XRD y Raman. Además, la disminución gradual del band gap y el aumento de la energía de Urbach, sugieren la introducción de estados localizados, consistente con una transición estructural entre diferentes fases homólogas.

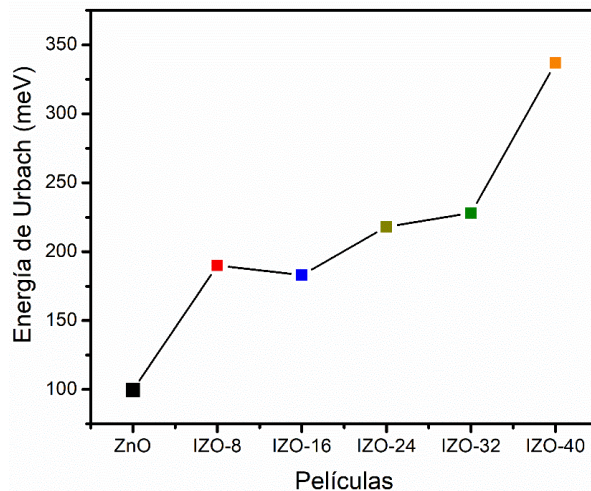


Figura 76. Energía de Urbach para las películas de IZO investigadas.

4.1.2 Efecto del tratamiento térmico a las películas de IZO

Al depositar las películas de IZO a temperatura ambiente, fue necesario realizar un tratamiento térmico para evaluar su estabilidad, debido a que la capa p (CdTe, CuO) se deposita a temperaturas entre 300 a 530°C y entre 100° a 300°C respectivamente. Este tratamiento se realizó en un horno tubular que fue evacuado hasta alcanzar una presión base de 1×10^{-5} Torr, luego se inyectó argón (Ar, de pureza de 4N) hasta alcanzar una presión de trabajo de 25 mTorr, el tiempo del tratamiento fue de 60 minutos con una temperatura de 350°C. Las películas tratadas fueron denotadas como ZnO-TT, IZO-8-TT, IZO-16-TT, IZO-24-TT, IZO-32-TT e IZO-40-TT.

En esta sección se analizan los cambios estructurales, morfológicos, composición química y optoelectrónicos de las películas de IZO obtenidas al realizarles un tratamiento térmico, con la finalidad de evaluar sus propiedades de acuerdo con una métrica establecida (Anexo 4) y elegir las 2 mejores películas para la fabricación de celdas solares. Los resultados de las caracterizaciones estructurales, morfológicas, composición química y ópticas se muestran en el Anexo 5.

4.1.2.1 Cambios estructurales

En la figura 77 a-d se presentan las gráficas de los parámetros estructurales como: posición 2θ , tamaño de cristal, densidad de dislocación y estrés, sin y con tratamiento térmico de las películas de ZnO y películas de IZO (desde IZO-8 hasta IZO-32, debido a que la película de IZO-40 es amorfa). Para la figura 76-a se observó que la posición del pico principal de las películas de IZO con tratamiento térmico se acerca más al plano (222) de In_2O_3 ubicado en $2\theta = 30.57^\circ$ sugiriendo que la cantidad de indio es mayor y que se tiene el dominio de especies homologas de $\text{InO}_2/(\text{InZn}_k)\text{O}_{k+1}/\text{InO}_2$. Por otra parte, se observó que el tamaño de cristal es mayor para el ZnO con tratamiento térmico (~26 nm) y para IZO-32 sin tratamiento (12 nm).

En el caso de IZO-8 e IZO-8-TT se observó que son las películas con mayor densidad de dislocación (figura 76 c). Este comportamiento se relaciona con el cambio estructural que sufre la estructura de ZnO al incorporarse el indio. Posteriormente, a pesar de que se va incorporando mayor cantidad de indio dentro de la estructura del ZnO la densidad de dislocación es menor para IZO-16-TT e IZO-24-TT lo que se podría atribuir a un re-cristalización de la red [36].

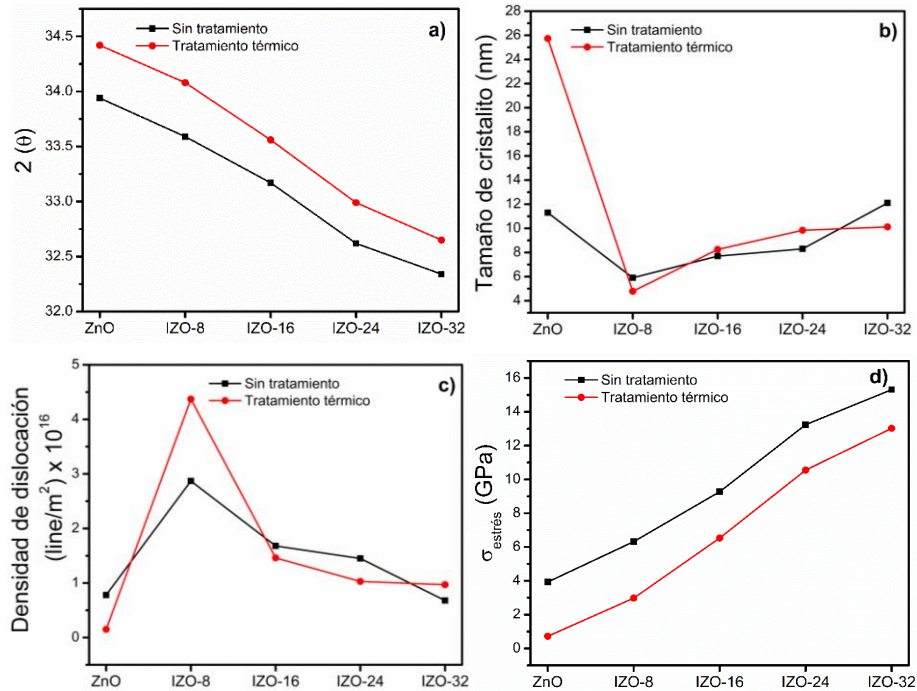


Figura 77. Graficas de los parámetros estructurales a) 2θ , b) tamaño de cristal, c) densidad de dislocación y d) estrés.

4.1.2.2 Cambios morfológicos

En la figura 78 se muestra una comparación de la morfología de las películas de IZO sin tratamiento y con tratamiento térmico. Se observó que en general la superficie de las películas es homogénea y uniforme. Sin embargo, la densidad de granos y tamaño (área de ~ 100 a 200 nm) es mayor para las películas con tratamiento.

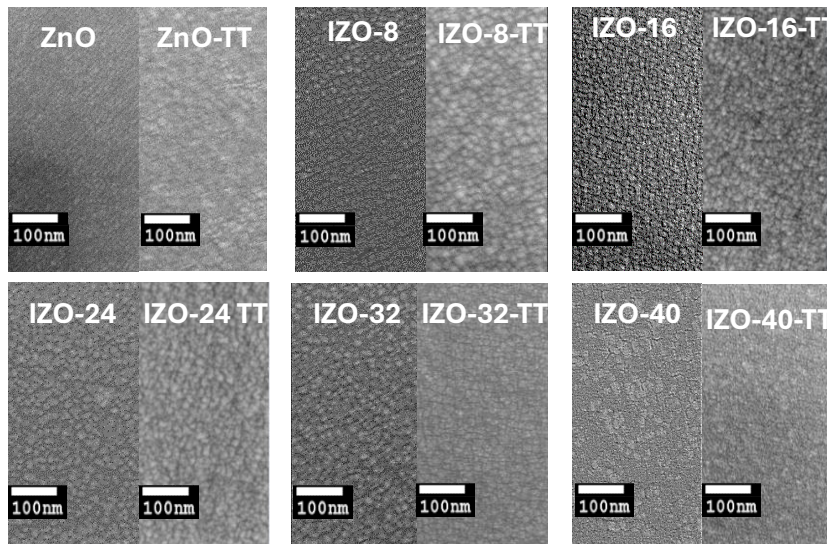


Figura 78. Imágenes FE-SEM ZnO, IZO-8, IZO-16, IZO-24, IZO-32 e IZO-40 sin tratamiento y con tratamiento térmico ZnO-TT, IZO-8-TT, IZO-16-TT, IZO-24-TT, IZO-32-TT e IZO-40-TT.

Por otra parte, la figura 79 muestra la sección transversal de las películas antes y después del tratamiento térmico. Asimismo se observó que el espesor de las películas de IZO aumentan después del tratamiento [37], esto podría ser atribuido a una mayor oxidación de las especies al aumento de los parámetros estructurales observados en GI-XRD e incluso al espesor de la película medido en diferentes secciones.

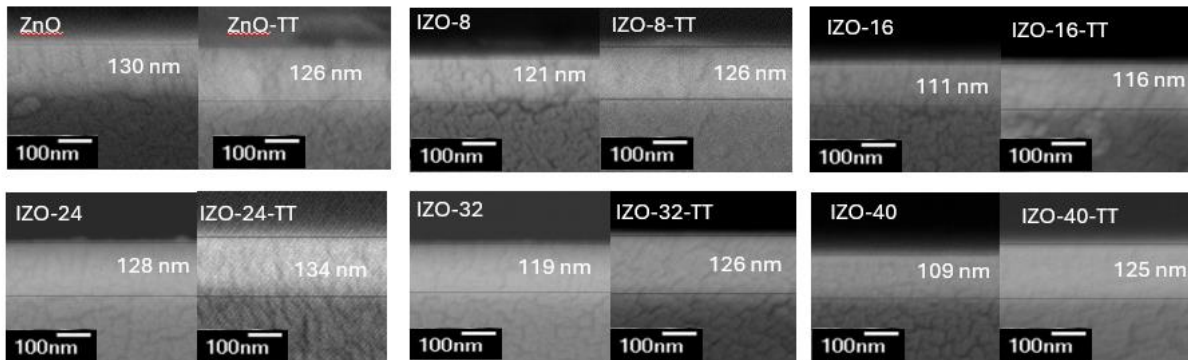


Figura 79. Micrografías de la sección transversal de las películas de ZnO e IZO sin tratamiento y después del tratamiento térmico.

En la figura 80, se observan los valores de la rugosidad RMS (nm), la rugosidad promedio (nm) y los valores estadísticos de la asimetría y curtosis superficial obtenidos del análisis AFM de la superficie de las películas de ZnO e IZO considerando el promedio de tres mediciones en diferentes zonas de las películas con un área de $400 \mu\text{m}^2$. Para la rugosidad RMS y rugosidad promedio es notable que al incorporarse el indio en la estructura de ZnO la rugosidad es mayor sin tratamiento (IZO-8), mientras que las películas de IZO-16 e IZO-24 tienen casi la misma rugosidad sin y con tratamiento.

Finalmente, para IZO-32 e IZO-40 la rugosidad aumenta al aplicar el tratamiento térmico, esto puede ser debido a un mayor desorden estructural por la alta concentración de indio incorporado. En la figura 79 c y d se muestran los parámetros estadísticos de la asimetría (S_{sk}) y curtosis (S_{ku}) superficial respectivamente. En el caso de la asimetría los valores negativos denotan que la superficie está dominada por valles y un valor positivo significa que está formada por picos como se observó para IZO-8, mientras que la curtosis es una medida estadística de la intensidad del perfil de rugosidad. Un valor de curtosis alto indica la presencia de valles profundos o picos altos como es el caso de IZO-8 y la menor curtosis corresponde a las películas de IZO-32 e IZO-40-TT.

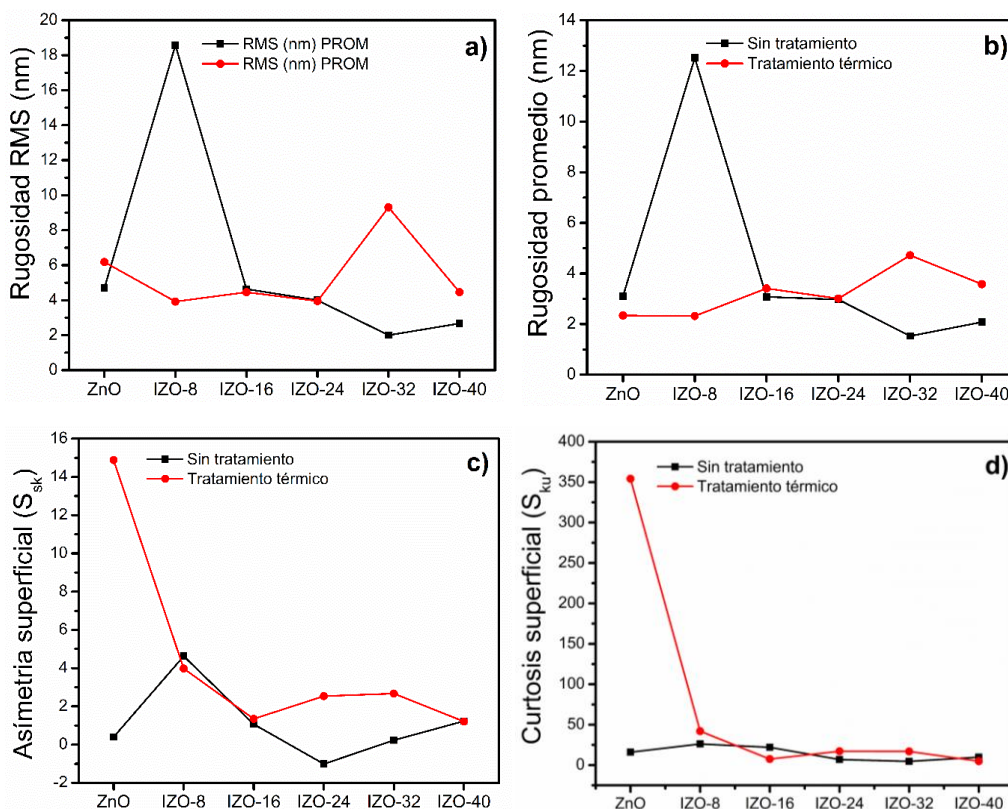


Figura 80. Gráficas de la morfología de las películas de ZnO e IZO a) Rugosidad RMS, b) Rugosidad promedio, c) Asimetría superficial y d) Curtosis superficial.

4.1.2.3 Composición química

En las siguientes gráficas se presenta el cambio del porcentaje atómico de las películas de IZO con y sin tratamiento térmico obtenidos del análisis de XPS. En la figura 81a se observa que al aumentar la concentración de indio la concentración de zinc disminuye. Las películas con tratamiento térmico presentaron una mayor concentración de zinc a excepción de IZO-40-TT donde la concentración decae drásticamente. Por otra parte, la concentración de oxígeno (figura 81b) en las películas con tratamiento térmico es mayor y este aumenta ligeramente al incrementar la concentración de indio.

El porcentaje de indio se observa en la figura 81c, se aprecia que la concentración de indio es mayor al aumentar la cantidad de virutas, sin embargo, también se observó que la concentración de indio es mayor para las muestras que no se trataron térmicamente a excepción de IZO-40-TT. Finalmente en la figura 81d se observa que el porcentaje atómico de carbono no tiene una tendencia para las películas sin y con tratamiento térmico, lo cual se puede atribuir a la adsorción de compuestos de la atmósfera y se considera como un contaminante debido a que solo se presenta en la superficie de las películas.

Por otra parte, la cantidad de oxígeno fue mayor para las muestras que fueron tratadas térmicamente, lo que sugiere mayor formación de compuestos homólogos $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$, y por lo tanto una mayor estabilidad de las películas.

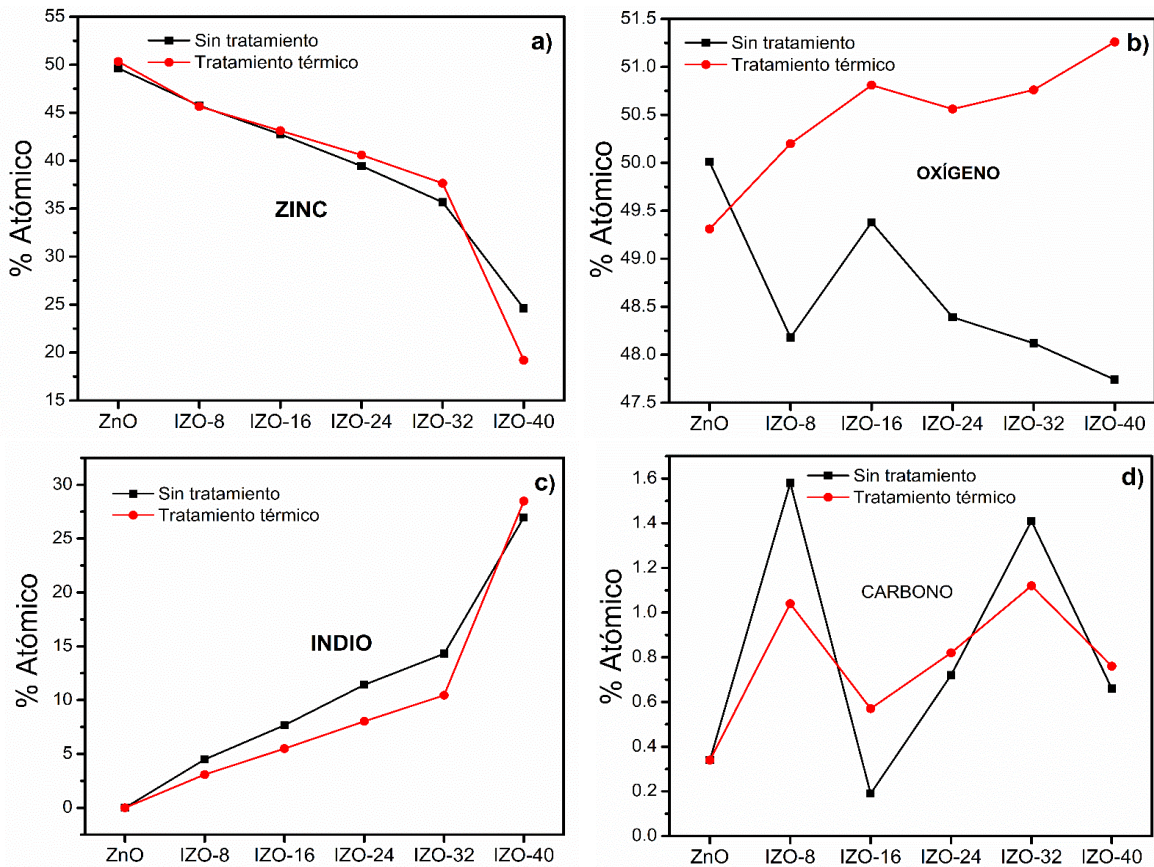


Figura 81. Gráficas del porcentaje atómico de los elementos en las películas de ZnO e IZO sin y con tratamiento térmico: a) Zn, b) O, c) In y d) C.

4.1.2.4 Cambios optoelectrónicos

En la figura 82a se muestra el porcentaje promedio de transmitancia de las películas sin y con tratamiento térmico, que se obtuvo al integrar el área bajo la curva desde $\lambda=200$ hasta $\lambda=1100$ nm. En su mayoría las películas de IZO con tratamiento térmico tienen una mayor transmitancia lo que podría ser atribuido a un ordenamiento de los compuestos homólogos formados de $\text{In}_2\text{Zn}_k\text{O}_{k+3}$; esto debido a que las películas son depositadas a temperatura ambiente. Por otra parte, la figura 82b muestra los valores de band gap que se calcularon por el método ASF (anexo 6), y estos tienden a disminuir al incrementar la concentración de indio lo que sugiere inserción de niveles profundo dentro del material de los óxidos formados, y por lo tanto acorta los valores de band gap. En la figura 82c, se muestran los valores de transmitancia a $\lambda=550$ nm, valor cercano a la longitud de onda con la máxima potencia del sol, siendo las muestras IZO-32 e IZO-40 quienes presentan los mayores valores.

Finalmente, en la figura 82d se muestran los valores de la energía de Urbach en la que los valores más altos corresponden a los valores de band gap más bajos, sin embargo, los valores más bajos de energía de Urbach podrían estar indicando niveles de defectos menores, como se observa para las películas con tratamiento térmico y que es probable que gracias a este ordenamiento que se genera en la red las películas sean más conductivas como se discutirá más adelante.

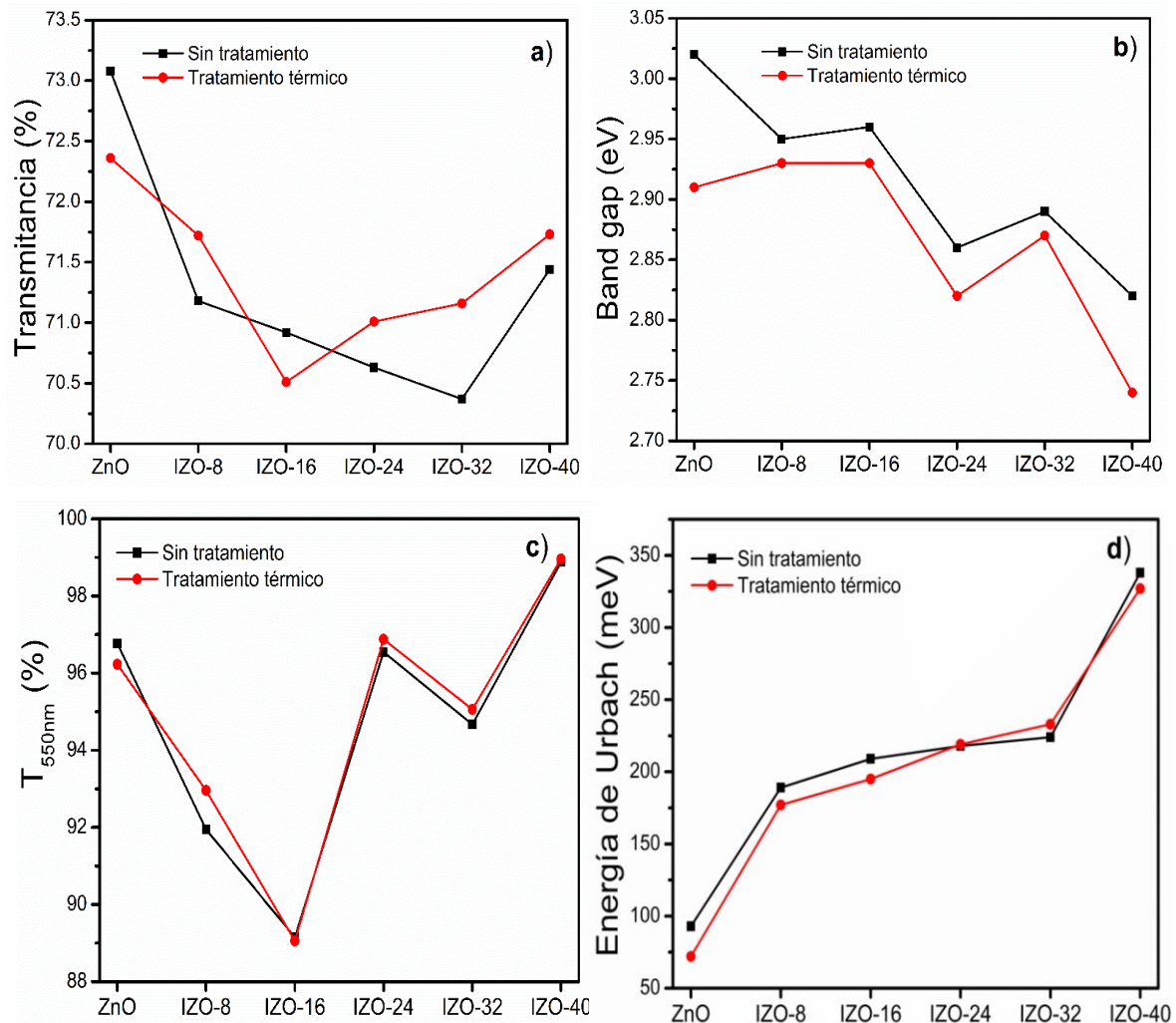


Figura 82. Propiedades ópticas de las películas obtenidas sin y con tratamiento térmico: a) Transmittancia promedio, b) Band gap, c) Transmittancia 550 nm, y d) Energía de Urbach.

La figura 83 muestra los resultados de los parámetros eléctricos obtenidos por efecto Hall, de las películas de IZO con tratamiento térmico. La figura 83a muestra la concentración de portadores (cm^{-3}) y la movilidad (cm^2/Vs), mientras que la figura 83b presenta la resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) y la figura de mérito (FOM). La concentración de portadores para las películas obtenidas es del orden de $10\text{E}+19$ y $10\text{E}+20 \text{ cm}^{-3}$, estos portadores corresponden a un semiconductor tipo n. La película IZO-40

presenta la mayor movilidad ($\sim 9.0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) con una concentración de portadores de $1\text{E}+19 \text{ cm}^{-3}$, se ha reportado [38] que una baja concentración de portadores se debe a una baja concentración de donadores, y esto puede ser causado por la falta de cristalinidad en IZO-40. Por otro lado, se observó que IZO-32 tiene la mayor concentración de portadores $7\text{E}+19 \text{ cm}^{-3}$ con la resistividad más baja, lo que podría contribuir favorablemente al desempeño de las celdas solares [39] y el bajo valor de movilidad se atribuye a una alta tasa de recombinación [40,41]. Así mismo, la resistividad de todas las películas de IZO fue del orden de $10\text{E}-2 \Omega\cdot\text{cm}$ y los valores de la figura de mérito (FOM) se calcularon tomando en cuenta la transmitancia y resistencia [42]. El FOM más alto se obtuvo para IZO-32, película que se posiciona como candidata para la fabricación de celdas solares de heterounión [43].

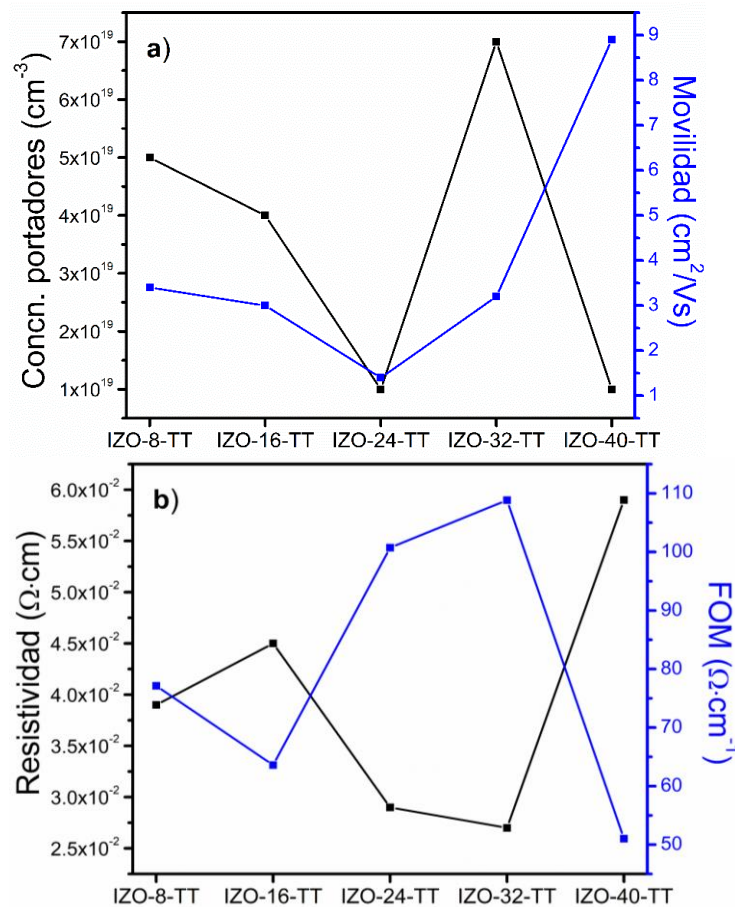


Figura 83. Propiedades eléctricas de películas de IZO, resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$), movilidad (cm^2/Vs) y concentración de portadores (cm^{-3}).

4.1.2.5 Análisis comparativo para la selección de las películas para fabricar las celdas solares.

Para la selección de las películas que se utilizaron para la fabricación de las celdas solares se consideró el mayor promedio obtenido de acuerdo con la métrica establecida de los parámetros estructurales (densidad de dislocación y estrés), morfológicos (rugosidad RMS) y optoelectrónicos (transmitancia promedio, band gap, energía de Urbach y FOM), dando como resultado la película de IZO-32 (8.14) e IZO-8 (8.0) tratadas térmicamente.

4.2 Evaluación de los resultados para la elección de un material tipo p

En esta sección se presenta un análisis estructural, morfológico, óptico y eléctrico para la evaluación de los dos materiales tipo p utilizados (CdTe y CuO) en la fabricación de celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO. La evaluación de ambos materiales es importante para considerar los factores que podrían estar ocasionando que solo en la celda IZO/CdTe se tenga efecto fotovoltaico y no en la celda IZO/CuO. Por una parte, la estructura cristalina del semiconductor podría afectar las propiedades como la movilidad de los portadores y la longitud de difusión de los excitones. Morfológicamente favorece mantener una buena interconexión entre los materiales. Ópticamente la banda prohibida de un semiconductor determina las longitudes de onda de luz que puede absorber y convertir en electricidad. Y eléctricamente la alta movilidad de los portadores es una propiedad ideal en celdas solares.

4.2.1 Propiedades estructurales

En la figura 84a se muestran los patrones de difracción de las películas de CdTe depositado a 300, 350 y 390°C, las cuales presentan una estructura cúbica según la referencia PDF 2 00-015-0770. Se fabricaron celdas solares con CdTe crecido a las tres temperaturas, sin embargo, solo se presentan los resultados de las celdas fabricadas a 300°C (IZO/CdTe), porque presentaron una mayor eficiencia. Se observó que el CdTe a 300°C presenta una mayor orientación cristalina en el plano (111), a diferencia de las películas a 350 y 390 °C, que además presentan una mayor intensidad en los planos (220) y (311).

Se ha reportado que la baja cristalinidad de los materiales en la fabricación de celdas solares afecta el flujo de la corriente eléctrica y la probabilidad de fallas de apilamiento [44,45], por lo que la mayor eficiencia en las celdas del CdTe crecido a 300°C podría ser atribuido a la orientación preferencial del plano (111) y a una mayor cristalinidad de las películas.

Por otra parte, en la figura 84b se muestran los patrones de difracción de las películas de CuO depositadas a 25, 100 y 200°C, obteniendo el CuO policristalino en forma de tenorita con una estructura monoclinica correspondiente a la carta cristalografica (JCPDS 00-04-1548). El pico principal se encuentra en $2\theta \approx 35.54$ correspondiente al plano (002). En el caso del CuO se fabricaron celdas solares con las películas crecidas a las tres temperaturas. Sin embargo, se muestran los resultados de las celdas con CuO depositado a 200°C, debido a que son las películas que se ajustan más a los parámetros teóricos simulados.

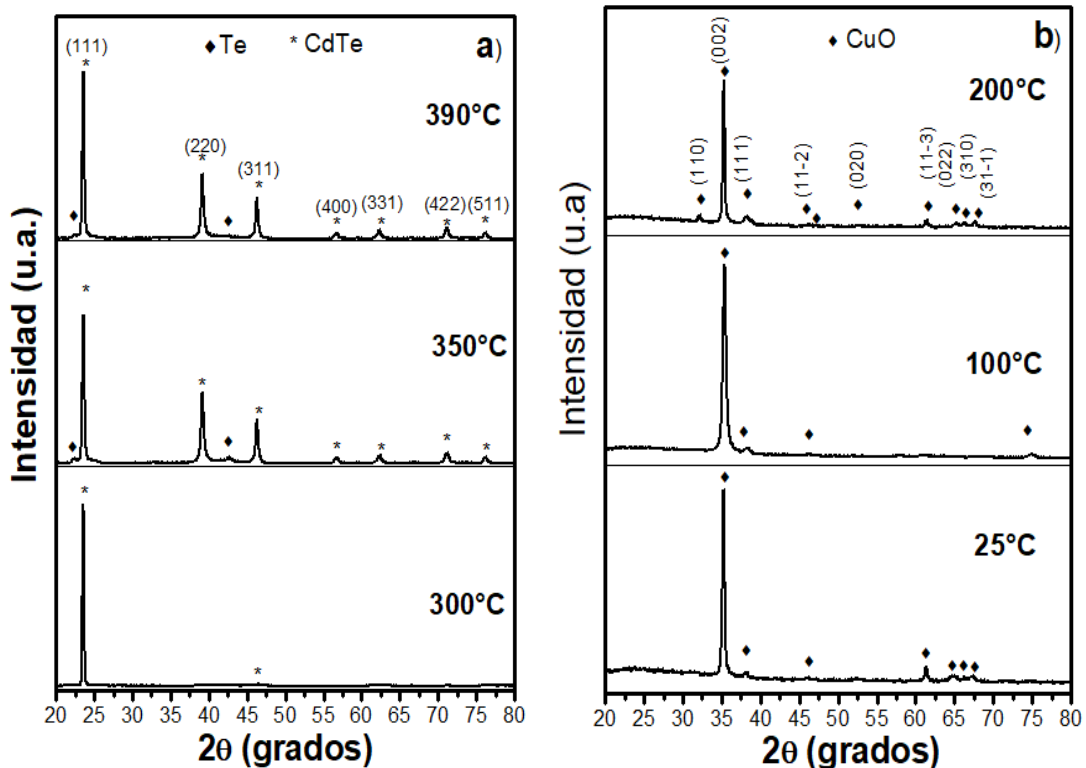


Figura 84. Patrón de GI-XRD, de las películas obtenidas a diferentes temperaturas: a) CdTe y b) CuO.

4.2.2 Propiedades morfológicas

La figura 85 muestra la morfología de la superficie de las películas de CdTe y óxido de cobre obtenido, así como también la imagen transversal. Para la película de CdTe se observó un crecimiento uniforme de los granos de forma regular sobre toda la película (flechas rojas) (figura 85a) con un tamaño promedio de grano de 264 ± 57 nm, alcanzando un espesor de $4.2 \mu\text{m}$ con un crecimiento columnar compacto (figura 85b), similar a lo reportado en la literatura [46–48]. Para la película de CdTe-activado (CdTe-A), se observó una superficie con un tamaño de grano de $1,366 \pm 211$ nm (figura 85 c), lo cual reduce significativamente las fronteras de grano y por lo tanto los centros de recombinación en la estructura; el espesor de esta película fue de $4.3 \mu\text{m}$ (figura 85 d) y se observa una morfología más sólida. Para la película de

CuO se observa un crecimiento de grano de 136 ± 28 nm, que se encuentran separados unos de otros dejando espacios (flechas verdes), además muestran una distribución aleatoria poco uniforme (figura 85e) [49], por otra parte en la imagen transversal se observa que el espesor es ~ 1.1 μm , con un crecimiento de fibras delgadas de diferentes tamaños (figura 85f), lo que podría estar ocasionando mayor separación de los granos en la superficie [50,51].

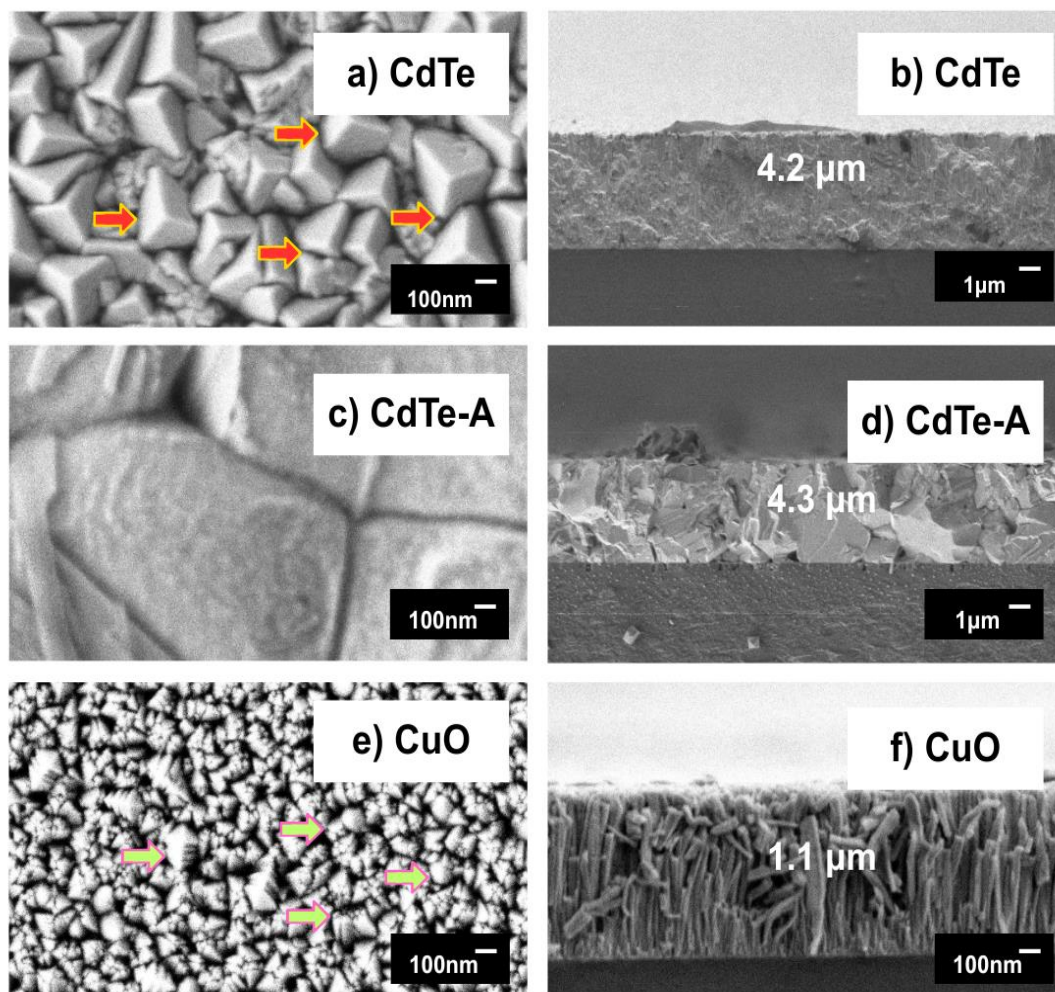


Figura 85. Imágenes FE- SEM de superficie y transversales: a-c) CdTe y b-d) CuO

4.2.3 Propiedades ópticas

En la figura 86 se muestran los resultados de transmitancia de las películas de CdTe, CdTe-activado y CuO y el band gap calculado por el método de Tauc. En los espectros se observó que el borde de absorción del CdTe (línea roja) está en ~ 800 nm, el CdTe activado (línea roja punteada) muestra un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores y para el de CuO (línea azul) el borde de absorción comienza en ~ 600 nm. Además, se observa que el CdTe y CuO presentan una alta transmitancia contrario al CdTe-A que tiene una alta absorbancia a lo largo del espectro lo cual contribuye a maximizar la captación de luz y generar una mayor

cantidad de pares e^-h^+ . Por otra parte, también se muestra un recuadro con el cálculo del band gap, para el CdTe es de 1.48 eV, CdTe-A 1.47 eV mientras que para el CuO es de 1.76 eV. El band gap determina qué fotones de la luz solar puede absorber una celda solar. Los fotones con energías inferiores al band gap atraviesan el material como si fuera transparente. Los fotones con energías superiores al band gap generan principalmente calor, lo que no contribuye al rendimiento de la celda.

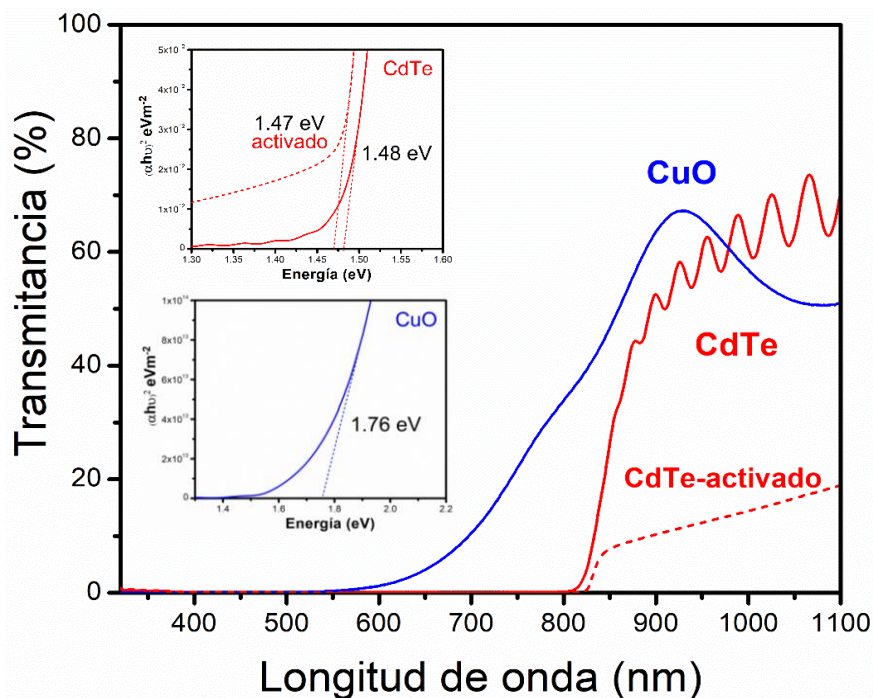


Figura 86. Espectros de transmitancia de las películas: CdTe y CuO, y método de Tauc para la obtención del band gap CdTe y CuO.

4.2.4 Propiedades eléctricas

En la figura 87 se muestran los parámetros eléctricos del CdTe activado y CuO obtenidos por efecto Hall. Se observó que la concentración de portadores para el CdTe es de $8E+14 \text{ cm}^{-3}$, mientras que para el CuO es de $1.1E+17 \text{ cm}^{-3}$. Se ha reportado que una alta concentración de portadores en la capa absorbente, mejora las propiedades eléctricas de la celda solar como la eficiencia, el voltaje de circuito abierto, el factor de llenado y la capacitancia [52,53]. En el caso del CdTe, como es un material muy resistivo requiere de una activación para mejorar sus propiedades eléctricas, en este trabajo la activación se realizó con una solución de CdCl_2 , como se realiza comúnmente [54,55]. También se ha reportado que el tratamiento con cloro ayuda a pasivar los límites de grano. Generalmente el tamaño de grano del CdTe es de nanómetros con altas densidades de defectos y fallas de apilamiento, lo que en la interfaz no es conveniente debido que esto induce al desplazamiento de los límites de grano (GBs) que naturalmente crean barreras energéticas para el

transporte de portadores a través de la película y esta orientación aleatoria cerca de la interfaz podría obstaculizar el rendimiento del dispositivo [56]. Además, se cree que las dislocaciones son centros de recombinación efectivos, por lo que el cloro se asocia con la reducción de defectos, tanto intragrano como en algunos casos facilitando la recristalización y el crecimiento, eliminando así los límites de grano [57,58].

Por otra parte, la movilidad y resistividad de los materiales también son parámetros importantes para la obtención de buenas eficiencias en las celdas solares. La movilidad de la capa absorbente afecta la velocidad a la que se transportan los portadores y está relacionada con la concentración, longitud de difusión, tiempo de vida y espesor de la capa p. Para el CdTe se obtuvo una mayor movilidad ($35.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), que para el CuO ($2.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) esto posiblemente a que una concentración elevada de aceptores acompañada de cargas adicionales podría conducir a la creación de trampas de Coulomb profundas, reduciendo así la movilidad de los huecos [59,60].

Finalmente, la resistividad del CdTe ($218 \ \Omega \cdot \text{cm}$) es mayor que la del CuO ($20 \ \Omega \cdot \text{cm}$). Sin embargo, la resistividad se ve afectada tanto por la concentración de portadores como por la movilidad. A baja resistividad, la concentración de dopaje es mayor y es más probable que se produzca la recombinación [61,62]. Una mayor movilidad conlleva un transporte de carga más rápido, menores pérdidas por recombinación. Por el contrario, una menor movilidad dificulta la extracción de carga y aumenta la recombinación, lo que resulta en una menor potencia de salida [63].

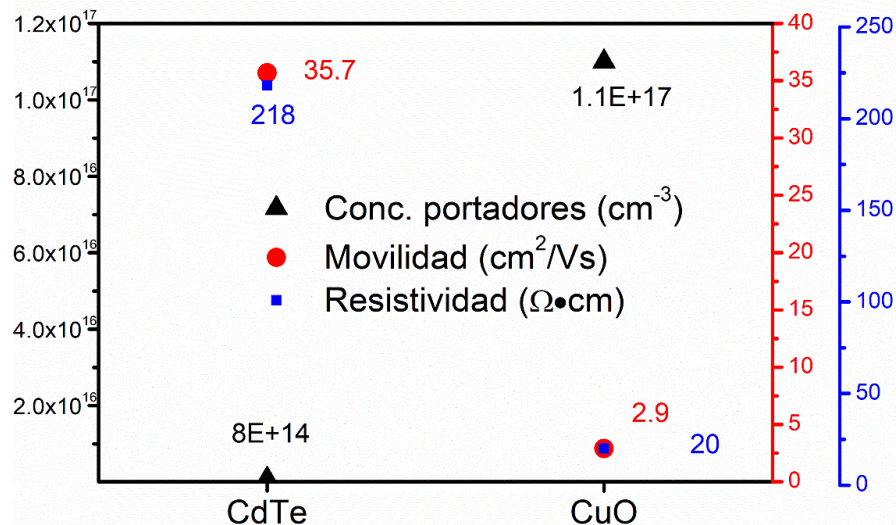


Figura 87. Parámetros eléctricos: concentración de portadores (cm^{-3}), movilidad (cm^2/Vs) y resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) del CdTe y CuO.

Capítulo V. Fabricación y caracterización de celdas solares

5.1 Celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO

En esta sección se presentan los resultados de la fabricación de las celdas solares utilizando como capa n IZO-8 e IZO-32 y como capa p el CdTe y el CuO. Se realizó un estudio de los parámetros eléctricos de las celdas (V_{oc} , JSC, FF y PCE), y la eficiencia cuántica externa. Las celdas fabricadas con CdTe tienen una estructura de ITO/IZO-8/CdTe/Cu-Mo e ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo. Mientras que las celdas que se fabricaron con CuO tienen una estructura de ITO/IZO-8/CuO/Ag e ITO/IZO-32/CuO/Ag.

5.1.1 Impacto en las curvas J-V

En la figura 88, se muestran las gráficas de la caracterización eléctrica J-V en oscuridad e iluminación, de las celdas solares fabricadas con la estructura ITO/IZO-8/CdTe/Cu-Mo, ITO/IZO-8/CuO/Ag, ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo e ITO/IZO-32/CuO/Ag. En primer lugar, se observó la influencia de la variación de la concentración de indio para la capa n (IZO-8/4.48% e IZO-32/14.31%) y en segundo lugar la influencia de la capa p utilizada (CdTe, CuO). Para las celdas fabricadas con CdTe, se logró la unión entre el IZO/CdTe, mostrando una mayor Jsc la celda que se fabricó con IZO-32. Sin embargo, para IZO/CuO se observa que las celdas fabricadas con IZO-8 e IZO-32 están en corto. Por otra parte, se decidió realizar el análisis morfológico y eficiencia cuántica únicamente para la celda con mayor eficiencia ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo la cual fue de 5.68%, con un $V_{oc}=0.48$ V, $J_{sc}=27.51$ mA/cm², FF=42.20% $R_{sh}=1610$ Ω y $R_s=127$ Ω .

En la celda fabricada ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo se obtuvo una Jsc, similar a la reportada por MacDonald y col. [64], aplicando una diferencia de potencial a su celda obtuvieron: $J_{sc}=21.2$ mA/cm², $V_{oc}=0.69$ V, PCE=9.8 %, con FF=67% $R_{sh}=1,700$ Ω y $R_s=4.3$ Ω . Como se observó el V_{oc} fue menor al reportado con una resistencia en serie mayor, esta reducción del V_{oc} podría estar relacionada con los defectos en la interfaz IZO/CdTe, impurezas o fases no fotoactivas en la capa absorbente, alineación de las bandas y la recombinación dentro de la estructura [65,66]. También el desacople de los materiales en cada interfaz podría estar contribuyendo a la alta resistencia en serie obtenida. Todos estos factores podrían contribuir a la baja eficiencia (5.68%) comparado con el estudio teórico realizado en SCAPS en donde la eficiencia fue del 25.24%.

Un estudio que podría ayudar a mejorar la eficiencia de la celda fabricada (ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo), sería la evaluación del coeficiente de absorción (α) de la capa p (CdTe) [67–69], para ajustar el proceso de activación que estamos realizando con CdCl₂ ya que un valor bajo del α implica una menor cantidad de fotones absorbidos lo que afecta directamente los parámetros eléctricos de la celda. Además, es importante determinar y cuantificar en que interfaz se tiene el mayor impacto por recombinación [70].

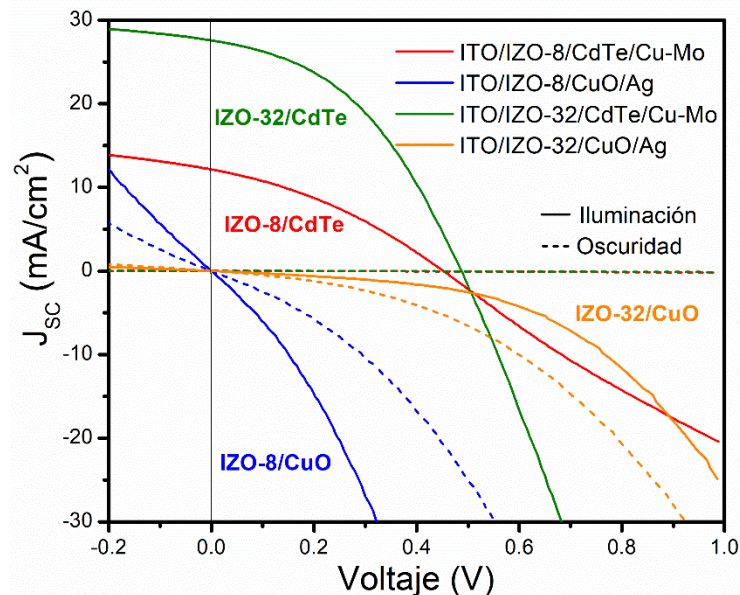


Figura 88. Graficas J-V de las celdas fabricadas con sustrato de ITO, como capa n IZO-8 e IZO-32 y como capa p CdTe y CuO

5.1.2 Comparación de parámetros teóricos-experimentales IZO-CuO

Las celdas que se fabricaron con CuO no presentaron efecto fotovoltaico. Las celdas se encuentran en corto y esto puede estar asociado con el desacople de las bandas, debido al alto band gap del CuO obtenido (1.76 eV), ya que el simulado fue de 1.2 eV con el que se obtuvo una eficiencia del 27.3%.

En la figura 89, se presenta el diagrama de bandas ajustado con los valores experimentales obtenidos del IZO y CuO: Band gap (eV) y concentración de portadores (cm⁻³). Así como los datos teóricos reportados en la literatura: función trabajo (eV), afinidad electrónica (eV) y densidad efectiva de estados (1/cm³) de la banda de conducción (CB) y valencia (VB) descritos en la tabla 8. Es importante mencionar que el diagrama de bandas realizado es una aproximación a los desplazamientos que pudieran estar ocurriendo en las bandas ya que al cambiar un parámetro como es el band gap de un material también cambiaría su función trabajo, afinidad electrónica, concentración de portadores, movilidad, tiempo de vida media etc. Este diagrama se construyó con los datos obtenidos experimentales y teóricos

debido a que no nos fue posible acceder a todas las técnicas para la obtención de estos parámetros, sin embargo, nos da una idea de lo que posiblemente pudiera estar ocurriendo.

Tabla 8. Datos experimentales y teóricos del IZO y CuO para la construcción del diagrama de bandas

Datos experimentales obtenidos			Datos teóricos reportados		
Materiales	IZO	CuO	Materiales	IZO	CuO
Band gap (eV)	2.89	1.76	Función trabajo, Φ (eV)	4.7	5.19
Concentración de portadores (cm^{-3})	7 E+19	1.1E+17	Afinidad electrónica, χ (eV)	4.5	4.07
			CB-Densidad efectiva de estados ($1/\text{cm}^3$)	5.6E+20	2.2E+19
			VB-Densidad efectiva de estados ($1/\text{cm}^3$)	1E+19	5.5E+20

En el diagrama de bandas (figura 89), se observó que el nivel de Fermi se encuentra 0.18 eV por arriba de la banda de valencia del CuO, mientras que para el IZO el nivel de Fermi se encuentra justo a la misma altura que la banda de conducción, estos valores fueron calculados con las concentraciones del CuO ($1.1\text{e}+17$) e IZO ($7\text{E}+19$) obtenidas experimentales por Efecto Hall, y considerando los valores teóricos de la densidad efectiva de estados (CB, VB) de los dos materiales para la obtención de la concentración intrínseca y la concentración de los portadores minoritarios.

El incremento del band gap de CuO de 1.2 eV a 1.76 eV y del IZO de 2.8 eV a 2.89 eV ocasiona un incremento en la función trabajo del CuO y en la afinidad electrónica del IZO como se muestra en las circunferencias de color rojo. Por lo que se calcularon estos valores gráficamente para obtener los valores de ΔE_C , ΔE_V y V_{bi} . Ya que estos valores dependen directamente de χ , E_g , y ϕ . Estos resultados se muestran en la figura 89.

Por otra parte, en el diagrama de bandas también se añadieron los contactos utilizados en la fabricación de celda IZO/CuO, donde se utilizó pintura de níquel como contacto posterior y pintura de plata como contacto frontal. Entre el contacto posterior y la capa p, es posible observar que se forma una pequeña barrera de

potencial, esta barrera Schottky también podría estar dificultando el flujo de los electrones en la celda mientras que entre el TCO utilizado y el contacto frontal es posible observar un contacto óhmico.

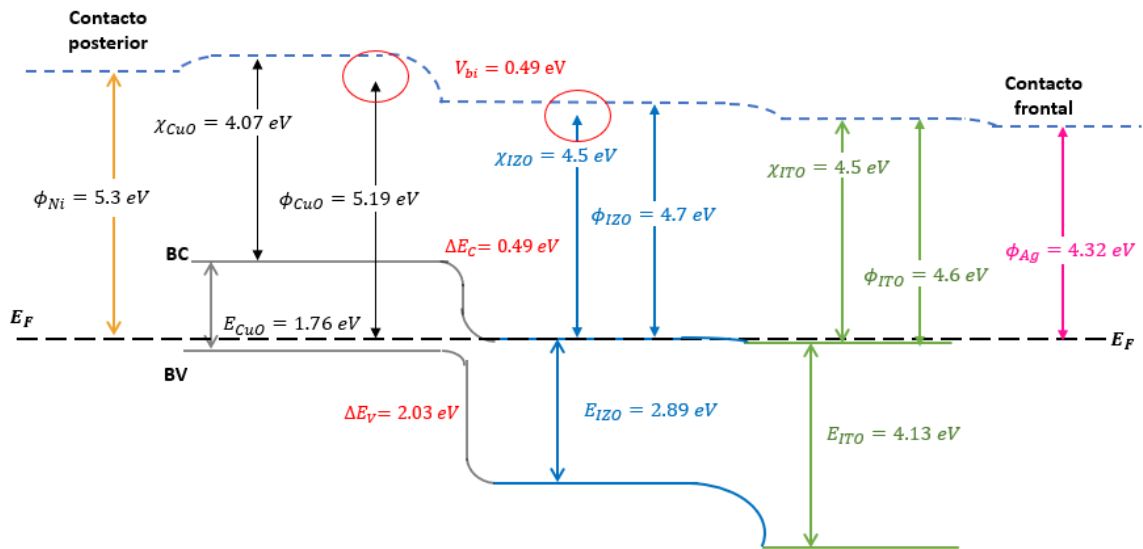
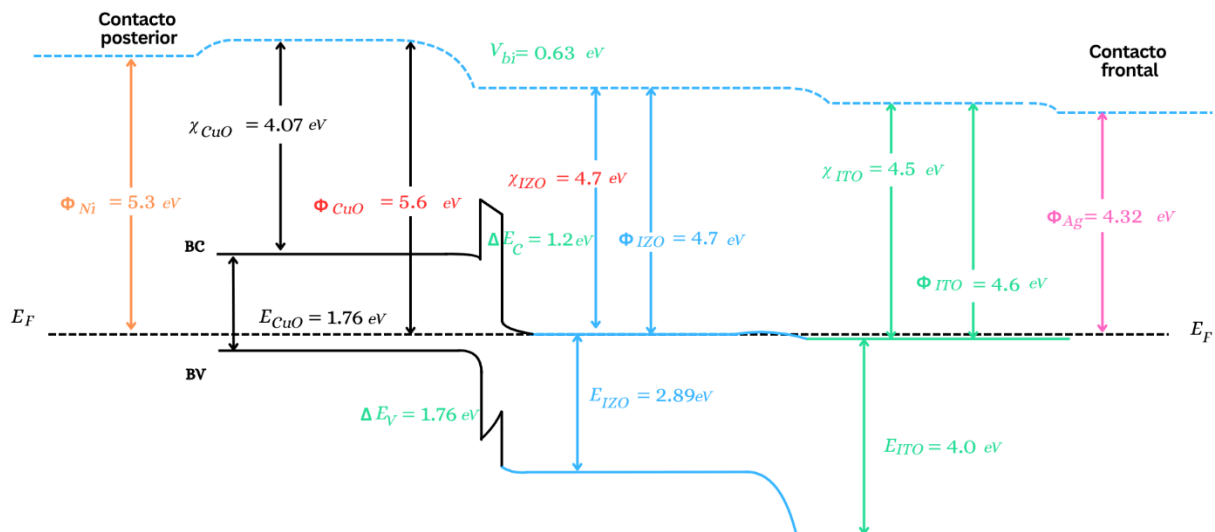


Figura 89. Diagrama de bandas ajustado a los parámetros experimentales obtenidos de la heterounión IZO/CuO.

En la figura 90, se muestra el diagrama de bandas con el ajuste gráfico realizado para la función trabajo del CuO y la afinidad electrónica del IZO. Con estos valores se calculó ΔE_C , ΔE_V y V_{bi} , la barrera de potencial que se está formando entre CuO/IZO es de $\Delta E_C = 1.2 \text{ eV}$, lo que impide el transporte de electrones e induciendo a una alta recombinación en la interfaz. También el IZO se encuentra degenerado y su comportamiento podría ser más metálico por lo que impide la formación de la unión p-n.



Después del análisis del diagrama de bandas con los parámetros experimentales obtenidos se realizó la simulación de la heteroestructura de la celda solar fabricada Ag/ITO/IZO/CuO/Ni y los resultados se muestran a continuación.

5.1.2.1 Simulación SCAPS-1D valores teóricos-experimentales IZO-CuO

En la tabla 9 se observan los parámetros de simulación de la celda optimizada alcanzando una eficiencia del 27.3% con la heteroestructura Al/ITO/IZO/CuO/Ni, sin embargo, es importante destacar que estos parámetros optimizados fueron un punto de partida para la fabricación de la celda. Ya que experimentalmente no se logró obtener el espesor, band gap y la concentración de portadores deseada para el CuO. Además, no fue posible obtener la afinidad electrónica (eV), función trabajo (eV), densidad efectiva de estados ($1/\text{cm}^3$), velocidad térmica (cm/s), la movilidad de huecos (cm^2/Vs), densidad de defectos ($1/\text{cm}^3$) y tipo de defectos para los materiales utilizados y se muestran como espacios en blanco en la tabla.

A pesar de ello, se fabricó la celda solar con la estructura Ag/ITO/IZO/CuO/Ni y con los parámetros experimentales obtenidos se realizó una nueva simulación, incluyendo defectos en las capas ($1\text{E}+14 \text{ cm}^{-3}$), defectos en la interfaz ($1\text{E}+12 \text{ cm}^{-2}$), resistencia en serie ($24.6 \Omega\text{cm}^2$) y en paralelo (200 cm^2) y la eficiencia fue del 7.12 %. Todos estos parámetros se consideraron según lo reportado con la literatura [71].

Como se mencionó anteriormente no se obtuvo efecto fotovoltaico en las celdas IZO/CuO y la comparación teórico experimental es deficiente, en primer lugar, porque la simulación en SCAPS es 1D y en segundo lugar no se cuentan con todos los parámetros experimentales para realizar la simulación. A pesar de ello, esta herramienta (SCAPS-1D) permitió hacer un estudio de los valores óptimos que pueden utilizarse para la fabricación de celdas solares.

Tabla 9. Parámetros teóricos y valores experimentales obtenidos para la simulación de las heteroestructuras Al/ITO/IZO/CuO/Ni y Ag/ITO/IZO/CuO/Ni.

Parámetros de los materiales	Simulación SCAPS			Valores experimentales		
	IZO	CuO	ITO	IZO	CuO	ITO
Espesor (μm)	0.13	4.0	0.2	0.13	1.1	0.2
Band gap (eV)	2.8	1.2	4.0	2.89	1.76	4.13
Afinidad Electrónica (eV)	4.5	4.07	4.5			
Permitividad Dieléctrica Relativa	10.0	10.26	8.9			
Densidad efectiva de estados CB ($1/\text{cm}^3$)	5.6E+20	2.2E+19	2.2E+18			

Densidad efectiva de estados VB (1/cm ³)	1E+19	5.5E+20	1.8E+19			
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	1E+7	1E+7	1E+7			
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	1E+7	4.1E+6	1E+7			
Movilidad de electrones (cm ² /Vs)	1.5E+1	1E+2	50	3.21	2.9	9.38
Movilidad de huecos (cm ² /Vs)	1.0E+1	1E-1	10			
Densidad uniforme de donadores, N _D (1/cm ³)	1E+18	0	1E+21	7E+19		10E+20
Densidad uniforme de aceptores, N _A (1/cm ³)	0	1E+14	0		1.1E+17	
Densidad de defectos N _t (1/cm ²)	1E+17	1E+14	1E+13			
Densidad de defectos interfaz N _t (1/cm ²)	1E+12					
Tipo de defecto	Donador	Aceptor	Donador			
Función de trabajo Contactos	5.3 (Ni)	4.26 (Al)		4.32 (Ag)		

En la figura 91 se muestran las curvas J-V de las celdas simuladas, con los parámetros optimizados alcanzando una eficiencia del 27.3% y la simulación añadiendo los parámetros experimentales obtenidos de las capas (ITO, IZO y CuO) alcanzando una eficiencia de 7.12%. En esta curva se observaron 2 pendientes, la primera (línea verde punteada) se podría atribuir a una baja resistencia en paralelo, que podría estar ocasionando rutas de fuga de la corriente además de reducir el voltaje de la celda solar, provocando pérdidas de potencia [72]. La segunda pendiente (línea azul punteada), se podría atribuir a la alta resistencia en serie ocasionando una reducción de la corriente de cortocircuito, y por lo tanto disminución en el factor de llenado y la eficiencia de la celda [73].

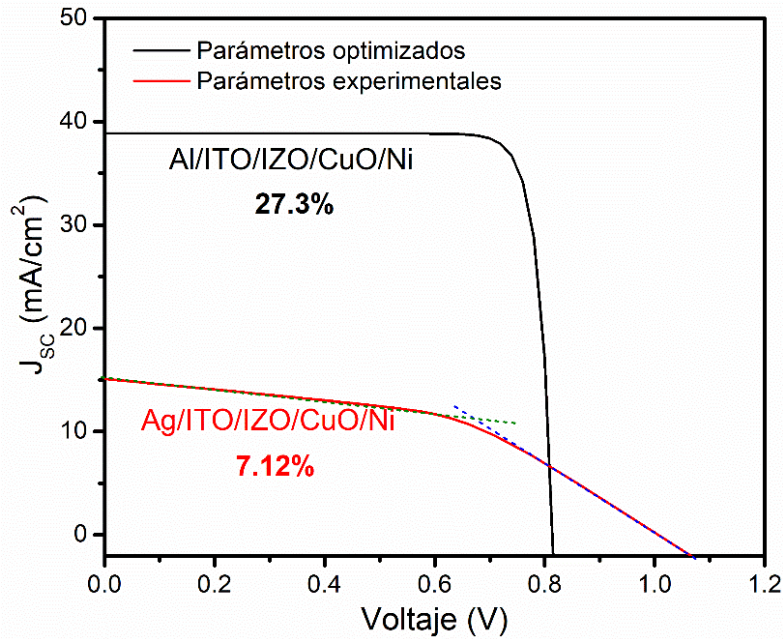


Figura 91. Graficas J-V de las celdas simuladas IZO/CuO con los parámetros optimizados y parámetros experimentales.

5.1.3 Comparación de parámetros teóricos-experimentales IZO-CdTe

En el caso de la celda solar fabricada Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo si se obtuvo efecto fotovoltaico, sin embargo, hay una gran diferencia entre la eficiencia obtenida teóricamente para la heteroestructura Al/ITO/IZO/CdTe/Pt (25.24%) y la máxima obtenida experimentalmente (5.68%), por lo cual se muestra el diagrama de bandas de la heteroestructura experimental y posteriormente se muestran los resultados de la simulación incluyendo los valores experimentales obtenidos.

En la figura 92 se muestra el diagrama de bandas de la heteroestructura Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo, la barrera de potencial que se forma entre el Mo-Cu y el CdTe, podría estar ocasionando una disminución de los parámetros eléctricos de la celda (V_{oc} , J_{sc} , FF y PCE), sin embargo, también se tienen reportes que la capa añadida de Cu (3 nm) beneficia en la interfaz del CdTe y el Mo, formando Cu_2Te debido a que presenta una baja resistencia, alta movilidad y alta concentración de huecos [74]. Por otra parte, el bajo valor obtenido del V_{oc} (0.48V) en la celda es un indicio del desacople en la interfaz de la unión p-n generando defectos que actúan como centros de recombinación, reduciendo la cantidad de portadores de carga que se pueden recolectar, lo que resulta en un menor V_{oc} .

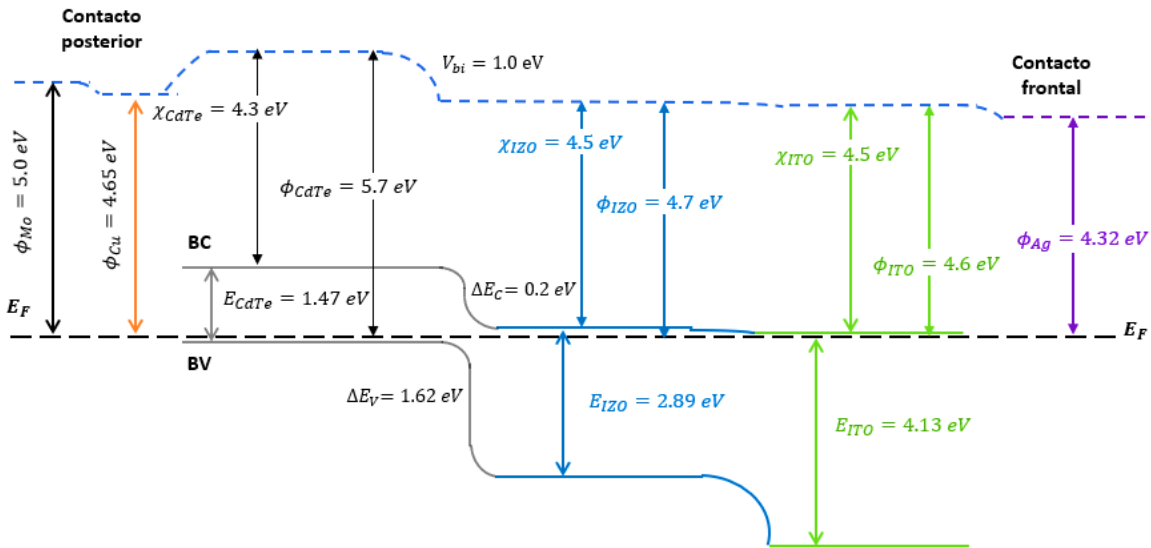


Figura 92. Diagrama de bandas ajustado a los parámetros experimentales obtenidos de la celda Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo.

5.1.3.1 Simulación SCAPS-1D valores teóricos-experimentales IZO-CdTe

En la tabla 10 se muestran los parámetros teóricos y experimentales utilizados para la simulación de la celda Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo, cabe destacar que en el capítulo III se muestra la optimización de los parámetros de la celda y fueron punto de partida para su fabricación, sin embargo, las principales diferencias teórico-experimentales son: el espesor utilizado de la capa n, la movilidad de electrones, la concentración de portadores donadores (1 orden de magnitud) y aceptores (2 órdenes de magnitud) y el contacto posterior utilizado. Para el espesor de la capa n el optimizado fue de 10 nm, pero experimentalmente tener una capa tan delgada podría dañarse al depositar la siguiente capa. La diferencia en la concentración de portadores también podría estar afectando principalmente en el campo eléctrico formado y el ancho de la región de carga espacial por lo que los parámetros de la celda pudieran verse afectados. Y como se observó anteriormente los contactos utilizados (Cu-Mo) forman una barrera Shottky, sin embargo, no fue posible utilizar Pt como contacto posterior por los costos de fabricación que implica.

Tabla 10. Parámetros teóricos y valores experimentales obtenidos para la simulación de las heteroestructuras Al/ITO/IZO/CdTe/Pt y Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo

Parámetros de los materiales	Simulación SCAPS			Valores experimentales		
	IZO	CdTe	ITO	IZO	CdTe	ITO
Espesor (μm)	0.01	3.0	0.2	0.119	3.4	0.2
Band gap (eV)	2.9	1.45	4.0	2.89	1.47	4.13
Afinidad Electrónica (eV)	4.5	4.3	4.5			

Permitividad Dieléctrica Relativa	10.0	9.4	8.9			
Densidad efectiva de estados CB (1/cm ³)	5.6E+20	8.0E+17	2.2E+18			
Densidad efectiva de estados VB (1/cm ³)	1E+19	1.8E+19	1.8E+19			
Velocidad térmica de electrones (cm/s)	1E+7	1E+7	1E+7			
Velocidad térmica de huecos (cm/s)	1E+7	1E+7	1E+7			
Movilidad de electrones (cm ² /Vs)	1.5E+1	5E+2	50	3.21	2.9	9.38
Movilidad de huecos (cm ² /Vs)	1.0E+1	6E+1	10			
Densidad uniforme de donadores, N _D (1/cm ³)	1E+20	0	1E+21	7E+19		1E+20
Densidad uniforme de aceptores, N _A (1/cm ³)	0	1E+16	0		8E+14	
Densidad de defectos N _t (1/cm ²)	1E+17	1E+15	1E+13			
Densidad de defectos en la interfaz N _t (1/cm ²)	1E+10					
Tipo de defecto	Donador	Aceptor	Donador			
Función de trabajo Contactos	5.3 (Ni)	4.26 (Al)		4.32 (Ag)	4.65 (Cu) 5.0 (Mo)	

En la figura 93 se muestran las curvas J-V de las celdas simuladas, con los parámetros optimizados alcanzando una eficiencia del 25.24%, la simulación con los parámetros experimentales obtenidos (0.86%) y la celda experimental con la máxima eficiencia 5.68%. La principal diferencia entre la celda simulada Al/ITO/IZO/CdTe/Pt y la celda solar fabricada Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo es el contacto posterior utilizado, el espesor de la capa n, la concentración de portadores del IZO (1 orden de magnitud), CdTe (2 órdenes de magnitud) e ITO (1 orden de magnitud) y la movilidad de todos los materiales. Esta diferencia como se discutió anteriormente en el diagrama de bandas podría estar ocasionando una disminución de los parámetros eléctricos (V_{oc} , J_{sc} y FF) y por lo tanto una disminución en la PCE. Por otra parte, la celda solar simulada incluyendo los parámetros experimentales (línea roja) tiene una eficiencia del 0.86%, esto puede ser atribuido a la alta resistencia en serie (145 Ωcm^2), pero también al desajuste de los parámetros de entrada desconocidos como: la afinidad electrónica (eV), función trabajo (eV), densidad efectiva de estados (1/cm³), velocidad térmica (cm/s), la movilidad de huecos (cm²/Vs), densidad de defectos (1/cm³) y tipo de defectos.

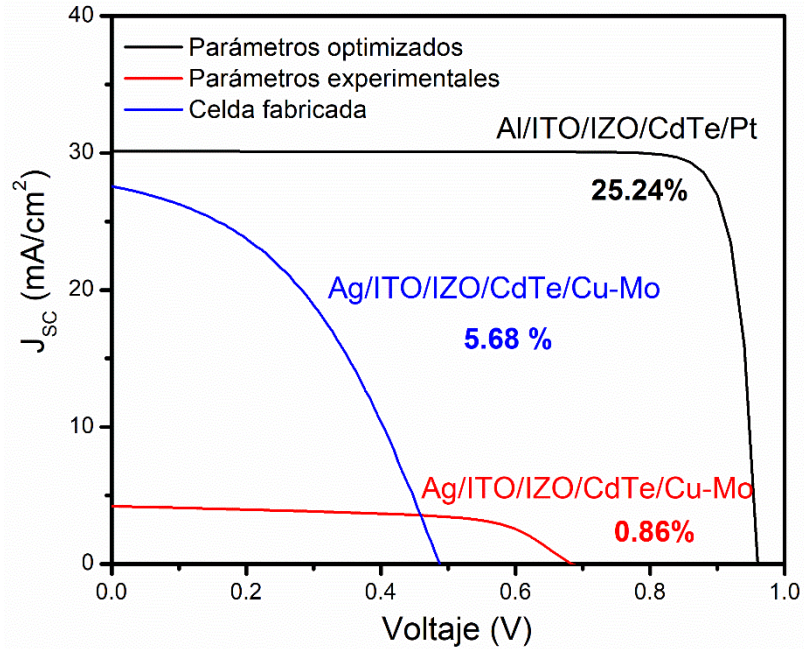


Figura 93. Graficas J-V de las celdas simuladas IZO/CuO con los parámetros optimizados y parámetros experimentales.

En esta sección fue posible realizar una comparación entre los valores teóricos y experimentales obtenidos lo cual nos refleja las ventajas y limitantes de realizar simulaciones y fabricar las celdas solares. En el caso de las celdas IZO/CuO no se obtuvo efecto fotovoltaico mientras que para las celdas IZO/CdTe se obtuvo una eficiencia muy lejana de la obtenida teóricamente por lo cual en trabajo a futuro se propone un estudio exhaustivo de la interfaz de las celdas, así como también el análisis del acople estructural entre el IZO (hexagonal) con el CuO (monoclínica) y el CdTe (cúbica).

A continuación, se describen los resultados de la heteroestructura Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo con la máxima eficiencia obtenida describiendo el impacto de la morfología, eficiencia cuántica y el efecto de modificar el TCO.

5.2 Celda solar fabricada Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo

El proceso de fabricación de la celda solar Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo se realizó por RF-sputtering, la configuración utilizada fue de tipo superestrato. Además del análisis teórico-experimental abordado anteriormente es importante analizar la morfología de la celda y la eficiencia cuántica externa para encontrar las posibles causas de la baja eficiencia obtenida.

5.2.1 Impacto en la morfología

El estudio transversal de la estructura ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo se presenta en la figura 94. En la figura 94-a se observa cada una de las capas que conforman la celda de manera definida; la capa de mayor espesor corresponde al CdTe la cual es de $4.3\ \mu\text{m}$, la morfología de esta capa presenta huecos similares a una esponja, que podrían funcionar como centros de recombinación, pero aun así se obtuvo una densidad de corriente alta ($J_{sc}=22.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$). En la figura 94-b se presenta un acercamiento a la interfaz entre el IZO y el CdTe, se nota que tiene un buen acople entre ambos materiales, pero también en algunas zonas tienen huecos que podrían crear discontinuidades en el campo eléctrico interno dificultando la separación de cargas en la interfaz y a esto se podría atribuir la disminución del V_{oc} . La eficiencia máxima de la celda fue de 5.68% con la heteroestructura ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo.

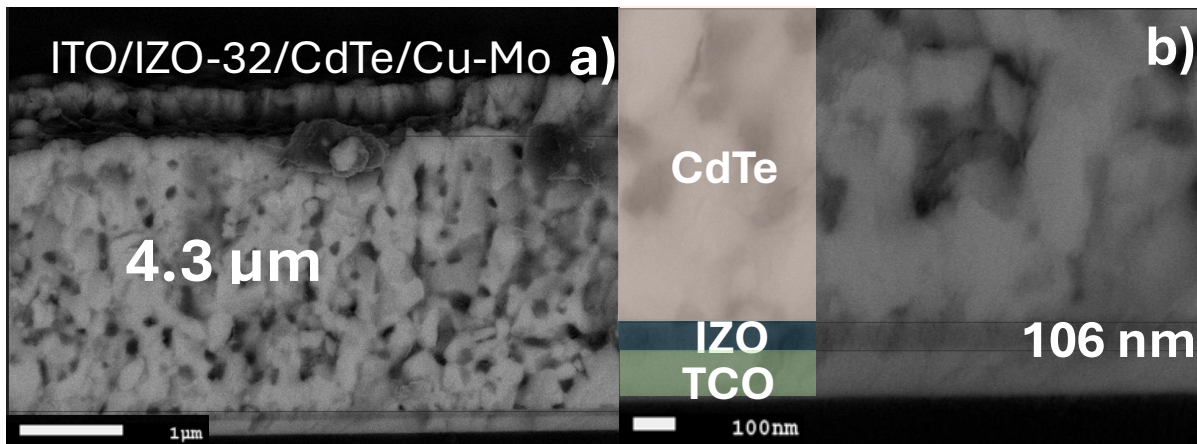


Figura 94. Imagen FE-SEM transversal a) estructura Vidrio/ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo, b) magnificación de la interfaz IZO/CdTe.

5.2.2 Impacto en la eficiencia cuántica

En la figura 95 se muestra la eficiencia cuántica externa de la celda solar de ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo. Se observó una alta recombinación superficial para longitudes de onda menores ($\sim 300\text{-}400\ \text{nm}$), la cual podría ser atribuida a los defectos presentes en la capa IZO y al desacople del TCO con la capa n. La primera pendiente del borde de absorción podría atribuirse al band gap de ITO ($4.0\ \text{eV}$) y la segunda pendiente al IZO ($2.86\ \text{eV}$).

Por otra parte, se tienen pérdidas por absorción y reflexión a lo largo de todo el espectro, ocasionando una disminución de la EQE sin embargo también es probable que se tenga una longitud de difusión amplia de los portadores ya que se tiene una EQE promedio de 57.4% desde $\lambda=300$ hasta $\lambda=900\ \text{nm}$ y una EQE máxima 82.5% a $\lambda=820\ \text{nm}$ y estas pérdidas se estarían generando por los defectos existentes en la capa del absorbente (CdTe). Finalmente, una vez que no se absorbe luz por debajo del band gap del CdTe el cual es de $1.45\ \text{eV}$, la EQE es cero en longitudes

de onda largas. Asimismo, se obtuvo que la densidad de corriente integrada es de 27.7 mA/cm^2 muy cercana a la obtenida por J-V (21.92 mA/cm^2).

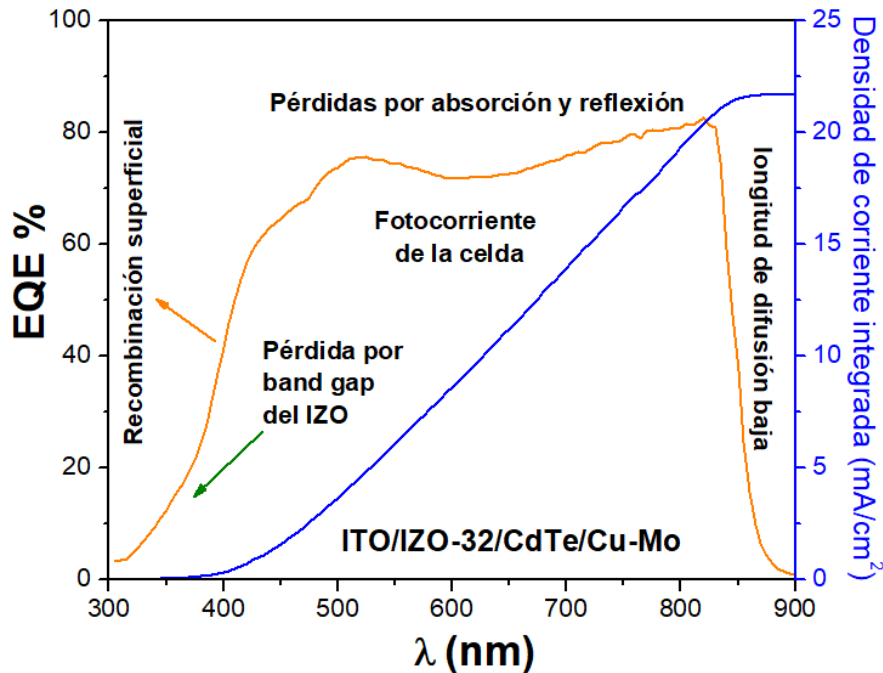


Figura 95. EQE de la celda solar ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo y la densidad de corriente integrada (mA/cm^2).

5.3 Efecto de modificar el TCO en celdas solares IZO/CdTe

En esta sección se analizarán las curvas J-V y los espectros de eficiencia cuántica para evaluar el impacto que se tiene al modificar el TCO en las celdas de IZO/CdTe, utilizando TCOs comerciales de AZO y FTO con band gap de 3.48 y 3.89 eV y espesores de 0.8, 0.4 μm , respectivamente.

5.3.1 Impacto en las curvas J-V

Para evaluar el comportamiento de las celdas solares de heterounión IZO/CdTe se depositó IZO-32 sobre AZO y FTO los cuales tenían una capa de ZnO de 100 nm, esta capa amortiguadora transparente altamente resistiva (HRT), colocada entre el TCO y la capa ventana, permite adelgazar la capa ventana, reduciendo su absorción parásita y, por lo tanto, aumentando la transmisión de luz a la capa absorbente para mejorar la fotocorriente. Sin embargo, solo mejoró el V_{oc} de la celda y J_{sc} disminuyó lo que no ayudó a la eficiencia. En la tabla 11, se muestran los resultados de los parámetros promedio obtenidos de las celdas de AZO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo, FTO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo, e ITO (ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo) cuya área es de

0.06 cm², esto con la finalidad de observar los cambios en los parámetros eléctricos en las nuevas celdas fabricadas.

Tabla 11. Valores eléctricos obtenidos de las celdas solares de TCO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo.

Celda Solar	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Rsh (Ω)	Rs (Ω)	Eficiencia (%)
AZO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo	0.52	17.34	43.78	3214	215	3.98
FTO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo	0.51	18.44	33.95	947	217	3.19
ITO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo	0.48	27.51	42.20	1610	127	5.68

En la figura 96, se muestran las gráficas J-V en oscuridad y en iluminación, de las celdas solares fabricadas con la estructura TCO/ZnO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo y TCO/IZO-32/CdTe/Cu-Mo. En las curvas J-V en oscuridad (figura 93a) se observa la curva característica de una unión p-n, lo que confirmó la unión entre el IZO y el CdTe. En las curvas bajo iluminación (figura 93b) las celdas presentan un Voc entre 0.48 y 0.52 V y una densidad de corriente que va desde 17.34 hasta 27.51 mA/cm². Por otra parte, para las celdas de AZO y FTO se presenta el efecto “roll-over” [75] indicativo de una resistencia en serie mayor en estas celdas.

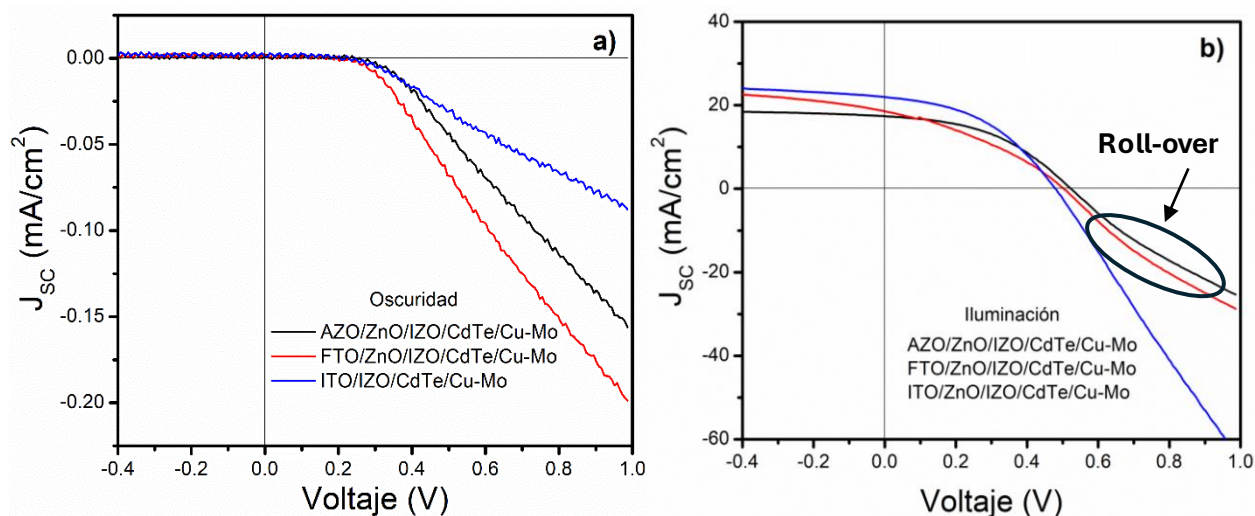


Figura 96. Gráficas J-V de las celdas fabricadas con diferentes sustratos (AZO, FTO e ITO), a) celdas en oscuridad, b) celdas con iluminación.

5.3.2 Impacto en la eficiencia cuántica

Para evaluar el número de portadores recolectados en cada longitud de onda, se analizaron los espectros EQE para tres TCO comerciales diferentes (figura 97). Los TCO comerciales utilizados fueron AZO, FTO e ITO con band gap de 3.48, 3.89 y 4.13 eV y espesores de 0.8, 0.4 y 0.2 μm, respectivamente. Se evaluaron en el

rango de longitud de onda de 300 a 900 nm. La figura 97a muestra que el ITO tuvo una EQE más alta, lo que podría atribuirse a una menor recombinación superficial por tener un menor espesor en comparación con los sustratos AZO y FTO. Por otra parte, los tres TCO presentan pérdidas de absorción y reflexión de 400 a 850 nm, estas pérdidas ópticas están asociadas con la absorción y reflexión entre las capas pero también con la recombinación de los portadores fotogenerados [76]. Es importante destacar que el borde de absorción ~ 375 nm, en las celdas con AZO y FTO están influenciadas por el band gap del ZnO (3.3 eV) y además a lo largo del espectro se observan mayores pérdidas para el FTO-ZnO-IZO. Esta pérdida con FTO es mayor a partir de 600 nm, lo que podría ser asociado por la absorción de portadores libres [77,78].

Por otro lado, en la figura 97b se muestra la densidad de corriente integrada, la cual es muy similar a la obtenida en las mediciones de J-V. Para el ITO y FTO tiene una diferencia del 1 y $\sim 6\%$ respectivamente, mientras que para el AZO la diferencia es del 15%.

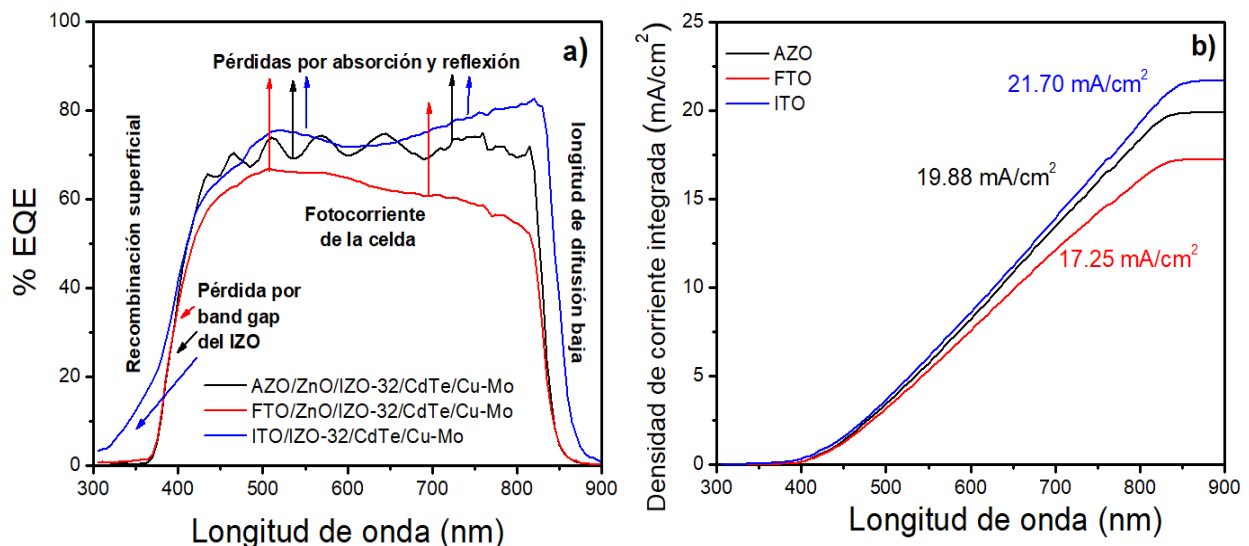


Figura 97. Eficiencia Cuántica Externa (EQE), a) para diferentes TCO y b) densidad de corriente integrada (mA/cm^2).

5.3.3 Evaluación de los resultados para la elección de un TCO

Con los resultados obtenidos se pudo evaluar que las propiedades ópticas y eléctricas de los materiales utilizados tiene una amplia influencia en los parámetros obtenidos de las celdas solares. Para lo cual en la heterounión propuesta de IZO/CdTe el TCO con el que se obtuvo la mayor eficiencia fue el ITO. En la figura 98 se muestra una comparación entre la EQE de las celdas solares y la transmitancia de los TCOs (AZO, FTO e ITO), se observó que existe un

desplazamiento del borde de absorción en las celdas y a pesar de que el ITO tiene un amplio band gap hacia longitudes de onda menores, en la celda fabricada con ITO se observan una pérdida superficial significativa la cual podría estar influenciada por defectos y por la interfaz entre el TCO y la capa ventana.

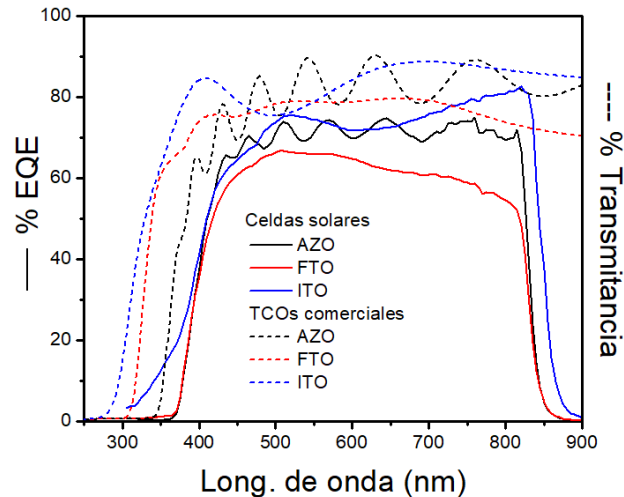


Figura 98. Grafica comparativa de la EQE de celdas solares y la transmitancia de los TCO s utilizados (AZO, FTO, ITO).

En la figura 99 se muestran los parámetros eléctricos de los TCO's comerciales utilizados en la fabricación de las celdas solares. En el cual ITO tiene la mayor concentración de portadores ($1E+20 \text{ cm}^{-3}$) y menor resistividad ($5.3E^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$), lo que podría contribuir eficazmente al transporte de los portadores, además de ser el TCO con el mejor acople de bandas, por lo que la baja eficiencia en las celdas con AZO y FTO, se atribuyen a una mayor resistividad, menor concentración de portadores y desacople de las bandas entre la capa n y el TCO.

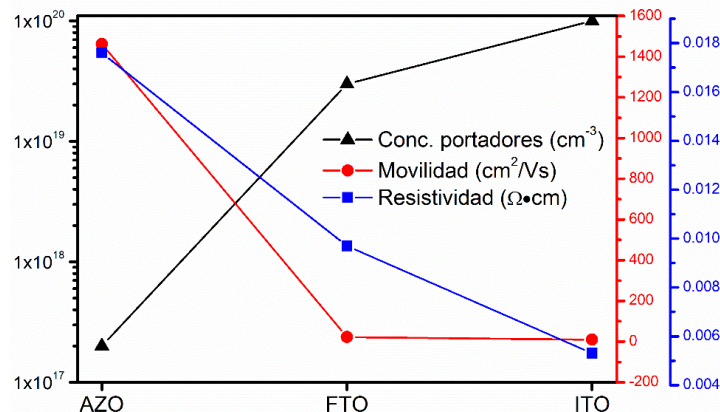


Figura 99. Parámetros eléctricos: concentración de portadores (cm^{-3}), movilidad (cm^2/Vs) y resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) del AZO, FTO e ITO.

Conclusiones

En este trabajo, se obtuvieron películas delgadas cristalinas de IZO a temperatura ambiente y baja potencia (40W), mediante la técnica de pulverización catódica reactiva con magnetrón (SRMS), un método simple y escalable basado en el recubrimiento de virutas de indio sobre un blanco de Zn puro.

Los análisis estructurales (GI-XRD) y (micro-RAMAN) confirmaron la incorporación de indio y en conjunto con XPS revelaron una evolución composicional consistente. Las películas de IZO muestran un desplazamiento hacia ángulos menores con una tendencia a mayor concentración de indio y no muestran el pico E_2 (alto), lo que indica una pérdida de la estructura de wurtzita del ZnO.

Las películas de IZO obtenidas tienen una superficie uniforme (rugosidad RMS ~1-2 nm) y alta transmitancia (~99% a $\lambda = 450-530$ nm), indicando su uso potencial en aplicaciones optoelectrónicas o dispositivos de conversión de energía, como capas ventana en celdas solares.

Los resultados de XPS confirmaron la coexistencia de entornos de enlace de In_2O_3 y ZnO, y la presencia de Zn intersticial se correlacionó con las colas de absorción extendidas en ZnO, con una Eu de ~93 meV, mientras que para IZO-40, Eu aumentó a ~338 meV.

El tratamiento térmico de las películas de IZO comprobó su estabilidad y mejora en las propiedades eléctricas ($10E-2 \Omega \cdot cm$), lo que es crucial para su integración en celdas solares.

El estudio teórico en SCAPS-1D fue una herramienta de gran utilidad para encontrar los parámetros óptimos de band gap, concentración de portadores y espesor de las capas, para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO.

La simulación y análisis del diagrama de bandas de las heteroestructuras IZO/CuO e IZO/CdTe permitió conocer las limitantes del uso del programa y detectar las causas de la baja eficiencia obtenida, como el contacto Schottky formado con el semiconductor p (CdTe y CuO).

Se demostró que es posible utilizar el IZO como capa ventana en celdas solares de película delgada, logrando una eficiencia del 5.68 % con una EQE máxima del 80% con la heteroestructura Ag/ITO/IZO/CdTe/Cu-Mo.

Las celdas solares IZO/CuO no mostraron efecto fotovoltaico, lo que se atribuye a problemas de acoplamiento de bandas y un alto desplazamiento en la banda de conducción ($\Delta E_c=1.2$ eV). Se requiere un mayor ajuste en los parámetros de depósito y la estructura de las capas para mejorar el rendimiento.

Referencias

- [1] Bang, Joon-Ho, Park, Se-Hun, Cho, Sang-Hyun, Song, Pung-Keun, Properties of Indium Doped Zinc Oxide Thin Films Deposited by RF Magnetron Sputtering, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering* 43 (2010) 194–198. <https://doi.org/10.5695/JKISE.2010.43.4.194>.
- [2] X.-K. Cai, Z.-J. Yuan, X.-M. Zhu, X. Wang, B.-P. Zhang, D.-J. Qiu, H.-Z. Wu, Structural, electrical, and optical properties of ZnInO alloy thin films, *Chinese Phys. B* 20 (2011) 106103. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/20/10/106103>.
- [3] K. Zhang, F. Zhu, C.H.A. Huan, A.T.S. Wee, T. Osipowicz, Indium-doped zinc oxide films prepared by simultaneous r.f. and d.c. magnetron sputtering, *Surf. Interface Anal.* 28 (1999) 271–274. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199908\)28:1<271::AID-SIA592>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199908)28:1<271::AID-SIA592>3.0.CO;2-1).
- [4] K. Djessas, I. Bouchama, J.L. Gauffier, Z.B. Ayadi, Effects of indium concentration on the properties of In-doped ZnO films: Applications to silicon wafer solar cells, *Thin Solid Films* 555 (2014) 28–32. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.109>.
- [5] T. Minami, T. Kakumu, S. Takata, Preparation of transparent and conductive In₂O₃–ZnO films by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 14 (1996) 1704–1708. <https://doi.org/10.1116/1.580323>.
- [6] KUMAR BHUPENDRA, A Systematic Study of Transparent Conducting Indium Zinc Oxide Thin Films, (2005). <https://core.ac.uk/download/pdf/48633855.pdf>.
- [7] T. Moriga, D.D. Edwards, T.O. Mason, G.B. Palmer, K.R. Poepelmeier, J.L. Schindler, C.R. Kannewurf, I. Nakabayashi, Phase Relationships and Physical Properties of Homologous Compounds in the Zinc Oxide-Indium Oxide System, *Journal of the American Ceramic Society* 81 (1998) 1310–1316. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02483.x>.
- [8] A.O. Bokuniaeva, A.S. Vorokh, Estimation of particle size using the Debye equation and the Scherrer formula for polyphasic TiO₂ powder, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1410 (2019) 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1410/1/012057>.
- [9] R. Ondo-Ndong, H. Omanda, H. Gnanga, H. Moussambi, Effect of Sputter Pressure on Zinc Oxide Thin Films deposited by RF Magnetron Sputtering, 24 (2018).
- [10] G.-R. Huang, J.C. Huang, W.Y. Tsai, Origin of sample size effect: Stochastic dislocation formation in crystalline metals at small scales, *Sci Rep* 6 (2016) 39242. <https://doi.org/10.1038/srep39242>.
- [11] R.P. Wang, G. Xu, P. Jin, Size dependence of electron-phonon coupling in ZnO nanowires, *Phys. Rev. B* 69 (2004) 113303. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.113303>.
- [12] M. Sabeen, Z.U. Rehman, F. Saeed, F.F. Siddiqui, Understanding the charge transfer and defect states in ZnO/In₂O₃ composite nanostructures (CNs), *J Mater Sci: Mater Electron* 33 (2022) 4951–4964. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07684-7>.
- [13] Y. Liao, Y. Yan, L. Yang, Y. Pan, Y. Lu, F. Chen, Q. Wang, Y. Jiang, Free-standing In₂O₃(ZnO)_m superlattice microplates grown by optical vapor supersaturated precipitation, *J Mater Sci* 56 (2021) 13723–13735. <https://doi.org/10.1007/s10853-021-06175-8>.
- [14] A.R. Khantoul, N. Dadda, M. Medjaldi, B. Boudine, M. Sebais, O. Halimi, Colloidal synthesis and characterization of nanostructured pure ZnO and In doped ZnO thin films, (2022). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2140038/v1>.
- [15] E. Kärber, T. Raadik, T. Dedova, J. Krustok, A. Mere, V. Mikli, M. Krunks, Photoluminescence of spray pyrolysis deposited ZnO nanorods, *Nanoscale Res Lett* 6 (2011) 359. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-359>.

- [16] J. Bruncko, A. Vincze, M. Netrvalova, P. Šutta, D. Hasko, M. Michalka, Annealing and recrystallization of amorphous ZnO thin films deposited under cryogenic conditions by pulsed laser deposition, *Thin Solid Films* 520 (2011) 866–870. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.04.202>.
- [17] D.-H. Shin, Y.-H. Kim, J.-W. Han, K.-M. Moon, R.-I. Murakami, Effect of process parameters on electrical, optical properties of IZO films produced by inclination opposite target type DC magnetron sputtering, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 19 (2009) 997–1000. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(08\)60394-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(08)60394-5).
- [18] P. Misra, V. Ganeshan, N. Agrawal, Low temperature deposition of highly transparent and conducting Al-doped ZnO films by RF magnetron sputtering, *Journal of Alloys and Compounds* 725 (2017) 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.121>.
- [19] L. Dong, G. Zhu, H. Xu, X. Jiang, X. Zhang, Y. Zhao, D. Yan, L. Yuan, A. Yu, Fabrication of Nanopillar Crystalline ITO Thin Films with High Transmittance and IR Reflectance by RF Magnetron Sputtering, *Materials* 12 (2019) 958. <https://doi.org/10.3390/ma12060958>.
- [20] M.S. Chowdhury, K.S. Rahman, V. Selvanathan, A.K.M. Hasan, M.S. Jamal, N.A. Samsudin, Md. Akhtaruzzaman, N. Amin, K. Techato, Recovery of FTO coated glass substrate *via* environment-friendly facile recycling perovskite solar cells, *RSC Adv.* 11 (2021) 14534–14541. <https://doi.org/10.1039/D1RA00338K>.
- [21] U. Ilyas, R.S. Rawat, T.L. Tan, P. Lee, R. Chen, H.D. Sun, L. Fengji, S. Zhang, Oxygen rich *p*-type ZnO thin films using wet chemical route with enhanced carrier concentration by temperature-dependent tuning of acceptor defects, *Journal of Applied Physics* 110 (2011) 093522. <https://doi.org/10.1063/1.3660284>.
- [22] S. Ullah Awan, S.K. Hasanain, M.F. Bertino, G. Hassnain Jaffari, Ferromagnetism in Li doped ZnO nanoparticles: The role of interstitial Li, *Journal of Applied Physics* 112 (2012) 103924. <https://doi.org/10.1063/1.4767364>.
- [23] A.F. Lotus, Y.C. Kang, R.D. Ramsier, G.G. Chase, Investigation of the physical and electronic properties of indium doped zinc oxide nanofibers synthesized by electrospinning, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena* 27 (2009) 2331–2336. <https://doi.org/10.1116/1.3244588>.
- [24] D.A. Shirley, High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold, *Phys. Rev. B* 5 (1972) 4709–4714. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>.
- [25] G.K. Wertheim, M.A. Butler, K.W. West, D.N.E. Buchanan, Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes, *Review of Scientific Instruments* 45 (1974) 1369–1371. <https://doi.org/10.1063/1.1686503>.
- [26] Z. Zhu, B. Li, J. Wen, Z. Chen, Z. Chen, R. Zhang, S. Ye, G. Fang, J. Qian, Indium-doped ZnO horizontal nanorods for high on-current field effect transistors, *RSC Adv.* 7 (2017) 54928–54933. <https://doi.org/10.1039/C7RA09105B>.
- [27] G.C. Park, S.M. Hwang, J.H. Choi, Y.H. Kwon, H.K. Cho, S.-W. Kim, J.H. Lim, J. Joo, Effects of In or Ga doping on the growth behavior and optical properties of ZnO nanorods fabricated by hydrothermal process: Growth behavior and optical properties of ZnO nanorods, *Phys. Status Solidi A* 210 (2013) 1552–1556. <https://doi.org/10.1002/pssa.201200907>.
- [28] D.C. Corsino, J.P.S. Bermundo, C. Kulchaisit, M.N. Fujii, Y. Ishikawa, H. Ikenoue, Y. Uraoka, High-Performance Fully Solution-Processed Oxide Thin-Film Transistors via Photo-Assisted Role Tuning of InZnO, *ACS Appl. Electron. Mater.* 2 (2020) 2398–2407. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00348>.
- [29] D.-C. Tsai, Z.-C. Chang, B.-H. Kuo, Y.-H. Wang, E.-C. Chen, F.-S. Shieu, Thickness dependence of the structural, electrical, and optical properties of amorphous indium zinc oxide thin films,

- Journal of Alloys and Compounds 743 (2018) 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.062>.
- [30] H. Jiang, S. Wang, Y. Xu, S. Yang, Preparation of a-IZO thin films by RF magnetron sputtering for Cu (In, Ga) Se₂ solar cells, *J. Phys.: Conf. Ser.* 1549 (2020) 042036. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1549/4/042036>.
- [31] L.K. Dintle, P.V.C. Luhanga, C. Moditswe, C.M. Muiva, Compositional dependence of optical and electrical properties of indium doped zinc oxide (IZO) thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures* 99 (2018) 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.009>.
- [32] R. Menner, S. Paetel, W. Wischmann, M. Powalla, Indium zinc oxide window layer for high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Thin Solid Films* 634 (2017) 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.02.018>.
- [33] V. Kambilafka, P. Voulgaropoulou, S. Dounis, E. Iliopoulos, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, V. Šály, M. Ružinský, P. Prokein, E. Aperathitis, The effect of nitrogen on the properties of zinc nitride thin films and their conversion into p-ZnO:N films, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8573–8576. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.03.102>.
- [34] S. Benramache, B. Benhaoua, Influence of annealing temperature on structural and optical properties of ZnO: In thin films prepared by ultrasonic spray technique, *Superlattices and Microstructures* 52 (2012) 1062–1070. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.08.006>.
- [35] A. Hafdallah, F. Ynineb, M.S. Aida, N. Attaf, In doped ZnO thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 7267–7270. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.058>.
- [36] T. Srinivasulu, K. Saritha, K.T.R. Reddy, Synthesis and characterization of Fe-doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis, *Modern Electronic Materials* 3 (2017) 76–85. <https://doi.org/10.1016/j.moem.2017.07.001>.
- [37] I.K. El Zawawi, M.A. Mahdy, E.A. El-Sayad, Influence of Film Thickness and Heat Treatment on the Physical Properties of Mn Doped Sb₂ Se₃ Nanocrystalline Thin Films, *Journal of Nanomaterials* 2017 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1155/2017/7509098>.
- [38] O. Bierwagen, J.S. Speck, High electron mobility In₂O₃(001) and (111) thin films with nondegenerate electron concentration, *Applied Physics Letters* 97 (2010) 072103. <https://doi.org/10.1063/1.3480416>.
- [39] R. Pandey, T. Shimpi, A. Munshi, J.R. Sites, Impact of Carrier Concentration and Carrier Lifetime on MgZnO/CdSeTe/CdTe Solar Cells, *IEEE J. Photovoltaics* 10 (2020) 1918–1925. <https://doi.org/10.1109/JPHOTOV.2020.3017741>.
- [40] J.-T. Shieh, C.-H. Liu, H.-F. Meng, S.-R. Tseng, Y.-C. Chao, S.-F. Horng, The effect of carrier mobility in organic solar cells, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 084503. <https://doi.org/10.1063/1.3327210>.
- [41] G. Juška, K. Arlauskas, J. Stuchlik, R. Österbacka, Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 1167–1171. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.099>.
- [42] S.-S. Lin, Q. Shi, M.-J. Dai, K.-L. Wang, S.-C. Chen, T.-Y. Kuo, D.-G. Liu, S.-M. Song, H. Sun, The Optoelectronic Properties of p-Type Cr-Deficient Cu[Cr_{0.95}-xMg_{0.05}]O₂ Films Deposited by Reactive Magnetron Sputtering, *Materials* 13 (2020) 2376. <https://doi.org/10.3390/ma13102376>.
- [43] H. Ghasemi, M.H. Mozaffari, R. Moradian, N. Ghobadi, Optical and electrical properties of ITO/Metal/NiO triple-layer grown by PVD method: An experimental study, *Materials Science in Semiconductor Processing* 149 (2022) 106853. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106853>.

- [44] J. Zhao, Recent advances of high-efficiency single crystalline silicon solar cells in processing technologies and substrate materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 82 (2004) 53–64. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.005>.
- [45] S.H. Zaidi, *Crystalline Silicon Solar Cells: Carbon to Silicon -- a Paradigm Shift in Electricity Generation*, Volume 1, Springer International Publishing AG, Cham, 2021.
- [46] H. Li, X. Liu, B. Yang, P. Wang, Influence of substrate bias and post-deposition Cl treatment on CdTe film grown by RF magnetron sputtering for solar cells, *RSC Adv.* 4 (2014) 5046. <https://doi.org/10.1039/c3ra44831b>.
- [47] T. Baines, T.P. Shalvey, J.D. Major, CdTe Solar Cells, in: *A Comprehensive Guide to Solar Energy Systems*, Elsevier, 2018: pp. 215–232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811479-7.00010-5>.
- [48] J. Li, F. He, X. Hao, S. Lin, W. Long, T. Gan, L. Wu, J. Zhang, L. Feng, Semitransparent CdTe solar cell with over 70% near-infrared transmittance, *J Mater Sci: Mater Electron* 31 (2020) 18198–18208. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04368-6>.
- [49] U. Akgul, K. Yildiz, Y. Atici, Influence of annealing time on the physical properties of reactively sputtered CuO thin film, *J Mater Sci: Mater Electron* 28 (2017) 4758–4762. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6120-y>.
- [50] J. Banas-Gac, M. Radecka, A. Czaplá, E. Kusior, K. Zakrzewska, Surface and interface properties of TiO₂/CuO thin film bilayers deposited by rf reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 616 (2023) 156394. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.156394>.
- [51] A.M. Kakwan, S.R. Ali, Effects of anode geometry on DC magnetron sputtering of copper oxide films deposition, *Phys. Scr.* 99 (2024) 125933. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ad8b85>.
- [52] R.K.Z. Et. Al., Effect Of Carrier Concentration And Thickness Of Absorber Layer On Performance CBTS Solar Cell, *TURCOMAT* 12 (2021) 5056–5064. <https://doi.org/10.17762/turcomat.v12i10.5281>.
- [53] I.E. Tinedert, F. Pezzimenti, M.L. Megherbi, A. Saadoune, Design and simulation of a high efficiency CdS/CdTe solar cell, *Optik* 208 (2020) 164112. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.164112>.
- [54] J. Fritsche, T. Schulmeyer, A. Thißen, A. Klein, W. Jaegermann, Interface modification of CdTe thin film solar cells by CdCl₂-activation, *Thin Solid Films* 431–432 (2003) 267–271. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00269-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00269-4).
- [55] N. Spalatu, M. Krunks, J. Hiie, Structural and optoelectronic properties of CdCl₂ activated CdTe thin films modified by multiple thermal annealing, *Thin Solid Films* 633 (2017) 106–111. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.042>.
- [56] E. Colegrove, D.S. Albin, H.R. Moutinho, M. Amarsinghe, J.M. Burst, W.K. Metzger, Scalable ultrafast epitaxy of large-grain and single-crystal II-VI semiconductors, *Sci Rep* 10 (2020) 2426. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-59083-3>.
- [57] M.A. Scarpulla, CdTe-based thin film photovoltaics: Recent advances, current challenges and future prospects, *Solar Energy Materials and Solar Cells* (2023).
- [58] S. Chander, M.S. Dhaka, CdCl₂ treatment concentration evolution of physical properties correlation with surface morphology of CdTe thin films for solar cells, *Materials Research Bulletin* 97 (2018) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.08.038>.
- [59] H.J. Snaith, M. Grätzel, Enhanced charge mobility in a molecular hole transporter via addition of redox inactive ionic dopant: Implication to dye-sensitized solar cells, *Applied Physics Letters* 89 (2006) 262114. <https://doi.org/10.1063/1.2424552>.
- [60] A. Islam, S.Z. Haider, M. Wang, A.G. Ismail, H. Anwar, Interface engineering for improved performance of perovskite solar cells using CdTe buffer layer, *Results in Engineering* 23 (2024) 102618. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2024.102618>.

- [61] V. Mertens, T. Ballmann, J.Y. Lee, M. Junghänel, F. Stenzel, L. Brandt, A. Schulze, P. Engelhart, J.W. Müller, P. Wawer, K.H. Küsters, Influence of Base Resistivity on Solar Cell Parameters of Double-Side Contacted Rear Junction Solar Cells, *Energy Procedia* 27 (2012) 53–58. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.07.028>.
- [62] N. Lin, S. Huang, Effects of Silicon Wafer's Resistivity on Passivation and Devices Performances of Solar Cell, *IJE* 2 (2023) 1–4. <https://doi.org/10.54097/ije.v2i3.8737>.
- [63] B. Ebenhoch, S.A.J. Thomson, K. Genevičius, G. Juška, I.D.W. Samuel, Charge carrier mobility of the organic photovoltaic materials PTB7 and PC71BM and its influence on device performance, *Organic Electronics* 22 (2015) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.03.013>.
- [64] B.I. MacDonald, E. Della Gaspera, S.E. Watkins, P. Mulvaney, J.J. Jasieniak, Enhanced photovoltaic performance of nanocrystalline CdTe/ZnO solar cells using sol-gel ZnO and positive bias treatment, *Journal of Applied Physics* 115 (2014) 184501. <https://doi.org/10.1063/1.4875381>.
- [65] N. Wu, Y. Wu, D. Walter, H. Shen, T. Duong, D. Grant, C. Barugkin, X. Fu, J. Peng, T. White, K. Catchpole, K. Weber, Identifying the Cause of Voltage and Fill Factor Losses in Perovskite Solar Cells by Using Luminescence Measurements, *Energy Tech* 5 (2017) 1827–1835. <https://doi.org/10.1002/ente.201700374>.
- [66] L. Serenelli, L. Martini, F. Menchini, M. Izzi, M. Tucci, Open circuit voltage reduction due to recombination at the heterojunction solar cell edge, *Solar Energy* 258 (2023) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.027>.
- [67] R. Santbergen, R.J.C. Van Zolingen, The absorption factor of crystalline silicon PV cells: A numerical and experimental study, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008) 432–444. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2007.10.005>.
- [68] S. Rawat, R. Gupta, S. Gohri, Performance assessment of CIGS solar cell with different CIGS grading profile, *Materials Today: Proceedings* (2023) S2214785323014025. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.356>.
- [69] A. Poruba, A. Fejfar, Z. Remeš, J. Špringer, M. Vaněček, J. Kočka, J. Meier, P. Torres, A. Shah, Optical absorption and light scattering in microcrystalline silicon thin films and solar cells, *Journal of Applied Physics* 88 (2000) 148–160. <https://doi.org/10.1063/1.373635>.
- [70] A.B. Phillips, J.D. Friedl, K.K. Subedi, Z. Song, R.H. Ahangharnejhad, A. Abudulimu, E. Bastola, I. Subedi, M.K. Jamarkattel, Z. Hussain, D.-B. Li, N.J. Podraza, Y. Yan, R.J. Ellingson, M.J. Heben, Approach to determining the limiting recombination mechanism in CdTe-based solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 266 (2024) 112689. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112689>.
- [71] S. Dolai, R. Dey, S. Hussain, R. Bhar, A. Kumar Pal, Photovoltaic properties of F:SnO₂/CdS/CuO/Ag heterojunction solar cell, *Materials Research Bulletin* 109 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.022>.
- [72] M.M. Fouad, L.A. Shihata, E.I. Morgan, An integrated review of factors influencing the performance of photovoltaic panels, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 80 (2017) 1499–1511. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.141>.
- [73] M.J. Heredia-Rios, L. Hernandez-Martinez, M. Linares-Aranda, M. Moreno-Moreno, J.F. Méndez, Analysis of Losses Associated with Series Resistance (R_s) in Simple-Structured c-Si Solar Cells, *Energies* 17 (2024) 1520. <https://doi.org/10.3390/en17071520>.
- [74] M.N. Harif, C. Doroody, A. Nadzri, H. Nisham Rosly, N.I. Ahmad, M. Isah, N. Amin, Effect of Cu₂Te Back Surface Interfacial Layer on Cadmium Telluride Thin Film Solar Cell Performance from Numerical Analysis, *Crystals* 13 (2023) 848. <https://doi.org/10.3390/cryst13050848>.

- [75] T. Kato, K. Kitani, K.F. Tai, R. Kamada, H. Hiroi, H. Sugimoto, Characterization of the Back Contact of CIGS Solar Cell as the Origin of “Rollover” Effect, 32nd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition; 1085-1088 (2016) 4 pages, 4870 kb. <https://doi.org/10.4229/EUPVSEC20162016-3AO.5.3>.
- [76] J.Y. Cho, S. Kim, R. Nandi, J. Jang, H.-S. Yun, E. Enkhbayar, J.H. Kim, D.-K. Lee, C.-H. Chung, J. Kim, J. Heo, Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 20658–20665. <https://doi.org/10.1039/D0TA06937J>.
- [77] S.S. Hegedus, W.N. Shafarman, Thin-film solar cells: device measurements and analysis, *Progress in Photovoltaics* 12 (2004) 155–176. <https://doi.org/10.1002/pip.518>.
- [78] S. Liu, J. Yuan, W. Deng, M. Luo, Y. Xie, Q. Liang, Y. Zou, Z. He, H. Wu, Y. Cao, High-efficiency organic solar cells with low non-radiative recombination loss and low energetic disorder, *Nat. Photonics* 14 (2020) 300–305. <https://doi.org/10.1038/s41566-019-0573-5>.

Participación en Congresos

- 1.- XXX International Materials Research Congress and International Conference on Advanced Materials, con el tema "Simulation of Solar Cells based on p-CdTe/n-IZO heterostructure with scaps 1-D" celebrado del 14-19 de agosto 2022 en Cancún, México.
- 2.- "Congreso Nacional de Estudiante de Energías Renovables 2022", con el tema "Simulación de heteroestructuras de celdas solares de p-CuO/n-IZO con SCAPS 1-D", celebrado del 18, 19 y 20 de octubre 2022, en Temixco, México.
- 3.- 6th International Conference on "Materials Science & Engineering", con el tema "Computational Analysis of Heterostructures with Transparent Conductive Oxides for the Fabrication of Solar Cells", celebrado el 9 y 10 de noviembre 2022, en Dubai, Emiratos Árabes.
- 4.- Congreso "XVII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum (XVII-ICSMV)", con el tema "Characterization of indium-doped ZnO films deposited by room temperature shavings reactive magnetron sputtering (SRMS) for photovoltaic applications", celebrado del Del 23 al 27 de septiembre del 2024, en Ensenada, México.
- 5.- 2° Congreso de Ciencias exactas e Ingenierías (Con-CEI-2), con los temas: "Efectos de la activación con cloro en películas delgadas de CdTe depositadas por RF-Sputtering para su aplicación en celdas solares de IZO/CdTe", "Efecto del tratamiento térmico en las propiedades estructurales y ópticas de películas delgadas de CuO depositadas por RF-Sputtering utilizadas como capa absorbent en celdas solares" y "Influencia de las condiciones de depósito de películas delgadas de CuO obtenidas por RF-Sputtering en celdas solares basadas en CuO/CdS" celebrado del 9 al 11 de octubre 2024, en Mérida, México.



Contents lists available at ScienceDirect

Vacuum

journal homepage: www.elsevier.com/locate/vacuum

Controlled increase of indium content in IZO thin films used as window layer in solar cells

A. Cristina Carranza^{a,b}, E. Camacho-Espinosa^{b,*}, R. Mis-Fernández^b,
M.A. Zambrano-Serrano^c, E. Rosendo-Andrés^a, E. Flores^{b,**}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP), Posgrado en Dispositivos Semiconductores (PDS), Av. San Claudio y 14 Sur, Edificio IC 5 C. U., Col. San Manuel, C. P. 72520, Puebla, México

^b Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada, Km. 6 Antigua Carretera a Progreso, C.P. 97310, Mérida, Yucatán, México

^c Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Zacatenco, Departamento de Física, Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, San Pedro Zacatenco, Gustavo A. Madero, C.P. 07360, Ciudad de México, México

ARTICLE INFO

Handling Editor: Prof. L.G. Hultman

Keywords:

ZnO:In
RF sputtering
Energy conversion
Window layers
Thin-film solar cells

ABSTRACT

This investigation introduces an innovative technique termed Shavings Reactive Magnetron Sputtering (SRMS) for the synthesis of indium-doped zinc oxide (IZO) thin films. The technique enables flexible and precise control of the indium content by varying the number of metallic In shavings placed on a pure Zn target. SRMS is a low-cost, scalable approach that allows room-temperature deposition while preserving target purity. A series of IZO films with increasing indium concentrations were deposited and systematically characterized to assess the influence of doping on their structural, morphological, optical, and chemical properties. The results show that indium incorporation induces a progressive structural transition and modifies both the optical bandgap and surface morphology. In particular, X-ray diffraction and Raman spectroscopy revealed a gradual loss of the wurtzite structure and the emergence of amorphous features with higher In content. A representative IZO film was implemented as a window layer in a fully sputtered CdTe solar cell with the configuration glass/AZO/IZO/CdTe/Cu-Mo. The device exhibited a clear photovoltaic response, as confirmed by J-V and EQE measurements, demonstrating the potential of IZO films deposited by SRMS as a viable and environmentally friendly alternative to conventional window layers in thin-film solar cells.

1. Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a wide bandgap semiconductor (-3.37 eV) with excellent chemical stability, low toxicity, and broad optical transparency, making it a suitable candidate for various optoelectronic applications [1]. Its electrical and optical properties can be tuned by doping with group III elements such as aluminum (Al), gallium (Ga), and indium (In). Among these, indium stands out as a dopant due to its ability to enhance carrier concentration, lower resistivity, and improve thermal and environmental stability [2].

Indium-doped zinc oxide (IZO) has attracted significant attention owing to its high transmittance in the visible region, tunable electrical conductivity, and compatibility with various substrates [3,4]. These features make IZO suitable for use in displays, light-emitting devices,

and photovoltaic technologies, with the latter being the focus of this study [5].

In this work, IZO thin films were deposited using a method known as Shavings-Reactive Magnetron Sputtering (SRMS). This technique involves placing small indium shavings on the erosion zone of a pure zinc target, enabling flexible and controlled doping without the need for co-sputtering from multiple targets [6,7]. It should be noted that the In pieces were placed following the magnetic field shape where it was considered that the Zn target was most susceptible to eroding, as illustrated in Fig. 1. SRMS offers advantages such as low cost, target reusability, room-temperature processing, and compatibility with large-area and flexible substrates. It is acknowledged that sputtered oxide films can be sensitive to residual moisture and atmospheric contaminants, which can negatively impact their chemical composition and optoelectronic

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: eduardo.camacho@cinvestav.mx (E. Camacho-Espinosa), eduardo.flores@cinvestav.mx (E. Flores).

<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2025.114425>

Received 9 January 2025; Received in revised form 1 April 2025; Accepted 16 May 2025

Available online 21 May 2025

0042-207X/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Trabajo a Futuro

- 1.- Obtener la función de trabajo y afinidad electrónica de las películas de IZO, con la técnica de Espectroscopia de fotoelectrones ultravioleta (UPS) para la construcción y un mejor análisis del diagrama de bandas.
- 2.- Estudiar la interfaz de la celda IZO/CdTe con el uso de la espectroscopia transitoria de nivel profundo (DLTS) y la espectroscopia de admitancia (AS) para el análisis de defectos y realizar mediciones C-V para el análisis de la concentración de portadores, voltaje interconstruido y región de carga espacial.
- 3.- Realizar la activación de las películas de CuO con la finalidad de lograr un aumento en el tamaño de grano y mejorar la interfaz de las celdas solares IZO/CuO.

Anexo 1

Solar Cell Capacitance *Simulator* (SCAPS-1D)

SCAPS-1D es un programa de simulación de celdas solares unidimensional desarrollado en el Departamento de Electrónica y Sistemas de Información (ELIS) de la Universidad de Gante, Bélgica, entre los colaboradores que han desarrollado este programa se encuentra: Alex Niemegeers, Marc Burgelman, Koen Decock, Stefaan Degrave, Johan Verschraegen.

En principio el programa fue originalmente desarrollado para estructuras de celdas solares de la familia CuInSe_2 y CdTe . Sin embargo, las actualizaciones del programa hacen posible la simulación de celdas solares cristalinas (familia Si y GaAs) y células amorfas (a-Si y Si micromorfo).

La versión SCAPS 3310 incluye hasta 7 capas de semiconductores, en estas capas se pueden simular los distintos parámetros, dependiendo de la composición local o de la profundidad de la celda): band gap (E_g), afinidad electrónica (χ) permitividad dieléctrica (ϵ), densidad efectiva de estados en la banda de conducción (N_c), densidad efectiva de estados en la banda de valencia (N_v), velocidad térmica de electrones (v_{thn}), velocidad térmica de huecos (v_{thp}), movilidad de electrones (μ_n), movilidad de huecos (μ_p), densidad uniforme de aceptores poco profunda (N_A), densidad uniforme de aceptores poco profunda (N_D), y concentración de defectos.

Así mismo se puede realizar una simulación de los siguientes aspectos:

- **Mecanismos de recombinación:** banda a banda (directa), Auger, niveles de defectos de tipo SRH: a granel o en la interfaz; su estado de carga y recombinación para los niveles de defecto.
- **Tipo de carga:** sin carga (idealización), monovalente (donante único, aceptor), divalente (donante doble, aceptor doble, anfótero), niveles de defecto multivalentes (definidos por el usuario).
- **Distribuciones energéticas:** nivel único, uniforme, Gauss, enlaces sueltos o combinaciones de niveles de defectos.
- **Propiedad óptica:** posible excitación directa con luz (efecto fotovoltaico de impurezas, IPV)
- **Defectos metaestables:** transiciones entre configuraciones de aceptor y donante para defectos metaestables.
- **Transiciones metaestables personalizadas contactos:** función de trabajo o banda plana; propiedad óptica (reflejo del filtro de transmisión).
- **Tunelización:** tunelización intrabanda (dentro de una banda de conducción o dentro de una banda de valencia); tunelización hacia y desde estados de interfaz.
- **Generación:** ya sea a partir del cálculo interno o de la iluminación del archivo.
- **Variedad de espectros** estándar y otros incluidos (AM0, AM1.5D, AM1.5G, AM1.5 Gediton2, monocromático, blanco)

- **Iluminación:** desde el lado p o el lado n.
- **Punto de trabajo de corte y atenuación** del espectro para los cálculos: voltaje, frecuencia, temperatura el programa calcula bandas de energía, concentraciones y corrientes en un punto de trabajo dado, características JV, características de ca.
- **Respuesta espectral** (también con luz de polarización o voltaje).

Este software permite la simulación optoelectrónica de estructuras 1-D de capas de semiconductores, evaluación de contactos e interfaces, voltaje de polarización variable, temperatura e iluminación, cálculos de corriente directa y corriente alterna. Aunque fue diseñado para CdTe y celdas solares CIGS, también es utilizado en otros sistemas de materiales.

El programa de SCAPS -1D utiliza la ecuación de Poisson (ec. 1 y 6), las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos (ec. 2 y 3) y las ecuaciones de transporte (ec. 63 y 64), para simular los parámetros eléctricos de las celdas solares (V_{oc} , J_{sc} , FF, %E).

$$j_n = -\frac{\mu_n}{q} n \frac{\partial E_{Fn}}{\partial x} \quad (63)$$

$$j_p = -\frac{\mu_p}{q} p \frac{\partial E_{Fp}}{\partial x} \quad (64)$$

La ecuación de Poisson relaciona el potencial eléctrico con la densidad de carga dentro del material semiconductor lo que permite determinar la distribución del campo eléctrico dentro de la celda solar. La ecuación de continuidad describe cómo cambia el número de electrones y huecos con el tiempo debido a la generación, la recombinación y el transporte. Finalmente, la ecuación de transporte describe el movimiento de los portadores de carga (e^- y h^+) bajo la influencia de campos eléctricos y gradientes de concentración. Estas tres ecuaciones, junto con los parámetros específicos del material y las condiciones de la interfaz, se resuelven numéricamente mediante SCAPS-1D para simular el comportamiento de una celda solar en diversas condiciones.

En el programa de SCAPS permite realizar cálculos por lotes; carga y guardado de todas las configuraciones propuestas. Contiene un lenguaje de script que incluye una función de usuario gratuita, la interfaz de usuario es muy intuitiva. Además, contiene una función de ajuste de curva incorporada, un panel para la interpretación de medidas de admitancia, la generación y el coeficiente de absorción óptica y soporte de script para la simulación de celdas en tándem.

En la figura A1.1 se muestra la interfaz del simulador SCAPS con los distintos parámetros de acción para realizar la simulación de las celdas solares.

- A) Puntos de Trabajo
- B) Resistencia en serie y paralelo
- C) Iluminación-Oscuridad

- D) Tipos de espectros
- E) Puntos de acción I-V, C-V, C-f, QE
- F) Panel para establecer parámetros
- G) Cálculo de parámetros
- H) Cálculo de lotes
- I) Resultados
- J) Guardar y borrar simulaciones

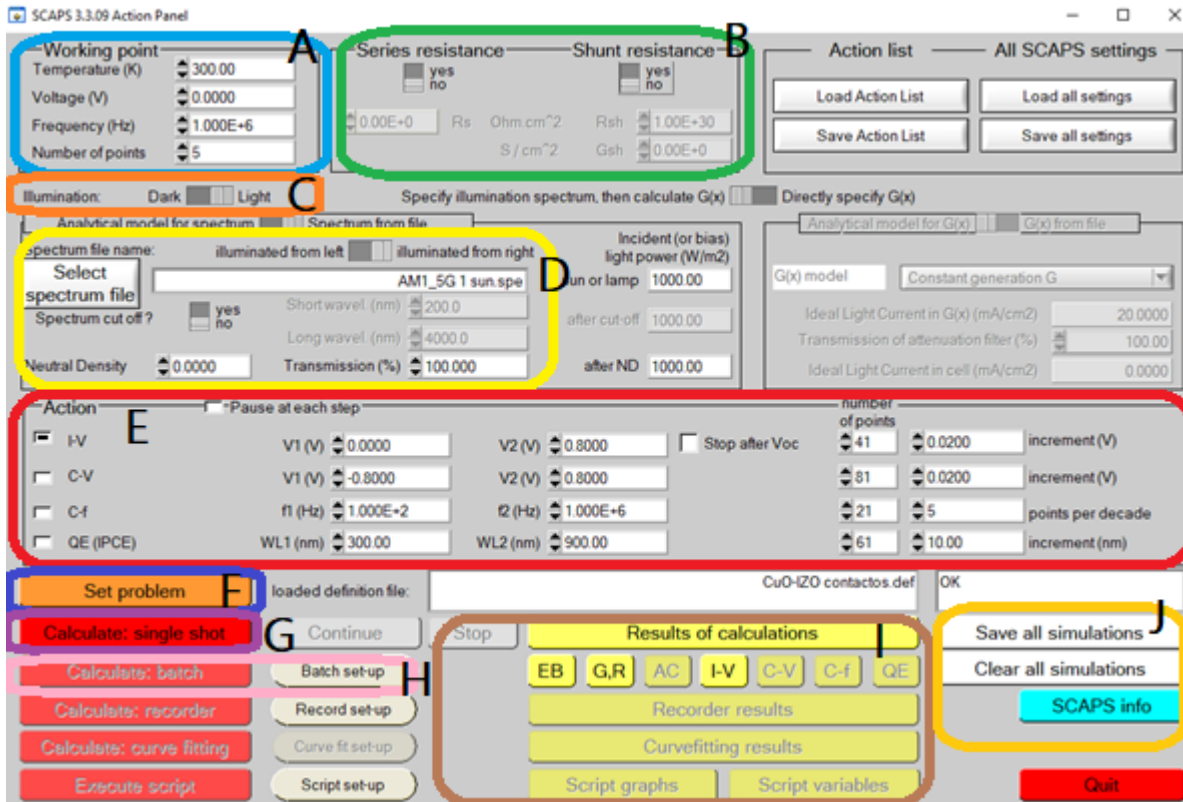


Figura A1.1. Interfaz del programa SCAPS-1D.

El panel de control para establecer los parámetros de la celda solar se muestra en la figura A1.2. En la región 1 se observa la celda solar, esta estructura puede tener 7 capas, y se puede realizar una variación de los defectos de la interfaz y cambiar los contactos posterior y frontal. En la región 2 se puede invertir la iluminación de las capas según se desee realizar el análisis del lado p o lado n, aplicar un voltaje en el contacto posterior o frontal y gráficamente observar la estructura de la celda solar. La región 3 es para generar nuevas estructuras de celdas solares, cargar estructuras incluidas en la biblioteca y guardar los cambios.

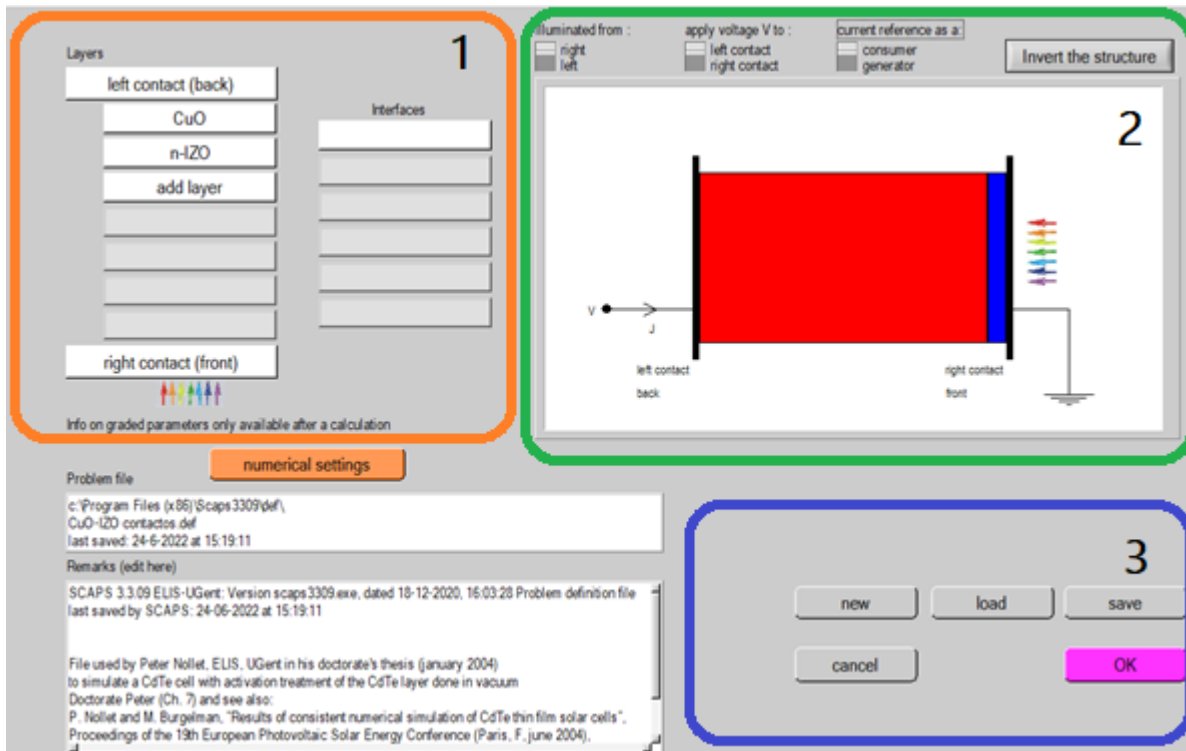


Figura A1.2. Panel de control de los parámetros de la celda solar.

Para la simulación de la estructura de la celda solar es necesario tener los datos de las capas añadidas, ya que en cada una es necesario registrar el espesor (μm), el band gap (eV), la afinidad electrónica (eV), la permitividad dieléctrica, densidad efectiva de estados en la banda de conducción ($1/\text{cm}^3$), densidad efectiva de estados en la banda de valencia ($1/\text{cm}^3$), velocidad térmica de electrones (cm/s), velocidad térmica de huecos (cm/s), movilidad de electrones (cm^2/Vs), movilidad de huecos (cm^2/Vs), densidad uniforme de aceptores poco profunda ($1/\text{cm}^3$), densidad uniforme de donadores poco profunda ($1/\text{cm}^3$), (región 1 de la figura A1.3). En la región 2 se agregan los modelos de recombinación banda a banda: Coeficiente de recombinación radiativa, coeficiente de captura de electrones y huecos tipo Auger.

Finalmente, en la región 3 se añaden los parámetros de los defectos en la celda solar, en este apartado se despliega una ventana para agregar el tipo de defecto (Neutral, Donador-Aceptor único, Donador-Aceptor doble, anfótero) y la sección transversal de captura de electrones y huecos (cm^2).

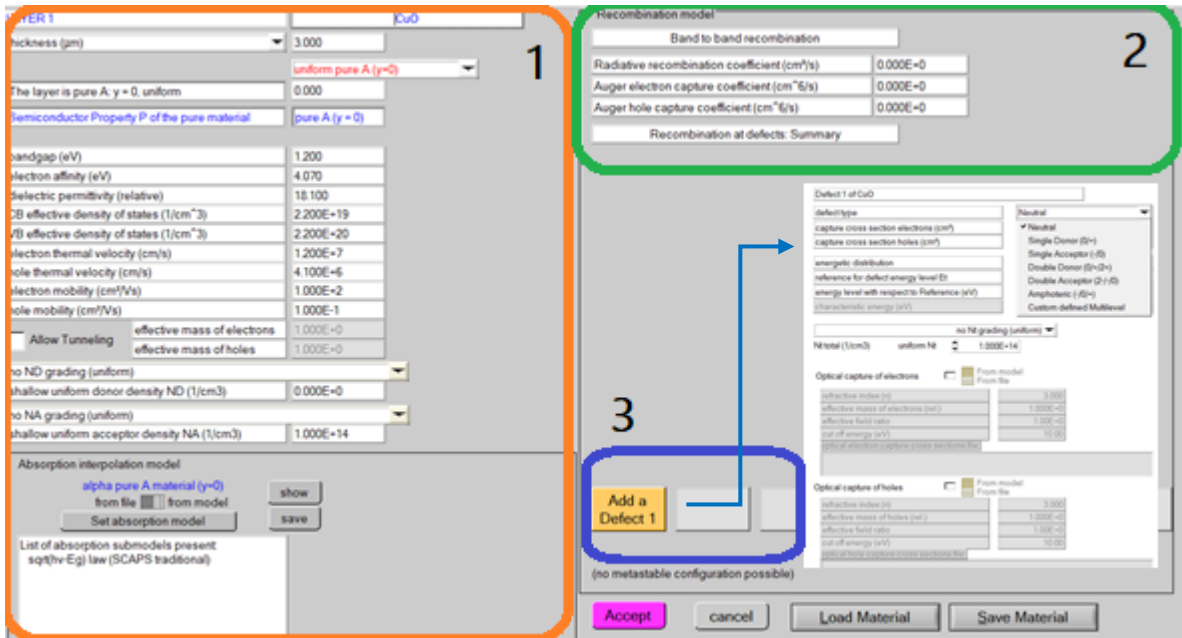


Figura A1.3. Panel de control de los parámetros de las capas de la celda solar.

Una vez que se tienen los parámetros de las capas de la celda solar propuesta se puede realizar la simulación de esta, obteniendo como resultado el diagrama de bandas de la estructura, el gráfico de la densidad de portadores ($1/\text{cm}^3$) vs la distancia (μm) y el gráfico de la densidad de corriente (mA/cm^2) vs la distancia (μm), figura A1.4, región 1. Los datos de la distancia (μm), energía de la banda de conducción, banda de valencia ($E_c(\text{eV})$, $E_v(\text{eV})$), los niveles de Fermi ($F_n(\text{eV})$, $F_p(\text{eV})$) y la concentración de los portadores ($n(\text{cm}^3)$, $p(\text{cm}^3)$) se obtienen en la región 2.

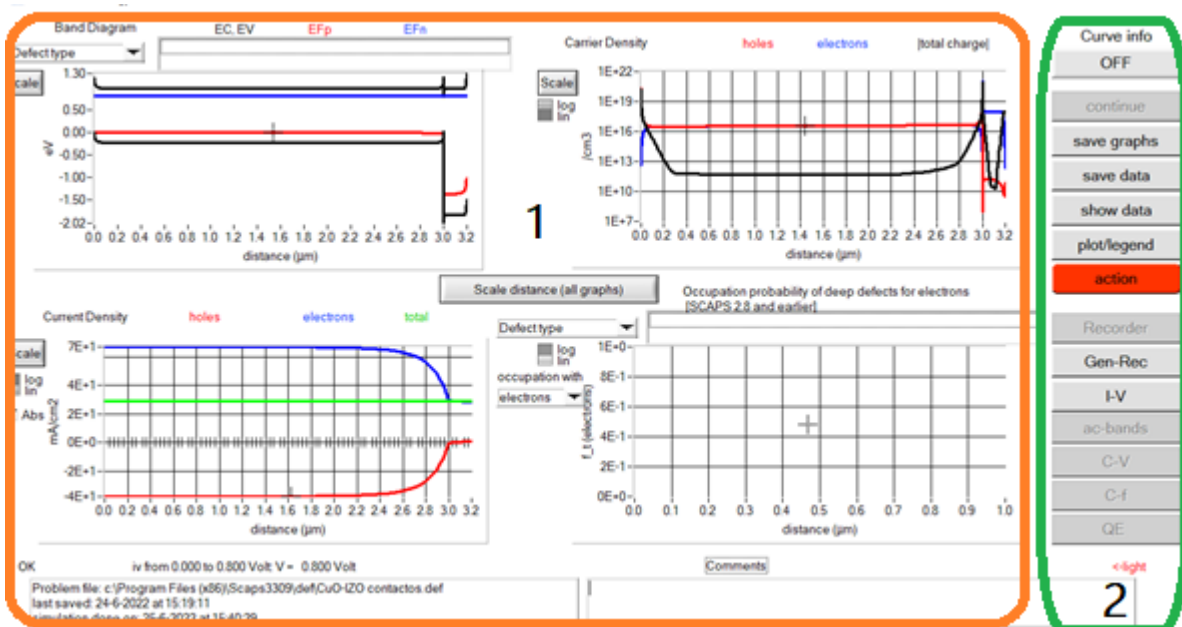


Figura A1.4. Gráficos del diagrama de bandas, densidad de portadores, densidad de corriente respecto a la distancia.

Un parámetro muy importante en la celda solar es la relación que existe entre la densidad de corriente y el voltaje, en la figura A2.5 se muestra el gráfico que obtiene en el simulador SCAPS de la densidad de corriente (mA/cm^2) vs voltaje (V), el grafico de la corriente de recombinación (mA/cm^2) vs el voltaje (V) y los valores del V_{oc} (V), J_{sc} (mA/cm^2), FF (%), η (%).

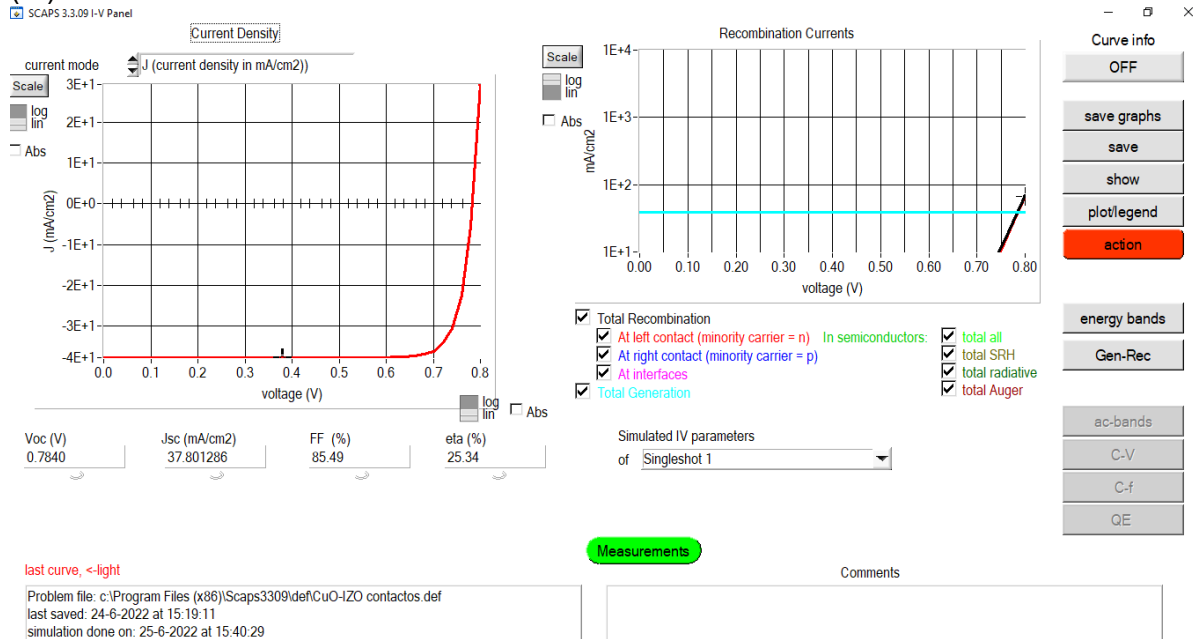


Figura A1.5. Gráfico de la J_{sc} vs voltaje y la corriente de recombinación vs voltaje.

En la figura A1.6 se muestran 4 gráficos obtenidos de la simulación de la celda solar los cuales son de la capacitancia, la conductancia, la predicción del potencial eléctrico y la distribución del campo en la región de carga espacial (Mott Schottky) y el perfil de dopado en la región 1. Los valores de capacitancia, conductancia, ancho de la región de carga espacial y corriente se encuentran en la región 2 de esta figura.

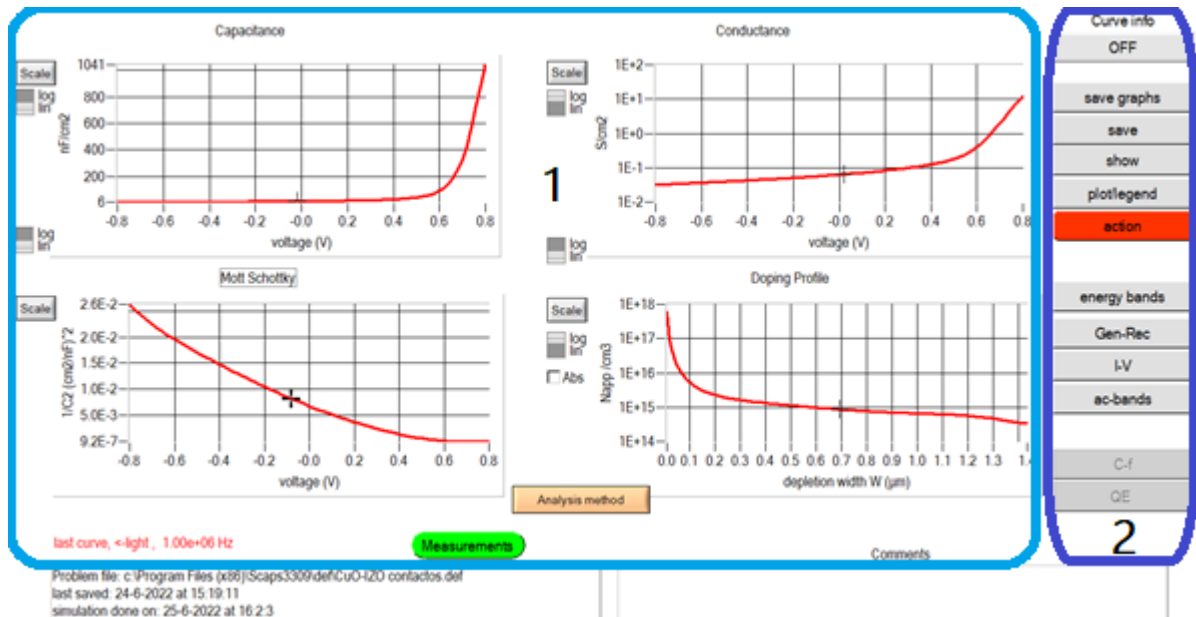


Figura A1.6. Gráfico de la Capacitancia, Conductancia, Mott Schottky y Perfil de Dopado respecto al voltaje.

En el simulador se obtiene información sobre la Capacitancia, Frecuencia de Nyquist, Conductancia, Conductancia/ ω , respecto a la frecuencia (Fig. A1.7), estos parámetros son de suma importancia para el análisis de la celda solar, con ello se puede conocer la frecuencia más alta de trabajo.

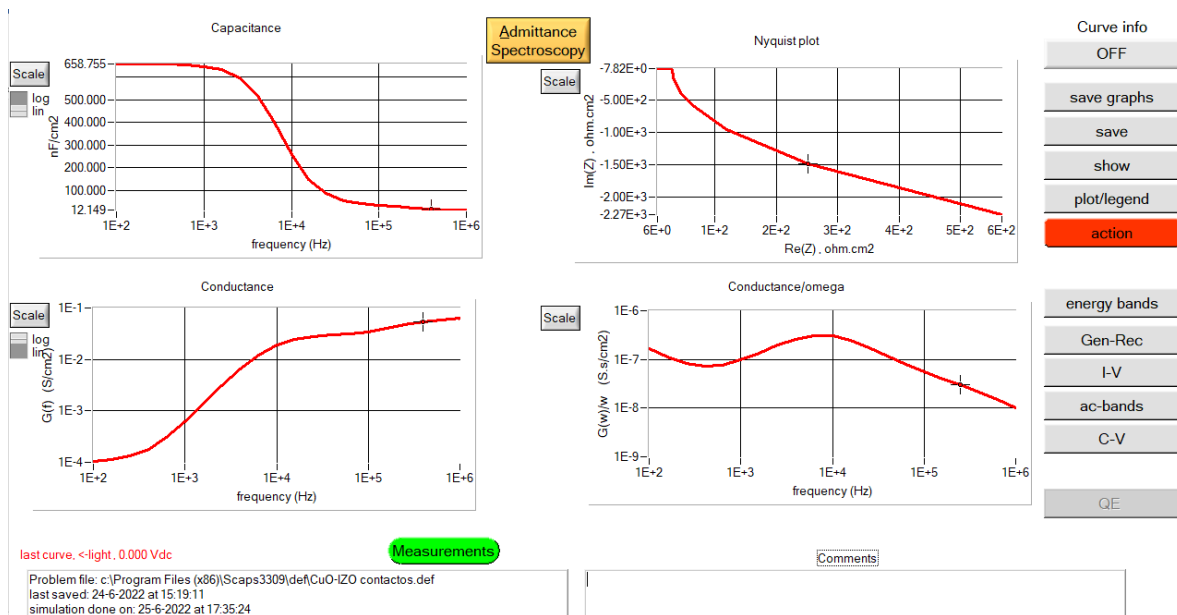


Figura A1.7. Gráfico la Capacitancia, Frecuencia de Nyquist, Conductancia, Conductancia/ ω , respecto a la frecuencia.

Dentro de los análisis en SCAPS-1D, también se encuentra la eficiencia cuántica (QE), parámetro importante que permite conocer la relación entre el número de portadores recogidos por la celda solar y el número de fotones de la energía incidente. En la figura A1.8 se observa la eficiencia cuántica como una función de la longitud de onda, pero también es posible obtener esta eficiencia en función de la energía.

De igual forma en este apartado se obtiene un gráfico de la relación entre la corriente generada por la celda solar y potencia incidente sobre la celda (respuesta espectral).

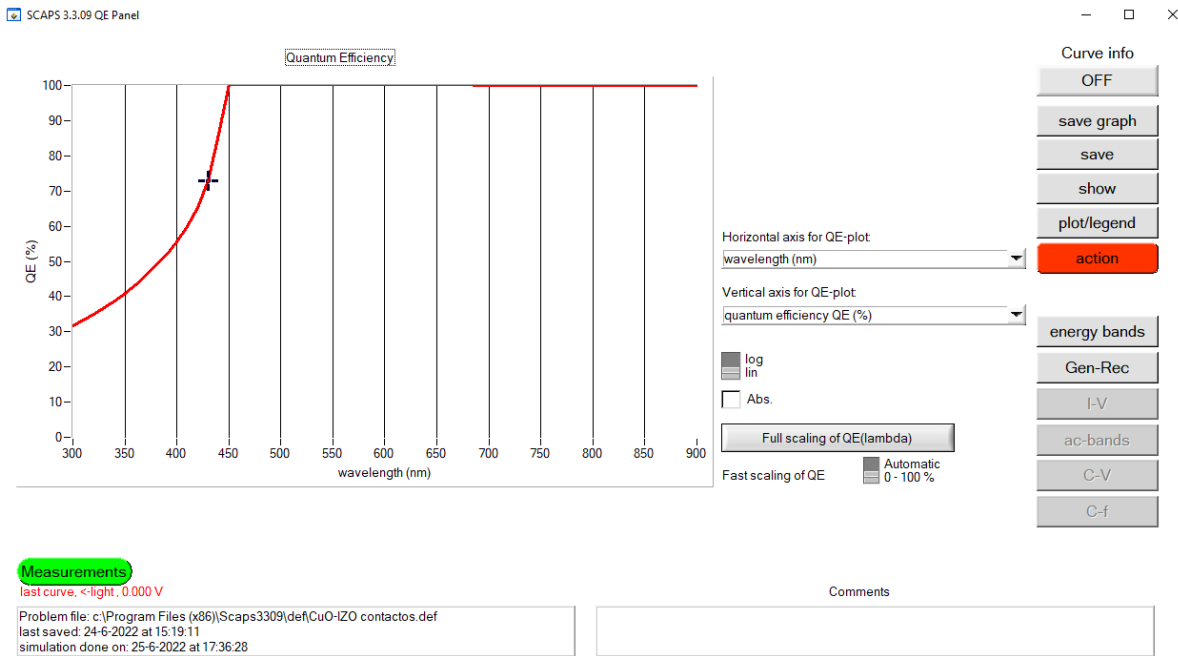


Figura A1.8. Gráfico del % de Eficiencia Cuántica vs longitud de onda (nm).

En el programa SCAPS-1D se realiza un análisis completo del funcionamiento de una celda solar, sin embargo, es importante mencionar que la simulación es unidimensional lo que tendrá un porcentaje de error la fabricación experimental de las celdas solares. También muchos de los parámetros con los que se simulan las celdas solares son teóricos o no se conocen por lo que simular en ciertos rangos de valores también aportaran un % de error.

Anexo 2

Obtención de las condiciones de depósito del ZnO

Antes de comenzar con la obtención del IZO, se realizó el depósito de ZnO, para obtener las condiciones adecuadas para su formación partiendo de un blanco de Zn (99.994-99.995% pureza), usando sputtering reactivo. En la tabla TA.2.1 se muestra la variación de las condiciones de depósito de estas películas: la potencia (90, 40 y 30 W), el tiempo (35, 55, 60 min), la presión de trabajo (20, 16 y 14 mTorr), la temperatura (T.A. y 200°C) y el flujo de argón (20 y 15 sccm) y el flujo de oxígeno (4 y 3 sccm).

Con estos estudios se determinó que las condiciones óptimas de trabajo eran utilizando una potencia de 40W, con un tiempo de 35 minutos, una presión de 14 mTorr a temperatura ambiente. Debido a que las virutas de indio se colocaban directamente sobre el blanco de zinc, la temperatura de trabajo era clave (T.A.) porque el punto de fusión del indio es de 156.2°C. Además, la variación de los otros parámetros buscaba obtener un espesor >100 nm.

Tabla A.2.1 Condiciones de depósito para la obtención del ZnO

Muestras	Temperatura (°C)	Potencia (W)	Tiempo (min)	Presión (mTorr)	Flujo (sccm)	
					Ar	O ₂
ZnO-1	200	90	35	20	20	4
ZnO-2	25					
ZnO-3		30	55			
ZnO-4						
ZnO-5		40	35	16		
ZnO-6					55	
ZnO-7						
ZnO-8			60	14	15	3

Caracterización estructural

En la figura A2.1 se muestra el patrón de difracción de las películas de ZnO obtenidas por sputtering reactivo, En todos los difractogramas se observaron 2 picos, el de mayor intensidad está ubicado en $\sim 34.15^\circ$ y el de menor intensidad esta en $\sim 62.59^\circ$, estos picos corresponden a los planos (002) y (103) respectivamente de la estructura cristalina hexagonal de acuerdo al patrón ICDD No. 01-075-0576.

Para la elección de las condiciones óptimas de depósito de las películas de IZO, se fue considerando simultáneamente el espesor obtenido. Se propuso disminuir la presión de depósito de 16 mTorr a 14 mTorr, aumentar el tiempo de depósito a 60 min y utilizar un flujo de 15 sccc de Ar y 3 sccm de O₂. Como resultado se obtuvo una película cristalina de ZnO (ZnO-8) con un pico con un espesor de 130 nm como se muestra más adelante.

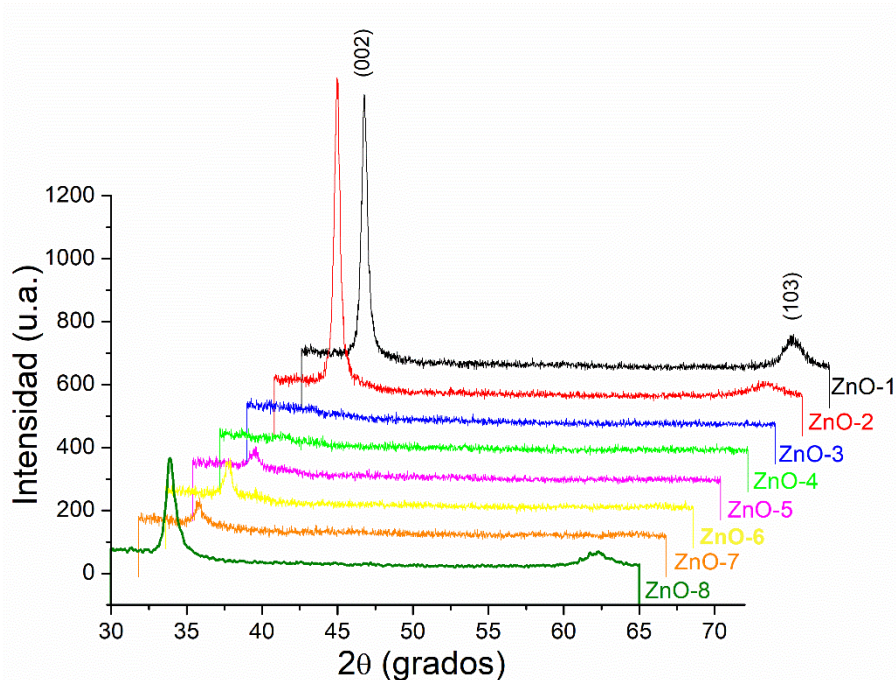


Figura A2.1. Patrón de difracción de las películas de ZnO obtenidas por erosión catódica.

Caracterización óptica

Transmitancia

En la figura A2.2 se muestran los resultados de transmitancia de las películas de ZnO-1 hasta ZnO-8. Es notable que las películas depositadas a 200°C (ZnO-1 y ZnO-2) presentan una mayor transmitancia 90 y 85% respectivamente. Es probable que el calentamiento del sustrato ayude a las moléculas depositadas a alcanzar un equilibrio térmico y inducir la mejora de la cristalinidad. Sin embargo, para ZnO-3 también se observa una transmitancia de ~90%, desde 350 hasta 800 nm, pero al no observar en DRX una mejora en la cristalinidad de la película la alta transmitancia se atribuye al espesor (~30 nm). Por otra parte, desde ZnO-4 hasta ZnO-7 se observa que la transmitancia tiende a disminuir. Finalmente, para ZnO-8 se observa una transmitancia del 99% desde 450 a 530 nm, lo que confirma ópticamente que son las condiciones adecuadas para el depósito de las películas de IZO.

También para estas películas de ZnO, se observó una doble pendiente en el borde de absorción ($\lambda \approx 300$ a ~ 350 nm), que podría coincidir con la contribución del sustrato (vidrio), ya que algunas películas son muy delgadas (~ 30 - 60 nm). Pero esto se descartó depositando la película de interés (ZnO-8) sobre cuarzo, encontrando también esta doble pendiente la cual se atribuye a desequilibrios de composición o a la presencia de estados localizados.

Asimismo, se realizó el cálculo del band gap de las películas utilizando el método ASF, se obtuvieron valores desde 2.41 a 3.45 eV. Es posible que estos valores tengan un margen de error debido a la doble pendiente y bajo espesor a partir de ZnO-3 a ZnO-7, como se mencionó anteriormente. Sin embargo, el band gap de ZnO-8 es de 2.93 eV y tiene un espesor de 130 nm y se muestra más adelante.

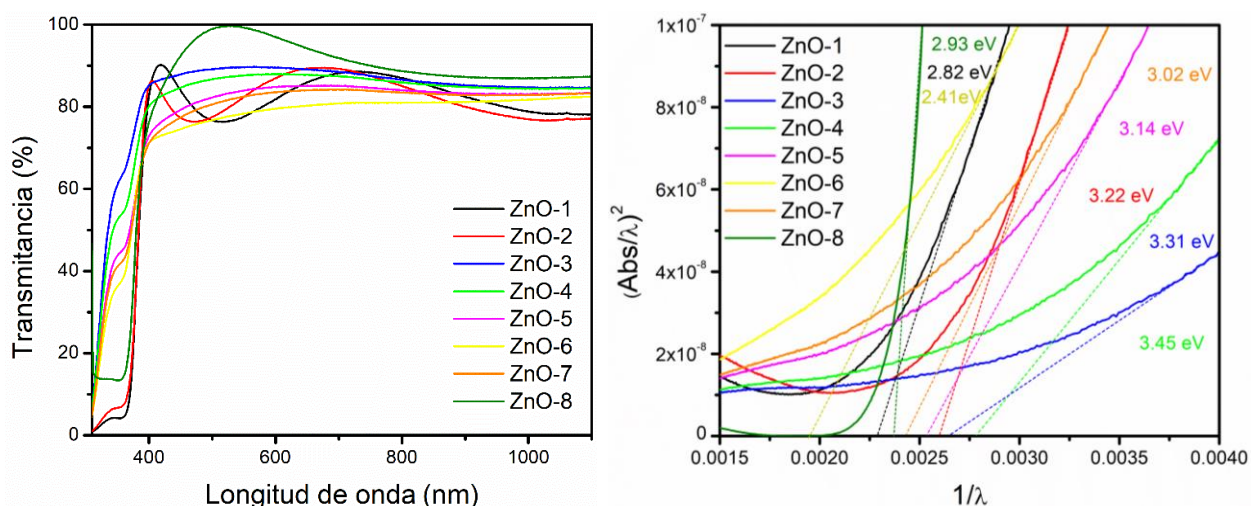


Figura A2.2. Espectro de transmitancia de las películas de ZnO obtenidas por erosión catódica y valores de band gap calculados.

Reflectancia

En la tabla TA2.2 se muestran los valores del espesor que fue medido por reflectancia para las muestras de ZnO-1 a ZnO-8. Las muestras ZnO-1 y ZnO-2 presentan un espesor de 178 y 183 nm respectivamente el cual también se pudo corroborar por el Método de Swanepoel con una desviación de ± 16 y ± 19 nm respectivamente (figura A1.3). Las muestras ZnO-3 a ZnO-7 presentan un espesor menor (~ 24 - 37 nm), debido a que la potencia de depósito fue de 30 y 40 W. Sin embargo, ajustando los parámetros de depósito de ZnO-8 (Tabla T1) se obtuvo un espesor de 120 nm, el cual se adecuaba a lo simulado en SCAPS-1D para la capa n.

Tabla TA2.2. Espesor de las películas obtenido por reflectancia

Muestras	Espesor reflectancia (nm)	Espesor-Swanepoel
ZnO-1	178	210

ZnO-2	183	222
ZnO-3	31	---
ZnO-4	29	---
ZnO-5	28	---
ZnO-6	37	---
ZnO-7	24	---
ZnO-8	120	---

En la figura A2.3, se muestra el método Swanepoel aplicado para la obtención del espesor de las películas ZnO-1 y ZnO-2, en las que se utilizaron los 2 máximos de cada espectro obtenido con la envolvente (línea roja) y posteriormente se realizaron los cálculos para obtener el espesor.

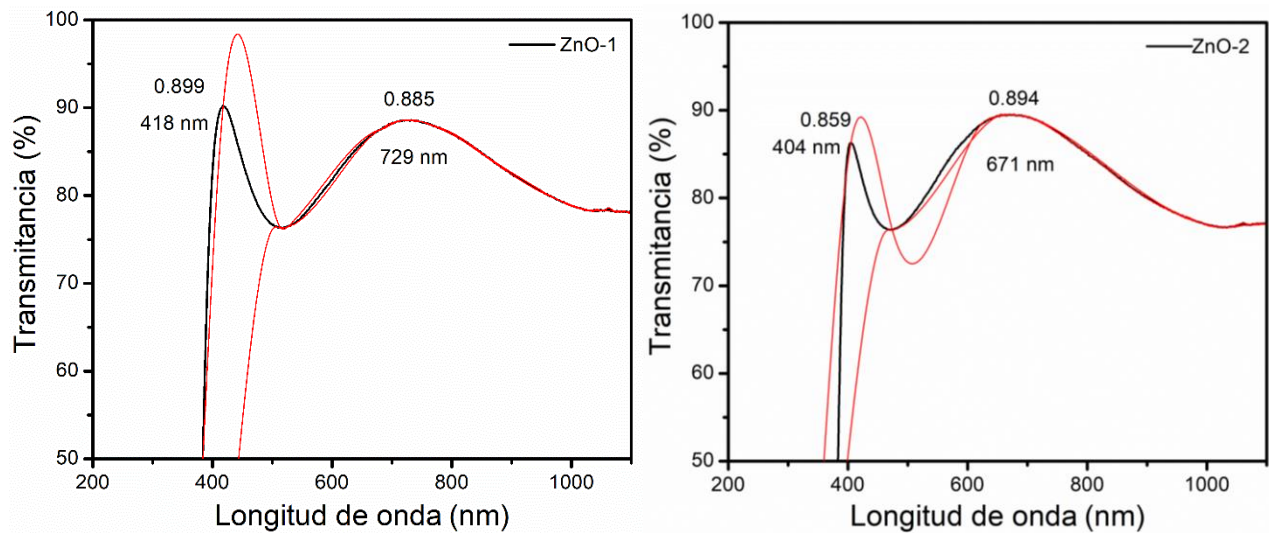


Figura A2.3. Espectro de transmitancia de las muestras ZnO-1 y ZnO-2, con los valores de los máximos que presentan.

La evaluación de los parámetros estructurales y ópticos del ZnO determinaron la potencia (40W), tiempo (60 min), flujos ($\text{Ar}=15$ sccm y $\text{O}_2=3$ sccm) y presión (14 mTorr) para los depósitos de las películas de IZO.

Anexo 3

Ecuaciones para la construcción del diagrama de bandas

En este apartado se muestran las ecuaciones utilizadas para la construcción del diagrama de bandas de las heterouniones IZO/CdTe e IZO/CuO. Para fines ilustrativos solo se muestran los cálculos de la hetero-unión IZO/CdTe.

Tabla TA3.1 Ecuaciones utilizadas para la construir el diagrama de bandas de las heteroestructuras de las celdas solares fabricadas.

$a) \Delta E_C = q(\chi_n - \chi_p)$	$b) \Delta E_V = \Delta E_g + \Delta E_C$
$c) V_{bi} = \phi_{sp} - \phi_{sn}$	$d) N_i = \sqrt{N_C N_V \exp\left[\frac{-E_g}{KT}\right]}$
$e) p_0 = \frac{(N_a - N_d)}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a - N_d}{2}\right)^2 + n_i^2}$	$f) n_0 = \frac{(N_d - N_a)}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2}\right)^2 + n_i^2}$
$g) p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}$	$h) n_0 = \frac{n_i^2}{p_0}$
$i) x_p = \left[\frac{2 \varepsilon_n \varepsilon_p N_{dn} V_{bi}}{e N_{ap} (\varepsilon_n N_{dn} + \varepsilon_p N_{ap})} \right]^{1/2}$	$j) x_n = \left[\frac{2 \varepsilon_n \varepsilon_p N_{ap} V_{bi}}{e N_{dn} (\varepsilon_n N_{dn} + \varepsilon_p N_{ap})} \right]^{1/2}$
$k) W = x_n + x_p$	
$l) V_{bip} = \frac{e N_{ap} x_p^2}{2 \varepsilon_p}$	$m) V_{bin} = \frac{e N_{dn} x_n^2}{2 \varepsilon_n}$
$n) E_{Fp} = E_i - KT \ln \frac{p_0}{n_i}$	$\tilde{n}) E_{Fn} = KT \ln \frac{n_0}{n_i} + E_i$

En esta sección se muestran los valores utilizados para la construcción del diagrama de bandas IZO/CdTe (Fig. 42). Los cálculos de la diferencia de energía en la banda de conducción y banda de valencia ΔE_C y ΔE_V fueron de 0.2 eV y de 1.65 eV respectivamente. El voltaje interconstruido, $V_{bi} = 0.63$ V, denota la diferencia de potencial entre los lados p y n.

$$a) \Delta E_C = e(\chi_n - \chi_p)$$

$$\Delta E_C = e(4.5 - 4.3)$$

$$\Delta E_C = 0.2 \text{ eV}$$

$$b) \Delta E_V = \Delta E_g + \Delta E_C$$

$$\Delta E_V = (2.9 - 1.45) + 0.2$$

$$\Delta E_V = 1.65 \text{ eV}$$

$$c) V_{bi} = \phi_{sp} - \phi_{sn}$$

$$V_{bi} = 5.7 - 4.7$$

$$V_{bi} = 1.0 \text{ eV}$$

Se calculó la concentración intrínseca del semiconductor tipo p (CdTe) y el semiconductor tipo n (IZO). Para CdTe la concentración intrínseca fue de $2.53 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ y para el IZO la concentración fue de $3.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$. También se realizó el cálculo de la concentración de electrones y huecos en equilibrio térmico p_0 y n_0 de la capa p (CdTe) y la capa n (IZO).

$$d) N_i^2 = N_C N_V \exp\left[\frac{-E_g}{KT}\right] \quad N_i = \sqrt{N_C N_V \exp\left[\frac{-E_g}{KT}\right]}$$

CdTe

$$n_i = \sqrt{(8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3})(1.8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}) \exp\left[\frac{-1.45 \text{ eV}}{(8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(300 \text{ K})}\right]}$$

$$n_i = 2.53 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$$

$$e) p_0 = \frac{(N_a - N_d)}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_a - N_d}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

$$p_0 = \frac{(1 \times 10^{16} - 0)}{2} + \sqrt{\left(\frac{1 \times 10^{16} - 0}{2}\right)^2 + (2.53 \times 10^6)^2}$$

$$p_0 = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$h) n_0 = \frac{n_i^2}{p_0}$$

$$n_0 = \frac{(2.53 \times 10^6)^2}{1.0 \times 10^{16}}$$

$$n_0 = 6.4 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$$

IZO

$$d) n_i = \sqrt{(5.6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3})(1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}) \exp\left[\frac{-2.9 \text{ eV}}{(8.6 \times 10^{-5} \text{ eV/K})(300 \text{ K})}\right]}$$

$$n_i = 3.33 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$$

$$f) n_0 = \frac{(N_d - N_a)}{2} + \sqrt{\left(\frac{N_d - N_a}{2}\right)^2 + n_i^2}$$

$$g) p_0 = \frac{n_i^2}{n_0}$$

$$n_0 = \frac{(1 \times 10^{20} - 0)}{2} + \sqrt{\left(\frac{1 \times 10^{20} - 0}{2}\right)^2 + (3.33 \times 10^{-5})^2}$$

$$p_0 = \frac{(3.3 \times 10^{-5})^2}{1.0 \times 10^{20}}$$

$$n_0 = 1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$$

$$p_0 = 1.1 \times 10^{-29} \text{ cm}^{-3}$$

Se obtuvo el ancho de la región de carga espacial entre la heterounión de la celda solar IZO/CdTe.

$$i) x_p = \left[\frac{2 \epsilon_n \epsilon_p N_{dn} V_{bi}}{e N_{ap} (\epsilon_n N_{dn} + \epsilon_p N_{ap})} \right]^{1/2}$$

$$x_p = \left[\frac{2 (9.0 * 8.85^{-14})(9.4 * 8.85^{-14})(1 \times 10^{20})(1.0)}{(1.6 \times 10^{-19})(1 \times 10^{16})(7.97 \times 10^{-13} * 1 \times 10^{20}) + (8.32 \times 10^{-13} * 1 \times 10^{16})} \right]^{1/2}$$

$$x_p = 3.22 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$j) x_n = \left[\frac{2 \epsilon_n \epsilon_p N_{ap} V_{bi}}{e N_{dn} (\epsilon_n N_{dn} + \epsilon_p N_{ap})} \right]^{1/2}$$

$$x_n = \left[\frac{2 (9.0 * 8.85^{-14})(9.4 * 8.85^{-14})(1 \times 10^{16})(1.0)}{(1.6 \times 10^{-19})(1 \times 10^{20})(8.85 \times 10^{-13} * 1 \times 10^{20}) + (8.32 \times 10^{-13} * 1 \times 10^{16})} \right]^{1/2}$$

$$x_n = 3.22 \times 10^{-9} \text{ cm}$$

$$k) W = x_n + x_p$$

$$W = 0.322 \mu\text{m}$$

Se obtuvo el voltaje intercostruido del lado p y del lado n respectivamente.

$$l) V_{bip} = \frac{e N_{ap} x_p^2}{2\epsilon_p}$$

$$m) V_{bin} = \frac{e N_{dn} x_n^2}{2\epsilon_n}$$

$$V_{bip} = \frac{(1.6 \times 10^{-19})(1 \times 10^{16})(3.22 \times 10^{-5})^2}{2(8.32 \times 10^{-13})}$$

$$V_{bin} = \frac{(1.6 \times 10^{-19})(1 \times 10^{20})(3.22 \times 10^{-9})^2}{2(7.97 \times 10^{-13})}$$

$$V_{bip} = 0.99 \text{ eV}$$

$$V_{bin} = 1.0 \times 10^{-4} \text{ eV}$$

Obtención de la energía de Fermi del semiconductor tipo p (CdTe) y el semiconductor tipo n (IZO).

CdTe

$$n) E_{Fp} = 0.725 - (0.0259) \ln \frac{1 \times 10^{16}}{2.53 \times 10^6}$$

$$E_{Fp} = 0.15 \text{ eV}$$

IZO

$$\tilde{n}) E_{Fn} = KT \ln \frac{n_0}{n_i} + E_i$$

$$E_{Fn} = (0.0259) \ln \frac{1 \times 10^{20}}{3.33 \times 10^{-5}} + 1.45$$

$$E_{Fn} = 2.91 \text{ eV}$$

Anexo 4

Métrica para determinar la mejor película de IZO

En la tabla T4A.1 se muestran los parámetros estructurales (Densidad de dislocación y Estrés), morfológicos (Rugosidad), ópticos (Transmitancia promedio, band gap y energía de Urbach) y eléctricos relacionando la transmitancia con la resistividad de las películas (FOM) evaluados. La calificación asignada a cada uno de los rangos considerados fue de acuerdo con lo reportado en la literatura para este tipo de películas, se asignó una calificación mínima de 6 y máximo de 10.

Párametros a evaluar	Intervalo 1	Calif. 1	Intervalo 2	Calif. 2	Intervalo 3	Calif. 3
Densidad de dislocación (línea/m ²)	4-5	6	3-4	7	2-3	8
Estrés (GPa)	11-13	6	9-11	7	6-9	8
Rugosidad RMS (nm)	0-4	6	4-8	7	8-12	8
Transmitancia promedio (%)	70-70.7	6	70.7-71.4	7	71.4-72.1	8
Band gap (eV)	2.7 - 2.77	6	2.77 - 2.84	7	2.84 - 2.91	8
Energía de Urbach (meV)	330 - 400	6	260 - 330	7	190 - 260	8
FOM	50-60	6	60-70	7	70-80	8

Tabla A4.1 Métrica para determinar la mejor película de IZO

Intervalo 4	Calif. 4	Intervalo 5	Calif. 5
1-2	9	0-1	10
3-6	9	0-3	10
12-16	9	16-20	10
72.1-72.8	9	72.8-73.5	10
2.91 - 2.98	9	2.98 - 3.08	10
120 - 190	9	50 - 120	10
90-80	9	100-110	10

En la tabla T45.2 se muestra la calificación asignada a las películas de IZO con y sin tratamiento térmico y el promedio obtenido de los parámetros evaluados. Para la fabricación de las celdas solares, se consideraron los valores más altos obtenidos para las películas de IZO con tratamiento térmico, ya que para estas películas se lograron obtener mediciones eléctricas, lo que permitió realizar la figura de mérito entre la transmitancia y la resistividad. Contar con las mediciones eléctricas (concentración de portadores, la movilidad y la conductividad) ayuda a determinar qué materiales son los más adecuados para cada capa y comprender cómo influyen en el transporte y la recombinación de carga.

El valor promedio mayor se obtuvo para IZO-32-TT (8.14), el cual se encuentra sombreado de color verde, sin embargo, también la película de IZO-8-TT obtuvo un valor promedio de

8.0, por lo que se consideraron estas dos películas de IZO para la fabricación de las celdas solares IZO/CdTe e IZO/CuO.

Tabla A4.2 Calificación promedio de los parámetros evaluados para las películas de IZO con y sin tratamiento térmico.

MUESTRA	Densidad de dislocación	Estrés	Rugosidad RMS	Transmitancia promedio	Band gap	Energía de Urbach	FOM	Promedio
ZnO	10	9	7	10	10	10		9.33
IZO8	8	8	10	7	9	9		8.50
IZO16	9	7	7	7	9	8		7.83
IZO24	9	6	6	6	8	8		7.17
IZO32	10	5	6	6	8	8		7.17
IZO40	0	0	6	8	8	6		4.67
ZnO-TT	10	10	7	9	9	10		9.17
IZO8-TT	6	10	6	8	9	9	8	8.00
IZO16-TT	9	8	7	6	9	8	7	7.71
IZO24-TT	9	7	6	7	7	8	10	7.71
IZO-32-TT	10	6	8	7	8	8	10	8.14
IZO-40-TT	0	0	7	8	6	5	6	4.57

Anexo 5

Caracterización estructural, morfológica, composición química, óptica y eléctrica de las películas de IZO con tratamiento térmico.

Caracterización estructural

La Figura A5.1 muestra los resultados de GI-XRD de las películas del In, ZnO e IZO tratadas térmicamente. Se observó que la película de ZnO-TT (Figura A5.1.a) exhibe una orientación preferencial a lo largo del plano (002) ubicado a 34.42° y también presenta un pico de menor intensidad a 62.84° , correspondiente al plano (103), estructura hexagonal wurtzita consistente con el patrón PDF ICDD PDF 00-036-1451. Para las películas de IZO-TT, se observó un ensanchamiento que puede atribuirse a la incorporación de indio en la red cristalina de ZnO y un desplazamiento del pico principal hacia ángulos más menores. En particular, cuando el indio se incorpora a la red de ZnO, genera deformaciones y la sustitución de Zn^{+2} por In^{+3} y/o el aumento de átomos intersticiales de In y Zn, lo que promueve el desorden estructural.

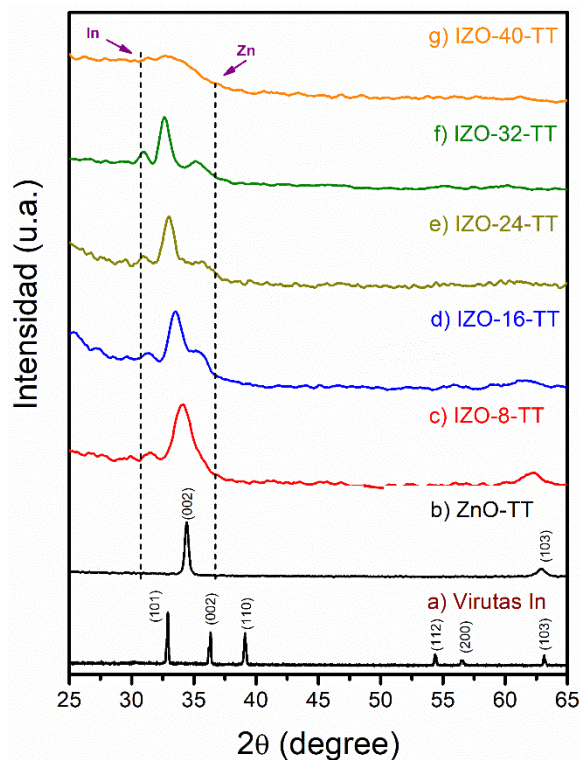


Figura A5.1. Patrones GI-XRD de a) virutas de indio, b) ZnO-TT, y c-g) películas IZO-TT.

La Tabla TA5.1 muestra el tamaño promedio de cristalito (D) que se calculó a partir del FWHM (β) del pico de difracción (002) utilizando la ecuación de Debye-Scherrer $D = K\lambda / (\beta \cos\theta)$ donde K es el factor de corrección, que tiene un valor de 0.9, λ es la longitud de onda de rayos X y θ es el ángulo de Bragg. La película de ZnO tiene un tamaño de

cristalito de ~25.73 nm antes de la incorporación de In. Sin embargo, es evidente que el tamaño de los cristales disminuye y el valor más alto de densidad de dislocaciones ($\delta \approx 4.37 \times 10^{15}$ línea/m²) se obtiene en la muestra IZO-8 cuando el indio comienza a incorporarse a la red. Esto puede estar relacionado con la deformación de la red y las múltiples fases cristalinas presentes en la muestra IZO-8. Sin embargo, de las muestras IZO-16 a IZO-32, el tamaño de los cristales aumenta de 8.25 a 10.12 nm y la densidad de dislocaciones disminuye, lo que resulta en una menor distorsión de las líneas en la red a estas concentraciones de In.

Tabla TA5.1. Parámetros cristalográficos obtenidos para todas las muestras.

Muestras	Plano	2 θ	FWHM	Tamaño de cristalito (nm)	Densidad de dislocación (línea/m ²) x 10 ¹⁵	Radios atómicos (In/In+Zn)	Compuestos homólogos
ZnO-TT		34.42	0.3231	25.73	0.15	----	----
IZO-8-TT		34.08	1.7368	4.78	4.37	0.061	In ₂ Zn ₂₈ O ₂₀
IZO-16-TT	(002)	33.56	1.0052	8.25	1.46	0.122	In ₂ Zn ₁₄ O ₁₇
IZO-24-TT		32.99	0.8956	9.84	1.03	0.160	In ₂ Zn ₁₀ O ₁₃
IZO-32-TT		32.65	0.8176	10.12	0.97	0.229	In ₂ Zn ₅ O ₈
IZO-40-TT	----	----	----	----	----	0.604	----

El análisis de espectroscopía micro-Raman (Fig. A.5.2) para la película de ZnO-TT mostró los modos vibracionales ya identificados para el ZnO sin tratamiento térmico. Y las películas de IZO-TT también mostraron la desaparición del modo E₂(alto), al incorporarse el indio.

Todas las películas muestran dos picos amplios e intensos dentro del rango de 534 a 622 cm⁻¹ y de 1047 a 1138 cm⁻¹, atribuido a los modos superpuestos A₁(LO) y E₁(LO) y TO+LO y 2LO respectivamente. Además, a medida que la concentración de indio aumenta, el ensanchamiento de estos picos es mayor.

El modo E₁(LO), asociado a las vacancias de oxígeno se encuentra centrado únicamente para el ZnO-TT alrededor de 579 cm⁻¹, mientras que para las películas de IZO-TT se observa un desplazamiento de este pico a frecuencias mayores lo que podría relacionarse con una disminución de las vacancias de oxígeno y un aumento del enlace In-O modo vibracional alrededor de 630 cm⁻¹ y la aparición del modo desde ~110 a 133 cm⁻¹. Por otra parte, para los modos TO+LO y 2LO los desplazamientos a frecuencias altas y bajas podrían indicar cambios en la longitud o los ángulos de los enlaces.

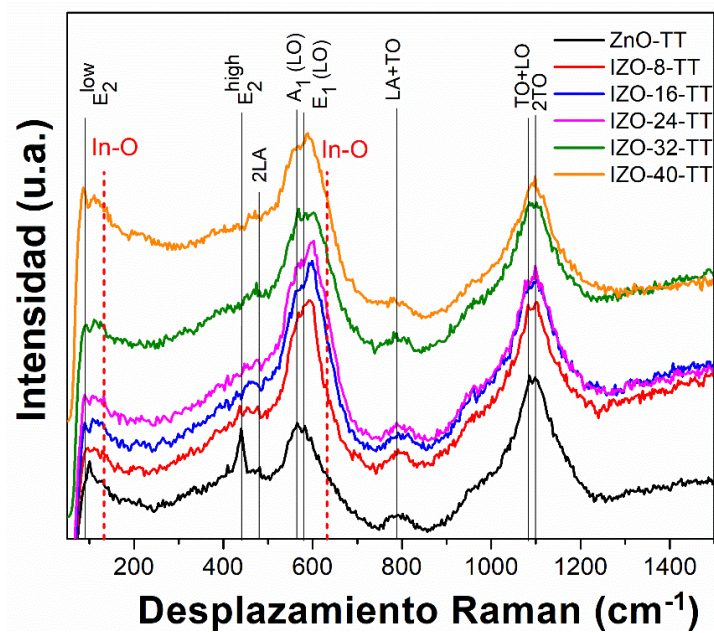


Figura A5.2. Espectros Raman de las películas de ZnO-TT e IZO-TT.

Caracterización morfológica

La figura A5.3 corresponde a las películas con tratamiento térmico tanto del ZnO-TT, como de IZO-TT. Para todas las películas se observó una superficie lisa con una distribución homogénea de partículas ~ 20 nm. En general las películas muestran una textura rocosa con formas de granos no definidos y una superficie más saturada, en comparación con las películas de IZO sin tratamiento térmico.

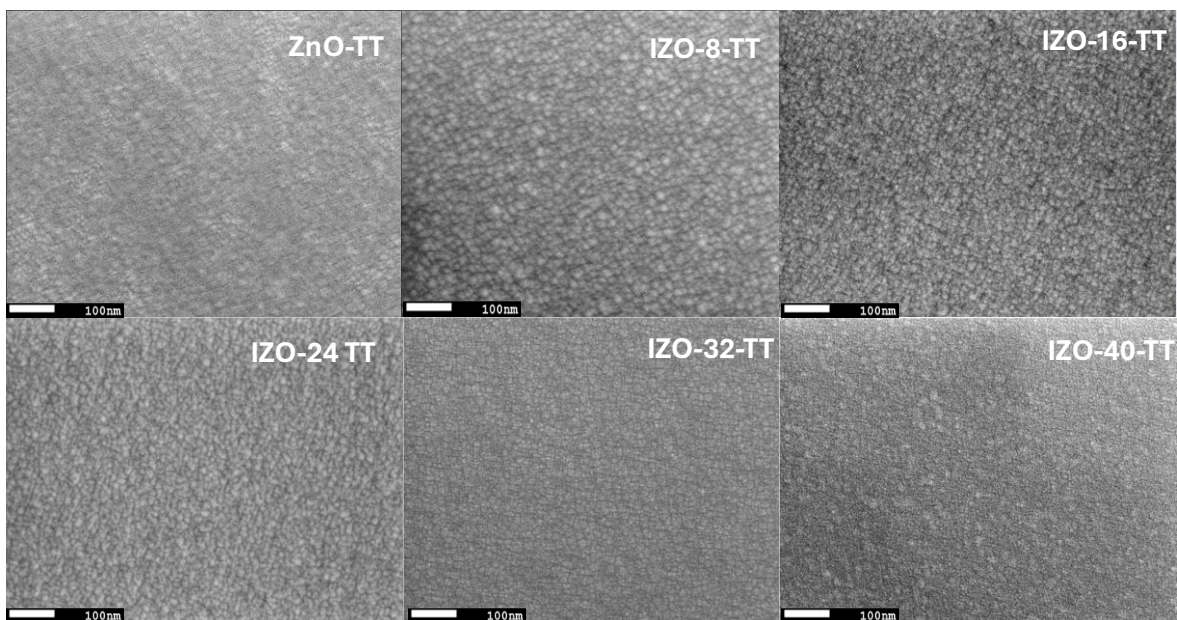


Figura A5.3. Imágenes FE-SEM a) ZnO-TT, b) IZO-8-TT, c) IZO-16-TT, d) IZO-24-TT, e) IZO-32-TT y f) IZO-40-TT.

Se realizó el análisis del área de los granos para las películas de ZnO e IZO con y sin tratamiento térmico. En general para las películas sin tratamiento térmico se observa un área predominante ≤ 50 nm. Y para las películas con tratamiento térmico se observa una ligera distribución mayor de 50 a 200 nm excepto para IZO-40-TT. El tamaño y la forma no definida del grano para estas películas dificulta el análisis estadístico, pero fue posible observar una diferencia entre las películas con y sin tratamiento térmico.

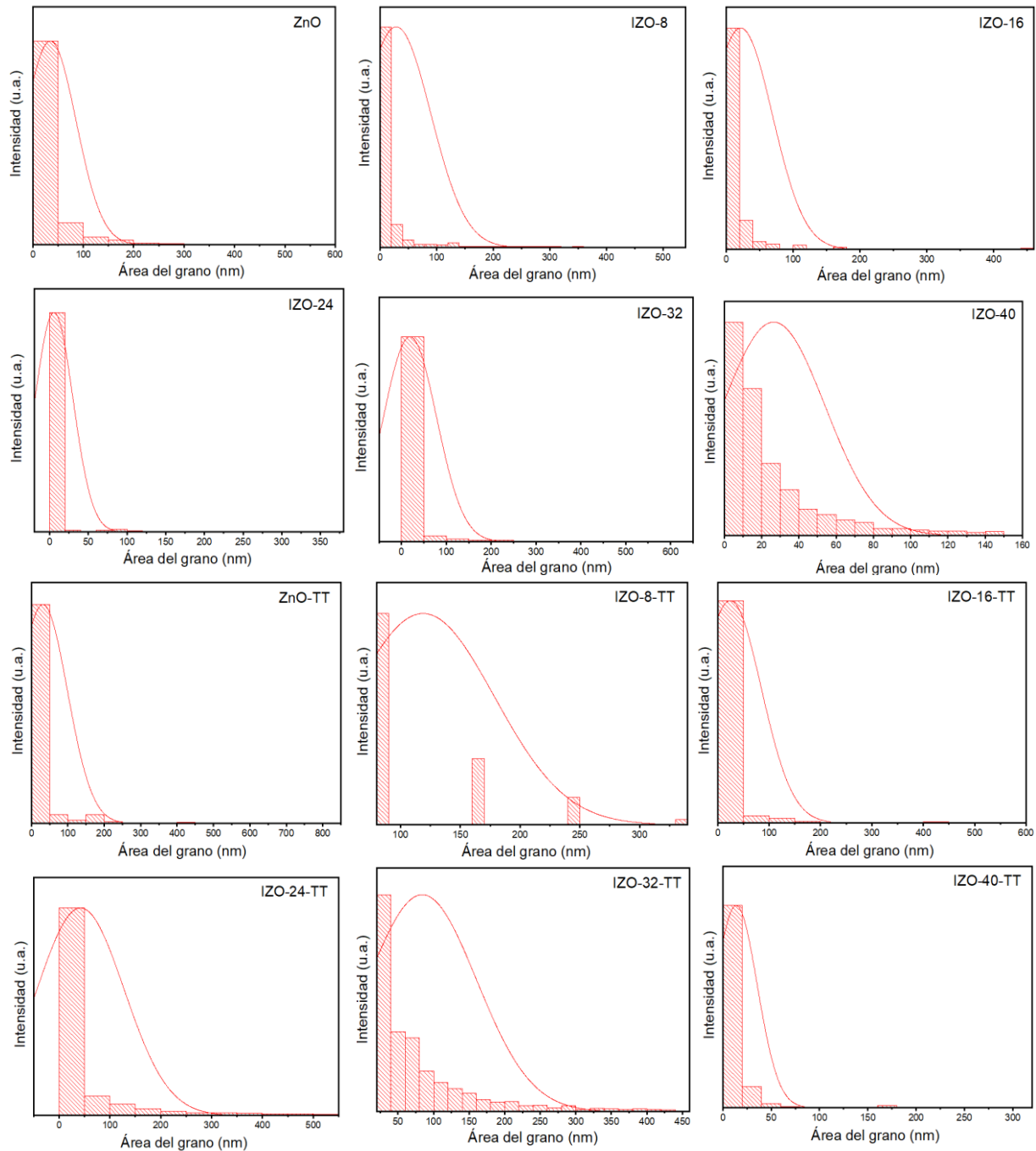


Figura A5.4. Gráficas de la distribución del área de grano vs intensidad para las películas de ZnO e IZO con y sin tratamiento térmico.

La tabla TA.5.3 presenta los resultados del análisis elemental EDS de la superficie de ZnO-TT y las películas de IZO-TT. Los resultados muestran una tendencia del contenido de zinc a disminuir mientras el contenido de indio aumenta. Sin embargo, este análisis solo confirma la presencia de Zn e In en las películas y en la caracterización química mediante XPS de alta resolución se muestra la cuantificación de cada elemento.

Tabla TA.5.3. Porcentaje en peso y atómico de los elementos presentes en las películas de IZO tratadas térmicamente.

Elemento	Oxígeno		Zinc		Indio		Silicio	
	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico	% Peso	% Atómico
ZnO-TT	35.81	59.74	38.27	15.63	0	0	25.92	24.63
IZO-8-TT	35.39	59.19	34.76	14.23	2.59	0.60	27.26	25.97
IZO-16-TT	38.63	59.92	23.53	8.94	3.45	0.75	34.39	30.39
IZO-24-TT	36.60	58.69	23.58	9.26	6.25	1.40	33.57	30.66
IZO-32-TT	36.98	58.68	22.59	9.07	9.08	2.08	31.35	30.17
IZO-40-TT	38.46	61.97	16.80	6.99	16.80	3.98	27.94	27.06

Se realizó el análisis de la morfología superficial de las películas de ZnO-TT e IZO-TT en un área de 400 μm^2 mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Para todas las películas se evaluaron 3 zonas y el promedio de la Rugosidad cuadrática media (RMS), asimetría superficial (S_{sk}), la rugosidad promedio y la curtosis superficial (S_{ku}) se muestran en la tabla TA5.4. Las películas presentan una rugosidad cuadrática media (RMS) desde 3.92 a 9.31 nm y una rugosidad promedio desde 2.32 a 4.72 nm. Sin embargo, como se observó estos valores presentan una alta desviación estándar lo cual se atribuye a la asimetría superficial dominada por picos, pero también se atribuyen a los altos valores de curtosis que avalúan distribución de alturas. Por lo tanto, en este análisis de morfología para las películas de IZO con tratamiento térmico se observó un aumento de la rugosidad con respecto a las películas de IZO sin tratamiento, por ello en la figura 80 se muestran las gráficas comparativas de la Rugosidad RMS, la Rugosidad promedio, la Asimetría y la Curtosis superficiales.

Tabla TA5.4. Promedio de la Rugosidad cuadrática media (RMS), asimetría de la superficie y rugosidad promedio de las películas tratadas térmicamente.

Muestras	RMS (nm)	Asimetría superficial (S_{sk})	Rugosidad promedio (nm)	Curtosis superficial (S_{ku})
ZnO-TT	6.18±2.3	14.88±7.01	2.34±1.16	354.1±242.0

IZO-8-TT	3.92±1.14	3.98±3.52	2.32±0.45	42.0±45.3
IZO-16-TT	4.46±1.81	1.35±0.70	3.41±1.39	7.5±3.7
IZO-24-TT	3.95±1.49	2.54±1.89	3.01±1.45	17.1±17.7
IZO-32-TT	9.31±7.02	2.67±2.36	4.72±2.24	16.9±18.2
IZO-40-TT	4.46±1.40	1.21±0.23	3.58±1.23	4.85±1.2

En la imagen A5.5 se muestra la textura y rugosidad de las películas de ZnO-TT e IZO-TT. Para ZnO-TT se observó un crecimiento columnar esférico con una distribución de diversas alturas en los picos la cual denota una asimetría superficial. Para las películas de IZO-8-TT, IZO-16-TT e IZO-24-TT se observó una agrupación de las columnas distribuidas aleatoriamente en la superficie con una terminación asimétrica, mientras que para IZO-32 es posible observar una agrupación de mayor tamaño, esta diferencia de altura se relaciona con el aumento en la rugosidad y curtosis superficial. Finalmente, para IZO-40-TT se observó una baja rugosidad, que se podría atribuir a una menor distribución y agrupación de las columnas.

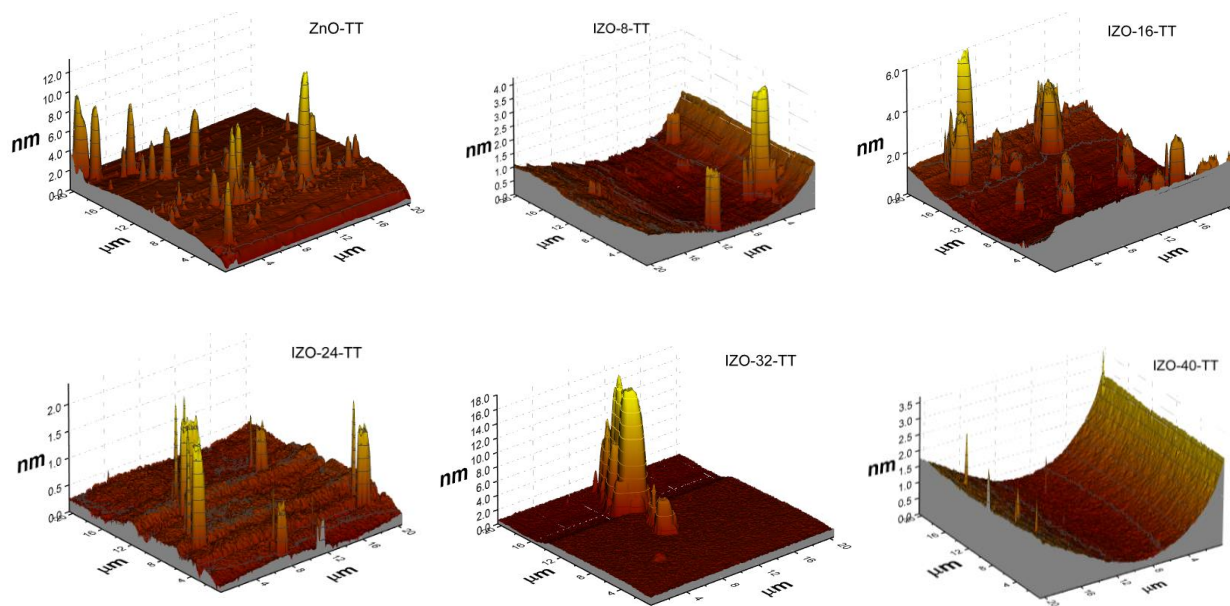


Figura A5.5. Imágenes AFM de las películas a) ZnO-TT y b-f) IZO-TT con diferentes concentraciones de indio.

Composición química

La Figura A5.6 muestra los espectros de XPS de las películas de ZnO-TT e IZO-TT, que identifican las energías de enlace correspondientes a Zn, In y O. Para estas películas tratadas térmicamente se encontraron las mismas especies químicas que para IZO sin tratamiento, entre ellas el pico atribuido a los intersticiales de Zn (493.8 eV) y un aumento en la intensidad de los picos de indio (~ 444.9 y $\sim 452.6 \text{ eV}$) al incrementar el número de virutas utilizadas. Sin embargo, para estas películas tratadas térmicamente se localizaron

dos picos con una energía de enlace de 101 y 162 eV, que se atribuyen a la pérdida de Zn según lo reportado en la literatura.

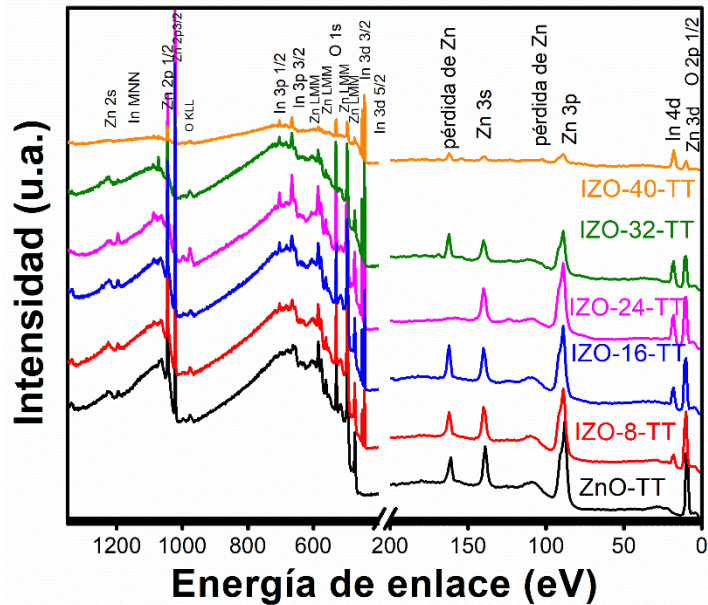


Figura A5.6. Espectro de estudio de las películas de ZnO-TT e IZO-TT.

En la figura A5.7 se muestra el análisis de perfiles XPS del ZnO-TT, IZO-8-TT, IZO-16-TT, IZO-24-TT, IZO-32-TT e IZO-40-TT. Se observa que el ZnO-TT presentó un ligero porcentaje atómico mayor de zinc (figura A5.6a). Mientras que las películas de IZO (figuras A5.6b a A5.6.f) presentaron una disminución de zinc y un aumento en la concentración de indio desde IZO-8 hasta IZO-40. A pesar de que el tratamiento térmico se realizó en una atmosfera de argón las películas presentaron un porcentaje de oxígeno >50 %. Esto se puede atribuir a una redistribución del oxígeno dentro de la película y la incorporación de oxígeno del entorno, como un contaminante.

Por otra parte, la película de IZO-40-TT presentó la mayor concentración de indio (~29%) respecto al zinc (19%), pero también la mayor concentración de oxígeno (~52%), lo cual según lo reportado en la literatura promueve la formación de una fase amorfa, como se confirmó para esta película en DRX e incremento en la transmitancia, ya que las películas amorfas tienden a tener un índice de refracción más uniforme, lo que reduce la dispersión de la luz. Con este análisis es posible verificar que las películas en su mayoría son homogéneas, así como el porcentaje elemental del IZO.

También las películas de IZO-8 a IZO-32 presentaron un aumento en la concentración de oxígeno y aunque las películas son cristalinas este aumento en la transmitancia se podría atribuir a la reducción de las vacantes de oxígeno.

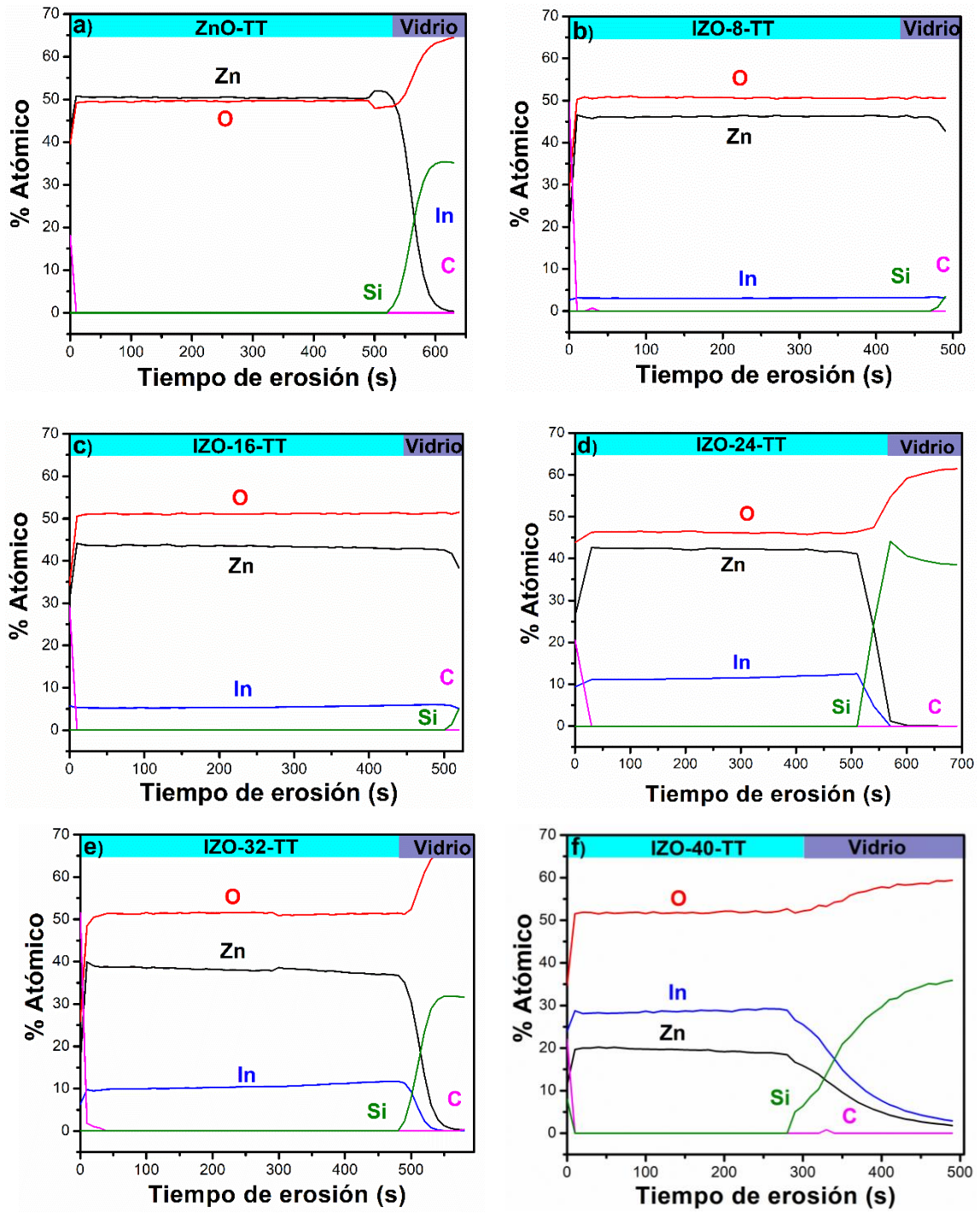


Figura A5.7. Perfil XPS: a) ZnO-TT, b) IZO-8-TT, c) IZO-16-TT, d) IZO-24-TT, e) IZO-32-TT y f) IZO-40-TT.

Obtención de la fórmula de los compuestos homólogos a partir de la composición promedio de las películas obtenidas por XPS (Tabla TA.5.4). Esta observación se ve respaldada por la relación $\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})$ calculada a partir de los datos de XPS. Para $\text{In}_2\text{Zn}_{17}\text{O}_{20}$, la relación teórica es:

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=2/(17+2)=0.105$$

A partir del perfil de XPS, la composición promedio de la película de IZO-8 es de 5 % In y 45 % Zn, lo que resulta en:

$$\text{In}/(\text{In}+\text{Zn})=(5\%)/(45\%+5\%)=0.1$$

Por lo que se utilizó esta relación para calcular los radios atómicos ($\text{In}/\text{In}+\text{Zn}$) y la fórmula de los compuestos homólogos para las películas de IZO con y sin tataniento térmico.

Tabla TA5.5. Porcentaje atómico de los elementos de las películas de IZO obtenidos por XPS, relación de radios atómicos y compuestos homólogos.

Muestras	Zn	O	In	C	Radio Atómico ($\text{In}/\text{In}+\text{Zn}$)	Compuestos homólogos
ZnO-TT	50.33	49.31	0	0.34	-----	-----
IZO-8-TT	45.65	50.20	3.08	1.04	0.061	$\text{In}_2\text{Zn}_{28}\text{O}_{20}$ 0.06
IZO-16-TT	43.12	50.81	5.49	0.57	0.122	$\text{In}_2\text{Zn}_{14}\text{O}_{17}$ 0.125
IZO-24-TT	40.59	50.56	8.03	0.82	0.160	$\text{In}_2\text{Zn}_{10}\text{O}_{13}$ 0.160
IZO-32-TT	37.65	50.76	10.44	1.12	0.229	$\text{In}_2\text{Zn}_5\text{O}_8$ 0.285
IZO-40-TT	19.21	51.26	28.48	0.76	0.604	-----

Cambios optoelectrónicos

La figura A5.8a muestra los espectros de transmitancia de películas de ZnO-TT, IZO-TT y CdS de 200 a 1100 nm. Para ZnO-TT, se observó una pendiente doble, que podría atribuirse a la formación de bandas inducida por defectos en el material. Para películas de IZO, se observó una transmitancia máxima (~99%) en $\lambda \approx 450\text{-}530$ nm. Por el contrario, CdS presentó una transmitancia más baja con una absorción parásita entre 400 y 500 nm. Esto demuestra que las películas de IZO son adecuadas para su uso como capas de ventana en células solares. Por otro lado, en la figura A5.8b se muestran los valores de la energía de band gap, la cual fue determinada por el método ASF, y la energía de Urbach (E_u). En el caso del band gap, conforme aumentó la concentración de indio, la energía del band gap disminuyó de 2.93 a 2.74 eV desde IZO-8-TT hasta IZO-40-TT. También conforme se incorporó In a la red de ZnO, el E_u aumentó, lo que podría indicar más defectos estructurales. Para CdS, se encontró un valor de band gap de 2.38 eV y $E_u=105$ meV,

aunque estos valores son menores a los de las películas de IZO, su baja transmitancia implica pérdidas significativas de absorción y reflexión.

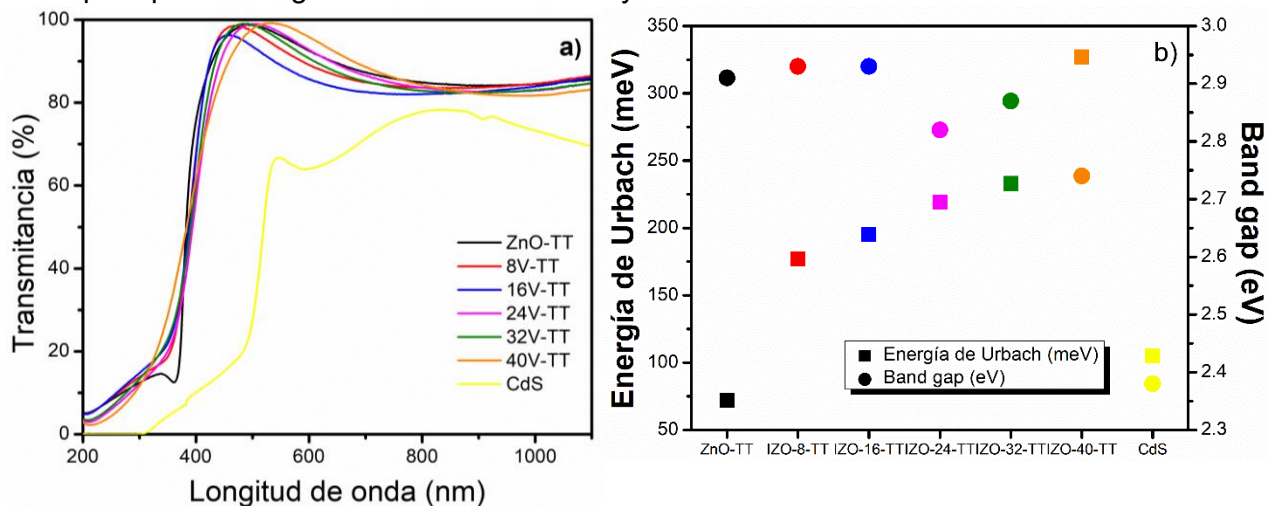


Figura A5.8. Propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnO-TT e IZO-TT: a) Espectros de transmitancia y b) Comportamiento del band gap y energía de Urbach.

En la Tabla TA5.6, se muestran los parámetros ópticos (%T550, %Tprom.) y eléctricos ((conc. portadores (cm^{-3}), movilidad (cm^2/Vs), resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)), figura de mérito (FOM) y espesor (μm) de las películas de ZnO, IZO y CdS. La transmitancia promedio se calculó integrando el área bajo la curva de $\lambda= 200$ a 1100 nm, las películas de IZO-TT tienen una transmitancia promedio de $\sim 71\%$ mientras que CdS es 49% . La concentración máxima de portadores ($7\text{E}+19 \text{ cm}^{-3}$) se observa para IZO-32-TT y la movilidad máxima ($8.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) se observa para IZO-40. La resistividad de todas las películas de IZO-TT es del orden de $10\text{E}-2 \Omega\cdot\text{cm}$. Por otra parte, se calculó la figura de mérito (FOM) para evaluar el desempeño de las películas, encontrando los mejores valores de FOM para IZO-32-TT, película candidata para la fabricación de celdas solares de heterojunción IZO/CdTe e IZO/CuO.

Tabla TA5.6. Parámetros ópticos y eléctricos de las películas de ZnO, IZO y CdS

Muestras	T ₅₅₀ nm (%)	Transmitancia visible prom. (%)	Concentración de portadores (cm^{-3})	Movilidad (cm^2/Vs)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	FOM ($\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$)	Espesor (μm)
ZnO-TT	96.23	72.36					0.126
IZO-8-TT	92.96	71.72	5E19	3.4	0.039	77.13	0.126
IZO-16-TT	89.06	70.51	4E19	3.0	0.045	63.59	0.115
IZO-24-TT	96.88	71.01	1E19	1.4	0.029	100.72	0.134
IZO-32-TT	95.06	71.16	7E19	3.2	0.027	108.85	0.126
IZO-40-TT	98.96	71.73	1E19	8.9	0.059	51.01	0.126
CdS	66.62	49.54	1E16	36.0	12.5	0.11	0.130

Anexo 6

Ajuste del Espectro de Absorción (ASF)

El método de Ajuste del Espectro de Absorción (ASF) es una técnica utilizada para determinar la banda prohibida óptica de semiconductores, específicamente los nanoestructurales, mediante el análisis de su espectro de absorbancia. Se basa en ajustar los datos de absorbancia a un modelo que considera las transiciones ópticas y los efectos de cola de banda, lo que permite calcular la banda prohibida sin necesidad de información adicional como el espesor de la película.

Este método implica representar gráficamente el cuadrado de la absorbancia frente a la longitud de onda y extrapolar la porción lineal de la curva para encontrar el punto donde la curva interseca el eje x. Este punto de intersección corresponde a la energía de la banda prohibida óptica.

El método ASF es particularmente útil para semiconductores nanoestructurales debido a la posible presencia de efectos de cola de banda (un ensanchamiento de las bandas de energía). El método ASF puede utilizarse para determinar la anchura de estas colas de banda.

En esencia, el método ASF permite estimar el band gap de los semiconductores mediante el análisis de la forma en que absorben la luz, lo que lo convierte en una herramienta valiosa para la caracterización de materiales, especialmente para materiales nanoestructurados.

Los valores del band gap se obtienen calculando directamente con la ayuda del parámetro λ_g mediante la siguiente ecuación:

$$Abs(\lambda) = B_1 \lambda \left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_g} \right)^m + B_2$$

Donde $B_1 = (hc)^{m-1} \times \frac{d}{2.303}$ y $B_2 = \text{constante}$