



2
2e.

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

UNIDAD ACADEMICA DE LOS CICLOS PROFESIONAL
Y DE POSGRADO DEL COLEGIO DE CIENCIAS
Y HUMANIDADES

ESTUDIO DE FACTIBILIDAD DEL USO DE NUEVOS
MATERIALES ABSORBEDORES EN CELDAS
SOLARES ELABORADAS POR DEPOSITO QUIMICO.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN ENERGIA SOLAR
(OPCION FOTOVOLTAICA)
P R E S E N T A :
AIREL NUÑEZ RODRIGUEZ

CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ENERGIA

ENERO 1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

El presente trabajo fue realizado en el Centro de Investigación en Energía de la Universidad Nacional Autónoma de México. Aprobado, dirigido y corregido por el **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.**, para ser presentado como tesis para obtener el grado de Maestría en Energía Solar (Opción Fotovoltaica) que otorga la Unidad Académica de los Ciclos Profesional y de Posgrado del Colegio de Ciencias y Humanidades de la Universidad Nacional Autónoma de México.

A mi princesita Dany

A mis padres y hermanos

Deseo hacer llegar mi más sincero agradecimiento al Dr. P. K. Nair por su acertada dirección de este trabajo y por todos los conocimientos transmitidos. Agradezco a la Dra. M. T. S. Nair, Dra. Marina Rincón, Dr. Armando Ortiz y al Dr. Enrique Sansores por la revisión y valiosas recomendaciones hechas al trabajo. A la Maestra Leticia Baños por su cooperación en las mediciones de rayos X. Al M. en C. J. Campos por su colaboración en las mediciones electrónicas. Al M. en C. A. Sánchez y Téc. O. Gómez-Daza, por el apoyo general en el laboratorio. Al M. en C. V. M. Garcia, Fis. Y. Rodríguez, I. Q. Y. Peña, I. Q. O. L. Arenas, Q. I. I. Ayala y a (I. Q.) J. C. Garcia por su ayuda en la preparación de algunas películas. A la Lic. Ana María por su apoyo en la búsqueda de información. A la Lic. E. M. Guerrero por su apoyo incondicional en todo momento. A todos los compañeros del Departamento de Materiales Solares y del CIE en general por su ayuda y amistad. A todos los que de una forma u otra contribuyeron al feliz término de este trabajo por su apoyo en los momentos difíciles.

Un agradecimiento especial merece la Dirección General de Intercambio Académico de la UNAM, por su invaluable apoyo económico, sin el cuál no habríamos podido llevar a cabo esta empresa; y en particular a Ana María Vaca, por su siempre amable atención.

A todos MUCHAS GRACIAS

PREFACIO

No hay duda de que la búsqueda de fuentes de energía alternativas a los hidrocarburos se vuelve cada día más imperante, por el impacto ambiental que representan los desechos provenientes de la quema de estos combustibles y por no ser renovables. La energía solar es un candidato muy prometedor para dar respuesta a esta necesidad. En particular, la generación de electricidad por conversión directa de la luz solar (conversión fotovoltaica), presenta, además de las ventajas generales del uso de la energía solar como fuente energética, las ventajas adicionales de que los generadores fotovoltaicos operan de manera silenciosa y no tienen partes móviles, por lo que no requieren de mantenimiento frecuente, entre otras.

Como todo sistema de generación de potencia eléctrica, la conversión fotovoltaica de la energía solar debe cumplir con los requerimientos de costo, eficiencia y tiempo de vida de operación, para poder competir con los sistemas convencionales. Hoy en día los sistemas que cumplen con los requisitos de alta eficiencia de conversión fotovoltaica, resultan aún muy costosos; mientras que por otro lado, los sistemas basados en tecnologías relativamente baratas no alcanzan los niveles de eficiencia requeridos.

Según estas premisas, los fabricantes de celdas solares se encuentran divididos en dos grandes grupos: los que fabrican celdas de alta eficiencia, y que procuran abaratar sus costos; y los que trabajan las celdas con tecnología barata, buscando elevar su eficiencia.

El Departamento de Materiales Solares del Centro de Investigaciones en Energía de la UNAM está incluido en el segundo de estos grupos, teniendo como una de sus principales líneas de investigación el desarrollo de celdas solares por la técnica de depósito químico.

Estos elementos ponen de manifiesto la necesidad de seguir trabajando en la investigación de nuevas tecnologías y materiales para desarrollar celdas solares de bajo costo. Como antecedente se tiene una gran variedad de materiales obtenidos en película delgada por la técnica de depósito químico, de muy buena calidad, como son las películas de: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Sb₂S₃, CuS, CuSe, etc.

Sin embargo, no se ha estudiado de manera consistente la factibilidad del uso de estos materiales en estructuras de celdas solares, donde se requiere el depósito secuencial de

diferentes películas semiconductoras en diferentes baños químicos para lograr las heteroestructuras que muestren el efecto fotovoltaico.

Por lo anterior, consideramos que es el momento oportuno para desarrollar un estudio que nos permita explorar las perspectivas del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico, analizándose las eficiencias alcanzables a través de modelos teóricos, y la factibilidad del desarrollo del depósito secuencial de diferentes películas, sin desprendimiento o disolución de las películas existentes en el sustrato.

Por tal motivo, en el presente trabajo, nos propusimos hacer un estudio de actualización de la tecnología de celdas solares, y en particular de la tecnología de celdas solares en películas delgadas, documentando las ventajas y desventajas de las tecnologías actuales. Una vez ubicados en la panorámica general del estado del arte, hicimos un estudio sistemático de diferentes modelos teóricos para el análisis de celdas solares y su aplicación a la predicción de eficiencias en celdas solares elaboradas con nuevos materiales propuestos, mismos que se pueden elaborar por la técnica de Depósito Químico. Mediante este análisis, salieron a la luz una serie de materiales absorbedores que resultan buenos candidatos en la fabricación de celdas solares eficientes, y muchos de ellos ya han sido desarrollados en el Departamento de Materiales Solares del CIE, por la técnica de depósito químico.

El material tipo-p que conformaría la estructura de las posibles celdas solares, fue desarrollado en el CIE para aplicaciones de controlador solar, entre otras; es por eso que nos dimos a la tarea de desarrollar las películas tipo-p a través de las estructuras PbS-CuS y ZnS-CuS, aprovechando la experiencia adquirida en trabajos previos. Teniendo todos estos elementos a la mano, consideramos que era el momento para hacer el estudio de factibilidad de desarrollo de estructuras p-i-n por depósito secuencial y tratamiento post-depósito, examinando que exhiben comportamiento fotovoltaico. De esta manera surge lo que constituye el primer prototipo de celda solar, fabricada totalmente por depósito químico, y cuyas características se muestran en el capítulo IV.

Basándose en los resultados presentados en esta tesis se demuestra la factibilidad del desarrollo de celdas solares elaboradas por depósito químico, con materiales nuevos cuyo pronóstico de eficiencias las situarían al nivel de las celdas reportadas, y obtenidas por otras técnicas más costosas.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción	I-1
1.2. Conversión fotovoltaica	I-8
1.3. Celda solar fotovoltaica	I-9
1.4. Problemas relacionados con materiales	I-13
1.5. Trabajos reportados, relacionados con la técnica de depósito químico	I-15
1.6. Planteamiento de los objetivos del presente trabajo	I-17

CAPÍTULO II. EVALUACIÓN DE EFICIENCIA MÁXIMA EN CELDAS SOLARES

2.1. Introducción	II-1
2.2. Estructura p-n	II-2
2.3. Celdas solares de homounión	II-8
2.4. Celdas solares de heterounión	II-15
2.5. Predicción de eficiencias de heterouniones	II-18
2.6. Aplicación del modelo de DeVos a la predicción de eficiencia de celdas solares	II-28
2.7. Predicción de eficiencia en celdas solares a base de nuevos materiales	II-36
2.8. Conclusiones del capítulo	II-37

CAPÍTULO III. DEPÓSITO QUÍMICO Y TRATAMIENTO POST-DEPÓSITO DE PELICULAS MULTICAPAS SEMICONDUCTORAS

3.1. Introducción	III-1
3.2. Depósito químico	III-3
3.3. Capas individuales	III-8
3.3.1. Película de CuS	III-8
3.3.2. Película de PbS	III-9
3.3.3. Película de ZnS	III-11
3.4. Capas múltiples (PbS-CuS, ZnS-CuS)	III-11

3.5. Caracterización	
3.5.1. Espesor de las películas	III-13
3.5.2. Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)	III-13
3.5.3. Propiedades ópticas	III-14
3.5.4. Propiedades eléctricas	III-20
3.6. Resultados y discusión.	III-21
3.6.1. Crecimiento de las películas	III-21
3.6.2. Estructura cristalina	III-25
3.6.3. Propiedades ópticas	III-32
3.6.4. Propiedades eléctricas	III-35
3.7. Conclusiones del capítulo	III-39

CAPÍTULO IV. DESARROLLO DE ESTRUCTURAS p-i-n POR DEPÓSITO QUÍMICO

4.1. Introducción.	IV-1
4.2. Desarrollo de la estructura p-i-n.	IV-5
4.3. Caracterización de las estructuras p-i-n.	IV-9
4.4. Conclusiones del capítulo	IV-11

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES

5.1. Introducción	V-1
5.2. Estado actual de la tecnología fotovoltaica en película delgada.	V-1
5.3. Evaluación de eficiencia máxima en celdas solares	V-2
5.4. Depósito químico y tratamiento post-depósito de películas multicapas semiconductoras.	V-3
5.5. Desarrollo de estructuras p-i-n por depósito químico	V-4
5.6. Trabajos futuros.	V-5

REFERENCIAS

ANEXOS

ÍNDICE DE FIGURAS

- Fig. 1.1.** Ilustraciones de diferentes tipos de celdas solares. **I-9**
- Fig. 1.2.** Los fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n **I-10**
- Fig. 1.3.** Variación típica de la corriente I en función del voltaje V de una celda solar en la oscuridad y bajo iluminación. **I-12**
- Fig. 2.1.** (a) Diagrama de bandas de energía de una celda solar de unión p-n bajo la radiación solar. (b) Circuito equivalente idealizado de una celda solar **II-2**
- Fig. 2.2.** (a) Característica I-V de una celda solar bajo iluminación. (b) Inversión de (a) alrededor del eje de voltajes. **II-4**
- Fig. 2.3.** Número de fotones en un espectro solar vs energía de los fotones, y un método gráfico para determinar la eficiencia de conversión. **II-6**
- Fig. 2.4.** Eficiencia ideal de una celda solar a 300 K para 1 sol y para 1000 soles de concentración. **II-7**
- Fig. 2.5.** Representación esquemática de una celda solar de unión p-n de Si **II-9**
- Fig. 2.6.** (a) Razón de generación de pares electrón-hueco, como una función de la distancia a la superficie del semiconductor, para longitudes de onda larga y corta. (b) Dimensiones de la celda solar y longitudes de difusión de los portadores minoritarios. (c) Perfil de dopaje abrupto asumido para la celda solar **II-10**
- Fig. 2.7.** Respuesta espectral interna calculada de una celda n-p de Si, donde se muestran las contribuciones individuales de cada una de las tres regiones. **II-14**
- Fig. 2.8.** Diagrama de bandas de energía de una heterounión n-p en equilibrio térmico. **II-15**
- Fig. 2.9.** Diagrama de bandas de energía de una celda solar de barrera Schottky bajo iluminación. **II-17**
- Fig. 2.10.** (a) Modelo de bandas de energía de una heterounión p-n y (b) geometría de la celda solar. **II-20**
- Fig. 2.11.** Eficiencia total $\eta(\%)$ calculada para las condiciones AM0, AM1, AM1.5 y AM2. **II-31**
- Fig. 2.12.** Factor de espectro para homouniones **II-33**

Fig. 2.13.	Factor de espectro para heterouniones.	II-34
Fig. 2.14.	Factor de espectro para homouniones y heterouniones.	II-35
Fig. 3.1.	Representación esquemática del dispositivo experimental usado para la obtención de las películas delgadas.	III-8
Fig. 3.2.	Dependencia de α_d^2 respecto de hc/λ .	III-16
Fig. 3.3.	Dependencia de $\alpha^{1/2}$ respecto de hc/λ .	III-18
Fig. 3.4.	Esquema de una muestra preparada para las mediciones eléctricas.	III-20
Fig. 3.5.	Espesores (μm) de las películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, vs tiempo de depósito de las películas de CuS.	III-23
Fig. 3.6.	Espesores (μm) de películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, vs tiempo de depósito de la película de PbS y de ZnS.	III-24
Fig. 3.7.	Espectro XRD de las muestras de PbS ($0.07 \mu\text{m}$) horneadas en N_2 a 300°C , en diferentes tiempos de horneado.	III-28
Fig. 3.8.	Espectro XRD de las muestras de PbS-Cu _{1.8} S ($0.25 \mu\text{m}$) horneadas en N_2 a 300°C en diferentes tiempos.	III-29
Fig. 3.9.	Espectro XRD de las muestras de PbS-Cu _{1.8} S (diferentes espesores) horneadas en N_2 a 300°C .	III-30
Fig. 3.10.	Espectro XRD de las muestras horneadas en N_2 a 300°C durante 2h	III-31
Fig. 3.11.	Espectros T% y R% vs $\lambda(\text{nm})$ de las muestras, horneadas en N_2 a 300°C , durante 2h.	III-33
Fig. 3.12.	Espectros de absorción de las muestras horneadas en N_2 a 300°C , durante 2h	III-34
Fig. 3.13.	Resistencia de cuadro de las películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, horneadas en N_2 a 300°C .	III-37
Fig. 3.14.	Resistencia de cuadro de las películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, horneadas en N_2 durante 1h.	III-38
Fig. 4.1.	Diagrama de bandas de la estructura p(ZnS-Cu _{1.8} S) - i(CdSe) - n(CdS).	IV-1
Fig. 4.2.	Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las celdas solares	IV-4
Fig. 4.3.	Diagrama propuesto para la estructura de las celdas obtenidas.	IV-9
Fig. 4.4.	Curva I-V de la celda p(PbS-CuS) _p - i(Sb ₂ S ₃) - n(CdS).	IV-12

Fig. 4.5.	Curva I-V de la celda $p(\text{PbS-CuS})_h - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$	IV-13
Fig. 4.6.	Curva I-V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_p - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$	IV-14
Fig. 4.7.	Curva I-V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_h - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$.	IV-15
Fig. 4.8.	Curva I-V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_p - i(\text{CdSe}) - n(\text{CdS})$.	IV-16
Fig. 4.9.	Curva I-V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_h - i(\text{CdSe}) - n(\text{CdS})$.	IV-17

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.	Métodos usados para preparar celdas solares de CuInSe_2 y sus eficiencias I-7 de conversión.	
Tabla 1.2.	Criterios de selección de un sistema de heterounión para Celdas Solares I-14 Fotovoltaicas.	
Tabla 2.1.	Datos de algunos semiconductores, utilizados para cálculos de eficiencia.	II-29
Tabla 2.2.	Cálculo de eficiencia, donde se muestra la fracción de cada factor, II-30 calculados para los espectros AM0, AM1, AM1.5 y AM2.	
Tabla 2.3.	Cálculo del factor de espectro (η_1) para heterouniones con el CdS ($E_{g1} = \text{II-32}$ 2.42 eV) como material ventana.	
Tabla 3.1.	Espesores (μm) de películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS , variando el tiempo III-21 de depósito de la película de CuS .	
Tabla 3.2.	Espesores (μm) de películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS , variando el tiempo III-22 de depósito de la película de PbS y de ZnS .	
Tabla 3.3.	Cálculo del tamaño de grano en muestra de PbS-CuS .	III-26
Tabla 3.4.	R_c (Ω) de películas de CuS/PbS y de CuS/ZnS horneadas en N_2 a 300°C .	III-35
Tabla 3.5.	R_c (Ω) de películas de CuS/PbS y de CuS/ZnS horneadas en N_2 durante 1h	III-36
Tabla 4.1.	Características medidas de las estructuras de celda fotovoltaica.	IV-10

Objetivo

Nuestro propósito para este trabajo fue hacer un estudio de factibilidad del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico.

Resumen

Para exponer la estrategia utilizada para llevar a cabo esta tarea hemos dividido la presentación del mismo en cuatro partes fundamentales.

En el capítulo **I. Introducción** hacemos un bosquejo acerca del lugar que ocupa la energía solar en las necesidades energéticas del mundo de hoy, así como se hace una incursión en los aspectos básicos de la conversión fotovoltaica. También se hace referencia aquí a los trabajos anteriores relacionados con el tema que nos ocupa.

En el capítulo **II. Evaluación de eficiencia máxima en celdas solares** profundizamos un poco más en la teoría de uniones (homouniones y heterouniones); incluyendo un modelo para el cálculo de eficiencia máxima en heterouniones y la predicción de la eficiencia de celdas formadas a partir de los nuevos materiales trabajados en el Departamento de Materiales Solares del Centro de Investigación en Energía.

En el capítulo **III. Depósito químico y tratamiento post-depósito de películas multicapas semiconductoras** tratamos el desarrollo del material tipo-p, a base de películas delgadas del tipo $\text{PbS-Cu}_{2-x}\text{S}$ y de $\text{ZnS-Cu}_{2-x}\text{S}$, así como su caracterización.

En el capítulo **IV. Desarrollo de estructuras p-i-n por depósito químico** abordamos la construcción de un prototipo de celdas solares, en base a las películas tipo-p desarrolladas en el capítulo anterior y utilizando capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdSe}$ como material absorbedor y de n-CdS como material ventana.

Y finalmente, en el capítulo **V. Conclusiones**, tocamos los puntos más relevantes del trabajo, así como lo que consideramos constituyen las perspectivas para trabajos posteriores, que nos permitan establecer una tecnología de celdas solares de bajo costo y con niveles de eficiencia de conversión fotovoltaica aceptables.

1.1. Introducción

Hoy en día el uso racional de la energía producida a partir de hidrocarburos, representa una prioridad para la humanidad, debido al deterioro que el medio ambiente está sufriendo por la generación de contaminantes inherentes a estas fuentes. Además de la contaminación, los hidrocarburos no son renovables y se están agotando. La búsqueda de alternativas para sustituir los hidrocarburos por otras fuentes menos agresivas coloca a la energía solar en un lugar privilegiado como vía de producción energética viable y atractiva por sus múltiples ventajas^[1]:

1. Es una fuente *inagotable* de energía (la vida del sol se estima en varios millones de años), y además es *gratuita*.
2. La generación de potencia utilizando la energía solar se lleva a cabo sin producir desechos contaminantes u otro tipo de desperdicios que afecten al medio ambiente; es decir, es una *energía limpia*.
3. La energía solar puede convertirse directamente en energía eléctrica, sin recurrir a ningún proceso intermedio, utilizando los *generadores fotovoltaicos*, comúnmente llamados *celdas solares*; los cuales no tienen partes móviles como las turbinas y generadores que se usan en los procesos de producción convencional de energía eléctrica (energía térmica, nuclear o eólica). Esto trae como consecuencia que su mantenimiento sea simple y prácticamente nulo. Tales características y la modularidad la hacen fundamental para su uso en satélites, sistemas remotos y en localidades desérticas.
4. Utilizando los generadores fotovoltaicos, la electricidad puede ser generada en las cantidades que se requiera y donde se necesite, sin utilizar líneas de transmisión. Lo anterior es debido a que la potencia con que nos llega la energía solar y la razón en que se transforma mediante las celdas solares es constante, pudiendo producir pequeñas cantidades (para relojes, calculadoras), medianas (casa habitación) y hasta grandes cantidades (varios kilowatts).
5. Los dispositivos fotovoltaicos o celdas solares tienen una vida útil promedio de 20 años, por lo cual pueden ser considerados como de larga vida.

Cap. I. Introducción

Como todo dispositivo que genera potencia, la producción de energía eléctrica a partir de la energía solar presenta sus desventajas:

1. La generación de energía sólo se lleva a cabo donde hay luz solar, siendo esto fundamental para las celdas solares; además, es una de las razones por las cuales los dispositivos son llamados celdas, es decir, no almacenan energía.
2. La generación de grandes cantidades de potencia requiere grandes áreas de captación. La capacidad de generación de las celdas solares comerciales es, aproximadamente, de 100 W/m²; así por ejemplo, una estación de potencia de 100,000 kW requiere un área de captación de 1 km² (un cuadrado de 1 km de lado), lo cual significa que dicha potencia no puede ser producida en el centro de una ciudad, por lo que generación de potencias grandes implica zonas de captación remotas o aisladas, como desiertos, islas, etc.
3. El costo de generación de potencia es aún alto. Actualmente esta es la desventaja más grande: el costo por watt pico fluctúa alrededor de los US \$4.00.^[2] Estos costos son debidos, principalmente, tanto a factores tecnológicos como a factores económicos: los materiales para formar una celda solar son caros, el desperdicio de material en el proceso de fabricación es alto y de hecho, el proceso para obtener el producto final, que es el módulo fotovoltaico es demasiado elaborado. Esto trae como consecuencia que la demanda de celdas solares sea aún baja, debido a su alto precio.

Estas desventajas han implicado que la meta fundamental de los fabricantes de celdas solares y los países involucrados en este tipo de dispositivos, sea la de investigar nuevos materiales y tecnologías para aumentar la eficiencia de conversión y reducir los costos de fabricación.

De hecho uno de los focos principales de los investigadores de materiales fotovoltaicos es obtener eficiencias de conversión de la energía solar arriba del 10% a 15% y reducir el costo inicial de fabricación.^[3]

¿Qué hace falta para que la conversión fotovoltaica de la energía solar sea un contribuyente útil a nuestras necesidades futuras de energía? Hay tres áreas principales en las cuales una celda solar viable comercialmente debe competir: (1) costo, (2) eficiencia, y (3)

tiempo de vida de operación. Estos factores no son independientes, sino que están mutuamente relacionados.

Las primeras celdas fotovoltaicas que tuvieron una amplia aplicación fueron las celdas monocristalinas de homounión de Si, para su utilización en programas espaciales. En 1956 estas celdas costaban 350 \$/Watt pico (un Watt pico es la máxima potencia generada por una celda en el transcurso de un día ideal); en 1966 este costo bajó a 100 \$/Watt pico, a través de mejoras de procesamiento y tecnología^[4]; por 1977 estaban por debajo de 15 \$/Watt pico para paneles. En 1978 el objetivo del Departamento de Energía (U.S.A.) fue establecer la factibilidad de un panel con un costo de 2 \$/Watt pico para 1980, con el objetivo de alcanzar de 0.15 a 0.50 \$/Watt pico. Este objetivo, como mencionamos arriba, aún no se ha logrado. Para tener una idea del significado de estos costos, electrificar una casa con energía de origen fotovoltaico con celdas solares a un costo de 15 \$/Watt pico, costaría de \$50,000 a \$100,000. Reduciendo este costo por un factor de 30, serían alrededor de \$3,300 por casa, un capital razonable teniendo en cuenta el incremento en los costos de suministro de energía a partir de otras fuentes^[5]

Parce ser que las celdas solares para aplicaciones terrestres, pueden tomar dos vertientes fundamentales: celdas de capa delgada de área grande o los sistemas de concentración a base de celdas monocristalinas. En la vertiente de las capas delgadas la reducción de los costos se logra usando pequeñas cantidades de material y tecnología de fabricación barata. En los sistemas de concentración, por otro lado, el costo superior de la celda solar monocristalina resulta pequeña en comparación con el costo de todo el sistema concentrador, y una celda operando eficientemente bajo 100 soles de iluminación puede costar muchas veces mas que una celda destinada a operar bajo un sol.

Los costos previamente descritos son estimados para una celda con una eficiencia del 10%, o sea, una celda que puede convertir el 10% de la energía solar incidente en energía eléctrica. Aunque no es universalmente aceptado que un 10% de eficiencia sería adecuado, en general se acepta que este es un valor mínimo razonable para ser considerado seriamente. Las celdas solares de silicio monocristalino tienen eficiencias entre 12 y 15% con valores máximos entre 15 y 20%. P. Doshi et al.^[6] reportaron eficiencias en celdas solares de silicio de 17.1%

Cap. I. Introducción

(FZ), 16.4% (Cz), 14.8% (mc-Si) y 14.9% (DW)¹ según ellos: los módulos fotovoltaicos tienen un costo de alrededor de \$4.00/Watt, con lo cual se puede producir electricidad a un costo de alrededor de 25¢/kWhr; se necesita reducir el costo en un factor de dos para que la energía solar fotovoltaica sea atractiva en aplicaciones de carga pico, y un factor de tres o cuatro la harían extremadamente competitiva con las fuentes convencionales de energía para aplicaciones de carga base. J. Zhao et al.¹⁷ reportaron las eficiencias más altas que se han reportado en celdas solares de silicio, en celdas PERL (passivated emitter, rear locally-diffused), ellos midieron eficiencias de conversión de energía de hasta 24% bajo el espectro solar global estándar, y hasta un 46.3% bajo luz monocromática de $\lambda = 1.04 \mu\text{m}$. Las celdas monocristalinas de arsenuro de galio tienen eficiencias superiores al 20% sin concentración, y hasta del 24% con concentración, pero su proceso de fabricación es caro. En la actualidad ningún material o tecnología fotovoltaica reúne las condiciones de costo y eficiencia simultáneamente, pues las celdas eficientes son muy caras, y las celdas más baratas no son suficientemente eficientes.

Finalmente, para ser efectiva, una celda fotovoltaica debe tener un tiempo de vida en operación lo suficientemente largo para recuperar tanto los costos de inversión como los costos de energía requerida para su producción inicial. El tiempo generalmente reconocido de operación es de 20 años.

El debate sobre qué tecnología fotovoltaica será finalmente la más efectiva en costo para aplicaciones terrestres, es ya un dilema de muchos años. Las tecnologías de capa delgada prometen los costos más bajos por Watt pico, y se han hecho algunos progresos en esta área. Sin embargo, los problemas de estabilidad y baja eficiencia continúan obstaculizando al silicio amorfo, que es el candidato más maduro en este campo. Consideraciones ambientales y de disponibilidad de material apuntan a algunas de las tecnologías de mayor eficiencia (CuInSe₂ y CdTe, por ejemplo).

Aún cuando se ha reconocido que las celdas solares policristalinas de capa delgada (PTF: polycrystalline thin film) presentan la oportunidad de la electricidad solar de bajo costo, muchos han considerado que esta tecnología implica un sacrificio en rendimiento, para lograr este

¹ (FZ): Floating Zone, (Cz): Czochralski, (mc): multicrystalline, (DW): dendritic web

objetivo. Recientemente, resultados obtenidos en celdas de área pequeña y en módulos de área grande han sido de tan altos niveles de rendimiento que dieron al traste con este concepto Catalano¹⁸¹ considera que las celdas solares PTF tienen el potencial para alcanzar, e incluso exceder el rendimiento de la tecnología comercial tradicional de silicio cristalino sin sacrificar su potencial de bajo costo. Más alentador aún resulta el hecho de que nuevos productos basados en la tecnología PTF están entrando en el mercado.

Uno de los primeros sistemas de material policristalino de capa delgada fue el $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$, cuyo interés estuvo enfocado a usos espaciales, por los requerimientos de ser celdas solares ligeras y de bajo costo para los satélites comerciales y militares. Producto de la crisis energética mundial, a principios de los 70's, este interés se extendió a aplicaciones fotovoltaicas terrestres, incluyendo los sistemas tradicionales de silicio monocristalino, los sistemas III-V, así como los nuevos materiales prometedores de bajo costo, necesario para producir electricidad competitiva con los combustibles fósiles convencionales. En los Proceedings de la 11ª Conferencia de Especialistas Fotovoltaicos de la IEEE (1975), se reportaron cinco materiales candidatos para aplicaciones en celdas solares de capa delgada policristalina. Estos materiales fueron el silicio, óxido de cobre (Cu_2O), telurio de cadmio (CdTe), diselenuro de cobre indio (CuInSe_2), y sulfuro de cobre (Cu_2S). Hoy en día, a excepción del óxido de cobre y el sulfuro de cobre, estos materiales continúan dominando la tecnología actual, después de más de 20 años.

De todos los materiales de capa delgada, las celdas y módulos hechos a partir de mezclas de diselenuro de cobre indio han demostrado las eficiencias más altas y gran estabilidad en explotación¹⁹¹. (Este material se puede obtener mezclando galio y/o azufre, resultando una familia de materiales cuya fórmula general es $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$, a los cuáles nos referiremos como CIS. Independientemente de la tecnología empleada, todos los módulos fotovoltaicos consisten de un circuito y una envoltura, la cuál protege al circuito del ambiente y permite su conexión con la carga. El costo del módulo, por tanto, se divide entre el costo de preparación del circuito y el costo de la envoltura. En general, la envoltura está compuesta por vidrio, encapsulante (usualmente EVA), cable o caja de unión y el marco. Es posible alcanzar costos de alrededor de US \$50/m² para la envoltura, dependiendo de los costos de estos materiales. Las tecnologías de capa delgada prometen mucho, pues el costo de fabricación del circuito es

mucho más baja para las capas delgadas que para el silicio cristalino. Para un circuito CIS el costo podría ser de alrededor de \$70/m².

El interés por el CuInSe₂ surge con los trabajos de Wagner et al.^{[10][11]} los cuales obtuvieron eficiencias del 12%, utilizando monocristales. Mas tarde, en 1980, Michelsen et al.^[12] reportaron celdas solares de CdS/CuInSe₂ de capa delgada policristalina, de eficiencia de 5.7%, preparadas usando la técnica de evaporación elemental simultánea, con la fotocorriente mas alta reportada hasta entonces: J_{SC} = 31 mA/cm², bajo 100 mW/cm² de iluminación. El interés por el CIS para su uso en celdas solares de capa delgada aumentó marcadamente con los resultados reportados por Mickelsen^[13], quien mostró celdas de 10.6% de eficiencia en 1982, preparadas por evaporación física de los tres elementos en substratos cubiertos de Mo. En este caso el aumento en la eficiencia de conversión se favoreció usando una capa tipo-n de la forma Cd_{1-x}Zn_xS. El uso de un material ventana de ancho de banda mayor en la heterounión mejoró, tanto el voltaje a circuito abierto, como la fotocorriente de la celda, en comparación con las estructuras anteriores, que solo usaban CdS.

En 1996 Zweigart et al.^[14] reportaron celdas 14% eficientes. En ese mismo año Contreras et al.^{[15][16]} reportaron celdas del tipo Cu(In,Ga)Se₂ con 16.8% de eficiencia de conversión bajo condiciones estándar (1000 W/m²). Los primeros intentos por trasladar estas celdas a área grande resultaron en eficiencias de 12.5% para un submódulo de prueba monolítico interconectado (6 celdas) de 16.8 cm² de área, y de 15.3% para una celda simple de 4.85 cm². Esta eficiencia se elevó a 17.2% cuando diseñaron la celda para operar bajo concentración (22 soles).

Scheer et al.^[17] utilizaron el CuInS₂ en una estructura de celda (utilizando CdS/ZnO como material ventana) con la cual obtuvieron mas del 10% de eficiencia, bajo una iluminación AM1.5 simulada, esta eficiencia fue superada por Walter et al.^[18] con un 12%

Otros muchos trabajos se presentaron en la Solar Energy Materials and Solar Cells, acerca del CuInSe₂ como material absorbedor en celdas solares.^{[19][30]} La Tabla 1. 1. resume los métodos empleados para fabricar las celdas solares a base de CuInSe₂. La mayoría de los sistemas de capas delgadas tienen eficiencias entre 8 y 12%, aunque se han obtenido celdas a base de CuInSe₂ (CIS) de hasta un 17.7%, a nivel de laboratorio^[2].

Tabla 1. 1. Métodos usados para preparar celdas solares de $CuInSe_2$ y sus eficiencias de conversión (A. Catalano. SEMISC. 1996).

Método	Eficiencia	Organización
PVD	12.4%	Boeing
??	14.1%	Arco solar
Bombardeo reactivo	6%	Univ. of Illinois
Electrodeposición	3.1%	McGill
Electrodeposición/selenización	11%	ISET
Bombardeo	4-5%	Parma
Bombardeo	6.1%	Arco
Bombardeo	8.5%	Univ. of Illinois
Spray	2-3%	Univ. Science & Tech. France
Spray	3.1%	Indian Institute Tech.
Serigrafía	1-3%	Univ. Simón Bolívar, Matsushita

Se ha demostrado que las propiedades eléctricas del $CuInSe_2$ varían fuertemente con la composición de las películas, desde tipo-p de baja resistividad a intrínseco de alta resistividad o de conductividad tipo-n. Las películas con más del 25% de Cu son fases mixtas y fuertemente tipo-p, mientras que aquellas con deficiencia de Cu (< 25%) son generalmente intrínsecas de alta resistividad, o tipo-n.

Se pueden resumir las ventajas de las celdas solares de capas delgadas:

- ✓ El uso de menos material y procesos de fabricación menos consumidores de energía, conduce a una reducción en los costos.
- ✓ Es más fácil de escalar a grandes áreas, requerido para aplicaciones fotovoltaicas.
- ✓ Funcionamiento comparable con los materiales monocristalinos.
- ✓ La tecnología de fabricación está bien establecida en algunos casos.
- ✓ Menos requerimientos en las propiedades de los materiales.
- ✓ Más fácil integración de la estructura del dispositivo.

1.2. Conversión fotovoltaica

El *efecto fotovoltaico* se define como la generación de una fuerza electromotriz como resultado de la absorción de radiación ionizante en un material. A la unidad mínima que utiliza el efecto fotovoltaico para producir energía eléctrica cuando se usa a la luz (fotones) como radiación ionizante se le llama *celda solar*. Dicho efecto puede ocurrir en gases, líquidos o sólidos; pero es en sólidos, especialmente en semiconductores*, que se observan eficiencias aceptables de conversión de energía solar en energía eléctrica^[1].

Los fotones son absorbidos por el material semiconductor, y en el proceso se generan portadores de carga eléctrica en exceso, llamados electrones y huecos, o portadores de carga fotogenerados. Estos portadores viajan, bajo un gradiente de concentración, hacia una homounión, heterounión u otro tipo de unión entre materiales, la cuál es responsable de que aparezca un campo eléctrico interno grande. Los electrones y los huecos fotogenerados son separados por el campo y proporcionan una corriente y un voltaje eléctrico en el circuito externo.

Para que se lleve a cabo el efecto fotovoltaico se tienen que realizar tres procesos esenciales en la celda solar: a) se deben generar pares de portadores de carga negativos y positivos (electrones y huecos) en exceso de su concentración de equilibrio térmico debido a la absorción de fotones; b) dichos portadores de carga de signo opuesto deben ser separados por un campo eléctrico interno provisto por la unión entre dos materiales semiconductores de conductividad opuesta; c) los portadores de carga generados se deben mover y continuar moviéndose en su estado separados por un tiempo, el cuál debe ser mayor que el tiempo requerido para llegar a un estado localizado: es decir, su tiempo de vida media debe ser lo suficientemente grande para poder ser colectado y participar en la corriente de salida.

* Una manera sencilla de definir a un semiconductor es diciendo que es un sólido cuya conductividad eléctrica se encuentra entre la de los metales y la de los aislantes. Su resistividad eléctrica puede tomar valores comprendidos entre 10^{-3} a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$.

1.3. Celda Solar Fotovoltaica

Una celda solar consiste en un potencial de energía eléctrica en un material semiconductor, que es capaz de separar los electrones y huecos generados por la absorción de luz en el semiconductor. Los cuatro tipos de barrera más comunes son (1) *homouniones*: uniones p/n con el mismo material semiconductor; (2) *estructuras de heterofase*: similares a las homouniones, pero con una capa ventana, de un semiconductor de ancho de banda mayor, adicionado para reducir las pérdidas por recombinación superficial; (3) *heterouniones*: uniones p/n entre dos materiales semiconductores diferentes; y (4) *barreras Schottky*: uniones metal/semiconductor^[5]. Como se muestra en la Fig. 1. 1., todos los tipos de celdas tiene estructura de capas. En las homouniones la luz incide a través de un rejilla de contacto en una capa delgada de un tipo de conductividad (usualmente tipo-n). En las heterouniones, son posibles dos configuraciones: la luz incide en el material de mayor ancho de banda (llamada configuración posterior), y en una capa delgada del material de menor ancho de banda (llamada configuración anterior). En las barreras Schottky es posible hacer incidir la luz a través del metal semitransparente que forma la barrera (anterior) o a través del semiconductor (posterior).

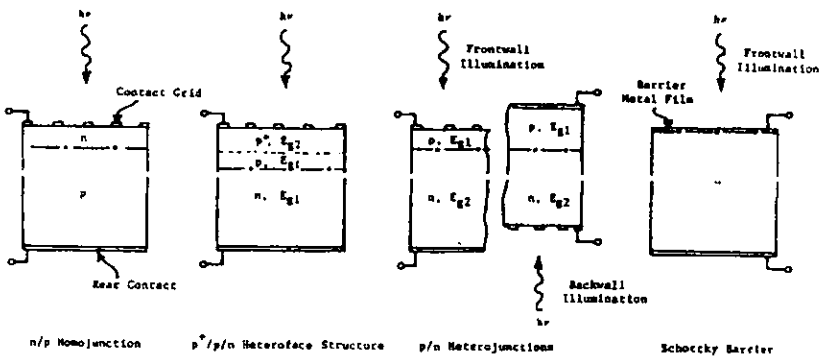


Fig. 1. 1. Ilustraciones de diferentes tipos de celdas solares. En cada caso la barrera de la unión está indicada por —•—•—. Para las estructuras de heterofase y heterounión. E_{g1} E_{g2} (A. L. Fahrenbruch. *Fundamentals of Solar Cells*).

Cap. I. Introducción

Los procesos electrónicos que ocurren en una celda solar se ilustran en la Fig. 1. 2., en la cual se esquematiza específicamente una homounión p/n. Se pueden distinguir seis dominios: (1) el contacto metálico con el semiconductor tipo-p, introduciendo una resistencia R_{cp} ; (2) la región tipo-p, donde es generada la mayoría de los pares electrón/hueco por absorción de la luz, y donde los portadores minoritarios (electrones) son transportados por difusión y parcialmente perdidos por recombinación; (3) la región de unión, con las regiones de agotamiento asociadas, donde los portadores son separados por el campo eléctrico de unión; (4) la región tipo-n, la cual contribuye fundamentalmente a la resistencia serie; (5) el contacto con el semiconductor tipo-n, que introduce una resistencia de contacto R_{cn} ; y (6) la superficie frontal, donde puede ocurrir pérdida por recombinación superficial de portadores minoritarios.

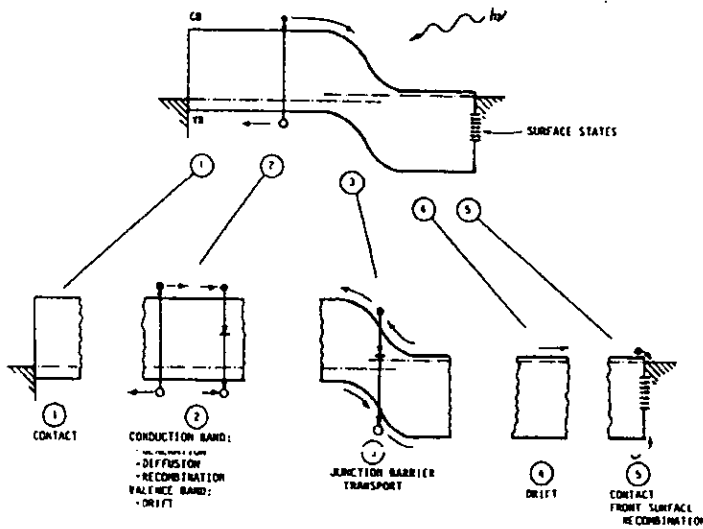


Fig. 1. 2. Los fenómenos básicos que ocurren en una celda solar de homounión p/n (A. L. Fahrenbruch. *Fundamentals of Solar Cells*).

Las resistencias de contacto se determinan por las funciones de trabajo de los metales usados como contactos, la electroafinidad y la densidad de portadores del semiconductor, y los

posibles efectos de estados interfaciales en la unión metal/semiconductor. La resistencia serie total de la celda puede ser expresada como:

$$R_s = R_{cp} + R_{bp} + R_{bn} + R_{cn}, \quad (1.1)$$

donde R_{bp} y R_{bn} son las resistencias serie de las regiones tipo-p y tipo-n, respectivamente.

La razón de generación de pares electrón/hueco en la región (2) es determinada por el flujo de radiación y la constante de absorción óptica $\alpha(\lambda)$ del semiconductor. El proceso de transporte por difusión es controlado por la movilidad de los electrones minoritarios fotogenerados en la región tipo-p. Las pérdidas por recombinación pueden ser descritas en términos de un tiempo de vida τ para la recombinación en el interior del material, así como por una velocidad de recombinación superficial S para la recombinación de los portadores generados cerca de las superficies libres del dispositivo.

La corriente de unión ideal en la oscuridad, para la región de unión (3) de la Fig. 1. 2, está dada por la ecuación del diodo

$$I = I_0 \{ \exp[q(V - IR_s) / AKT] - 1 \}, \quad (1.2)$$

donde la corriente inversa de saturación I_0 está determinada por los procesos específicos que ocurren en la unión. Estados localizados cerca de la interfase de una heterounión y en la región de unión pueden actuar como vías de pérdidas por recombinación adicionales. Bajo iluminación, la ec. (1.2) resulta

$$I = I_0 \{ \exp[q(V - IR_s) / AKT] - 1 \} - I_L, \quad (1.3)$$

donde I_L es la corriente fotogenerada, determinada por los procesos en la región tipo-p. Para una celda ideal, I_0 y A no son funciones del nivel de iluminación, y cualquier resistencia de derivación paralela a través de la unión es efectivamente infinita. Si se incrementa el ancho de banda del material absorbedor, el parámetro del diodo I_0 generalmente decrece fuertemente, y en consecuencia aumenta el voltaje obtenible en la celda. El incremento de E_g , sin embargo, también disminuye la corriente fotogenerada disponible, pues es menor la porción del espectro solar que es absorbida. El compromiso entre estos dos efectos produce un máximo en la eficiencia solar para anchos de banda de 1.4 a 1.5 eV.

En la Fig. 1. 3. se muestra el gráfico de las ecs. (1. 2) y (1. 3) para una unión ideal, que nos ayudará a introducir algunas cantidades adicionales comúnmente usadas para describir las celdas solares. Se incluye el voltaje a circuito abierto V_{OC} , la corriente de cortocircuito I_{SC} , el voltaje a la máxima potencia V_m , y la corriente a la máxima potencia I_m . La eficiencia solar de la celda se define como la relación entre la máxima potencia P_m y la potencia solar incidente en la celda. Comúnmente se introduce una cantidad llamada factor de llenado ff para relacionar P_m con el producto $V_{OC}I_{SC}$,

$$ff = \frac{I_m V_m}{I_{SC} V_{OC}} = \frac{P_m}{I_{SC} V_{OC}}, \quad (1. 4)$$

Así, la eficiencia solar de una celda se puede escribir como

$$\eta_s = ff \frac{I_{SC} V_{OC}}{P_s} = \frac{P_m}{P_s}, \quad (1. 5)$$

donde P_s es la potencia solar. Valores típicos de estas cantidades son $V_{OC} = 0.5 - 0.8 \text{ V}$, $I_{SC} = 10 - 40 \text{ mA/cm}^2$ de área de celda, $ff = 0.6 - 0.8$ y $\eta_s = 6 - 20\%$.

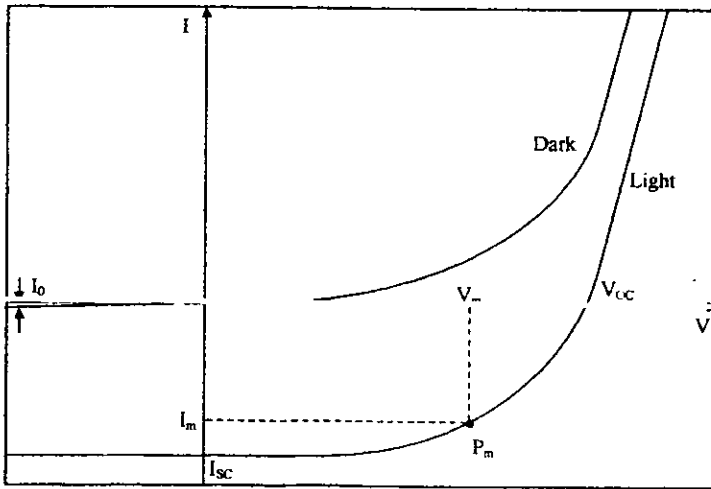


Fig. 1. 3. Variación típica de la corriente I en función del voltaje V de una celda solar en la oscuridad y bajo iluminación.

1.4. Problemas relacionados con materiales

La Tabla 1. 2. resume algunos de los principales criterios que deben ser considerados al elegir los materiales convenientes para el desarrollo de celdas solares usando alguna forma de heterounión. Frecuentemente se argumenta, con cierta justificación, que los sistemas elementales (por ejemplo, homouniones de Si) son mas sencillos de preparar y controlar, y mucho mas estables, bajo operación, que un sistema multielemental. En el mundo de los semiconductores; por ejemplo, el Si ha aventajado el GaAs, al menos parcialmente, por razones basadas en tales consideraciones.

Podemos decir, por tanto, que cualquier intento por obtener una estructura de heterounión multielemental compleja está destinada a ser impráctica, independientemente de cuan bueno pueda parecer su funcionamiento en el laboratorio. Las heterouniones tales como CdS/InP y CdS/CdTe, sin embargo, no deberían considerarse como sistemas tri- o cuatri-elementales, como si todas sus partes fueran por igual eléctricamente activas. En cada uno de estos casos la mayor absorción óptica está limitada a sólo uno de los componentes involucrados (e.d. InP o CdTe), mientras el otro componente juega un papel más pasivo, en muchos casos se aproxima el equivalente en complejidad del dispositivo a cubiertas conductoras transparentes y cubiertas antirreflectivas. Aún la celda solar elemental más simple debe incluir estos últimos elementos. Sobre estas mismas bases se puede abogar por la investigación de compuestos ternarios como elemento fotoeléctricamente activo, tales como el sistema CdS/CuInSe₂; o sistemas aún más complejos, diseñados para lograr una correspondencia entre el ancho de banda y la estructura de red, a través del uso de soluciones sólidas multicomponentes.

Cap. I. Introducción

Tabla 1. 2.. Criterios de selección de un sistema de heterounión para Celdas Solares Fotovoltaicas³⁹.

Propiedad	Criterio
Ancho de banda del material absorbedor (menor Eg)	Ancho de banda cercano a 1.4 eV para maximizar la absorción de la radiación solar; y a su vez minimizar la corriente de diodo, que limita V_{OC} . Absorción directa, de modo que los portadores sean generados cerca de la unión. Longitud de difusión de los portadores minoritarios grande.
Ancho de banda del material ventana (mayor Eg)	Tan grande como sea posible, manteniendo baja la resistencia serie.
Tipo de conductividad	El material absorbedor debe ser preferiblemente tipo-p, por la mayor longitud de difusión de los electrones.
Electroafinidades	Los materiales deben ser escogidos de manera que no haya barrera de potencial en la unión para los portadores fotoexcitados.
Voltaje de difusión	Tan grande como sea posible, pues el máximo V_{OC} es proporcional al voltaje de difusión.
Desacoplamiento de red	Tan pequeño desacoplamiento en la constante de red entre ambos materiales como sea posible (esto parece minimizar la densidad de estados en la interfase y las pérdidas por recombinación a través de tales estados.
Métodos de deposición	Los métodos de deposición deben ser convenientes para la formación y control de la capa delgada.
Contactos eléctricos	Debe ser posible formar contactos eléctricos de baja resistencia en ambos materiales (tipo-p y tipo-n).
Disponibilidad de materiales	El suministro de material debe ser suficiente para permitir la producción de celdas de área grande.
Costo de materiales	El costo de los materiales debe ser competitivo con los sistemas alternativos
Toxicidad de materiales	Los materiales deben ser no-tóxicos o debe ser posible el control de la toxicidad
Estabilidad y tiempo de vida de la celda	La celda debe tener un tiempo de operación suficiente, de forma que pague los costos económicos y energéticos requeridos para producirla.

A menos que todos los recursos se utilicen en los sistemas de concentración solar, que usan celdas monocristalinas de alta eficiencia, pequeñas y relativamente caras, parece que la tecnología de capas delgadas es esencial para el desarrollo de celdas solares para aplicaciones terrestres. Las capas delgadas son necesarias no sólo para las capas fotoeléctricamente activas, sino también para los contactos, los materiales para ventanas, recubrimientos antirreflectivos,

cubiertas conductoras transparentes, etc. Los métodos de deposición de capas delgadas, en consecuencia, juegan un papel muy importante en el desarrollo de celdas solares. Además de los métodos más o menos estándar, tales como evaporación al vacío (VE), bombardeo reactivo y no reactivo, evaporación de haz de electrones, evaporación de haz molecular (MBE), crecimiento epitaxial por líquido o vapor (LPE o VPE) y deposición química de vapores (CVD); necesitamos considerar otros métodos menos desarrollados.

En base a la información presentada aquí se ve la necesidad de seguir trabajando en la investigación de nuevas tecnologías y materiales para desarrollar celdas solares de bajo costo.

El depósito químico es una técnica conocida de hace años como técnica para fabricar películas delgadas semiconductoras en área grande, como se necesita para el desarrollo de celdas solares. Consideramos que, hasta ahora, no se ha explotado para el desarrollo de celdas solares, excepto en el uso de CdS como una capa *buffer* en las celdas solares de CIGS.

1.5. Trabajos reportados relacionados con la técnica de depósito químico.

La técnica de depósito químico consiste en obtener películas delgadas semiconductoras, poniendo un substrato (vidrio, mica, metal, etc) en contacto con soluciones químicas diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones de hidróxido, sulfuro o selenuro.

Los primeros trabajos reportados sobre el depósito químico datan de 1910^[31] y estaban relacionados con el depósito de películas delgadas de PbS. Los principios básicos relacionados con el depósito en baño químico de películas delgadas semiconductoras, y los primeros trabajos de investigación en esta área fueron presentados en un artículo en 1982^[32], el cual inspiró a muchos investigadores a iniciar trabajos en el tema. Los progresos subsecuentes están contenidos en un artículo de 1991^[33], el cual hace referencia a literatura acerca de más de treinta y cinco compuestos preparados por esta técnica y las referencias relacionadas. En un artículo reciente^[34] se dan las recetas para el depósito en baño químico de muchos de estos compuestos.

El número de materiales que se produzcan por esta técnica seguramente se multiplicará en los años venideros. Esto se debe a la facilidad de producir películas multicapas por depósito químico (el tratamiento térmico de estas películas multicapas promueve la difusión interfacial

Cap. I. Introducción

de los iones metálicos y la producción de nuevos materiales con estabilidad térmica mejorada). Se ha reportado difusión interfacial en películas multicapas por depósito químico de PbS-CuS y ZnS-CuS, al ser horneadas en aire, con conductividad tipo-p, y estabilidad térmica hasta 300 °C^[35]. El tratamiento térmico del Bi₂S₃ (bismuthinite)-CuS (covellite) a temperaturas de 250 °C a 300 °C da como resultado la formación de un nuevo compuesto, Cu₃BiS₃ (wittichenite), con conductividad tipo-p^[36].

Entre las primeras aplicaciones que se encontraron a las películas delgadas semiconductoras, depositadas químicamente, están los fotodetectores de PbS y PbSe^[37]. Aún cuando las películas de CdS depositadas químicamente fueron desarrolladas durante los 60's, sus aplicaciones en fotodetectores estaban restringidas a las técnicas de serigrafía y sinterizado^[38]. Las películas delgadas de CdSe depositadas químicamente resultaron apropiadas para aplicaciones en fotodetectores.

A fines de los '70s y principios de los '80s la motivación para trabajar en películas delgadas por depósito químico fueron sus perspectivas en aplicaciones de energía solar^[39]. Uno de los primeros logros en esta dirección fue en cubiertas absorbedoras de la radiación solar^[40], seguidos por aplicaciones específicas de dichas cubiertas en colectores solares de tubo evacuado^[41]. La aplicación de las películas delgadas depositadas químicamente como controladoras de la radiación solar fue sugerida en 1989^[42].

En 1991 fue reportado el depósito químico fotoacelerado de películas delgadas de PbS^[43], en el cual la región iluminada de una película delgada en crecimiento mostró una deposición acelerada. La aplicación de este efecto en la producción de imágenes en películas delgadas de PbS y Bi₂S₃ fue reportada. Es evidente el uso potencial del efecto de fotoaceleración para obtener altas velocidades de depósito.

Toda esta gama de aplicaciones prospectivas, particularmente en el área de conversión de la energía solar y de eficiencia energética, ha despertado un renovado interés en las películas delgadas semiconductoras depositadas químicamente. La técnica es ideal para la producción de películas delgadas en área grande, como se requiere en las aplicaciones de la energía solar.

El uso de Sb₂S₃ y CdSe en barreras Schottky y estos con Ge en heterouniones^{[44][45]}, ha demostrado el papel activo de estos materiales en las celdas solares, pero no se ha reportado su desarrollo a escala industrial.

En el CIE, hasta el momento, se han desarrollado películas delgadas de buena calidad por esta técnica: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Sb₂S₃, CuS, CuSe, etc. Sin embargo, no se ha estudiado de manera consistente la factibilidad del uso de estos materiales en estructuras de celdas solares, donde se requiere el depósito secuencial de diferentes películas semiconductoras en diferentes baños químicos para lograr las heteroestructuras que muestren el efecto fotovoltaico.

1.6. Planteamiento de los objetivos del presente trabajo

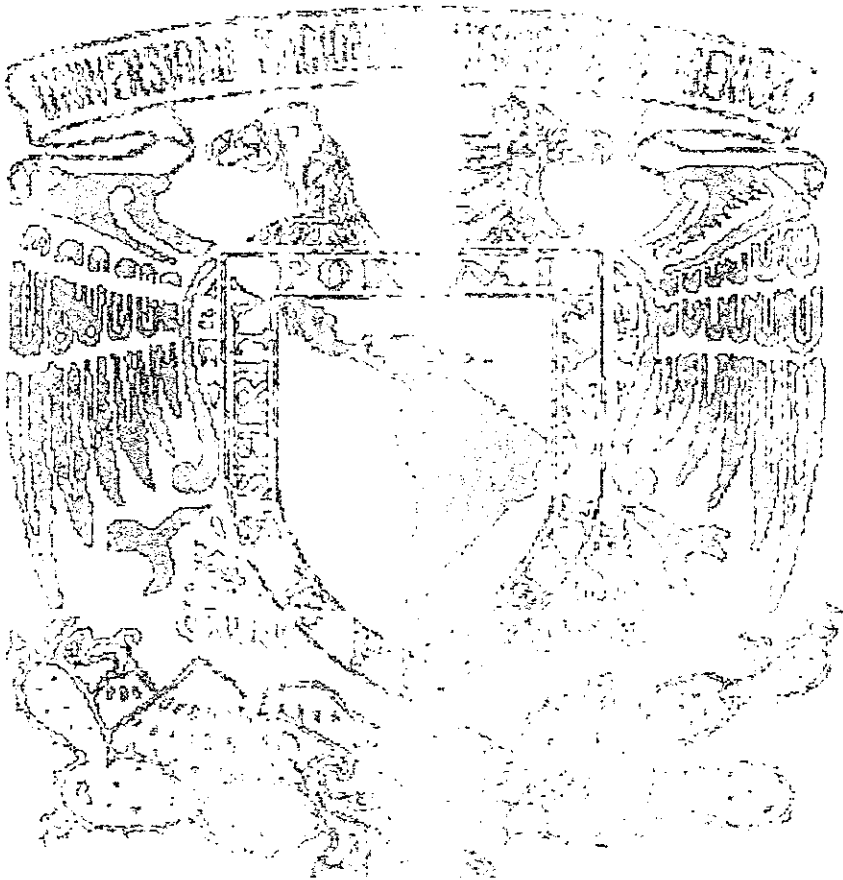
Por lo anterior consideramos que es el momento oportuno para desarrollar un estudio que nos permita explorar las perspectivas del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico, analizándose las eficiencias alcanzables a través de modelos teóricos y la factibilidad del desarrollo del depósito secuencial de diferentes películas sin desprendimiento o disolución de las películas existentes en el sustrato.

Por tal motivo ubicamos los siguientes objetivos para el presente trabajo de tesis:

1. Estudio de actualización de la tecnología de celdas solares en general y la tecnología de celdas solares en películas delgadas en particular para encontrar las ventajas y desventajas de las tecnologías actuales.
2. Estudio sistemático de diferentes modelos teóricos para el análisis de celdas solares y su aplicación a la predicción de eficiencias en celdas solares elaboradas con nuevos materiales propuestos, que se pueden elaborar por la técnica de Depósito Químico.
3. Desarrollar las películas tipo-p a través de las estructuras PbS-CuS y ZnS-CuS.
4. Estudio de la factibilidad de desarrollo de estructuras p-i-n por depósito secuencial y tratamiento post-depósito, que exhiban comportamiento fotovoltaico.

Basándose en los resultados se plantea establecer la perspectiva del desarrollo de celdas solares elaboradas por depósito químico.

CAPÍTULO II. EVALUACIÓN DE EFICIENCIA MÁXIMA EN CELDAS SOLARES



2.1. Introducción

La emisión de energía radiactiva procedente del sol resulta de una reacción de fusión nuclear. Cada segundo, alrededor de 6×10^{11} kg de H_2 se convierte en He, con una pérdida de masa neta de alrededor de 4×10^3 kg, la cuál se convierte, a través de la relación de Einstein ($E = mc^2$), en 4×10^{20} J. Esta energía es emitida primariamente como radiación electromagnética en las regiones del ultravioleta al infrarrojo y de radio del espectro (0.2 a 3 μm). La masa total del sol es de alrededor de 2×10^{30} kg y se calcula una vida razonablemente estable, con una salida de energía radiactiva aproximadamente constante por mas de 10 billones (10^{10}) años.^[46]

La intensidad de la radiación solar en el espacio libre, a la distancia promedio de la tierra al sol, se define como la constante solar, con un valor de 1353 W/m^2 . La atmósfera atenúa la luz solar cuando ésta alcanza la superficie terrestre, principalmente debido a la absorción de vapor de agua en el infrarrojo, absorción del ozono en el ultravioleta, y dispersión por las partículas de polvo en suspensión y aerosoles. El grado en el que la atmósfera afecta la luz solar recibida en la superficie terrestre se define por la *masa de aire*. La secante del ángulo entre el sol y el cenit ($\sec \theta$) es llamada masa de aire (AM), y caracteriza la longitud de recorrido en la atmósfera, relativo a la longitud de recorrido mínimo, cuando el sol se encuentra en el zenit.

La condición de AM0 corresponde al espectro solar fuera de la atmósfera terrestre, y puede ser aproximada por un cuerpo negro a 5800 °K, este espectro es importante para aplicaciones de satélite y vehículos espaciales. El espectro AM1 representa la luz solar incidente sobre la superficie de la tierra cuando el sol está en el cenit; la radiación incidente es alrededor de 925 W/m^2 . El espectro AM2 (para $\theta = 60^\circ$) tiene una potencia incidente de alrededor de 691 W/m^2 .^[5]

Además del cambio de la cantidad de energía como función de la posición angular del sol, también cambia significativamente la distribución espectral de la energía solar que incide en una celda, por el contenido atmosférico. En los cálculos de eficiencia se debe tomar en cuenta el carácter espectral de la radiación solar, como se muestra en las siguientes secciones.

2.2. Estructura p-n

En una celda solar convencional (unión p-n) la unión está formada por el mismo semiconductor (misma brecha de energía), con conductividades de signo opuesto. Cuando la celda se expone al espectro solar, un fotón con energía menor que E_g no contribuye a la salida de la celda (despreciando la absorción fonónica). Un fotón con energía mayor que E_g contribuye con una energía igual a E_g a la salida de celda, y la energía en exceso se transforma en calor. Para deducir la eficiencia ideal de conversión, debemos considerar el diagrama de bandas de energía de una unión p-n bajo la radiación solar, mostrado en la Fig. 2. 1.a. Se asume que la celda solar tiene una característica I-V ideal. El circuito equivalente se muestra en la Fig. 2. 1.b, donde una fuente de corriente constante está en paralelo con la unión. La fuente I_L resulta de la excitación de portadores en exceso por la radiación solar; I_S es la corriente inversa de saturación del diodo y R_L es la resistencia de carga^[47].

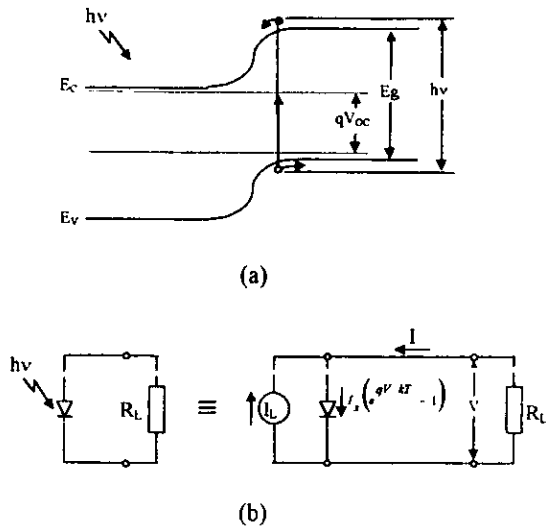


Fig. 2. 1. (a) Diagrama de bandas de energía de una celda solar de unión p-n bajo la radiación solar. (b) Circuito equivalente idealizado de una celda solar.

La característica I-V de la celda está dada por

$$I = I_s (e^{qV/kT} - 1) - I_L \quad (2.1)$$

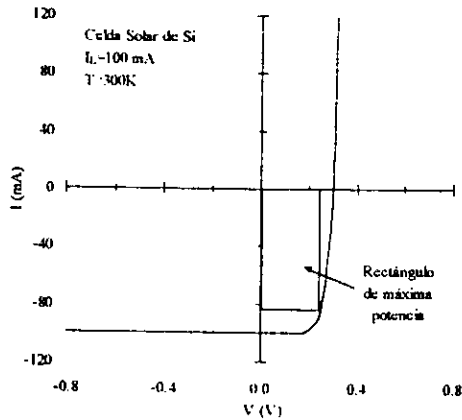
y

$$J_s = I_s/A = qN_c N_v \left(\frac{1}{N_A} \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} + \frac{1}{N_D} \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \right) e^{-E_g/kT} \quad (2.2)$$

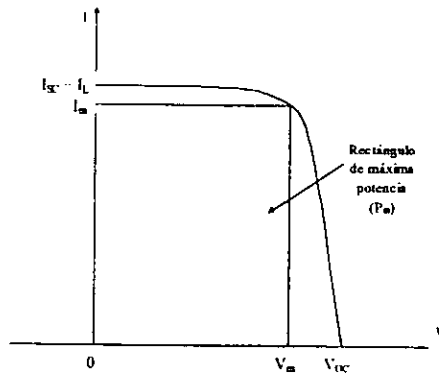
donde I_s es la corriente inversa de saturación, k la constante de Boltzman, T la temperatura absoluta, I_L la corriente fotogenerada, N_v y N_c la densidad efectiva de estados en la banda de valencia y de conducción respectivamente; N_A , D_n y τ_n concentración de impurezas, coeficiente de difusión y tiempo de vida de los portadores minoritarios, respectivamente, en el material tipo-p; N_D , D_p y τ_p son las cantidades correspondientes en el material tipo-n y A es el área de celda. Un gráfico de la ec. (2.1) se da en la Fig. 2. 2a para $I_L = 100$ mA, $I_s = 1$ nA, área de celda $A = 4$ cm², y $T = 300$ K. La curva pasa por el cuarto cuadrante y, por lo tanto, se puede extraer potencia de la celda. Escogiendo apropiadamente una carga, cerca del 80% del producto $I_{sc}V_{oc}$ puede extraerse (I_{sc} es la corriente de corto circuito, y V_{oc} el voltaje de circuito abierto de la celda; el área sombreada es el rectángulo de máxima potencia). La curva I-V es representada mas generalmente por la Fig. 2. 2b, la cual es una inversión de la Fig. 2. 2a alrededor del eje de voltajes. También se definen en la Fig. 2. 2b las cantidades I_m y V_m , que corresponden a la corriente y el voltaje, respectivamente, para la salida de máxima potencia P_m ($= I_m V_m$).

De la ec. (2.1) obtenemos para el voltaje de circuito abierto ($I = 0$):

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} + 1 \right) \approx \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_s} \right) \quad (2.3)$$



(a)



(b)

Fig. 2.2. (a) Característica I-V de una celda solar bajo iluminación. (b) Inversión de (a) alrededor del eje de voltajes.

Para una I_L dada, el voltaje de circuito abierto se incrementa logarítmicamente con el decremento de la corriente inversa de saturación I_S . La potencia de salida está dada por

$$P = IV = I_S V (e^{qV/kT} - 1) - I_L V \quad (2.4)$$

La condición de máxima potencia puede ser obtenida cuando $dP/dV = 0$, ó

$$I_m = I_s \beta V_m e^{\beta V_m} \approx I_L \left(1 - \frac{1}{\beta V_m} \right) \quad (2.5)$$

$$V_m = \frac{1}{\beta} \ln \left(\frac{I_L I_s + 1}{1 + \beta V_m} \right) \approx V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) \quad (2.6)$$

donde $\beta = q/kT$. La máxima potencia (P_m) de salida es entonces

$$P_m = I_m V_m \approx I_L \left[V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) - \frac{1}{\beta} \right] = I_L (E_m/q) \quad (2.7)$$

donde

$$E_m \equiv q \left[V_{oc} - \frac{1}{\beta} \ln(1 + \beta V_m) - \frac{1}{\beta} \right] \quad (2.8)$$

Esta energía E_m corresponde a la energía por fotón entregada a la carga en el punto de máxima potencia.

Para un semiconductor dado, la densidad de corriente de saturación J_s , puede ser obtenida de la ec. (2. 2). A 300 K, la J_s mas pequeña para el Si es alrededor de 10^{-15} A/cm². La densidad de corriente de corto circuito J_L puede ser obtenida de

$$J_L(E_g) = q \int_{h\nu=E_g}^{\infty} (dn_{ph}/dh\nu) d(h\nu) \quad (2.9)$$

Una vez que se conocen J_s y J_L , se puede obtener E_m por solución numérica de las ecuaciones trascendentales (2. 5), (2. 6) y (2. 8). Como E_m depende de las propiedades del material (τ , D y niveles de impurezas), porque depende de J_s , entonces la eficiencia ideal corresponde a una óptima elección de las propiedades del material que minimizan J_s . La eficiencia de conversión ideal es la razón entre la potencia máxima de salida y la potencia incidente P_{in} y se puede escribir como

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_L (E_m/q)}{P_{in}} = \left[V_m^2 I_s (q/kT) e^{qV_m/kT} \right] / P_{in} \quad (2.10)$$

La eficiencia ideal máxima resulta del 31% para $E_g = 1.35$ eV usando los parámetros de material característicos de los semiconductores III-V.

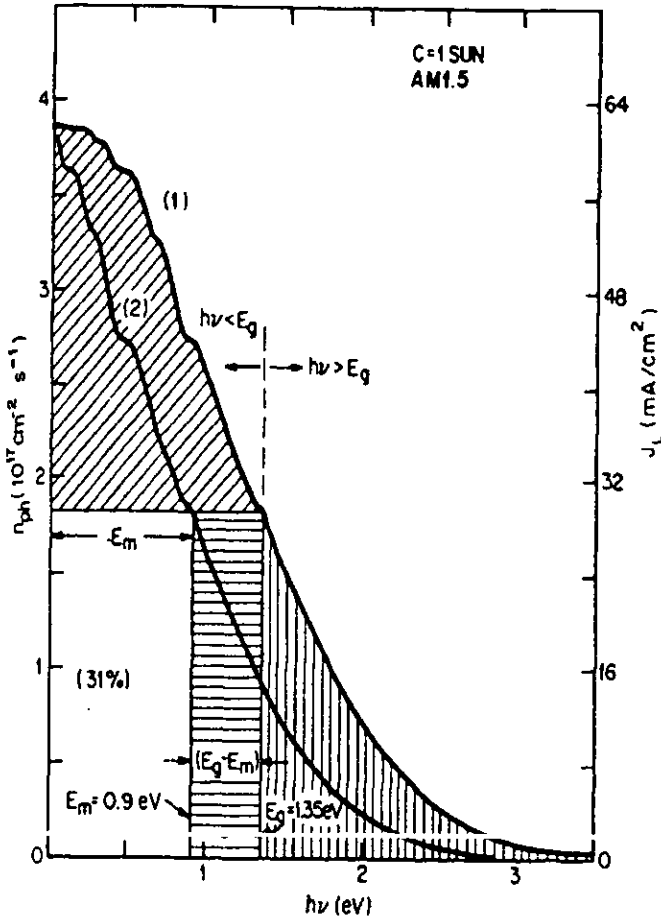


Fig. 2. 3. Número de fotones en un espectro solar vs energía de los fotones, y un método gráfico para determinar la eficiencia de conversión (S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices).

La eficiencia de celda ideal a 300 K se muestra en la Fig. 2. 4. como una función de la brecha de energía. La curva marcada $C = 1$ corresponde a una concentración de un sol para la

condición AM1.5. Las ligeras oscilaciones son debidas a la absorción atmosférica. Debemos notar que la eficiencia tiene un máximo amplio y no depende críticamente de E_g . Así, los semiconductores con brecha de energía entre 1 y 2 eV pueden ser considerados como materiales para celda solar. Hay muchos factores que afectan la eficiencia ideal, de manera que las eficiencias obtenidas en la práctica son menores.

En la Fig. 2. 4. también se muestra la eficiencia ideal para una concentración óptica de 1000 soles (e.d., 844 kW/m²). El pico de eficiencia ideal se incrementa de 31% ($C = 1$) a 37% ($C = 1000$). Este incremento es causado básicamente por el incremento de V_{OC} , el cual en consecuencia causa un incremento en E_m , como se indica en la ec. (2. 8).

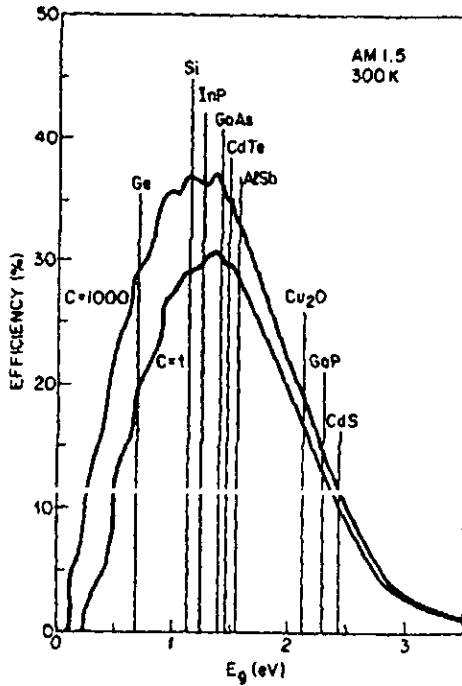


Fig. 2. 4. Eficiencia ideal de una celda solar a 300 K para 1 sol y para 1000 soles de concentración (S. M. Sze Physics of Semiconductor Devices).

2.3. Celdas solares de homounión

Vamos a describir una celda solar de unión p-n de silicio, la cual nos servirá como referencia para el resto de las celdas solares. Para los satélites y vehículos espaciales, las celdas solares planas de silicio son la fuente de energía de larga duración más importante. El principal interés son la eficiencia de conversión de la celda y la fiabilidad, como la degradación a la radiación de partículas de alta energía en el espacio exterior. Para aplicaciones terrestres se han considerado tanto los sistemas de celda plana como los de concentración. En este caso, además de la eficiencia y fiabilidad, también es importante considerar los costos. Eventualmente, los sistemas solares terrestres serán competitivos con otras fuentes de energía^[48].

Para los sistemas terrestres planos, los mayores esfuerzos consisten en reducir los costos de fabricación de las celdas tanto como sea posible y al mismo tiempo mantener al menos el 10% de eficiencia de conversión. Algunos de los principales candidatos para reducir los costos de producción en los sistemas planos son las celdas de película delgada a base de CdS, así como las celdas de silicio amorfo. Para los sistemas de concentración, el interés básico es aumentar la eficiencia de la celda a altas concentraciones de radiación solar y minimizar el costo general del sistema.

Un esquema representativo de una celda solar se muestra en la Fig. 2. 5. Esta consiste de una unión p-n plana, un contacto óhmico frontal de dedos, un contacto óhmico trasero que cubre toda la superficie posterior, y una cubierta antirreflectiva en la superficie frontal.

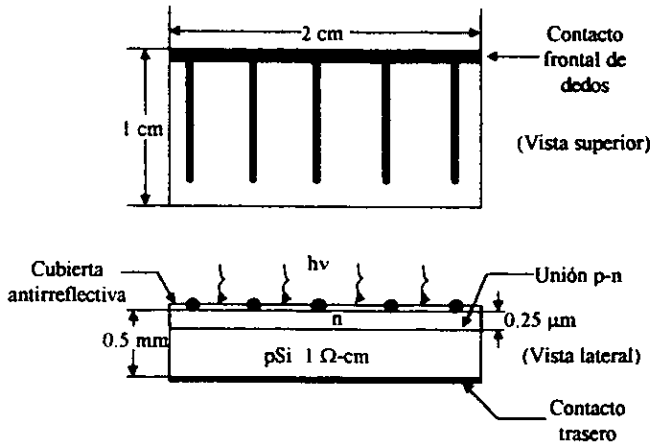


Fig. 2. 5. Representación esquemática de una celda solar de unión p-n de Si.

Cuando una luz monocromática de longitud de onda λ incide en la superficie frontal, la fotocorriente y la respuesta espectral (el número de portadores colectados por fotón incidente para cada longitud de onda) se pueden derivar como sigue. La tasa de generación de pares electrón-hueco a una distancia x de la superficie del semiconductor se muestra en la Fig. 2. 6a y está dada por

$$G(\lambda, x) = \alpha(\lambda) F(\lambda) [1 - R(\lambda)] e^{-\alpha(\lambda)x} \quad (2. 11)$$

donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción, $F(\lambda)$ el número de fotones incidentes por cm^2 por segundo por unidad de longitud de onda, y $R(\lambda)$ la fracción de estos fotones reflejados en la superficie.

En condiciones de baja inyección, las ecuaciones de continuidad unidimensionales, de estado estacionario son

$$G_n - \frac{n_p - n_{p0}}{\tau_n} + \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = 0 \quad (2. 12)$$

para los electrones en el semiconductor tipo-p y

$$G_p - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} - \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = 0 \quad (2.13)$$

para los huecos en el semiconductor tipo-n.

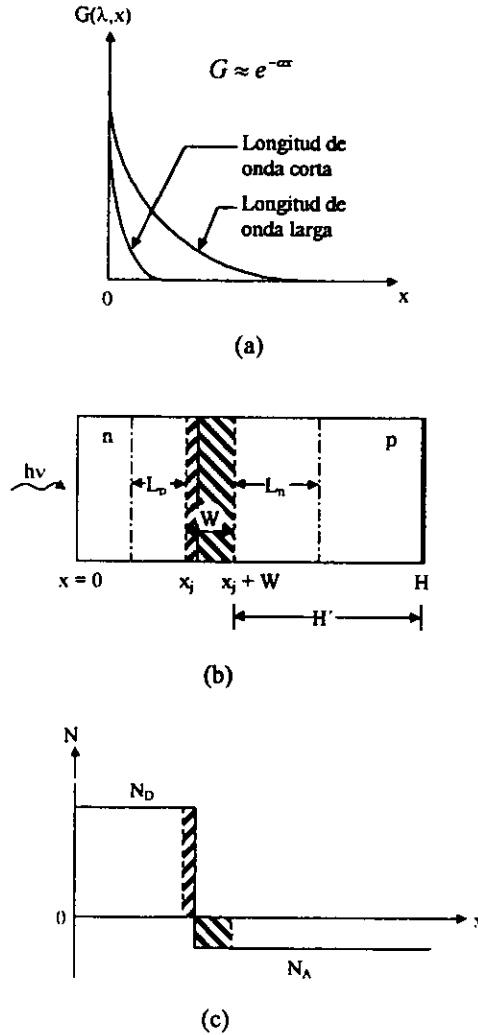


Fig. 2. 6. (a) Razón de generación de pares electrón-hueco, como una función de la distancia a la superficie del semiconductor, para longitudes de onda larga y corta. (b) Dimensiones de la celda solar y longitudes de difusión de los portadores minoritarios. (c) Perfil de dopaje abrupto asumido para la celda solar.

Las ecuaciones de densidad de corriente son

$$J_n = q\mu_n n E + qD_n \frac{dn_p}{dx} \quad (2.14)$$

$$J_p = q\mu_p p_n E - qD_p \frac{dp_n}{dx} \quad (2.15)$$

Para una celda solar de unión p-n abrupta, con dopaje constante en cada lado de la unión, Fig. 2. 6b y c, no hay campo eléctrico fuera de la región de agotamiento. En el caso de una unión n-p, con el material tipo-n en el frente, y el material tipo-p de base, las ecuaciones (2. 11), (2. 13) y (2. 15) se pueden combinar para obtener una expresión para el lado frontal de la unión.

$$D_p \frac{d^2 p_n}{dx^2} + \alpha F(1-R)e^{-\alpha x} - \frac{p_n - p_{n0}}{\tau_p} = 0 \quad (2.16)$$

La solución general de esta ecuación es

$$p_n - p_{n0} = A \cosh(x/L_p) + B \sinh(x/L_p) - \frac{\alpha F(1-R)\tau_p}{\alpha^2 L_p^2 - 1} e^{-\alpha x} \quad (2.17)$$

donde $L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}$ es la longitud de difusión. Hay dos condiciones de frontera. En la superficie tenemos recombinación, con una velocidad de recombinación S_p :

$$D_p \frac{d(p_n - p_{n0})}{dx} = S_p (p_n - p_{n0}) \quad \text{para } x=0 \quad (2.18)$$

En el borde de la región de agotamiento, la densidad de portadores en exceso es pequeña, debido al campo eléctrico en la región de agotamiento:

$$p_n - p_{n0} \approx 0 \quad \text{para } x = x_j \quad (2.19)$$

Usando estas condiciones de frontera en la ec. (2. 17), la densidad de huecos es

$$p_n - p_{n0} = \left[\alpha F(1-R)\tau_p / (\alpha^2 L_p^2 - 1) \right] \times \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) \sinh\left(\frac{x_j - x}{L_p}\right) + e^{-\alpha x} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \sinh\frac{x}{L_p} + \cosh\frac{x}{L_p} \right)}{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} \right) \sinh(x_j/L_p) + \cosh(x_j/L_p)} - e^{-\alpha x} \right] \quad (2.20)$$

y la densidad de fotocorriente resultante en el borde de la región de agotamiento es

$$J_p = -qD_p \left(\frac{dp_n}{dx} \right)_{x_j} = \left[qF(1-R)\alpha L_p / (\alpha^2 L_p^2 - 1) \right] \times \left[\frac{\left(\frac{S_p L_p}{D_p} + \alpha L_p \right) - e^{-\alpha x_j} \left(\frac{S_p L_p}{D_p} \cosh \frac{x_j}{L_p} + \sinh \frac{x_j}{L_p} \right)}{(S_p L_p / D_p) \sinh(x_j / L_p) + \cosh(x_j / L_p)} - \alpha L_p e^{-\alpha x_j} \right] \quad (2. 21)$$

Esta fotocorriente será colectada en el lado frontal de una celda solar de unión n-p para una longitud de onda dada, asumiendo esta región uniforme en tiempo de vida, movilidad y nivel de impurezas

Para encontrar la fotocorriente de electrones colectada en la base de la celda, usaremos las ecuaciones (2. 11), (2. 12) y (2. 14) con las condiciones de frontera.

$$n_p - n_{p0} \approx 0 \quad \text{para} \quad x = x_j + W \quad (2. 22)$$

$$S_n (n_p - n_{p0}) = -D_n dn_p / dx \quad \text{para} \quad x = H \quad (2. 23)$$

donde W es el ancho de la región de agotamiento y H es el ancho de toda la celda. La ec. (2. 22) establece que la densidad de portadores minoritarios en exceso es cercana a cero en el borde de la región de agotamiento, mientras la ec. (2. 23) establece que la recombinación en la superficie trasera ocurre en el contacto óhmico.

Usando estas condiciones de frontera, la distribución de electrones en una base tipo-p dopada uniformemente es

$$n_p - n_{p0} = \frac{\alpha^2 (x_j - W)}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_j - W)} \left\{ \cosh \left(\frac{x - x_j + W}{L_n} \right) - e^{-\alpha(x - x_j + W)} \right\} - \frac{(S_n L_n / D_n) \left[\cosh(H' / L_n) - e^{-\alpha H'} \right] + \sinh(H' / L_n) + \alpha L_n e^{-\alpha H'}}{(S_n L_n / D_n) \sinh(H' / L_n) + \cosh(H' / L_n)} \times \sinh \left(\frac{x - x_j - W}{L_n} \right) \quad (2. 24)$$

y la fotocorriente debida a los electrones colectados en el borde de la región de agotamiento, $x = x_j + W$, es

$$J_n = qD_n \left(\frac{dn_p}{dx} \right)_{x_i, w} = \frac{qF(1-R)\alpha L_n}{\alpha^2 L_n^2 - 1} e^{-\alpha(x_i, w)} \times \left\{ \alpha L_n - \frac{(S_n L_n D_n) [\cosh(H' L_n) - e^{-\alpha H}] + \sinh(H' L_n) + \alpha L_n e^{-\alpha H}}{(S_n L_n D_n) \sinh(H' L_n) + \cosh(H' L_n)} \right\} \quad (2. 25)$$

donde H' , como se muestra en la Fig. 2. 6b es la región neutra de la base-p. La ec. (2. 25) se obtuvo asumiendo que la región base es uniforme en tiempo de vida, movilidad y nivel de impurezas. Si estas cantidades son una función de la distancia, se debe recurrir al análisis numérico

En la región de agotamiento también hay generación de fotocorriente. El campo eléctrico en esta región es generalmente alto, los portadores fotogenerados son acelerados fuera de la región de agotamiento antes de que puedan recombinarse. La fotocorriente por ancho de banda unitario es igual al número de fotones absorbidos:

$$J_d = qF(1-R)e^{-\alpha x_i} (1 - e^{-\alpha w}) \quad (2. 26)$$

La fotocorriente total, para una longitud de onda dada, es por tanto la suma de las ecuaciones (2. 21), (2. 25), y (2. 26):

$$J(\lambda) = J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_d(\lambda) \quad (2. 27)$$

La respuesta espectral es igual a esta suma dividida por $qF(1-R)$:

$$SR(\lambda) = \frac{1}{qF(\lambda)(1-R(\lambda))} [J_p(\lambda) + J_n(\lambda) + J_d(\lambda)] \quad (2. 28)$$

La respuesta espectral interna ideal para un semiconductor con brecha de energía E_g es una función de paso, que es igual a cero para $h\nu < E_g$ e igual a la unidad para $h\nu \geq E_g$ (línea punteada en la Fig. 2. 7.). Una respuesta espectral interna real, calculada para una celda solar n-p de Si se muestra en la Fig. 2. 7., la cual difiere substancialmente de la función de paso idealizada para fotones de alta energía. La figura también muestra las contribuciones individuales de cada una de las tres regiones. Los parámetros de la celda son $N_D = 5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, $N_A = 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, $\tau_p = 0.4 \text{ } \mu\text{s}$, $\tau_n = 10 \text{ } \mu\text{s}$, $x_i = 0.5 \text{ } \mu\text{m}$, $H = 450 \text{ } \mu\text{m}$, S_p (frente) = 10^4 cm/s , y S_n (detrás) = ∞ . Para fotones de baja energía, la mayoría de los portadores son generados en la región base, producto del bajo coeficiente de absorción en el Si. A medida que crece la energía

de los fotones, arriba de 2.5 eV, la región frontal aporta la mayor contribución. Arriba de 3.5 eV, α resulta mayor que 10^6 cm^{-1} , y la respuesta espectral se deriva completamente de la región frontal.

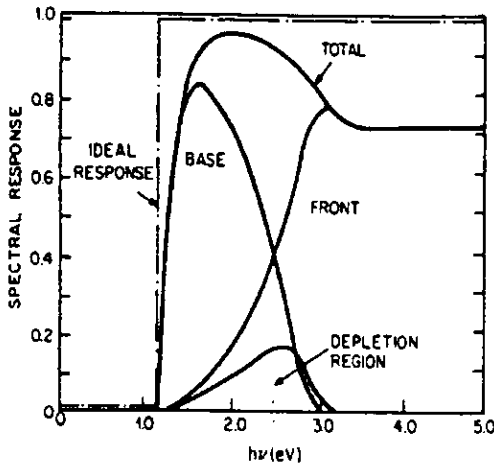


Fig. 2. 7. Respuesta espectral interna calculada de una celda n-p de Si. donde se muestran las contribuciones individuales de cada una de las tres regiones. La línea punteada corresponde a la respuesta ideal (S. M. Sze. Physics of Semiconductor Devices).

Una vez que se conoce la respuesta espectral, la densidad total de fotocorriente obtenida de la distribución espectral de radiación solar $F(\lambda)$, está dada por

$$J_L = q \int_0^{\lambda_m} F(\lambda) [1 - R(\lambda)] SR(\lambda) d\lambda \quad (2. 29)$$

donde λ_m es la mayor longitud de onda correspondiente a la brecha de energía del semiconductor. Para obtener altas J_L , debemos minimizar $R(\lambda)$ y maximizar $SR(\lambda)$ en el rango de longitudes de onda $0 < \lambda < \lambda_m$. La densidad de fotocorriente ideal J_L que se muestra en la Fig. 2. 3. corresponde a $R(\lambda) = 0$ y $SR(\lambda) = 1$.

2.4. Celdas solares de heterounión

Las heterouniones son uniones formadas entre dos semiconductores con diferente brecha de energía. Un diagrama de bandas típico de una heterounión n-p en equilibrio térmico se muestra en la Fig. 2. 8. Los fotones con energía menor que E_{g1} y mayor que E_{g2} pasarán a través del primer semiconductor (el cual actúa como ventana) y serán absorbidos por el segundo semiconductor. Los portadores creados en la región de agotamiento y dentro de una longitud de difusión de la unión serán colectados, similarmente a una celda solar de homounión n-p. Los fotones con energía mayor que E_{g1} serán absorbidos por el primer semiconductor, y los portadores generados dentro de una longitud de difusión de la unión o en la región de agotamiento también serán colectados.

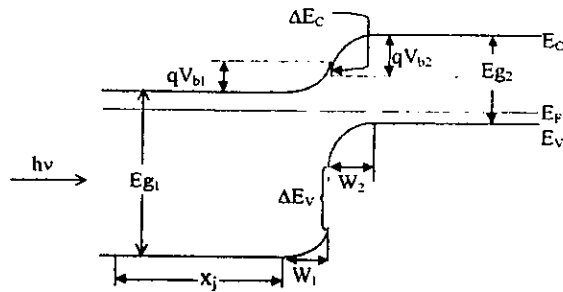


Fig. 2. 8. Diagrama de bandas de energía de una heterounión n-p en equilibrio térmico.

Las ventajas de las celdas solares de heterounión sobre las celdas solares de unión p-n convencionales incluye (1) aumento en la respuesta espectral de onda corta, si E_{g1} es lo suficientemente grande para que los fotones de alta energía sean absorbidos dentro de la región de agotamiento del segundo semiconductor; (2) menor resistencia serie, si el primer semiconductor puede ser fuertemente dopado sin afectar sus características de transmisión de la luz; y (3) alta tolerancia a la radiación, si el primer semiconductor es grueso además de tener brecha de energía grande.

Las expresiones para las fotocorrientes en una heterounión son esencialmente las mismas que para una homounión. Para una heterounión n-p, la densidad de fotocorriente de huecos en el primer semiconductor está dada por la ec. (2. 21), excepto que α es reemplazado por α_1 y L_p por L_{p1} , donde α_1 y L_{p1} son el coeficiente de absorción y la longitud de difusión en el primer semiconductor, respectivamente. La densidad de fotocorriente de electrones está dada por la ec. (2. 25), excepto que α es reemplazado por α_2 y L_n por L_{n2} , y $\alpha(x_j + W)$ por $[\alpha_1(x_j + W_1) + \alpha_2 W_2]$, donde α_2 y L_{n2} son las cantidades correspondientes para el segundo semiconductor, y W_1 y W_2 son los anchos de agotamiento en ambos semiconductores. La fotocorriente de la región de agotamiento está dada por

$$J_{\text{a}} = qF(1-R) \left\{ e^{-\alpha_1 x_j} (1 - e^{-\alpha_1 W_1}) + e^{-\alpha_1 (W_1 - x_j)} (1 - e^{-\alpha_2 W_2}) \right\} \quad (2. 30)$$

En las expresiones anteriores se asume que (1) la discontinuidad en la banda de conducción ΔE_c es pequeña (en el caso de una heterounión p-n, ΔE_v debe ser pequeña), de manera que los portadores minoritarios en el segundo semiconductor no se vean impedidos de fluir a través de la unión y (2) la heterounión tiene un buen acoplamiento de red, de manera que las trampas de interfase, que reducen el tiempo de vida de los portadores dentro y cerca de la región de agotamiento, sean despreciables. La respuesta espectral para las heterouniones está dada por una expresión similar a la ec. (2. 28). El límite superior para la longitud de onda está dado por E_{g2} , y la respuesta a las longitudes de onda cortas depende de la brecha de energía y el espesor del primer semiconductor.

Estructura Schottky

Un diagrama de energía esquemático de una celda solar de barrera Schottky bajo iluminación se muestra en la Fig. 2. 9. El metal debe ser lo suficientemente delgado para permitir que llegue al semiconductor una cantidad sustancial de luz. Aquí hay tres componentes de fotocorriente. La luz con energía $h\nu > q\phi_B$ (la altura de la barrera) puede ser absorbida en el metal y excitar los huecos sobre la barrera hacia el semiconductor (1 en la Fig. 2. 9.). La luz de longitud de onda corta que entra al semiconductor es absorbida principalmente en la región de agotamiento (2 en la Fig. 2. 9.) La luz de longitud de onda larga es absorbida en

la región neutral, creando pares electrón-hueco igual que en una unión p-n; los electrones deben difundirse hacia el borde de la región de agotamiento para que pueda ser colectado (3 en la Fig. 2. 9.). Para aplicaciones de celda solar, la excitación de los portadores desde el metal hacia el semiconductor contribuye a menos del 1% de la fotocorriente total, y por tanto puede ser despreciada.

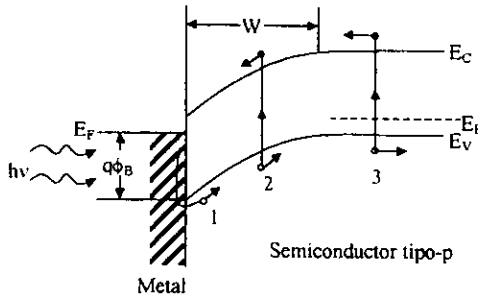


Fig. 2. 9. Diagrama de bandas de energía de una celda solar de barrera Schottky bajo iluminación.

Entre las ventajas de las barreras Schottky se incluyen (1) manufactura de baja temperatura, pues no se requiere difusión de alta temperatura; (2) adaptabilidad a las celdas solares policristalinas y de capas delgadas; (3) alta resistencia a la radiación, debido al campo eléctrico grande cerca de la superficie; y (4) alta corriente de salida y buena respuesta espectral, pues la presencia de una región de agotamiento en la superficie del semiconductor puede reducir substancialmente los efectos de corto tiempo de vida y alta velocidad de recombinación cerca de la superficie.

Las dos mayores contribuciones a la respuesta espectral y a la fotocorriente provienen de la región de agotamiento y de la región base neutra. La colección en la región de agotamiento es similar a una unión p-n. El campo eléctrico alto en la región de agotamiento arrastra los portadores fotogenerados afuera antes de que puedan recombinarse, obteniéndose una fotocorriente:

$$J_{dr} = qT(\lambda)F(\lambda)(1 - e^{-\alpha W}) \quad (2. 31)$$

donde $T(\lambda)$ es el coeficiente de transmisión para la luz monocromática de longitud de onda λ . La fotocorriente de la región base está dada por una expresión idéntica a la ec. (2. 25), excepto

que $(1 - R)$ es reemplazado por $T(\lambda)$, y $\alpha(x_1 + W)$ por αW . Si el contacto trasero es óhmico y el espesor de la celda es mucho mayor que la longitud de difusión $H' \gg L_p$, la fotocorriente de la región de la base se reduce a

$$J_n = qT(\lambda)F(\lambda)\left(\frac{\alpha L_n}{\alpha L_n + 1}\right)e^{-\alpha W} \quad (2.32)$$

La fotocorriente total está dada por la suma de las ecs (2.31) y (2.32). Para incrementar la fotocorriente se debe incrementar el coeficiente de transmisión T y la longitud de difusión L_n . La magnitud para cada energía de fotón es reducida por la reflexión y la absorción en la película metálica. El coeficiente de transmisión para películas de oro (10 a 100 Å) con una cubierta antirreflectiva puede alcanzar 90 a 95%.

La característica I-V de una barrera Schottky bajo iluminación está dada por

$$I = I_s \left(e^{qV/nkT} - 1 \right) - I_L \quad (2.33)$$

y

$$I_s = AA^{**}T^2 e^{-q\phi_B/kT} \quad (2.34)$$

donde n es el factor de idealidad, A el área, A^{**} la constante efectiva de Richardson, y $q\phi_B$ la altura de la barrera. La eficiencia de conversión está dada por la ec. (2.10)

2.5. Predicción de eficiencias de heterouniones

Autores anteriores han hecho cálculos de límites de eficiencia para homouniones de diferentes materiales, a partir de condiciones idealizadas de eficiencia de colección unitaria, no pérdidas por reflexión, y ausencia de efectos de resistencia en serie y paralelo. Aunque estas condiciones son inalcanzables en dispositivos reales, los cálculos son instructivos porque relacionan los parámetros fotovoltaicos con las propiedades intrínsecas del material y así predicen cuales sistemas son prometedores para obtener altas eficiencias de conversión. Los trabajos de Rappaport et al^[49], Wolf^[50] y otros, son clásicos en este campo. Más tarde, DeVos and Pauwels^[51] desarrollaron un tratamiento similar para celdas solares de heterounión simple. Este modelo generalizado trata la homounión como un caso especial de la heterounión. Vamos a presentar aquí la teoría de DeVos en detalle, para ganar alguna idea acerca de los parámetros

de los materiales que afectan la eficiencia de conversión fotovoltaica en una celda solar⁴⁶¹, y así estar en condiciones para predecir la eficiencia de celdas solares utilizando nuevos materiales desarrollados por depósito químico

Consideraciones

La máxima eficiencia obtenible η es calculada como una función del ancho de banda de ambos semiconductores E_{g1} y E_{g2} (Fig. 2. 10a) La eficiencia se divide en tres factores. (a) el factor de espectro η_1 , (b) el factor de voltaje η_2 , y (c) el factor de curva η_3 . Los cálculos se hacen bajo las siguientes consideraciones:

- 1 El espectro de energía de la iluminación incidente es la curva propuesta por Moon, la cuál es aproximada por la siguiente ecuación analítica.

$$P(\lambda) = \begin{cases} 0 & \lambda \leq \lambda_0 \\ P_0 \left[\exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda_1}\right) - Q_0 \exp\left(-\frac{\lambda}{\lambda_2}\right) \right] & \lambda \geq \lambda_0 \end{cases} \quad (2. 35)$$

$$\text{con } \lambda_0 = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \ln Q_0 \quad (2. 36)$$

La curva real puede ser ajustada con la curva analítica por los siguientes valores de los parámetros:

$$P_0 = 3.82 \times 10^9 \text{ W/m}^2$$

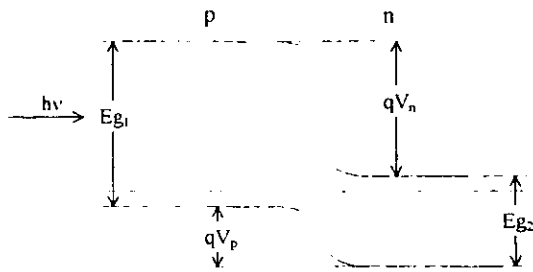
$$Q_0 = 120$$

$$\lambda_1 = 5.9 \times 10^{-7} \text{ m}$$

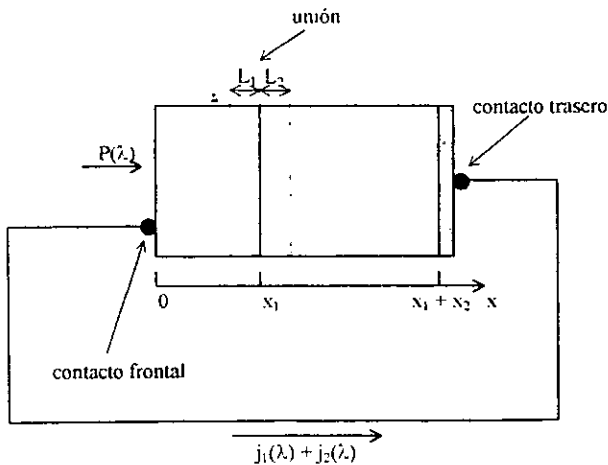
$$\lambda_2 = 6.3 \times 10^{-4} \text{ m}$$

De aquí resulta una potencia incidente de 1136 W/m^2 .

En nuestros cálculos utilizamos los espectros solares que presentamos en los Anexos 1 y 2, y cuya gráfica se presenta en el Anexo 4.



(a)



(b)

Fig. 2. 10. (a) Modelo de bandas de energía de una heterounión p-n y (b) geometría de la celda solar

La radiación incide perpendicularmente en el semiconductor 1, con el semiconductor 2 al reverso.

2. Cada semiconductor tiene un coeficiente de absorción α_i ($i = 1, 2$) que obedece las relaciones

$$\begin{aligned} \alpha_i(\lambda) &= 0 && \text{para } \lambda > hc/Eg_i \\ \alpha_i(\lambda) &= \alpha_{oi} && \text{para } \lambda < hc/Eg_i \end{aligned} \quad (2.37)$$

Si la longitud de recorrido de la luz a través del semiconductor i es l_i , entonces la fracción de energía absorbida $[1 - \exp(-\alpha_i l_i)]$ es cero para $\lambda > hc/E_{g_i}$ e igual a una constante k_i para $\lambda < hc/E_{g_i}$. Usaremos los valores óptimos de k_i para determinar la máxima eficiencia obtenible.

3. La característica I-V en la obscuridad sigue la ecuación de Shockley del diodo ideal.

$$J = J_p + J_n = J_s \left[\exp\left(\frac{qV'}{kT}\right) - 1 \right] \tag{2.38}$$

$$J_s = q \frac{D_p p_{no}}{L_p} + q \frac{D_n n_{po}}{L_n} = q \sum_{i=1}^2 \left(\frac{D_i}{\tau_i}\right)^{1/2} \frac{N_{oi} N_{vi}}{N_i} \exp\left(-\frac{E_{g_i}}{kT}\right)$$

$$J_s = q \sum_{i=1}^2 \left(\frac{D_i}{\tau_i}\right)^{1/2} \frac{n_i}{N_i} \tag{2.39}$$

4. La densidad de corriente de saturación J_s se puede reescribir como

$$J_s = \frac{q}{hc} \sum_{i=1}^2 a_i \exp\left(-\frac{E_{g_i}}{kT}\right) \tag{2.40}$$

donde a_i se denota como

$$a_i = \frac{hc}{N_i} \left(\frac{D_i}{\tau_i}\right)^{1/2} N_{oi} N_{vi} = hc \left(\frac{kT}{q}\right)^{1/2} \left(\frac{\mu_i}{\tau_i}\right)^{1/2} \frac{N_{oi} N_{vi}}{N_i} \tag{2.41}$$

Para diferentes materiales semiconductores:

$$10^{-2} \leq \mu_i \leq 10 \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

$$10^{-10} \leq \tau_i \leq 10^{-5} \text{ s}$$

$$10^{17} \leq N_{oi} N_{vi} \leq 10^{51} \text{ m}^{-6}$$

$$10^{21} \leq N_i \leq 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$10^{-2} \leq a_i \leq 10^{10} \text{ W/m}$$

5. El nivel de Fermi permanece cerca del extremo de la banda en el semiconductor respectivo, de forma tal que las alturas de las barreras V_p y V_n de la unión son aproximadamente iguales a los respectivos anchos de banda de los semiconductores.

6. Las pérdidas por reflexión y por resistencia en serie y paralelo se desprecian ($R_s = 0$ y $R_p = \infty$) Se asume que no hay recombinación, así la eficiencia de colección es la unidad.

Factor de espectro η_1

$$\eta_1 = \frac{j_{L1} E_{g1} + j_{L2} E_{g2}}{\int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \quad (2.42)$$

donde $j_{L1}, j_{L2} \leftarrow$ número de pares fotogenerados por unidad de área y de tiempo en el semiconductor 1 y 2 respectivamente.

a) $E_{g1} \geq E_{g2}$

$$j_{L1} = k_1 \int_0^{hc/E_{g1}} P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (2.43)$$

$$j_{L2} = k_2(1-k_1) \int_0^{hc/E_{g1}} P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda + k_2 \int_{hc/E_{g1}}^{hc/E_{g2}} P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (2.44)$$

η_1 será máximo en el caso $k_1 = k_2 = 1$ y estará dado por

$$\eta_1 = \frac{E_{g1} \int_0^{hc/E_{g1}} P(\lambda) \lambda d\lambda + E_{g2} \int_{hc/E_{g1}}^{hc/E_{g2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{hc \int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \quad (2.45)$$

η_1 es óptimo si todos los fotones con energía E mayor que E_{g1} son absorbidos por el semiconductor 1, y todos los fotones con energía entre E_{g2} y E_{g1} son absorbidos por el semiconductor 2.

b) $E_{g1} = E_{g2} = E_g$ (factor de espectro para una homounión)

$$\eta_1(Eg) = \frac{Eg \int_0^{hc/Eg} P(\lambda) \lambda d\lambda}{hc \int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \quad (2.46)$$

c) $Eg_1 \leq Eg_2$

$$j_{L1} = k_1 \int_0^{hc/Eg_1} P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (2.47)$$

$$j_{L2} = k_2(1-k_1) \int_0^{hc/Eg_2} P(\lambda) \frac{\lambda}{hc} d\lambda \quad (2.48)$$

$$(i) \text{ si } Eg_1 \int_0^{hc/Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda - Eg_2 \int_0^{hc/Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda < 0$$

la máxima energía es obtenida para $k_1 = 0$ y $k_2 = 1$, y el factor de espectro se puede escribir como

$$\eta_1 = \frac{Eg_2 \int_0^{hc/Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda}{hc \int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \quad (2.49)$$

$$(ii) \text{ para } Eg_1 \int_0^{hc/Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda - Eg_2 \int_0^{hc/Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda > 0$$

la máxima energía es obtenida para $k_1 = 1$ y k_2 arbitrario η_1 se escribe como

$$\eta_1 = \frac{Eg_1 \int_0^{hc/Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda}{hc \int_0^{\infty} P(\lambda) d\lambda} \quad (2.50)$$

De lo anterior queda que el factor de espectro es óptimo si todos los fotones son absorbidos en el semiconductor más apropiado.

Factor de voltaje η_2

$$J_l = qj_{L1} + qj_{L2} \quad \leftarrow \text{densidad de corriente fotogenerada} \quad (2.51)$$

$$\eta_2 = \frac{(j_{L1} + j_{L2})qV_{oc}}{j_{L1}Eg_1 + j_{L2}Eg_2} \quad (2.52)$$

$$V_{oc} = \frac{1}{A} \ln \left(\frac{I_{sc}}{I_s} + 1 \right) \quad \leftarrow \text{voltaje a circuito abierto} \quad (2.53)$$

$$A = \frac{q}{nkT}$$

a) Si $Eg_1 \geq Eg_2$, las densidades de corriente están dadas por las ecuaciones (2.43) y (2.44)

$$\eta_2 = kT \frac{[k_1 + (1-k_1)k_2] \int_0^{hc Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_2 \int_0^{hc Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda}{[Eg_1 k_1 + Eg_2 (1-k_1)k_2] \int_0^{hc Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda} +$$

$$+ \left(\frac{Eg_2 k_2}{hc Eg_1} \int_0^{hc Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda \right) \ln \left[1 + \frac{[k_1 + (1-k_1)k_2] \int_0^{hc Eg_1} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_2 \int_0^{hc Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-Eg_i / kT)} \right] \quad (2.54)$$

η_2 es máximo para $k_1 = 0$ y $k_2 = 1$ y puede ser escrito como

$$\eta_2 = \frac{kT}{Eg_2} \ln \left[1 + \frac{\int_0^{hc Eg_2} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-Eg_i / kT)} \right] \quad (2.55)$$

Para $k_2 = 1$, V_{oc} es independiente de k_1 . Por tanto, η_2 es óptimo para $k_1 = 0$, porque V_{oc} es gobernado entonces por el menor de Eg_1/q y Eg_2/q . El factor de voltaje en las condiciones de factor de espectro óptimo ($k_1 = k_2 = 1$) está dado por

$$\eta_2 = \frac{kT \int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{E_{g_1} \int_0^{hc E_{g_1}} P(\lambda) \lambda d\lambda + E_{g_2} \int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda} \ln \left[1 + \frac{\int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i} / kT)} \right] \quad (2.56)$$

b) Si $E_{g_1} \leq E_{g_2}$, las densidades de corriente fotogenerada están dadas por las ecuaciones (2.47) y (2.48), y

$$\eta_2 = kT \frac{[k_1 + (1-k_1)k_2] \int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_1 \int_0^{hc E_{g_1}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{[E_{g_1}k_1 + E_{g_2}(1-k_1)k_2] \int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda + E_{g_1}k_1 \int_0^{hc E_{g_1}} P(\lambda) \lambda d\lambda} \times$$

$$\times \ln \left[1 + \frac{[k_1 + (1-k_1)k_2] \int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_1 \int_0^{hc E_{g_1}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i} / kT)} \right] \quad (2.57)$$

Tanto el primer término como el término logarítmico son máximos para $k_1 = 1$ y k_2 arbitrario. El factor de voltaje es entonces máximo e igual a

$$\eta_2 = \frac{kT}{E_{g_1}} \ln \left[1 + \frac{\int_0^{hc E_{g_1}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i} / kT)} \right] \quad (2.58)$$

para el caso $k_1 = 0$ y $k_2 = 1$

$$\eta_2 = \frac{kT}{E_{g_2}} \ln \left[1 + \frac{\int_0^{hc E_{g_2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i} / kT)} \right] \quad (2.59)$$

El mayor factor de voltaje obtenible de una celda solar de heterounión es algo más grande, pero muy cercano al factor de voltaje de una homounión con ancho de banda igual al menor de los dos anchos de banda E_{g_1} y E_{g_2} .

Factor de curva η_3

$$\eta_3 = - \frac{J(V_m) V_m}{J_L V_{oc}} \quad (2.60)$$

El voltaje V_m se determina por la condición de que el producto $J(V)V$ es máximo para $V = V_m$. De aquí resulta la siguiente ecuación transcendental:

$$(1 + qV_m/kT) \exp(qV_m/kT) - 1 = J_L/J_S \quad (2.61)$$

poniendo $v = qV_m/kT$ obtenemos

$$\eta_3 = - \frac{v(\exp v - 1 - J_L/J_S)}{(J_L/J_S) \ln(1 + J_L/J_S)} \quad (2.62)$$

$$\text{con } (1 + v) \exp v - 1 = J_L/J_S \quad (2.63)$$

de (2.62) y (2.63) se obtiene que

$$\eta_3 = \frac{v^2 \exp v}{[(1 + v) \exp v - 1] [v + \ln(1 + v)]} \quad (2.64)$$

η_3 será óptimo cuando v sea máximo. Esta condición ocurre cuando J_L/J_S es máxima, pues el miembro izquierdo de la ec. (2.63) crece monótonamente con v en el rango $0 \leq v \leq +\infty$

a) Para $E_{g1} \geq E_{g2}$, de las ecuaciones (2.43), (2.44) y (2.51) obtenemos

$$J_L/J_S = \frac{[k_1 + (1 - k_1)k_2] \int_0^{hc/E_{g1}} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_2 \int_0^{hc/E_{g2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i}/kT)} \quad (2.65)$$

Esta expresión será máxima para $k_2 = 1$ y k_1 arbitrario, y estará dada entonces por

$$J_L/J_S = \frac{\int_0^{hc/E_{g2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i}/kT)} \quad (2.66)$$

Podemos observar aquí que las condiciones $k_2 = 1$ y k_1 arbitrario son consistentes con las condiciones para que el producto $\eta_1 \eta_2$ sea máximo.

b) Para $E_{g1} = E_{g2} = E_g$ (celda solar de homounión), tenemos

$$J_L/J_s = \frac{\int_0^{hc E_g} P(\lambda) \lambda d\lambda}{(a_1 + a_2) \exp(-E_g/kT)} \quad (2.67)$$

c) Para $E_{g1} \leq E_{g2}$, de las ecuaciones (2.47), (2.48) y (2.51), obtenemos

$$J_L/J_s = \frac{[k_1 + (1-k_1)k_2] \int_0^{hc E_{g2}} P(\lambda) \lambda d\lambda + k_1 \int_0^{hc E_{g1}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i}/kT)} \quad (2.68)$$

Las condiciones óptimas son $k_1 = 1$ y k_2 arbitrario. Para $k_1 = 1$ tenemos

$$J_L/J_s = \frac{\int_0^{hc E_{g1}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i}/kT)} \quad (2.69)$$

Para $k_1 = 0$ y $k_2 = 1$

$$J_L/J_s = \frac{\int_0^{hc E_{g2}} P(\lambda) \lambda d\lambda}{\sum_{i=1}^2 a_i \exp(-E_{g_i}/kT)} \quad (2.70)$$

Eficiencia η

El producto del factor de espectro, el factor de voltaje y el factor de curva da la máxima eficiencia obtenible η de una celda solar.

$$\eta = \eta_1 \eta_2 \eta_3 \quad (2.71)$$

De las ecuaciones (2. 42), (2. 52) y (2. 60) encontramos que

$$\eta = \frac{J(V_m)V_m}{\int_0^{\infty} P(\lambda)d\lambda} \quad (2. 72)$$

donde V_m obedece la ecuación (2. 61). Así tenemos

$$\eta = \frac{kT J_s v^2 \exp v}{q \int_0^{\infty} P(\lambda)d\lambda} \quad (2. 73)$$

η será máxima para v máximo, y por tanto para J_1/J_s , la cuál es la condición para η_3 óptimo

La máxima eficiencia obtenible de una celda de heterounión no difiere mucho de la de una celda homounión con ancho de banda E_g igual al menor de los anchos de banda E_{g1} y E_{g2} .

2.6. Aplicación del modelo de DeVos a la predicción de eficiencia de celdas solares

Para la predicción de la eficiencia máxima obtenible en celdas solares de heterounión, se necesita conocer el carácter espectral de la radiación incidente. En el caso de la energía solar, esta característica espectral cambia en dependencia de la masa de aire que debe atravesar la radiación hasta llegar al dispositivo solar. La cantidad relativa de energía radiante contenida en el intervalo del espectro $\lambda < \lambda_g$ que causa absorción óptica cambia con la masa de aire. En los cálculos de eficiencia convencionalmente se utiliza el espectro correspondiente a la masa de aire AM1, representa sólo el caso de una incidencia normal al plano del dispositivo con el sol en el cenit; sin embargo, en los casos reales de aprovechamiento de energía solar, el ángulo de elevación solar varía, por lo que resulta conveniente considerar este aspecto en las predicciones. También es importante considerar el caso AM0 para aplicaciones extraterrestres. Por esto, en los cálculos que presentamos en este trabajo consideramos los espectros AM0, AM1, AM1.5 y AM2. En los Anexos 1 y 2 se presentan los datos de radiación para los diferentes espectros, extraídos de ^[46], y su gráfico correspondiente (Anexo 4).

Para implementar los cálculos de eficiencia desarrollamos un programa de cómputo en lenguaje de programación Turbo Pascal (Anexo 3). Este programa consiste de tres bloques fundamentales:

1. Selección del espectro y cálculo de la radiación total, en base a los datos presentados en Anexos 1. y 2.
2. Selección de los materiales y sus parámetros, presentes en el Anexo 5 y de ^[47].
3. Cálculo de los factores de eficiencia η_1 , η_2 , η_3 y η

En la **Tabla 2. 1** se presentan los datos de algunos materiales utilizados para los cálculos, extraídos de ^[47] para los del grupo IV y III-V, y de ^[52] para los otros. Los parámetros de los materiales marcados con * se tomaron del Si para hacer posible el cálculo, pues no estaban disponibles en la literatura mencionada

Tabla 2. 1. Datos de algunos semiconductores, utilizados para cálculos de eficiencia.

Material	E _g (eV)	n _i (m ⁻³)	D _n (m ² /s)	D _p (m ² /s)	N _d (m ⁻³)	N _a (m ⁻³)	τ _n (s)	τ _p (s)
Ge	0.67	2.21x10 ¹⁹	5.0x10 ⁻³	5.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁹
CuInSe ₂	1.01	4.56x10 ¹⁶	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
Si	1.10	1.44x10 ¹⁶	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
GaAs	1.43	5.30x10 ¹²	4.5x10 ⁻⁴	5.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²²	1x10 ⁻¹⁰	5x10 ⁻⁸
CdTe*	1.44	1.11x10 ¹³	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
CdSe*	1.70	7.29x10 ¹⁰	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
AlGaAs	1.85	7.10x10 ¹⁰	8.0x10 ⁻³	2.5x10 ⁻⁴	2.1x10 ²³	5.1x10 ²³	1x10 ⁻⁹	1x10 ⁻¹⁰
Sb ₂ S ₃ *	1.88	1.05x10 ¹⁰	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
Cu ₂ P	2.24	4.52x10 ¹⁶	5.0x10 ⁻³	5.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ²³	1.0x10 ²²	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁹
CdS*	2.42	6.52x10 ¹⁴	23.0x10 ⁻⁴	3.0x10 ⁻⁴	1.0x10 ²³	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁵	1x10 ⁻⁵
ZnSe	2.67	2.39x10 ¹²	5.0x10 ⁻³	5.0x10 ⁻⁵	1.0x10 ²⁴	1.0x10 ²³	1x10 ⁻⁴	1x10 ⁻⁹

En la **Tabla 2. 2.** y en el gráfico de la **Fig. 2.11.** se puede apreciar el incremento en la eficiencia máxima obtenible al substituir el material ventana de una homounión por un material de mayor brecha de energía (E_{g1} > E_{g2}). Por ejemplo, en el caso de una homounión de silicio se obtuvo una eficiencia total de 22.09% (AM1), sin embargo, al hacer este análisis con el Si como material absorbedor, utilizando el CdS como material ventana, esta eficiencia se

Cap. II. Estructuras de celdas...

incrementó un 5% Usando CdS ($E_{g1} = 2.42$ eV) como material ventana para las heterouniones, la mayor eficiencia se obtuvo para la celda de CdTe como material absorbedor ($E_{g2} = 1.44$ eV)

Tabla 2. 2. Cálculo de eficiencia, donde se muestra la fracción de cada factor, calculados para los espectros AM0, AM1, AM1.5 y AM2.

Celda	η_1 (%)				$E_{g1} - E_{g2}$
	AM0	AM1	AM1.5	AM2	
nSi - pSi	44.68	47.05	48.42	47.81	1.11 - 1.11
nGaAs - pGaAs	41.27	45.58	45.01	46.53	1.43 - 1.43
nGaP - pGaAs	49.88	53.80	51.71	53.30	2.24 - 1.43
nCdS - pCuInSe ₂	56.90	57.49	56.23	55.87	2.42 - 1.01
nCdS - pSi	55.45	56.81	55.93	55.35	2.42 - 1.11
nCdS - pGaAs	49.41	52.95	50.68	52.23	2.42 - 1.43
nCdS - pCdTe	49.61	53.20	50.94	52.50	2.42 - 1.44
nCdS - iCdSe-p	42.48	44.82	41.30	42.06	2.42 - 1.70
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	38.63	40.02	37.09	37.62	2.42 - 1.80
η_2 (%)					
nSi - pSi	56.98	56.22	56.17	55.89	
nGaAs - pGaAs	63.30	62.79	62.69	62.55	
nGaP - pGaAs	63.38	62.87	62.77	62.63	
nCdS - pCuInSe ₂	57.90	57.02	56.97	56.66	
nCdS - pSi	57.68	56.92	56.88	56.59	
nCdS - pGaAs	63.38	62.87	62.77	62.63	
nCdS - pCdTe	69.01	68.51	68.40	68.26	
nCdS - iCdSe-p	72.95	72.49	72.33	72.19	
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	74.13	73.66	73.52	73.38	
η_3 (%)					
nSi - pSi	83.68	83.52	83.51	83.45	
nGaAs - pGaAs	87.51	87.44	87.42	87.40	
nGaP - pGaAs	87.53	87.45	87.43	87.41	
nCdS - pCuInSe ₂	82.72	82.53	82.51	82.45	
nCdS - pSi	83.83	83.67	83.66	83.60	
nCdS - pGaAs	87.53	87.45	87.43	87.41	
nCdS - pCdTe	88.57	88.51	88.49	88.27	
nCdS - iCdSe-p	90.20	90.15	90.14	90.12	
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	88.31	88.31	88.31	88.31	
η (%)					
nSi - pSi	21.30	22.09	22.72	22.30	
nGaAs - pGaAs	22.86	25.02	24.67	25.44	
nGaP - pGaAs	27.67	29.58	28.38	29.18	
nCdS - pCuInSe ₂	27.25	27.06	26.43	26.10	
nCdS - pSi	26.81	27.05	26.61	26.19	
nCdS - pGaAs	27.41	29.11	27.82	28.59	
nCdS - pCdTe	30.26	32.18	30.77	31.64	
nCdS - iCdSe-p	27.95	29.29	26.93	27.36	
nCdS - iSb ₂ S ₃ -p	25.29	26.03	24.08	24.38	

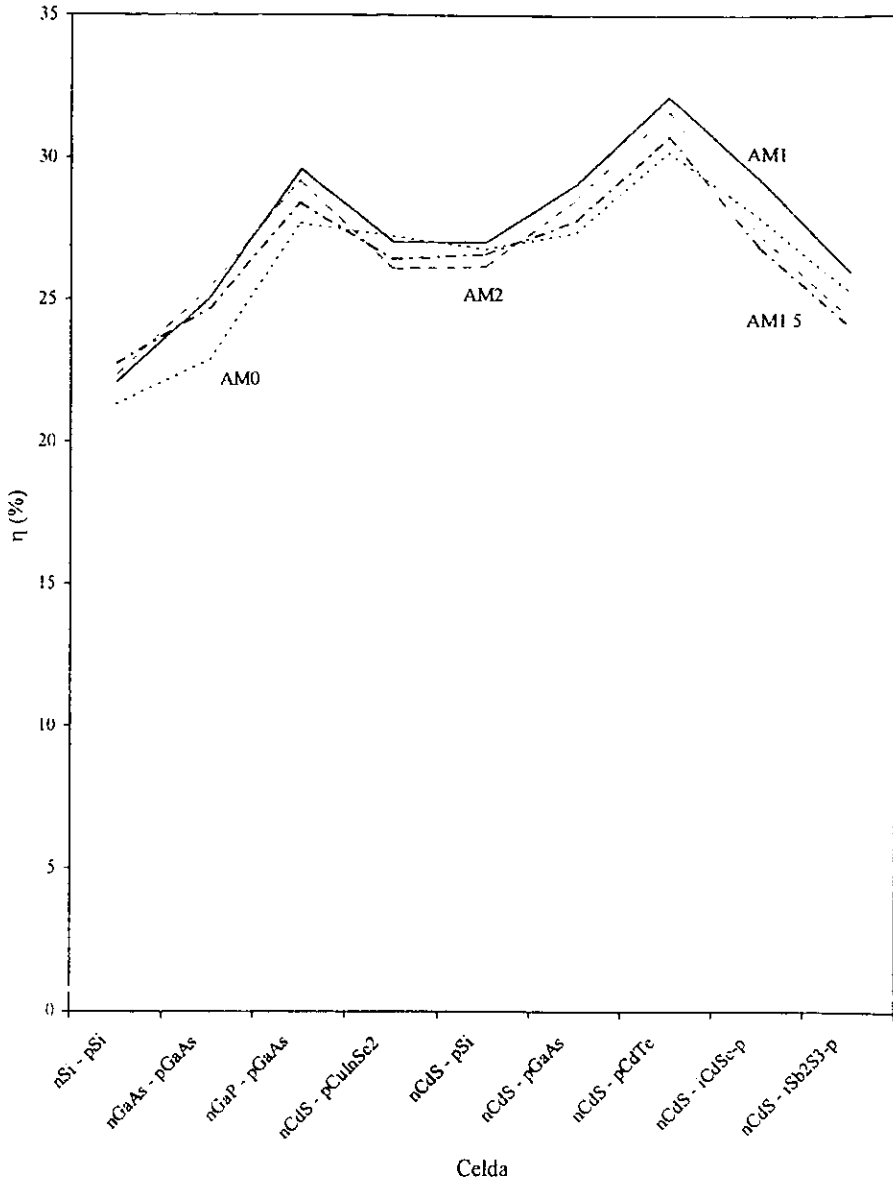


Fig. 2. 11. Eficiencia total η (%) calculada para las condiciones AM0, AM1, AM1.5 y AM2.

Cap. II. Estructuras de celdas...

Tabla 2. 3. Cálculo del factor de espectro (η_i) para heterouniones con el CdS ($E_g = 2.42$ eV) como material ventana.

Celda	E_{g2} (eV)	η_i (%)			
		AM0	AM1	AM1.5	AM2
nCdS-pAgBiS ₂	0.90	56.25	57.01	55.65	55.51
nCdS-pSnSe	0.90	56.25	57.01	55.65	55.51
nCdS-pCu ₂ SnS ₃	0.91	56.65	57.44	56.11	55.97
nCdS-pCu ₂ SnSe ₃	0.96	57.23	58.04	56.85	56.69
nCdS-pSb ₂ Se ₃	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pZn ₄ Sb ₃	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pAg ₂ S	1.00	57.03	57.68	56.45	56.14
nCdS-pCuInSe ₂	1.01	56.90	57.49	56.23	55.87
nCdS-pPbSnS ₃	1.05	56.69	56.98	55.78	55.27
nCdS-pCu ₂ Se	1.10	55.13	56.46	55.55	54.98
nCdS-pSi	1.11	55.45	56.81	55.93	55.35
nCdS-pPbSb ₂ S ₄	1.13	55.77	57.12	56.28	55.67
nCdS-pAgBi ₄ Sb ₁₋₃ S ₂	1.20	54.01	54.64	54.05	52.94
nCdS-pCdSnP ₂	1.25	53.50	53.95	53.57	52.19
nCdS-pBi ₂ S ₃	1.30	52.63	53.64	53.56	52.03
nCdS-pCuTlS ₂	1.39	50.51	53.37	52.35	52.43
nCdS-pSnS	1.40	49.87	53.01	51.40	52.14
nCdS-pGaAs	1.43	49.41	52.95	50.68	52.23
nCdS-pCdTe	1.44	49.61	53.20	50.94	52.50
nCdS-pTlS	1.54	46.70	50.19	46.93	48.18
nCdS-pCdTlS ₂	1.56	46.18	49.48	46.17	47.34
nCdS-pZnSnP ₂	1.66	43.11	45.67	42.23	43.08
nCdS-pTlSbS ₂	1.69	42.54	44.90	41.43	42.20
nCdS-pCu ₂ S	1.70	42.48	44.82	41.30	42.06
nCdS-iCdSe-p	1.70	42.48	44.82	41.30	42.06
nCdS-pAgSbS ₂	1.73	41.03	43.00	39.44	40.08
nCdS-pZn ₃ P ₂	1.88	36.02	36.74	33.71	34.07
nCdS-iSb ₂ S ₃ -p	1.88	36.02	36.74	33.71	34.07

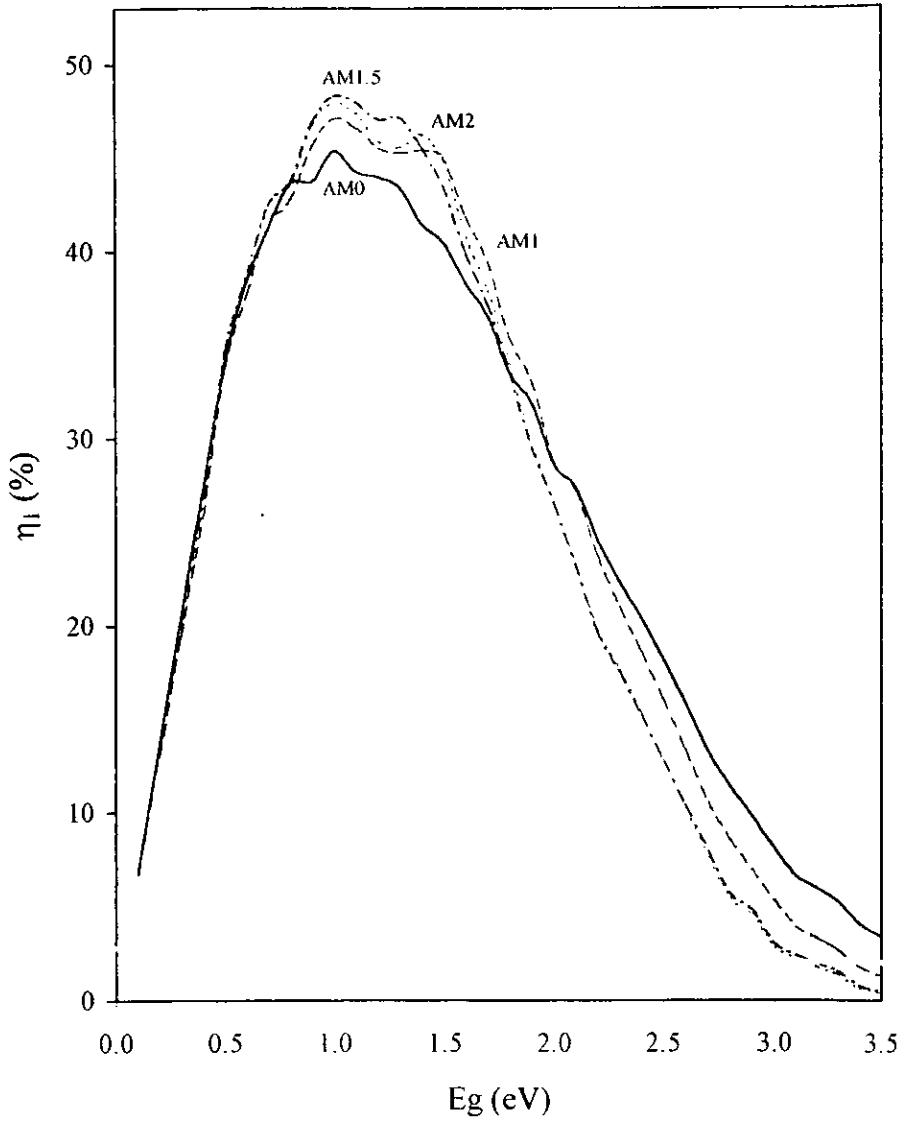


Fig. 2. 12. Factor de espectro para hominiones.

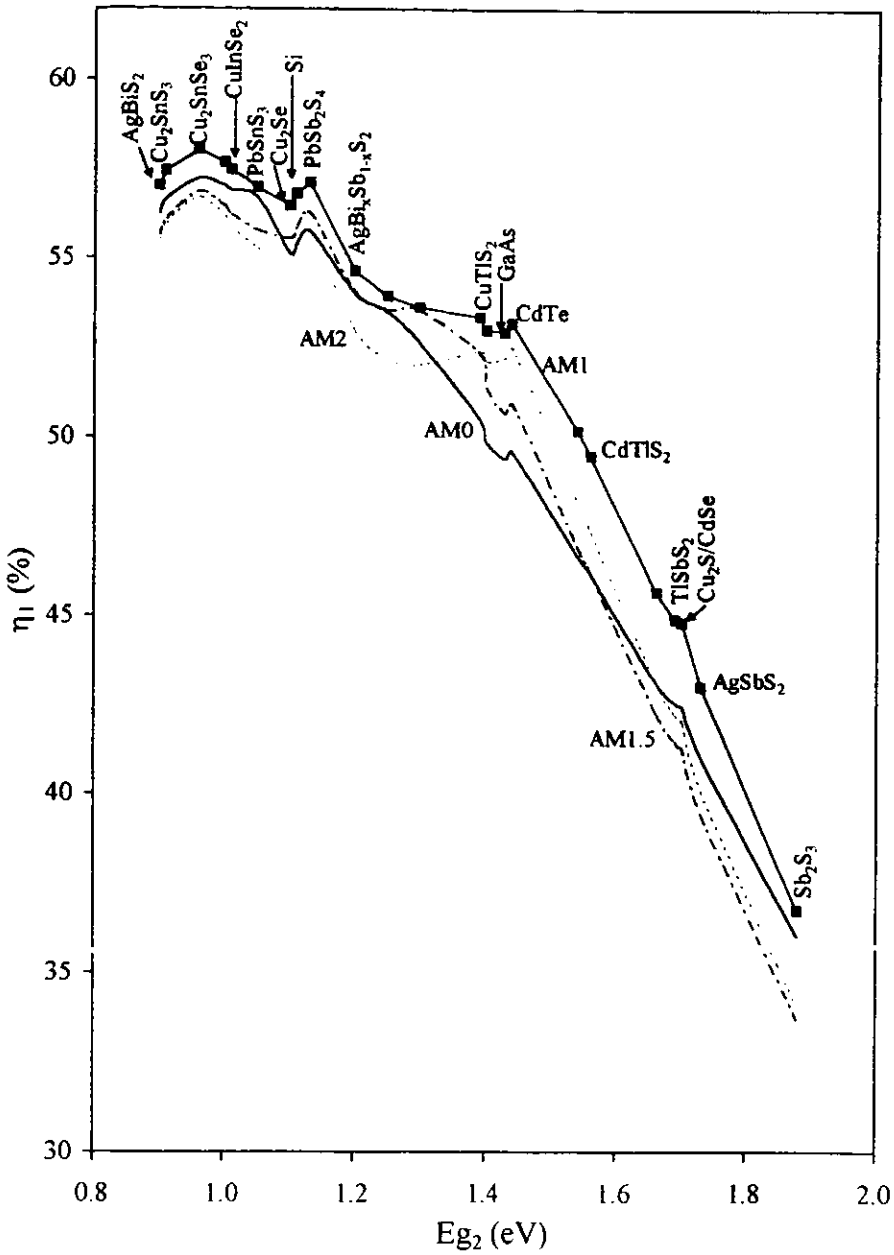


Fig. 2. 13. Factor de espectro para heterouniones.

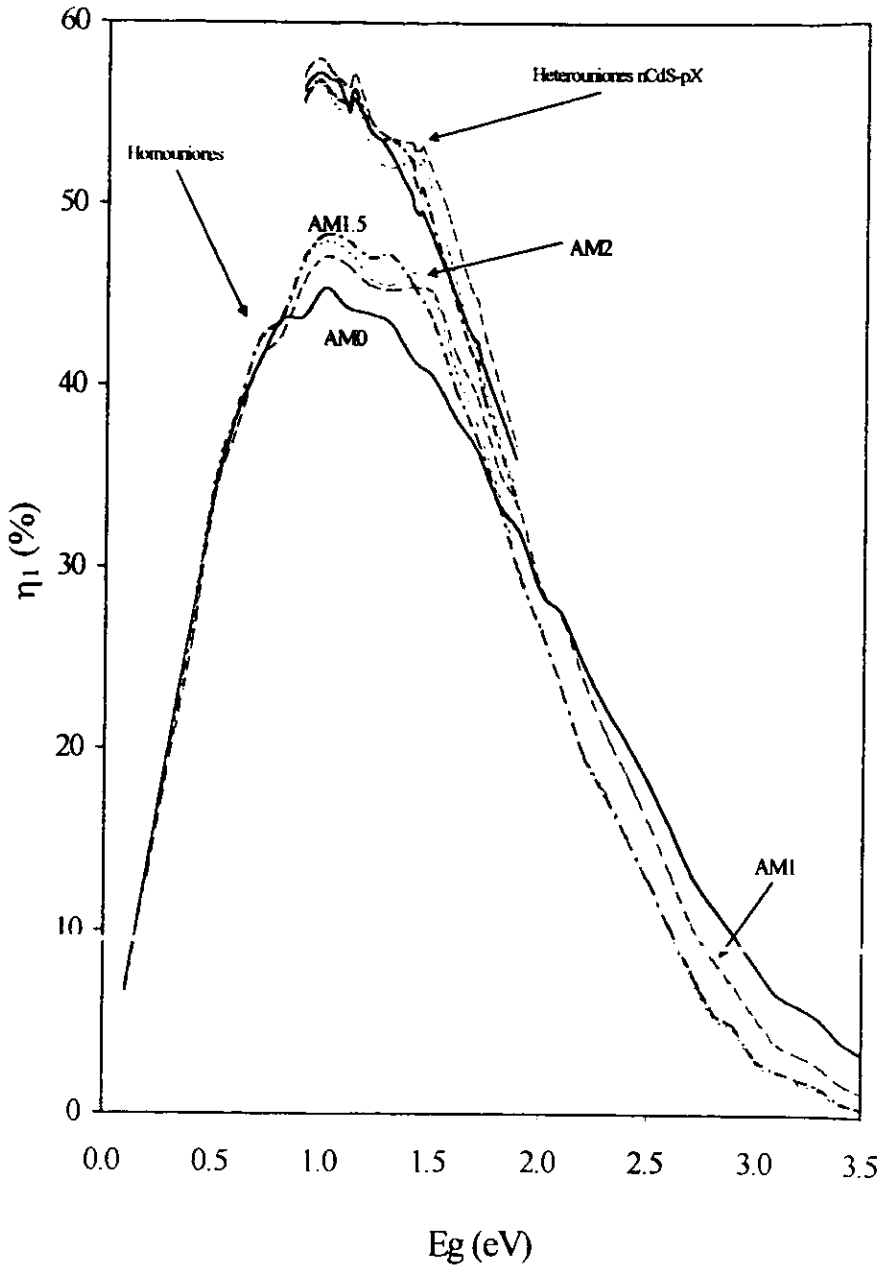
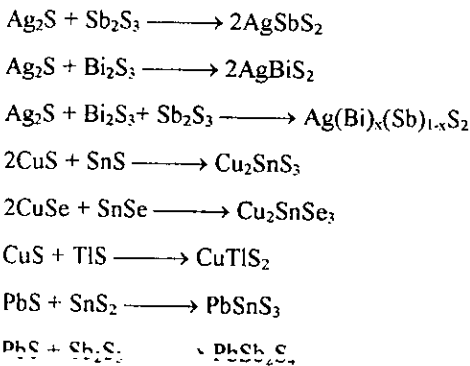


Fig. 2. 14. Factor de espectro para homouniones y heterouniones.

2.7. Predicción de eficiencia en celdas solares a base de nuevos materiales

En la **Tabla 2. 2** presentamos el cálculo, por separado, de los tres factores que componen la eficiencia total de una celda, y donde podemos notar que el factor más crítico es el factor de espectro (η_1), que sólo depende de la brecha de energía (E_g) de los materiales que componen la unión. En este caso se estima un valor máximo en homouniones de aproximadamente 48% (**Fig. 2.12.**); sin embargo, para heterouniones de CdS como material ventana podemos elevar estas eficiencias η_1 hasta en un 10% (**Fig. 2.13.**). Los cálculos representados en estos gráficos nos muestran un espectro de materiales con los cuales podemos obtener eficiencias similares a las que obtendríamos utilizando el CuInSe₂ como material absorbedor, entre los que podemos citar el PbSnS₃, Cu₂SnS₃, Cu₂SnSe₃, Sb₂S₃, Sb₂Se₃, AgBiS₂, AgSbS₂, CuTlS₂, CdTlS₂, TlSbS₂, PbSb₂S₄. Estos materiales se pueden obtener por la técnica de Depósito Químico a través del depósito multicapa y tratamiento térmico de las películas delgadas binarias, reportadas en la literatura, según las reacciones siguientes



El gráfico de la **Fig. 2.14.** es la unión de los correspondientes a las **Figs. 2.12.** y **2.13.** Es bueno notar en todos los gráficos anteriores que como producto de la no-uniformidad de la distribución espectral de la radiación solar, al movernos por las regiones del espectro, la máxima eficiencia obtenible cambia de una distribución a otra. Por ejemplo, en el gráfico de la **Fig. 2.12.** podemos observar que en rango de 0.8 a 1.8 eV se obtiene menos eficiencia para el

espectro AM0, sin embargo cuando nos desplazamos a la región de $E_g > 2$ eV las mayores eficiencias se obtienen para este espectro

2.8. Conclusiones

En este capítulo expusimos la base teórica para el cálculo de eficiencia en celdas solares de heterounión y efectuamos el cálculo de eficiencia para diferentes materiales. Este cálculo se hizo considerando el efecto de diferentes espectros solares (AM0, AM1, AM1.5 y AM2), generando así información sobre el comportamiento de diferentes celdas solares, bajo diferentes condiciones de operación. Este tipo de información no estaba disponible en la literatura consultada.

A través de estos cálculos se predijo el comportamiento de celdas solares basadas en materiales que se pueden obtener por depósito químico, con CdS como material ventana. Encontramos que varios de los materiales ternarios reportados en la literatura, y que hasta el momento no se han implementado para fabricar celdas solares, ofrecen valores de eficiencia de conversión comparables con las calculadas para los materiales fotovoltaicos absorbedores convencionales como Si, CuInSe₂, CdTe, GaAs, etc.

En el Anexo 5 presentamos una tabla donde se resumen algunos parámetros de los materiales que resultan de interés para el trabajo que nos ocupa. Los parámetros fueron compilados por Madelung^[52]

CAPÍTULO III. DEPÓSITO QUÍMICO Y TRATAMIENTO POST-DEPÓSITO DE PELÍCULAS MULTICAPAS SEMICONDUCTORAS



3.1. Introducción

Para ilustrar el funcionamiento de una celda solar fabricada por depósito químico, propuesta a través de la simulación teórica del Capítulo II., consideramos la fabricación de estructuras del tipo p-i-n. La razón para esto fue la disponibilidad de materiales absorbedores fotoconductores intrínsecos, como el CdSe ($E_g = 1.7 \text{ eV}$)^[53] y el Sb_2S_3 ($E_g = 1.88 \text{ eV}$)^[54]; y la disponibilidad de conversión de la película delgada de CdS intrínseca, depositada químicamente, a tipo-n a través de una reacción con HgCl_2 diluido y tratamiento térmico.^[55]

El material tipo-p que podría servir como material absorbedor en una estructura fotovoltaica no estaba disponible por depósito químico en la literatura. Sin embargo, en estudios previos se reportó que los materiales obtenidos a partir de ZnS-CuS ^[56] y PbS-CuS ^[57] resultaron ser películas estables eléctricamente cuando se les sometió a tratamiento térmico de 200-300 °C. Nosotros consideramos que tales películas pueden proporcionar el campo eléctrico necesario para la operación de la estructura p-i-n.

En este capítulo presentamos los resultados de un estudio más detallado de la estructura y propiedades eléctricas y ópticas de dichas películas tipo-p.

Como mencionamos en el Capítulo I (Sección 1.1.), existe una gran variedad de técnicas que pueden ser utilizadas para la preparación de películas delgadas de materiales cuya aplicación tenga relación con la conversión de la energía solar. Estas técnicas pueden ser de evaporación al vacío, pulverización física, depósito por métodos químicos, entre otras. Consideraciones de simplicidad, económicas y energéticas indican que las técnicas de depósito de películas delgadas que emplean métodos químicos son más interesantes y atractivas^[54].

Dentro de los métodos químicos de depósito de películas delgadas, existe una gran cantidad de técnicas, tales como la galvanoplastia, anodización, electroforesis, depósito de "electrolitos", rocío pirolítico, precipitación controlada, depósito en fase vapor, crecimiento térmico, entre otras.

Para la preparación de las películas delgadas, que constituyen el material de estudio de este trabajo, escogimos la técnica de "Precipitación controlada" o "Crecimiento en solución", a la cuál nos referiremos como "Depósito químico". Esta técnica es una de las más sencillas y

económicas, obteniéndose materiales de alta calidad, no sólo en áreas pequeñas, sino también en áreas grandes, a costos mínimos y sin la utilización de sistemas muy sofisticados

El depósito químico de películas delgadas es uno de los procesos de obtención que se ha seguido desarrollando en el CIE, UNAM, en diversas aplicaciones destinadas al aprovechamiento de la energía solar. Este desarrollo se debe a la factibilidad, tanto técnica como económica, que este ofrece; destacándose de entre las otras técnicas de obtención de películas delgadas por el hecho de que se puede controlar mejor la estequiometría del material depositado; hay baja producción de desperdicios, que son contenibles, dando niveles de contaminación mínimos.

El primer reporte de depósito químico de películas semiconductoras apareció en 1910 por Houser et al.^[31], esta técnica fue desarrollada durante la Segunda Guerra Mundial y estaba relacionada con la deposición de películas delgadas de sulfuro de plomo (PbS). Brückman^[58] en 1930 obtuvo superficies de PbS, empleando sustratos de vidrio sumergidos en un baño compuesto de soluciones de acetato de plomo, tiourea e hidróxido de sodio. Otros investigadores como Kicinski^[59] y Pick^[60] siguieron usando esta misma técnica, y les han seguido otros que, aunque variando un poco el proceso, siguen la técnica del depósito químico. En 1947, continuando con esta técnica de depósito, las películas así obtenidas se aplicaron en fotodetección.^[61]

Desde 1988, el hoy Departamento de Materiales Solares del Centro de Investigación en Energía, UNAM, de Temixco, Morelos, ha propuesto y trabajado en la utilización de películas delgadas de calcogenuros metálicos para su empleo en dispositivos para el aprovechamiento de la energía solar. De acuerdo con sus resultados, se ha demostrado que materiales como el CuS, PbS, SnS, NiS, ZnS, etc., presentan mejores características como recubrimientos para el control de la radiación solar que los recubrimientos metálicos comerciales^[62]. El Grupo de Sistemas Fotovoltaicos también ha sido el primero en proponer el método de inmersión química para desarrollar recubrimientos que poseen características similares a los controladores de la radiación solar. En trabajos reportados (mencionados anteriormente) se han mostrado las características ópticas de calcogenuros metálicos.

Durante los últimos años se ha estado reportando el baño químico para el depósito de varias películas como CdS, PbS, Bi₂S₃, SnS, CuS y ZnS sobre sustratos de vidrio, y se ha

ilustrado su factibilidad como controladores solares y en aplicaciones fotovoltaicas. También se han desarrollado combinaciones como $PbS-Cu_xS$, $Bi_2S_3-Cu_xS$, depositadas químicamente, con características para aplicación como controlador de la radiación solar. Otra combinación que se ha obtenido es $SnS-Cu_xS$, aplicada en colectores solares ^[63]

En este capítulo presentamos un estudio sobre el uso del depósito químico para desarrollar películas semiconductoras tipo-p, que posteriormente se emplearían en estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n.

3. 2. Depósito químico

El depósito por baño químico es una técnica en la cuál películas delgadas semiconductoras son depositadas en substratos sumergidos en soluciones diluidas que contienen iones metálicos y una fuente de iones de hidróxido, sulfuro o selenuro ^[39].

Esta técnica es muy adecuada para producir películas delgadas en área grande, para aplicaciones relacionadas con la energía solar, y es aplicable para el depósito de compuestos altamente insolubles; por ejemplo, la solubilidad del CuS en agua, a temperatura ambiente, está estimada en 10^{-16} g/dm³ ($\sim 10^{-18}$ mol/dm³, considerando el peso molecular de 95.6 g/mol para el CuS); es decir, el producto de las concentraciones iónicas de los iones Cu^{2+} y S^{2-} en la solución acuosa saturada de CuS es de 10^{-36} mol²/dm⁶ (producto de solubilidad, PS).

El depósito químico es básicamente, una modificación de los bien conocidos procesos de precipitación química. En una solución saturada de un compuesto ligeramente soluble, el producto de la concentración molar de sus iones (cada término de concentración debe estar elevado a una potencia igual al número de iones dado por la fórmula del compuesto), es constante a una temperatura dada.

En general, para un electrolito A_pB_q , que se ioniza en iones pA^{q+} y qB^{p-} .



el producto de solubilidad está dado por

$$PS = [A^{q+}]^p \times [B^{p-}]^q \quad (3. 2)$$

De acuerdo con el principio de solubilidad, existe una relación numérica definida entre las concentraciones de los iones en una solución saturada de un electrolito que está en contacto

con su fase sólida. No existe equilibrio si esta relación no se satisface. Consecuentemente, o el compuesto disuelto precipitará o el sólido se disolverá, hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la ecuación para la constante del producto de solubilidad.

La precipitación ocurre cuando el producto iónico (PI) excede el producto de solubilidad (PS), si el PI es menor que el PS , la precipitación no ocurre.

Para la formación de una película delgada mediante una reacción ion-ion controlada, es necesario eliminar la precipitación espontánea. Esto se puede lograr induciendo la formación de un complejo bastante estable de los iones metálicos, el cual suministrará un número controlado de iones libres, de acuerdo a una reacción de equilibrio del tipo



donde M^{n+} representa al ion metálico, A representa el material ligante y $[M(A)]^{n+}$ representa un complejo soluble.

La concentración de los iones metálicos libres, a temperatura constante, está implícita en



donde k_1 es conocida como la constante de inestabilidad del ion complejo. La concentración de los iones metálicos es controlada por la concentración y la temperatura del agente complejante.

Cuando el producto iónico de los iones calcógeno y metálico excede el producto de solubilidad del calcógeno correspondiente, el calcogenuro de metal es formado mediante una combinación de procesos ion-ion, sobre una superficie (substrato) inmersa en una solución para propiciar la formación de los centros de nucleación. El mecanismo de formación de películas fue discutido por Kitaev et al^[64] y Chopra et al^[32]. En el caso de las películas delgadas de calcogenuros de metal, la formación de películas ocurre cuando los iones condensan sobre un substrato. En otras palabras, si la precipitación es controlada mediante el uso de los agentes complejantes convenientes, tales como la trietanolamina para los iones metálicos (para reducir la cantidad de iones metálicos libres); y la cantidad de iones sulfuros, selenuros o hidróxidos en el baño es controlada estableciendo un equilibrio químico apropiado, puede desarrollarse la deposición de la película delgada. Además, es necesario satisfacer la condición de la disponibilidad de centros de nucleación sobre el substrato. Tales centros son normalmente formados mediante la absorción de especies de hidróxido metálico sobre la superficie. El grupo

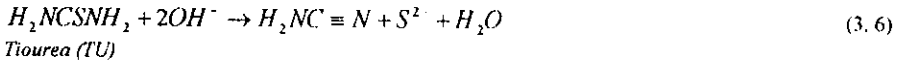
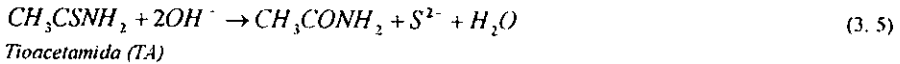
hidróxido será sustituido por los iones sulfuro o selenuro, los cuales en consecuencia formarán una película inicial del calcogenuro de metal. La deposición de la película delgada toma lugar mediante la condensación de los iones metálico y sulfuro/selenuro en esta capa inicial, la cual actúa como una superficie catalítica.

Según esto se pueden identificar tres etapas durante la deposición química de películas delgadas, comenzando con la fase de *nucleación* (también conocida como periodo de *incubación* o de *inducción*); seguida por una fase de *crecimiento*, durante la cual el espesor de la película crece regularmente; y culminando en la fase *terminal*, durante la cual el espesor de la película deja de incrementarse (llamado espesor terminal), producto del agotamiento de los iones constituyentes del baño para la formación de la película.

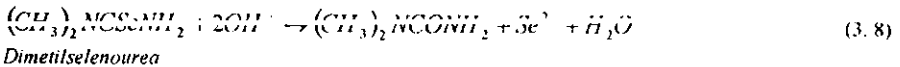
Hay una gran variedad de materiales obtenidos por depósito químico en forma de películas delgadas, tales como CdS, CdSe, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, PbS, PbSe, Ag₂S, TiS₂, MoS₂, ZnS, ZnSe, SnS, CuS, CuSe, etc.^[34]

Las reacciones propuestas para la formación de las películas en lámina delgada se pueden escribir de la siguiente forma.^[65]

- ◆ Para los iones sulfuros:



- ◆ Para los iones selenuros:



- ◆ Los iones metálicos se producen mediante la disociación de los complejos metálicos presentes en la solución:





- ◆ Ahora los iones metálicos y los iones sulfuro, o selenuro, se condensan en la superficie del substrato para formar la película delgada, por ejemplo:



Los procesos de crecimiento en solución muestran las siguientes características.

1. Bajo condiciones dadas, las películas deben alcanzar un espesor terminal determinado por la disponibilidad del número de iones calcógeno y metálico, es decir, el espesor de la película dejará de crecer cuando $PI \leq PS$.
2. Tanto la velocidad del depósito como el espesor de la película dependen de la naturaleza química de las soluciones, del agente complejante, de la concentración, de la temperatura del baño y del substrato.
3. Aunque la estructura cristalográfica y la microestructura de las películas dependen grandemente de los procesos de depósito, la estequiometría de las películas es relativamente insensible a las condiciones de depósito de un compuesto, lo cual no se presenta en otras técnicas de depósito, como la evaporación.
4. Si el producto iónico de cualquier impureza insoluble no excede el producto de solubilidad, en las condiciones de depósito, no se espera que tales impurezas sean incorporadas a las películas. Esto permite el uso de reactivos de baja pureza química.
5. Mediante la adición de otros cationes, la realización de los procesos simultáneos de crecimiento en solución, de dos o más calcogenuros, cuando los productos de solubilidad son compatibles, es posible, obteniendo compuestos múltiples mezclados. Similarmente es posible realizar depósitos secuenciales para obtener películas en multicapa de diferentes calcogenuros.

Limpieza de sustratos

Un factor muy importante para la obtención de películas delgadas de buena calidad, es el proceso de limpieza o lavado previo al depósito de las películas. Los sustratos (portaobjetos "coming" para microscopio, de 75 mm x 25 mm x 1 mm) deben ser lavados con gasa y solución jabonosa, con el fin de eliminar todo residuo de grasa y polvo existente en los sustratos, deben ser enjuagados con bastante agua y finalmente rociar agua destilada, colocándolos posteriormente en un carrusel especial para sustratos y secar, quedando de esta manera listos para el depósito de las películas.

Técnica de depósito

La técnica de depósito se efectúa de acuerdo al siguiente procedimiento:

1. Preparación de los sustratos.
2. Preparación de soluciones.
3. Composición del baño. Medición de los volúmenes de las soluciones en proporción al volumen total a utilizar. Preparación del baño químico (en vasos de precipitado de 100 ml), adicionando las soluciones en el orden indicado. Debe agitarse perfectamente bien, para obtener una mezcla homogénea.
4. Introducir los sustratos en el vaso de precipitado en forma vertical. En la Fig. 3. 1. se representa el esquema del dispositivo experimental usado para el depósito de las películas delgadas. De esta manera se pueden colocar hasta seis sustratos en el vaso.
5. La temperatura de depósito seleccionada debe ser constante.
6. Durante el tiempo de depósito procurar que la iluminación sea homogénea alrededor del baño y de esta manera garantizar un mismo espesor sobre cada sustrato colocado en diferente posición.
7. Sacar los sustratos cubiertos con la película en los tiempos establecidos previamente.
8. Lavar las películas con agua destilada y secar rápidamente, colocando dichas películas en un portamuestras.

En el depósito químico se obtiene película por ambos lados del sustrato, la película que se obtiene en el lado que está cerca de la pared del vaso del precipitado es uniforme y especialmente película delgada reflectiva. La película en este lado es retenida para todas las mediciones y caracterizaciones, y aquella del lado opuesto es removida con algodón mojado en ácido clorhídrico (HCl) diluido. El depósito se efectúa solamente sobre el 75% aproximadamente de la superficie total del sustrato, sobre ambas caras. Finalmente se tienen películas delgadas listas para ser sometidas a tratamientos de recocido y mediciones ópticas y eléctricas.

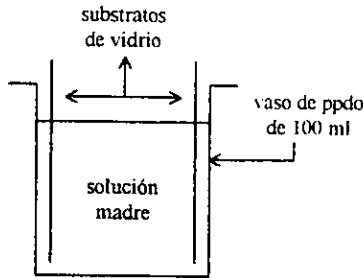


Fig. 3. 1. Representación esquemática del dispositivo experimental usado para la obtención de las películas delgadas.

3. 3. Capas individuales

3.3.1. Película de Cu_xS

El Cu_xS es un material interesante, dado que la variación en x , $1 \leq x \leq 2$, produce un intervalo de fases cristalinas distintas dependientes de la temperatura [667], produciendo variaciones significativas en la conductividad eléctrica [681] y en la brecha de energía óptica. El interés generalizado en las películas delgadas de Cu_xS en las pasadas cuatro décadas se debió al descubrimiento en 1954 [691] del efecto fotovoltaico en estructuras de $CdS-Cu_xS$. Las principales aplicaciones de las películas delgadas de Cu_xS han sido en heterouniones de $Cu_xS-CdS/ZnS-CdS$ para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares [15] y como superficies absorbedoras de la radiación solar en procesos de conversión fototérmica. [70]

El sulfuro de cobre se puede encontrar en cinco fases distintas a temperatura ambiente, que son: Covellite ($x = 1$), Roxbyite o Anilite ($x = 1.75$), Digenite ($x = 1.8$), Djurleite ($x = 1.96$) y Chalcocite ($x = 2$). El valor de x en el Cu_xS no necesariamente es igual a los valores dados anteriormente, dado que existe un intervalo de valores de x en el que puede existir un miembro del sistema Cu-S, por ejemplo, la calcocita puede tener valores de x entre 1.995 y 2.0, y la djurleita entre 1.91 y 1.96. Valores de x fuera de los límites de existencia de una fase da lugar a un material que es una mezcla de fases, por ejemplo, si x tiene un valor (a temperatura ambiente) entre 1.962 (límite superior de la djurleita) y 1.995, el compuesto será una mezcla de calcocita y djurleita.^[71]

Se realizó el depósito de las películas individuales de CuS, considerando los tiempos: 5, 10, 15 y 20 horas, a temperatura ambiente, según la siguiente fórmula, desarrollada en trabajos anteriores:^{[39][72]}

<u>CuS</u>		
<i>Reactivo</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Cantidad</i>
CuCl ₂ (0.5M)	Monterrey	10 ml
TEA (50%)	Baker	8 ml
NH ₄ OH (30%)	Baker	8 ml
NaOH (1M)	Monterrey	10 ml
TU (1M)	Monterrey	6 ml
H ₂ O		58 ml
Total		100 ml

En los depósitos de más de 5 horas se observó desprendimiento de las películas, por lo que sólo presentaremos los datos de las películas de CuS para 5 horas de depósito como película individual. En este caso se obtuvieron espesores de película de $\approx 0.15 \mu\text{m}$, con resistencia de cuadro $R_D \approx 10^4 \Omega$ sin tratamiento y $R_T \approx 10^2 \Omega$ después del tratamiento térmico. Estos resultados se discuten más adelante.

3.3.2. Película de PbS

El primer trabajo reportado acerca del depósito químico de películas delgadas de PbS apareció en 1910^[31]. El PbS es un material semiconductor de brecha de energía directa de 0.4 eV, su coeficiente de extinción se incrementa continuamente desde el infrarrojo hasta la región

del visible ($\gamma \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ a $3 \text{ }\mu\text{m}$), usado principalmente en detectores de infrarrojo desde los años 40^[73]. Los procesos típicos de depósito se efectúan mediante la inmersión de substratos de vidrio en una solución alcalina de plomo-tiourea. En los años 70 y 80 las aplicaciones de estas películas en la conversión fototérmica de la radiación solar han sido exploradas como recubrimientos de PbS sobre substratos metálicos^{[74][75]}, como estructuras en multicapa PbS-CdS-PbS, como capas compuestas $\text{PbS}_{1-x}\text{CdS}_x$ y como capa no reflectiva. Más recientemente se han estudiado las películas delgadas de PbS para aplicaciones de control de la radiación solar, con un intervalo de espesores de $0.05 - 0.15 \text{ }\mu\text{m}$, depositadas sobre substratos de vidrio o en multicapa con una película delgada de Cu_xS ^{[57][76]}

El uso de plomo y compuestos que contienen plomo en ductos para agua, en pinturas, como agentes antidetonantes en gasolinas y como ingrediente del vidriado en la industria cerámica y vidriera, ha causado gran controversia. El PbS en particular, con su alto punto de fusión de $1114 \text{ }^\circ\text{C}$, su muy baja presión de vapor ($1 \text{ mm de Hg a } 852 \text{ }^\circ\text{C}$) y su muy baja solubilidad en agua ($0.86 \text{ }\mu\text{g/l}$), es un semiconductor termodinámicamente estable y ambientalmente sin riesgo. Además, las sales de plomo, necesarias para la obtención de películas delgadas de PbS por depósito químico, son relativamente baratas debido al bajo costo del plomo (US \$624.50 por tonelada)^[77].

Se realizó el depósito de las películas de PbS a temperatura ambiente, durante una a cuatro horas, con la siguiente composición del baño químico, reportada en trabajos anteriores^[57]:

<u>PbS</u>		
<u>Reactivo</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Cantidad</u>
Acetato de Pb (1M)	Monterrey	5 ml
NaOH (1M)	Monterrey	20 ml
TU (1M)	Monterrey	6 ml
TEA (1M)	Baker	4 ml
H ₂ O		65 ml
Total		100 ml

obteniéndose espesores de 0.07 a $0.20 \text{ }\mu\text{m}$. Estas películas mostraron una alta resistividad como capas individuales (Tabla 3. 4, Fig. 3. 13.), aún después del tratamiento térmico ($R_C \approx 10^7 \text{ }\Omega$). Se observó buena uniformidad en la formación de las películas.

3.3.3. Película de ZnS

El ZnS es un material con una brecha de energía óptica de 3.7 eV y un índice de refracción de 2.37 para la región del visible. La combinación de estas propiedades ha proporcionado una amplia gama de aplicaciones para las películas de ZnS: paneles electroluminiscentes dopados con Mn, paneles catodoluminiscentes dopados con Ag, Cu, Al o In; película heteroepitaxial de ZnS en Si, GaAs, o Ge como moduladores electro-ópticos y diodos luminiscentes en el azul; en superredes de ZnS-CdS y en cubrimientos ópticos multicapas, que requieren capas alternas de ZnS de espesor y rugosidad controlada.^[56]

Se hizo el depósito a 50 °C, desde 45 min. hasta 3h, resultando espesores de 0.06 a 0.16 μm , estas también mostraron una alta resistividad como películas individuales. Se observó buena uniformidad de las películas. La fórmula utilizada fue la siguiente, desarrollada de trabajos anteriores^[56]:

<u>ZnS</u>		
<i>Reactivo</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Cantidad</i>
ZnSO ₄ (1M)	Baker	5.0 ml
NH ₃ /NH ₄ Cl (pH 10)		4.4 ml
TEA (50%)	Baker	5.4 ml
TA (1M)	Baker	2.0 ml
H ₂ O		83.2 ml
Total		100.0 ml

Los reactivos utilizados para el depósito de todas las películas fueron de grado analítico.

Las características medidas de todas estas películas se muestran más adelante

3. 4. Capas múltiples

La idea de usar arreglos de películas delgadas en multicapas responde a la necesidad de mejorar y ofrecer mayor versatilidad en las propiedades ópticas y eléctricas de las películas. Aunque el Cu₂S exhibe muy buenas características en aplicaciones solares, no es posible obtener espesores de película muy por encima de 0.15 μm , dado que para espesores mayores,

la adhesión de la película al sustrato es pobre. Se ha observado que el depósito de una capa muy delgada de PbS reduce considerablemente el período de incubación del proceso de depósito de las películas delgadas de Cu_xS , mejorando su estabilidad química y mecánica.

Después de haber hecho un estudio sobre el depósito de las películas individuales, y teniendo en cuenta la dificultad de depositar las películas de CuS para tiempos prolongados, por el desprendimiento observado en las mismas, determinamos utilizar las capas de PbS y de ZnS como base para el depósito de las películas de CuS, obteniendo así películas multicapas de PbS-CuS y de ZnS-CuS; esperando, mediante el tratamiento térmico post-depósito, favorecer la difusión interfacial de los iones metálicos y la formación de nuevos materiales de la forma $\text{Pb}_x\text{Cu}_y\text{S}_z$ y $\text{Zn}_x\text{Cu}_y\text{S}_z$, con conductividades tipo-p.

En todos los casos se obtuvo una mejoría considerable en cuanto a conductividad de las películas se refiere.

Las condiciones y tiempos de depósito empleados fueron los mismos que describimos para las películas individuales.

Horneado de las películas

El proceso de horneado es uno de los pasos más importantes en la elaboración de películas delgadas para la aplicación en celdas solares. Dicho proceso se determina debido al mejoramiento de sus propiedades. Para llevar a cabo el tratamiento térmico se cortaron muestras pequeñas de aproximadamente 25 mm x 13 mm y de 12 mm x 13 mm para cada condición de depósito. Este se efectuó en atmósfera de N_2 a 100 mtorr, para este fin se utilizó un horno evacuado HIGH VACUUM EQUIPMENT, horneando a temperaturas desde 200 °C hasta 400 °C en un intervalo de tiempos de 1 a 3 horas.

Parámetros de horneado:

- Atmósfera: N_2
- Temperatura: 200 °C - 400 °C
- Tiempo: 1 h - 3 h
- Presión: 100 mtorr

3.5. Caracterización

3.5.1. *Espesor de las películas*

El espesor de las películas se midió en un perfilómetro marca ALPHA STEP 2000. Es una técnica mecánica que requiere del siguiente procedimiento

Se hace un rayado sobre la muestra con un palillo de madera muy delgado, impregnado en HCl diluido en una de las puntas, enseguida se enjuaga la muestra y se seca. De esta manera se prepara para la medición. Antes de efectuar la medición en el Alpha Step, se procede a sacar el patrón de referencia. La salida de los resultados de medición, mediante este procedimiento se obtiene de forma impresa en un papel milimetrado, por lo que la precisión en la interpretación de dicha medición está afectada de forma significativa por el grosor del trazo de tinta, que es del orden de 1 mm, lo que equivale a un error de ~10% en la medición de espesores.

3.5.2. *Estructura cristalina por difracción de rayos X (XRD)*

La difracción ocurre cuando una onda interactúa con una estructura regular, cuya distancia de repetición está en el orden de la longitud de la onda. Los rayos X tienen longitudes de onda del orden de unos pocos angstroms (Å), del mismo orden que las distancias interatómicas típicas en los sólidos cristalinos. Esto significa que los rayos X pueden ser difractados por los materiales que son cristalinos y tienen una estructura atómica que se repite regularmente.^{[78][79]}

Cuando se dan ciertos requerimientos geométricos, los rayos X dispersados por un sólido cristalino pueden interferir constructivamente, produciendo un haz difractado. En 1912, W. L. Bragg reconoció una relación predecible entre los siguientes factores:

1. La distancia entre los planos atómicos similares de un material (el espaciamiento interatómico), al cual llamaremos espaciamiento- d y se mide en Å.
2. El ángulo de difracción, al cual llamaremos ángulo theta (θ) y se mide en grados. Por razones prácticas el difractómetro mide un ángulo que es el doble del ángulo θ , por lo que es más común llamar al ángulo medido 2θ .

3. La longitud de onda de la radiación X incidente, simbolizada por la letra griega λ

Estos factores se combinan en la Ley de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3. 19)$$

donde:

n = un entero ($n = 1$ en nuestro caso)

λ = longitud de onda en Å (1.5406 Å para el Cu)

d = espaciamiento interatómico en Å

θ = ángulo de difracción en grados

Los patrones de difracción de rayos X se registraron en un Difractómetro SIEMENS D5000 con radiación de Cu-K α ($\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Con un patrón de difracción podemos identificar un material desconocido, o caracterizar su estructura a escala atómica.

3.5.3. Propiedades ópticas

Espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R)

Podemos definir la transmitancia óptica como la razón de la radiación que emerge por la superficie posterior del material I_t a la radiación incidente por la superficie frontal I_i ,^[80] según

$$T = \frac{I_t}{I_i} \quad (3. 20)$$

Si tenemos en cuenta las reflexiones en ambas superficies del material, y considerando que la radiación incidente es el 100%, entonces la ecuación anterior queda

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (3. 21)$$

La ecuación (3. 21) muestra que la intensidad transmitida a través de la película está afectada por la reflectancia superficial y por la pérdida exponencial. El significado del término $e^{-\alpha d}$ resulta claro si consideramos la ec (3. 21) en el límite cuando no hay reflexión superficial ($R = 0$), de manera que la intensidad transmitida no sea reducida por pérdidas por reflexión. Entonces la intensidad obtenida en la superficie posterior I_t está relacionada con la intensidad incidente I_i por la ley de Bugar-Lambert

$$I_t = I_i e^{-\alpha d} \quad (3. 22)$$

donde α es el coeficiente de absorción óptica y d el espesor de la película, lo cual significa que el coeficiente de absorción α es la razón de cambio en la intensidad por unidad de longitud de penetración, debido únicamente a la absorción en el semiconductor. Esta conexión directa con los procesos físicos hace de α una cantidad espectroscópica más útil que la transmitancia.

Teniendo los espectros medidos de transmitancia y reflectancia, y a través de la ec. (3. 21) podemos determinar el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$, el cual es función de la longitud de onda de la radiación incidente, y estudiando esta relación espectral se puede determinar el tipo de transiciones que tienen lugar en el material, así como su ancho de banda.

Si un semiconductor absorbe un cuanto de energía (fotón), los electrones de la banda de valencia, adquiriendo una energía suplementaria, que supera o es igual a la anchura de la banda prohibida, transitan a la banda de conducción, tal absorción se llama intrínseca o fundamental.

Los semiconductores conocidos actualmente, de acuerdo con la configuración de las bandas de energía, se dividen en dos tipos fundamentales. En el primero de ellos la energía mínima de la banda de conducción, caracterizada por el vector de onda k_{min} , y la energía máxima de la banda de valencia, determinada por el vector de onda k_{max} , están dispuestas en un mismo punto de la zona de Brillouin (generalmente en el punto $k = 0$). O sea, en estos semiconductores $k_{min} = k_{max}$, como por ejemplo el GaAs y el InSb

En el segundo tipo de sustancias los extremos de la banda de conducción y de la banda de valencia se encuentran para distintos k , de manera que en este caso $k_{min} \neq k_{max}$. La mayoría de los semiconductores, entre ellos el Ge y el Si corresponden a este tipo de sustancias.

Para las transiciones directas permitidas, cuando $k = 0$, la dependencia del factor de absorción α_d respecto de la energía en el extremo de absorción intrínseca del semiconductor se puede representar en la forma^[80]

$$\alpha_d = B \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g \right)^{1/2} \quad (3. 23)$$

donde B es una constante.

La relación (3. 23) se cumple en un intervalo limitado de variación $(hc/\lambda - E_g)$. Como se aprecia en la Fig. 3. 2., α_d^2 depende linealmente de hc/λ en un cierto intervalo. La prolongación

de esta recta hasta cortar con el eje de las abscisas permite determinar la anchura de la banda prohibida E_g para las transiciones directas permitidas.

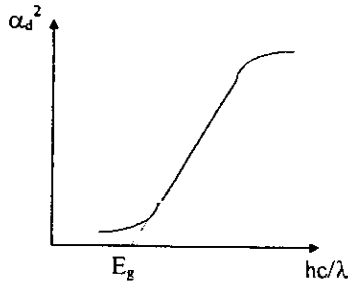


Fig. 3. 2. Dependencia de α_d^2 respecto de hc/λ .

En ciertos casos existen factores que “suavizan” la regla de selección, gracias a lo cual se hacen accesibles también *transiciones no verticales*, aunque la probabilidad de tales transiciones es mucho menor que la probabilidad de las transiciones directas. A diferencia de las transiciones directas, éstas ocurren sin conservación del casi impulso del electrón. La ley de conservación del casi impulso aquí se asegura mediante la interacción del electrón, en el proceso de transición, no sólo con el campo de radiación, sino también con las oscilaciones de la red. Es decir, las transiciones indirectas o no verticales se producen con la emisión o la absorción de un fonón.

Si la energía del fonón la designamos por E_p , la energía mínima del cuanto de luz, necesaria al electrón para cumplir la transición indirecta, en el caso de la absorción del fonón, se determinará por la igualdad

$$\frac{hc}{\lambda} = E_g - E_p \tag{3.24}$$

y en el caso de emisión del fonón

$$\frac{hc}{\lambda} = E_g + E_p \tag{3.25}$$

Por lo tanto, la absorción de un cuanto de luz, que ocurre con la absorción de un fonón, es posible cuando

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g - E_p \quad (3.26)$$

y la emisión del fonón tendrá lugar sólo cuando

$$\frac{hc}{\lambda} > E_g + E_p \quad (3.27)$$

El factor de absorción para las transiciones indirectas α está compuesto de dos sumandos, vinculados con la absorción (α_a) y la emisión (α_e) del fonón:

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e \quad (3.28)$$

Si se tienen en cuenta las correlaciones (3.26) y (3.27), entonces

$$\alpha_a = 0 \text{ para } \frac{hc}{\lambda} < E_g - E_p \quad (3.29)$$

$$\alpha_e = 0 \text{ para } \frac{hc}{\lambda} < E_g + E_p \quad (3.30)$$

El factor de absorción para las transiciones indirectas con absorción del fonón se determina por una correlación del tipo^[80]:

$$\alpha_a = \frac{B \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g + E_p \right)^2}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1} \left(\frac{hc}{\lambda} > E_g - E_p \right) \quad (3.31)$$

$$\alpha_a = 0 \quad \left(\frac{hc}{\lambda} \leq E_g - E_p \right)$$

Aquí B es una función, que varía débilmente con la longitud de onda.

Y el factor de absorción para las transiciones indirectas con emisión de un fonón será igual a:

$$\alpha_e = \frac{B \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g - E_p \right)^2}{1 - e^{\frac{E_p}{kT}}} \left(\frac{hc}{\lambda} > E_g + E_p \right) \quad (3.32)$$

$$\alpha_e = 0 \quad \left(\frac{hc}{\lambda} \leq E_g + E_p \right)$$

Por consiguiente, el factor de absorción α para las transiciones indirectas entre bandas, si se tienen en cuenta las expresiones (3. 31) y (3. 32), tiene la forma

$$\alpha = \alpha_a + \alpha_e = B \left[\frac{\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g + E_p \right)^2}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1} + \frac{\left(\frac{hc}{\lambda} - E_g - E_p \right)^2}{1 - e^{\frac{E_p}{kT}}} \right] \left(\frac{hc}{\lambda} > E_g + E_p \right) \quad (3. 33)$$

La correlación (3. 33) se puede representar en la forma

$$\alpha = \frac{B \left(\frac{hc}{\lambda} - E_g - E_p \right)^2}{e^{\frac{E_p}{kT}} - 1}, \left(E_g - E_p < \frac{hc}{\lambda} \leq E_g + E_p \right) \quad (3. 34)$$

$$\alpha = 0 \quad \left(\frac{hc}{\lambda} \leq E_g - E_p \right)$$

La representación gráfica de $\alpha^{1/2}$ en función de $\frac{hc}{\lambda}$ tiene dos porciones rectilíneas, como se muestra en la Fig. 3. 3.

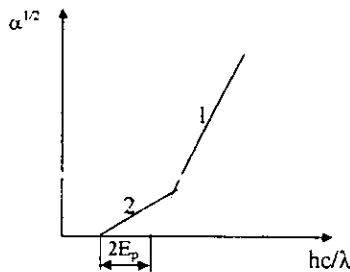


Fig. 3. 3. Dependencia de $\alpha^{1/2}$ respecto de hc/λ .

La recta 1 corresponde a la dependencia $\alpha_e^{1/2}$, que se corta con el eje de las abscisas en el punto $hc/\lambda = E_g + E_p$. La recta 2 caracteriza la dependencia $\alpha_a^{1/2}$ y se corta con el eje de las abscisas en el punto $hc/\lambda = E_g - E_p$. La longitud del segmento entre los puntos de intersección

de las rectas $\alpha_s^{1/2}$ y $\alpha_c^{1/2}$ con el eje hc/λ es igual a $2E_p$. En el centro de este segmento se encuentra el punto $hc/\lambda = E_g$.

Teniendo en cuenta la teoría anterior hemos estudiado los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas obtenidas con el fin de determinar el tipo de transiciones y el ancho de la banda prohibida correspondientes.

A través de (3. 22), hacemos

$$T_{corr} = e^{-\alpha d} \quad (3. 35)$$

Considerando que hay reflexión en ambas superficies de la película y aplicando para T_{corr} la ec (3. 21), determinamos $\alpha(\lambda)$ con la ec. (3. 35)

Para las mediciones ópticas, la película de uno de los lados de los sustratos fue removida mediante el uso de hisopos de algodón humedecidos en HNO_3 o HCl diluido.

La medición de las propiedades ópticas de transmitancia y reflectancia, se hizo en el espectrofotómetro UV-3101 PC UV-NIR SCANNING SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU. Para medir el espectro de transmitancia $T\%$ se usó como referencia el aire y para la medición del espectro de reflectancia especular $R\%$ se empleó un aditamento SPECULAR REFLECTANCE ATTACHMENT P/N 206-14046 (espejo aluminizado), en conjunto con el espectrofotómetro teniendo como referencia un espejo P/N 200-34449 SHIMADZU CORPORATION KYOTO JAPAN, colocando la muestra a 5° del plano normal.

El espectrofotómetro cuenta con dos lámparas, una de Deuterio y la otra de Tungsteno, la primera se enciende en longitudes de onda menores de 360 nm; la lámpara de Tungsteno se enciende en longitudes de onda de 360-3100 nm. Cuando llega el haz de luz a la cámara de medición descompuesto por un monocromador, incide en la referencia y en la muestra. El espectrofotómetro tiene detectores que consisten en una celda fotoconductor de sulfuro de plomo y un fotomultiplicador, éste trabaja a longitudes de onda menores de 895 nm y la celda fotoconductor de 750-3100 nm. Antes de iniciar todas las mediciones ópticas especulares se corre la línea base.

El espectrofotómetro está conectado a una computadora LANIX 486, desde ésta se dan las condiciones en las que se desea trabajar, en este caso el intervalo de longitud de onda que se usó para medir ambos espectros ópticos fue de 200-3100 nm.

3.5.4. Propiedades eléctricas

Resistencia de cuadro R_2 (Ω)

Las mediciones de R_2 se realizaron con un multímetro digital OTTO. Para medir se pintaron dos electrodos con pintura de plata, formando un cuadrado de 5 mm de lado sobre las muestras (Fig. 3. 4.); así, según.

$$R = \rho \frac{l}{bd} \tag{3. 36}$$

donde

R ← resistencia (Ω)

ρ ← resistividad (Ωcm)

l ← longitud (cm)

b ← ancho (cm)

d ← espesor (cm)

Si en (3. 36) hacemos $l = b$, de manera que se puedan simplificar, queda

$$R = \frac{\rho}{d} \tag{3. 37}$$

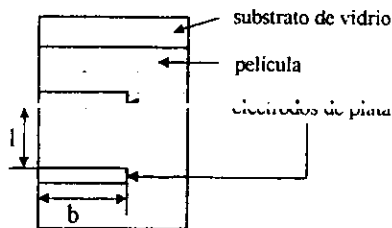


Fig. 3. 4. Esquema de una muestra preparada para las mediciones eléctricas.

3. 6. Resultados y discusión

3.6.1. Crecimiento de las películas

Los resultados de las mediciones de espesor se muestran en la *Tabla 3. 1* y *Fig. 3. 5.*, donde se fijó el tiempo de depósito de la película sustrato de PbS en 1h y de ZnS en 2h, con espesores de 0.07 μm y 0.14 μm , respectivamente; el tiempo de depósito de la película de CuS varió de 5h a 20h. Para los resultados que se muestran en la *Tabla 3. 2* y *Fig. 3. 6.*, se varió el tiempo de depósito de la película sustrato de 1h a 4h para el PbS, y de 45 min. a 3h para el ZnS, aquí se mantuvo fijo el tiempo de depósito, manteniendo así el espesor de la película de CuS constante (0.15 μm). En ambos casos se puede observar el rápido crecimiento que ocurre inicialmente, para después disminuir la velocidad de crecimiento, producto del agotamiento de los iones constituyentes del baño para la formación de la película. Se puede pensar en una ligera disolución de la película sustrato, al principio del depósito de la película de CuS, pues el espesor de la película compuesta es menor que la suma de los espesores de las películas individuales.

Tabla 3. 1. *Espesores (μm) de películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, variando el tiempo de depósito de la película de CuS.*

Muestra	d (μm)
CuS _{5h}	0.14
PbS _{1h}	0.07
PbS _{1h} /CuS _{5h}	0.19
PbS _{1h} /CuS _{10h}	0.23
PbS _{1h} /CuS _{15h}	0.29
PbS _{1h} /CuS _{20h}	0.31
ZnS _{2h}	0.14
ZnS _{2h} /CuS _{5h}	0.21
ZnS _{2h} /CuS _{10h}	0.23
ZnS _{2h} /CuS _{15h}	0.25
ZnS _{2h} /CuS _{20h}	0.26

Tabla 3. 2. *Espesores (μm) de películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, variando el tiempo de depósito de la película de PbS y de ZnS.*

Muestra	d (μm)	Muestra	d (μm)
CuS _{1h}	0.07		
CuS _{3h}	0.11		
CuS _{5h}	0.15		
PbS _{1h}	0.07	PbS _{1h} /CuS _{5h}	0.22
PbS _{2h}	0.13	PbS _{2h} /CuS _{5h}	0.28
PbS _{3h}	0.17	PbS _{3h} /CuS _{5h}	0.33
PbS _{4h}	0.20	PbS _{4h} /CuS _{5h}	0.39
ZnS _{0.45h}	0.06	ZnS _{0.45h} /CuS _{5h}	0.18
ZnS _{1.30h}	0.09	ZnS _{1.30h} /CuS _{5h}	0.21
ZnS _{2.15h}	0.11	ZnS _{2.15h} /CuS _{5h}	0.25
ZnS _{3.00h}	0.16	ZnS _{3.00h} /CuS _{5h}	0.28

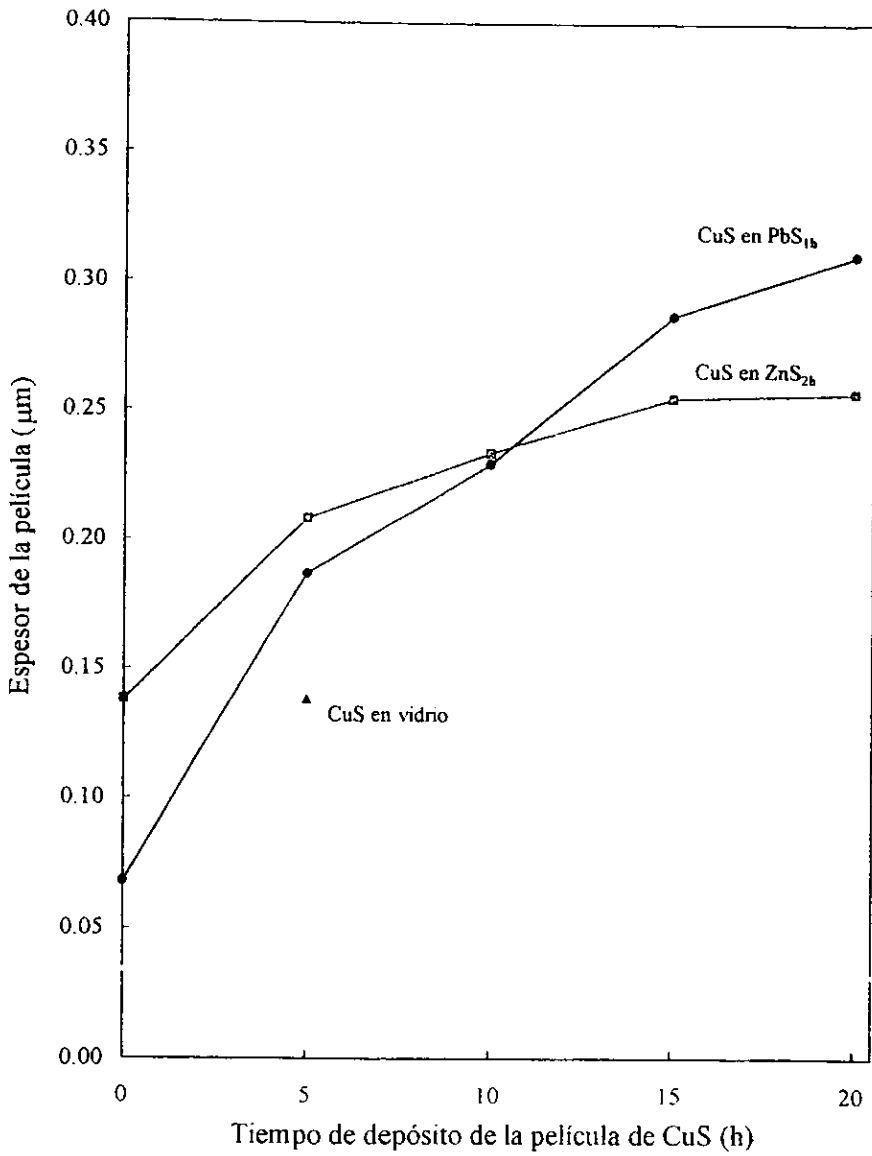


Fig. 3. 5. Espesores (μm) de las películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS , vs. tiempo de depósito de las películas de CuS .

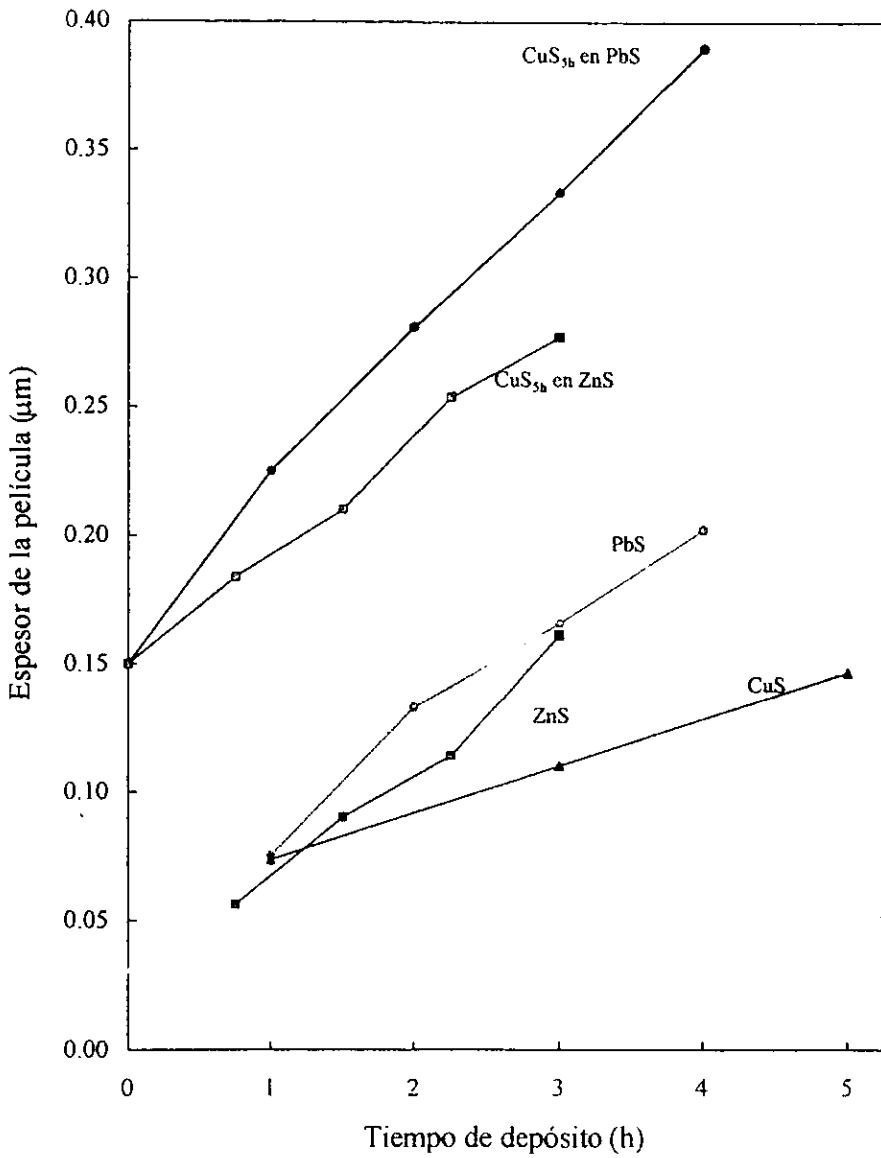


Fig. 3. 6. Espesores (µm) de películas de PbS:CuS y de ZnS:CuS, vs. tiempo de depósito de la película de PbS y de ZnS.

3.6.2. Estructura cristalina

El CuS preparado por la técnica de depósito químico sólo exhibe naturaleza amorfa. Estas películas se desprenden del sustrato de vidrio no tratado para espesores de $\sim 0.2 \mu\text{m}$. En nuestro caso se obtuvo un espesor de $0.15 \mu\text{m}$ en 5 horas de depósito. Sólo con PbS o ZnS como películas sustrato se obtuvieron películas de mayor espesor.

En los patrones de difracción de las muestras de PbS-Cu_{1.8}S, que se analizan más adelante, se identificaron los picos correspondientes al PbS (Galena, sistema cúbico) y al Cu_{1.8}S (Digenita, sistema romboédrico), destacándose las siguientes características:

- a) La película de PbS como película individual muestra un crecimiento notable en la intensidad de los picos durante la primera hora de horneado a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, después de este tiempo no se observa mayor crecimiento (Fig. 3. 7.).
- b) La intensidad de los picos de Cu_{1.8}S en las muestras de PbS-CuS bajo tratamiento térmico, aunque muy baja, se incrementa al aumentar el espesor de CuS, deduciendo que la conversión de CuS a Cu_{1.8}S ocurre en todo el espesor de la película y no sólo en la superficie. En las películas individuales de CuS no se observó ningún pico. No se observó una variación notable en el tamaño de grano (Tabla 3. 3).
- c) Para los picos de PbS se nota un aumento significativo en la intensidad, durante el proceso de horneado, en presencia de CuS, que también se incrementa con el aumento de la cantidad de CuS (Fig. 3. 8.). Esto ocurre debido a que el CuS actúa como fundente para los granos del PbS. El tamaño de grano crece de 14.2 a 22.8 nm , calculado utilizando la difracción correspondiente al plano (2 0 0). Los detalles de estos cálculos se muestran en el Anexo 6.
- d) El crecimiento de los picos de PbS ocurre de manera rápida (en menos de 1h), cuando el CuS aún no se ha descompuesto a Cu_{1.8}S (fase más estable), pues en esta primera fase su punto de descomposición es de $220 \text{ }^\circ\text{C}^{[81]}$, una vez en la fase de Cu_{1.8}S, no se observa crecimiento significativo en la intensidad de los picos de PbS (Fig. 3. 9.).

Como no se observa ningún pico nuevo, pensamos que el sistema ternario Pb_xCu_yS_z no se ha formado, sólo hay una difusión entre ambas películas, formando una mezcla sólida. Estos resultados están en correspondencia con los publicados por Craig et al.^[82], donde se menciona

la síntesis de una fase ternaria de composición $Cu_{1-x}Pb_xS_{2-x}$, que mostró estabilidad entre $528^\circ \pm 2^\circ C$ y $486^\circ \pm 4^\circ C$. Por debajo de esta temperatura el compuesto se descompone en sus fases binarias y simples.

En el gráfico de la Fig. 3. 10., podemos observar la ausencia de cristalinidad para las películas de ZnS, aún después del tratamiento térmico. Sin embargo, en los espectros de ZnS- $Cu_{1-x}S$ detectamos picos de muy poca intensidad, a partir de las 2 horas de horneado, entre los que se pueden identificar los de ZnS (Wurtzita-8H, sistema hexagonal) y los de $Cu_{1-x}S$ (Digenita). En este caso tampoco se puede hablar de la formación de un compuesto ternario nuevo del tipo Zn_xCu_yS . No encontramos referencia acerca de la existencia de este compuesto. En este sistema se puede decir que la presencia del CuS favorece la cristalización del ZnS, observando la aparición de los picos correspondientes en los sistemas multicapas

A través de los picos de XRD se puede hacer un cálculo aproximado del tamaño de grano de la fase en cuestión, según la siguiente expresión:

$$D = 0.9\lambda / \cos\theta \quad (3.38)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), l es el ancho a la semialtura del pico ($l = \Delta 2\theta \times \pi / 180$) en radianes y θ es la posición del máximo. De esta manera se obtuvieron los cálculos que reflejamos en la **Tabla 3. 3.**, resumidos de los que se presentan en el **Anexo 6:**

Tabla 3. 3. Cálculo del tamaño de grano D para muestras de PbS-CuS.

Material	D (nm)			Cu _{1-x} S (1 1 0)
	(2 0 0)	PbS (1 1 1)	(2 2 0)	
CuS _{5h}	-	-	-	16.6
PbS _{1h}	14.2	11.4	9.8	-
PbS _{1h} -CuS _{5h}	16.7	13.0	11.4	16.7
PbS _{1h} -CuS _{10h}	16.1	14.7	13.2	17.4
PbS _{1h} -CuS _{15h}	19.1	16.7	13.0	15.8
PbS _{1h} -CuS _{20h}	22.8	18.7	15.6	18.4

Aquí podemos observar que el tamaño de grano crece de una muestra a otra al aumentar el espesor de la película (tiempo de depósito de la película de CuS), aunque estos valores se consideran aún pequeños.

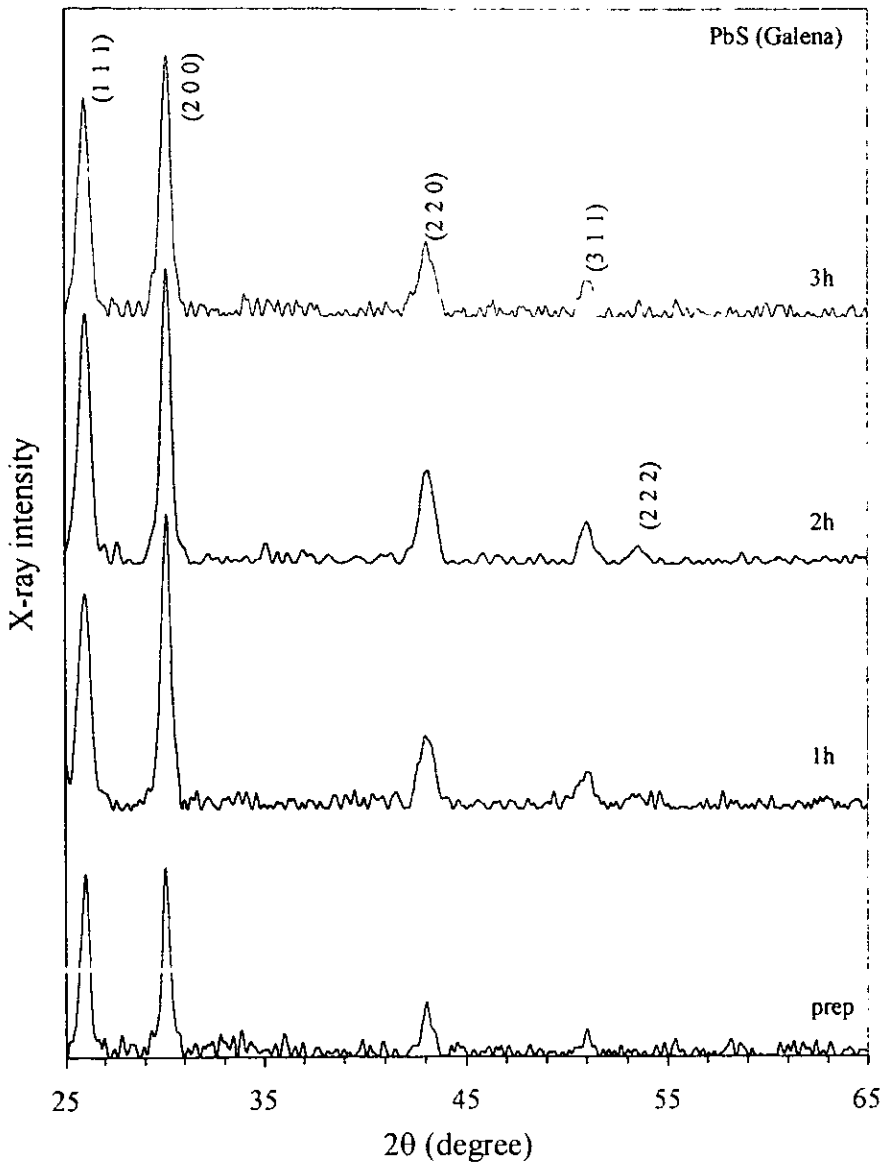


Fig. 3. 7. Espectro XRD de las muestras de PbS horneadas en N₂ a 300 °C, en diferentes tiempos de horneado.

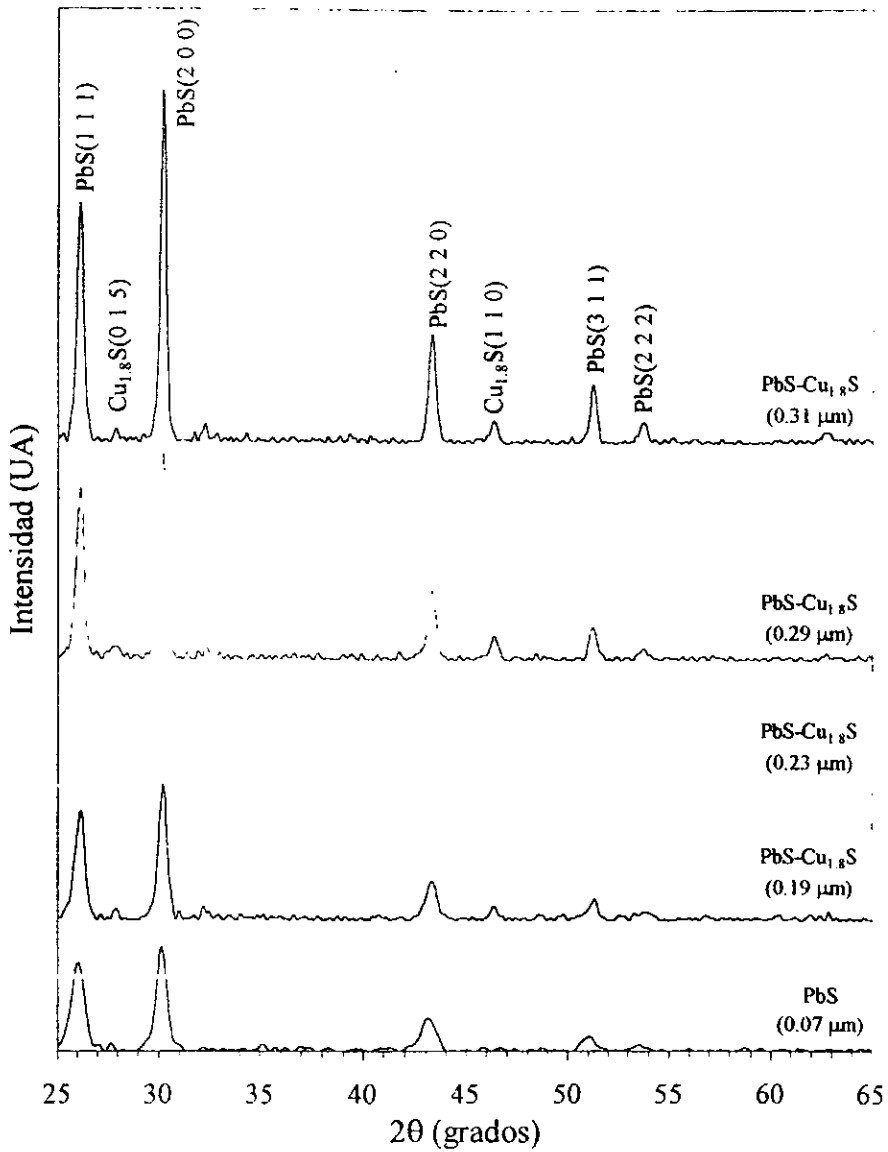


Fig. 3. 8. Espectro XRD de las muestras de PbS-Cu_{1.8}S (diferentes espesores) horneadas en N₂ a 300 °C

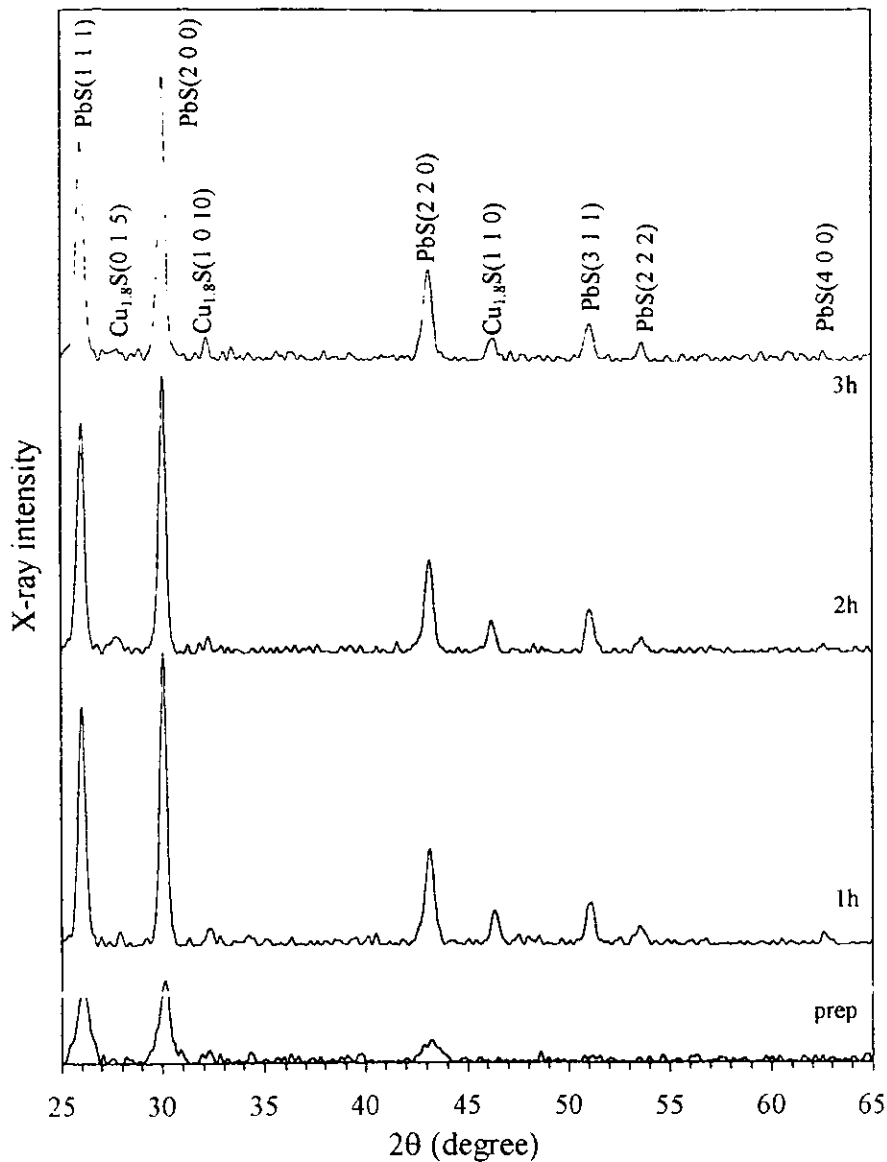


Fig. 3. 9. Espectro XRD de las muestras de $PbS-Cu_{1.8}S$ (0.25 μm), horneadas en N_2 a 300 °C en diferentes tiempos.

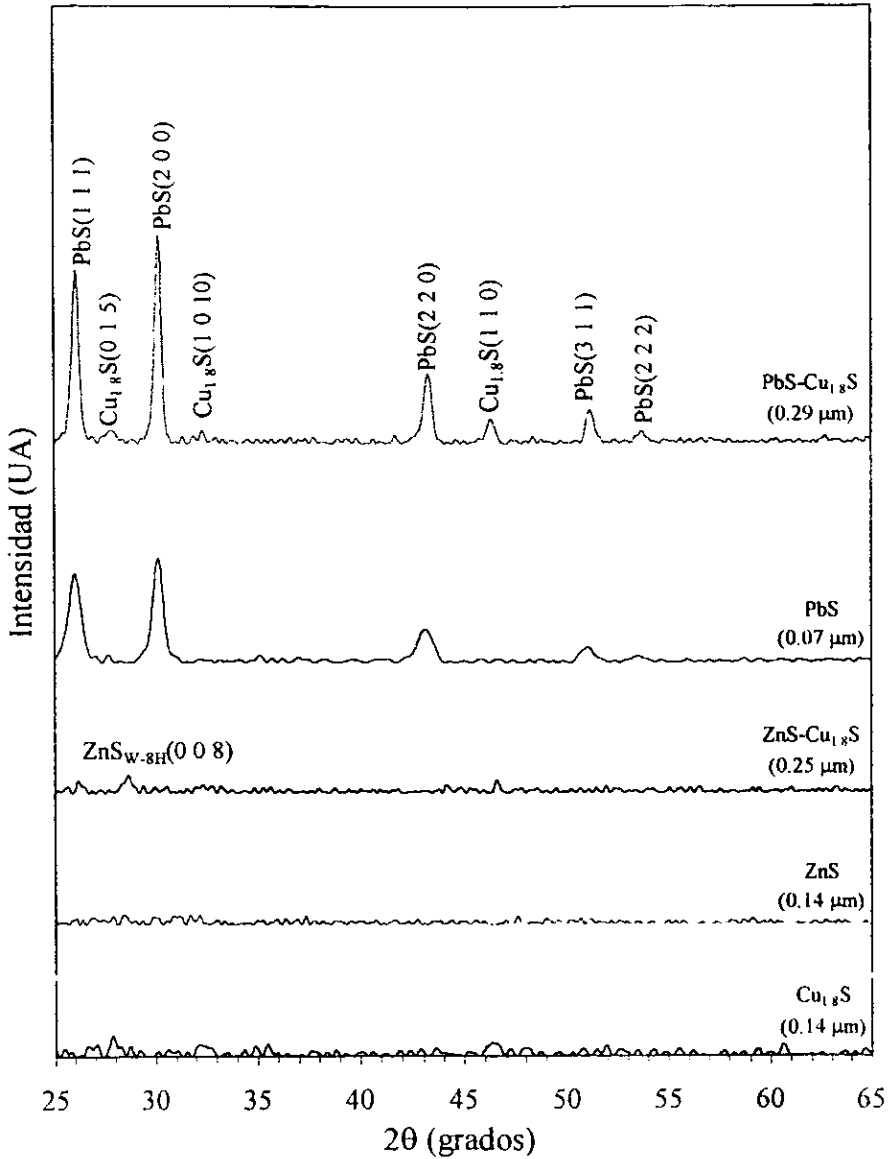


Fig. 3. 10. Espectro XRD de las muestras horneadas en N₂ a 300 °C durante 2h.

3.6.3. Propiedades ópticas

Los gráficos de transmitancia T% y reflectancia especular R% se muestran en la Fig. 3. 11. En esta figura se puede notar el umbral de absorción para una cierta longitud de onda. Para longitudes de onda mayores la suma de la transmitancia $T(\lambda)\%$ y la reflectancia especular $R(\lambda)\%$ es muy cercana a 100%, lo que indica que hay poca absorción en esta región, aunque se puede observar un aumento en la absorción para λ mayores que la umbral; quizá producto de la absorción de cargas libres en el material, debido a que son películas conductoras. En la Fig. 3. 11. se puede observar una alta reflectividad de la película de PbS, lo que provoca un desplazamiento del umbral de absorción hacia longitudes de onda menores (energías mayores, Fig. 3. 12.). Para las películas de ZnS-Cu_{1,8}S se determina una brecha de energía muy cercana a la calculada para el Cu_{1,8}S (alrededor de 2.4 eV), esto es debido a que el Cu_{1,8}S es el responsable de toda la absorción en este material. En las películas de PbS-Cu_{1,8}S el aporte del PbS a la absorción lo determina su brecha indirecta (0.41 eV), por lo que se observa un desplazamiento hacia energías menores (≈ 0.9 eV)

En la Fig. 3. 12. se muestran los gráficos de α^2 (cm⁻²) vs E (eV), donde se puede observar que el umbral de absorción está desplazado de los valores reportados de brecha de energía directa para el material cristalino, por el efecto de confinamiento cuántico, debido a su pequeño tamaño de grano (≈ 20 nm). Para el caso de las muestras mixtas se puede observar un intervalo de absorción fuerte a partir de 0.9 eV, para el PbS-Cu_{1,8}S. Para las muestras de ZnS-Cu_{1,8}S este valor se encuentra en 2.5 eV.

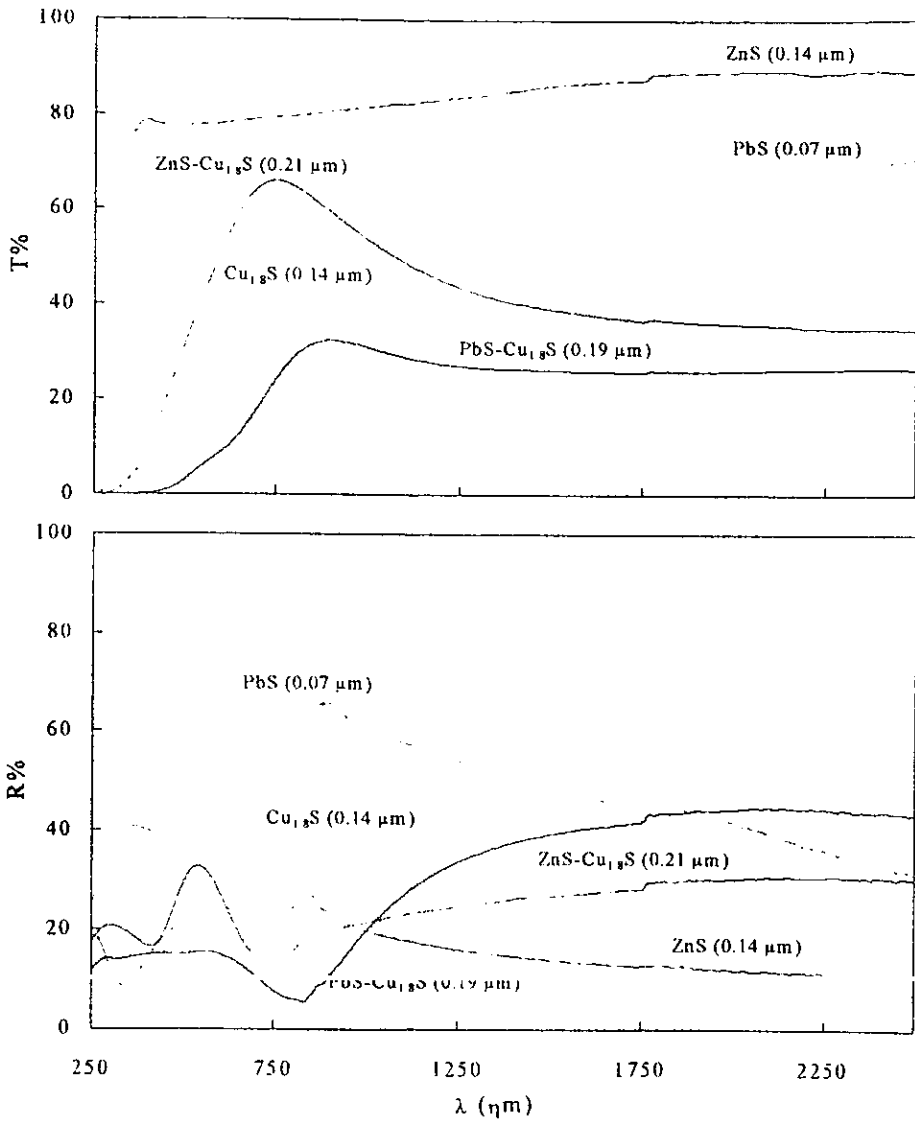


Fig. 3. 11. Espectros T% y R% vs λ (nm) de las muestras horneadas en N_2 a 300 °C, durante 2h.

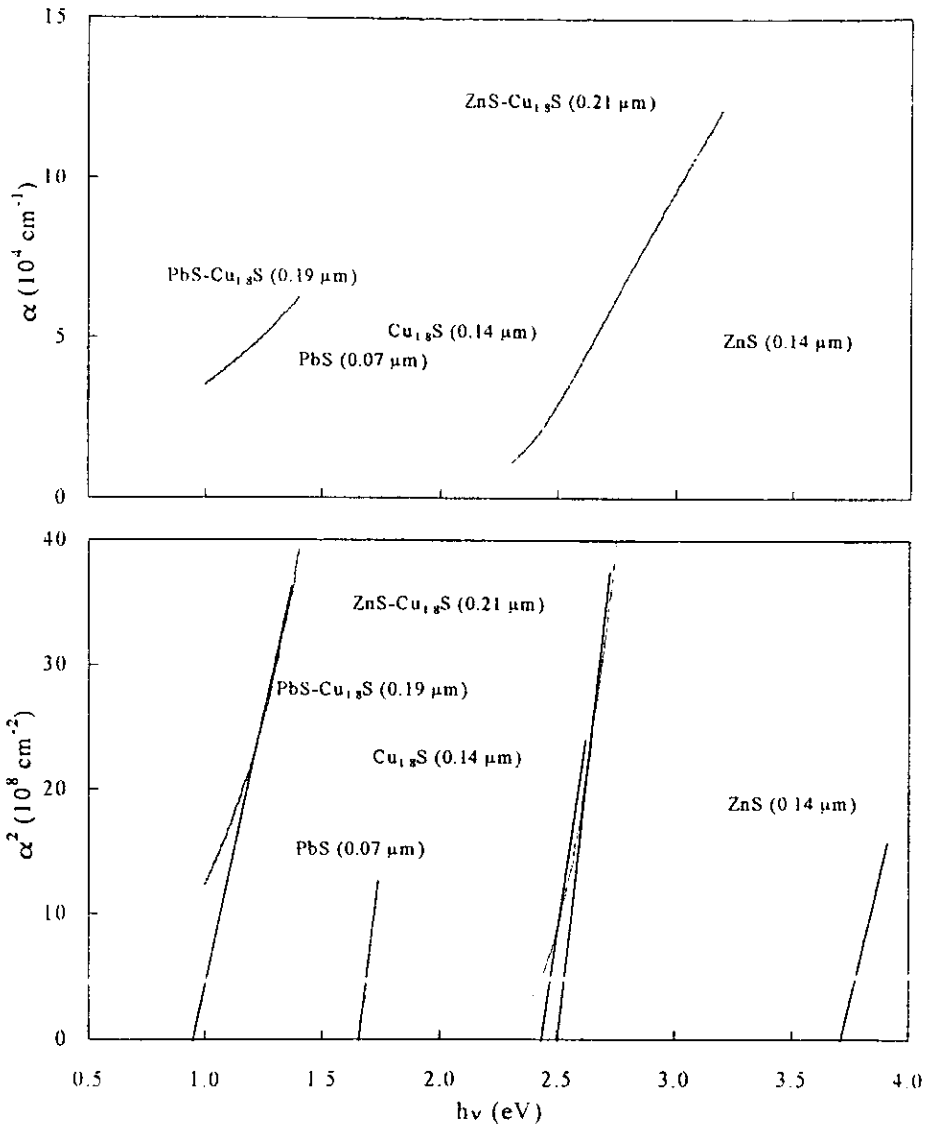


Fig. 3. 12. Espectros de absorción de las muestras horneadas a 300 °C, en N₂ durante 2h.

3.6.4. Propiedades eléctricas

A través de las tablas 3. 4. y 3. 5. y por los gráficos de la Fig. 3. 13. y Fig. 3. 14. se puede notar el efecto de la capa de CuS sobre las películas de PbS y de ZnS, en la resistencia de cuadro R_C (Ω) de las muestras, así como su estabilidad térmica. La resistencia de las películas sustrato individuales es muy alta ($\sim 10^6 \Omega$ para el PbS y $> 10^7$ para el ZnS); sin embargo, al depositar CuS sobre estas la resistencia baja considerablemente a $\sim 10^2 \Omega$, y se mantiene en este orden al ser horneadas hasta 400 °C en N_2 .

Tabla 3. 4. R_C (Ω) de películas de CuS/PbS y de CuS/ZnS horneadas en N_2 a 300 °C.

Muestra	Tiempo de Horneado (300 °C, N_2)			
	Prep	1h	2h	3h
CuS _{5h}	4.9×10^3	8.6×10^1	1.1×10^2	1.1×10^2
PbS _{1h}	2.0×10^7	7.0×10^6	2.0×10^7	3.0×10^6
PbS _{1h} / CuS _{5h}	3.0×10^3	1.0×10^2	1.8×10^2	1.8×10^2
PbS _{1h} / CuS _{10h}	1.3×10^2	7.3×10^1	1.2×10^2	1.4×10^2
PbS _{1h} / CuS _{15h}	6.8×10^1	7.3×10^1	1.2×10^2	1.3×10^2
PbS _{1h} / CuS _{20h}	7.7×10^1	7.2×10^1	1.41×10^2	1.6×10^2
ZnS _{2h}	∞	∞	∞	∞
ZnS _{2h} / CuS _{5h}	4.0×10^3	2.5×10^2	2.3×10^2	9.6×10^2
ZnS _{2h} / CuS _{10h}	2.0×10^2	7.2×10^1	7.6×10^1	7.4×10^1
ZnS _{2h} / CuS _{15h}	5.3×10^1	4.7×10^1	5.1×10^1	6.1×10^1
ZnS _{2h} / CuS _{20h}	4.6×10^1	3.4×10^1	5.2×10^1	5.0×10^1

Tabla 3. 5. $R_G (\Omega)$ de películas de CuS/PbS y de CuS/ZnS horneadas en N_2 durante 1h.

Muestra	Temperatura de Horneado (1h, N_2)			
	25 °C	200 °C	300 °C	400 °C
CuS_{5h}	8.3×10^4	3.1×10^1	4.2×10^1	9.9×10^1
PbS_{1h}/CuS_{5h}	5.9×10^2	2.3×10^1	4.0×10^1	1.2×10^2
PbS_{2h}/CuS_{5h}	5.6×10^2	2.4×10^1	3.8×10^1	1.7×10^2
PbS_{3h}/CuS_{5h}	5.0×10^2	2.7×10^1	5.9×10^1	1.4×10^2
PbS_{4h}/CuS_{5h}	4.7×10^2	2.3×10^1	5.0×10^1	1.6×10^2
$ZnS_{0.45h}/CuS_{5h}$	6.3×10^5	4.8×10^1	8.0×10^1	1.2×10^2
$ZnS_{1.30h}/CuS_{5h}$	1.1×10^6	4.4×10^1	8.9×10^1	1.3×10^2
$ZnS_{2.15h}/CuS_{5h}$	1.2×10^6	3.8×10^1	1.6×10^2	1.4×10^2
$ZnS_{3.00h}/CuS_{5h}$	1.8×10^6	4.8×10^1	2.6×10^2	1.4×10^2

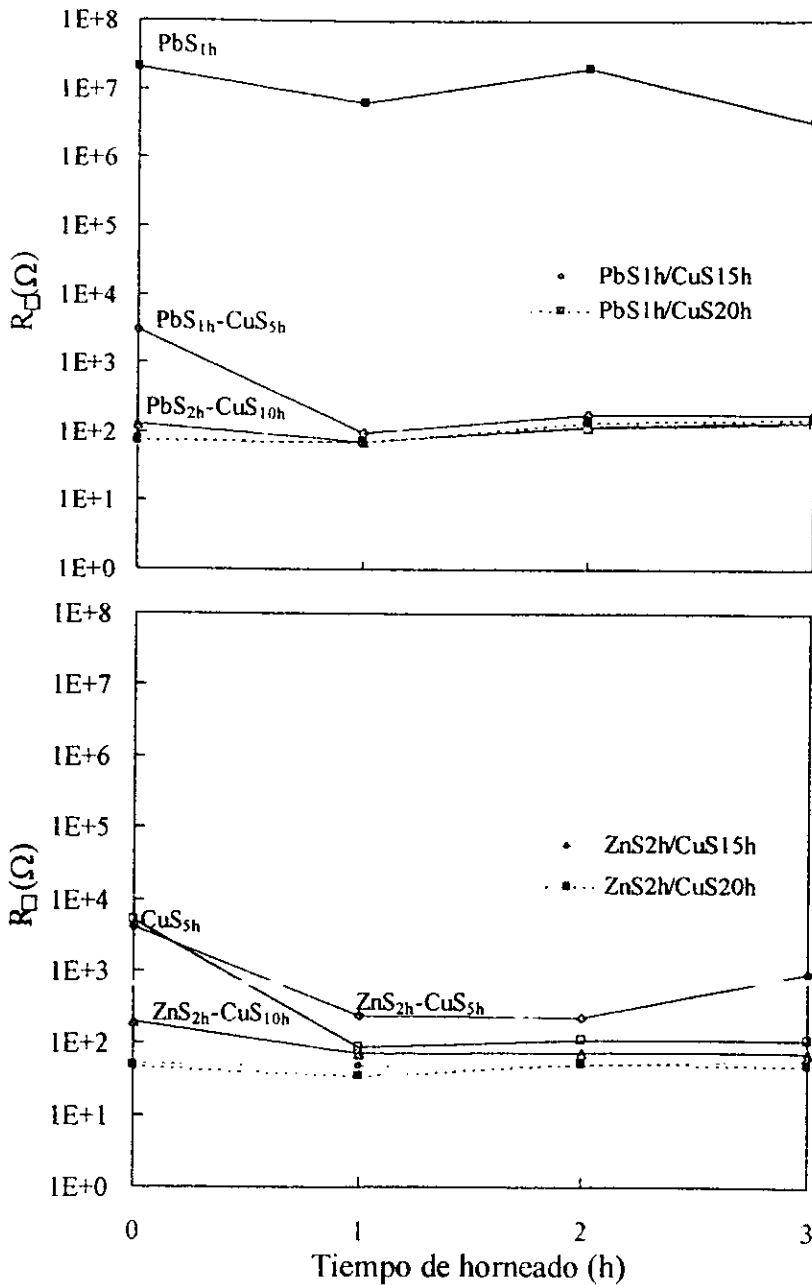


Fig. 3. 13. Resistencia de cuadro de las películas de PbS/CuS y de ZnS/CuS, horneadas en N₂ a 300 °C.

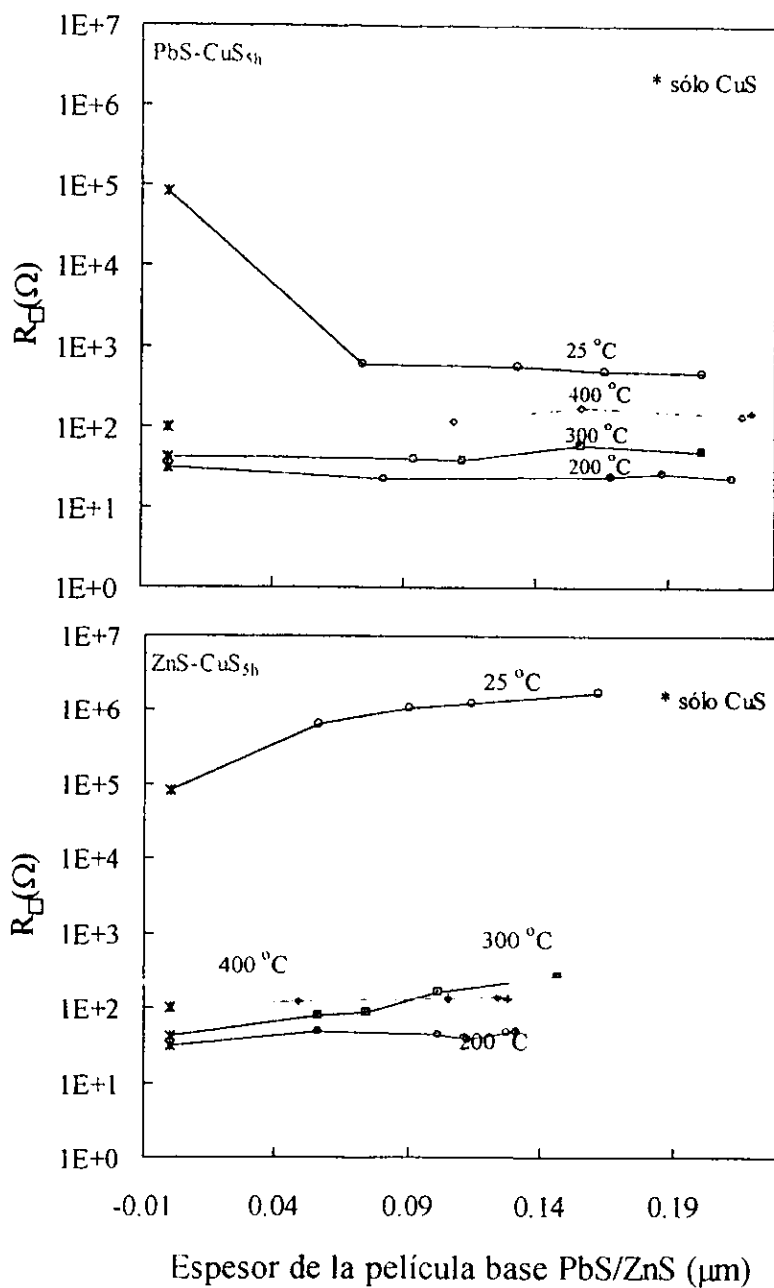


Fig. 3. 14. Resistencia de cuadro de las películas de PbS:CuS y de ZnS:CuS, horneadas en N₂ durante 1h

Para determinar el tipo de conductividad de las muestras se hizo la *prueba de la punta caliente*: una punta caliente tocando un semiconductor tipo-n es positiva con respecto a un contacto a temperatura ambiente puesto en el mismo material. Para un semiconductor tipo-p esta será negativa.¹⁸⁵¹ Así, poniendo un estañador caliente cerca de una de las puntas (positiva) de un multimetro, se obtuvo un potencial negativo en la punta caliente, con lo que confirmamos que el tipo de conductividad de las muestras presentadas arriba es tipo-p

En todos los casos presentados arriba se puede notar la estabilidad térmica de las películas hasta 400 °C, pues aún a esta temperatura se mantiene la R_{\square} en el mismo orden, en presencia de CuS. Las películas de PbS y ZnS como películas individuales resultan muy resistivas.

A partir de todos los datos anteriores podemos establecer que las películas de PbS-Cu_xS y ZnS-Cu_xS elaboradas son de buena calidad y con valores de R_{\square} adecuados para hacer un buen contacto óhmico con el sustrato en una estructura de celda solar, por lo que teniendo un sustrato de resistencia adecuada ($< 1 \Omega$) se puede reducir considerablemente la resistencia serie de la celda.

Como se demostrará en el siguiente capítulo, los sustratos de PbS y ZnS favorecen considerablemente la adherencia de la película de CuS, permitiendo depositar mayores espesores de ésta, así como el depósito sucesivo de más capas sin que haya desprendimiento.

3.7. Conclusiones

En este capítulo desarrollamos las condiciones de horneado de películas delgadas de PbS-CuS y ZnS-CuS para su integración en estructuras de celdas solares.

Por primera vez establecimos que el proceso de horneado en N₂, de 300 °C a 400 °C conlleva a la conversión del CuS en Cu_{1.8}S, con el efecto resultante en las características ópticas de las películas.

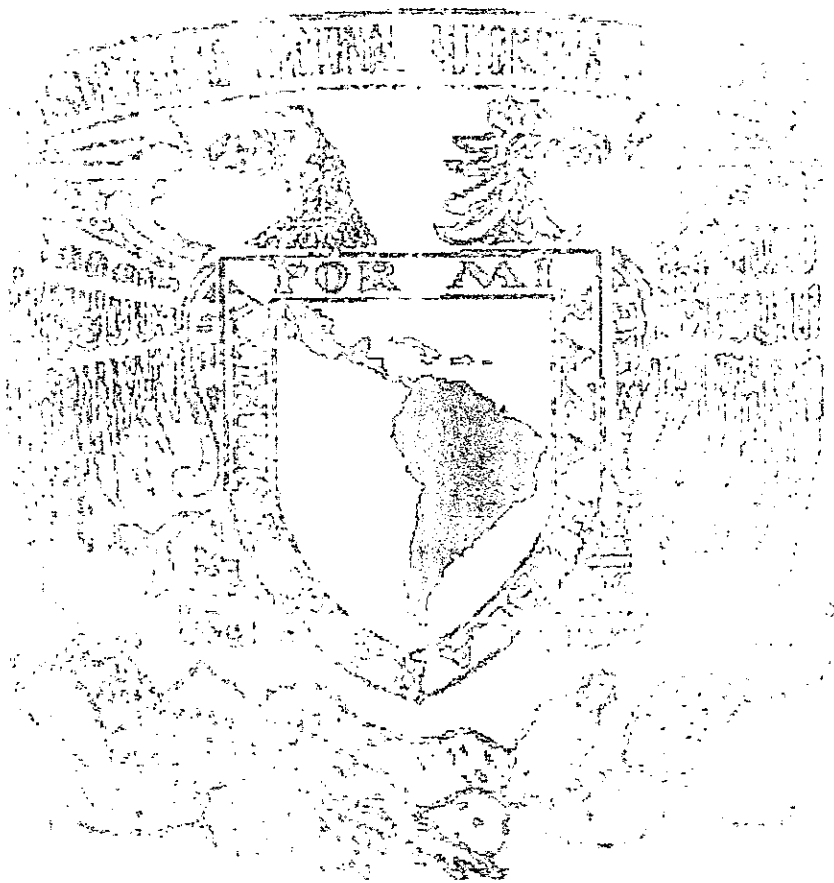
La resistencia de cuadro R_{\square} de las películas estudiadas, en el intervalo de 50 Ω a 100 Ω , conduce a conductividades del orden de $\sim 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Los resultados de XRD muestran la no formación de compuestos ternarios, las películas resultantes son una mezcla sólida formada por las fases binarias: PbS-Cu_{1.8}S y ZnS-Cu_{1.8}S.

Cap. III. Depósito químico y...

En el siguiente capítulo se mostrará la utilización de estas películas en estructuras de celda solar; donde se demuestra que el uso de las películas de PbS y ZnS, para mejorar la adherencia, tiene una importancia vital para el desarrollo de multicapas.

CAPÍTULO IV. DESARROLLO DE ESTRUCTURAS p-i-n POR DEPÓSITO QUÍMICO



4.1. Introducción

A través del estudio de la eficiencia máxima obtenible en estructuras de heterounión (Capítulo II), obtuvimos una buena variedad de materiales candidatos a ser utilizados como absorbedores en una estructura de celda solar. Debido a la factibilidad de obtener películas delgadas por depósito químico, nos propusimos emplear para este propósito películas intrínsecas de Sb_2S_3 ^[54] y de CdSe ^[86], que se han reportado en trabajos anteriores como películas de buena calidad y espesor de $0.2 \mu\text{m}$ por cada inmersión. Como material ventana utilizaremos el CdS , que es un material de alta fotosensibilidad y su conversión a tipo-n es conocida en nuestro laboratorio.^[55]

A partir de los materiales estudiados en el Capítulo III ($\text{PbS-Cu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{ZnS-Cu}_{1.8}\text{S}$) y para confirmar la factibilidad de emplear estos como material tipo-p en una estructura de celda solar, procedimos al depósito multicapa del resto de los materiales que conformarían la celda proponiendo una estructura del tipo p-i-n formada a partir de $\text{p}(\text{PbS/ZnS-Cu}_{2-x}\text{S})$ - $\text{i}(\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdSe})$ - $\text{n}(\text{CdS})$.

El diagrama de bandas propuesto para las estructuras a obtener es el que se muestra en la Fig. 4. 1. En este caso se representa la celda del tipo $\text{p}(\text{ZnS-Cu}_{1.8}\text{S})$ - $\text{i}(\text{CdSe})$ - $\text{n}(\text{CdS})$:

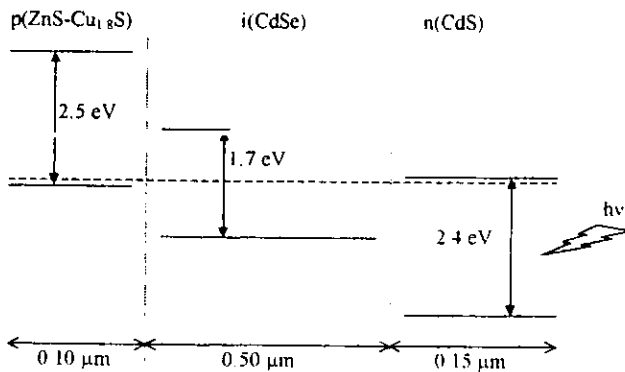


Fig. 4. 1. Diagrama de bandas de la estructura $\text{p}(\text{ZnS-Cu}_{1.8}\text{S})$ - $\text{i}(\text{CdSe})$ - $\text{n}(\text{CdS})$

La brecha de banda del $p(\text{ZnS-Cu}_{1.8}\text{S})$ la obtuvimos de la Fig. 3.12. Cuando usamos $p(\text{PbS-Cu}_{1.8}\text{S})$ también debemos considerar la brecha de banda 2.5 eV, correspondiente al $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, pues es a través de este material que se establece el contacto eléctrico con el material intrínseco.

En esta figura no se representa la unión entre las capas, pues no se conoce la naturaleza de los estados electrónicos superficiales en las interfaces.

Para desarrollar las estructuras p-i-n se planteó el procedimiento que se esquematiza en la Fig. 4. 2.

Substrato: Como sustrato empleamos un vidrio con recubrimiento conductor eléctrico, con R_{\square} de 200 Ω , elaborado por la técnica de *DC Sputtering*, disponible en el mercado, de marca comercial REFLECTA*. La motivación para usar este sustrato se basó en que una vez que funcione la estructura de celda solar, se puede pedir fabricar estos sustratos con una R_{\square} menor de 1 Ω .

Capa tipo-p: En este proceso consideramos un espesor menor (0.01 μm), comparado con los espesores que desarrollamos en el Capítulo III, para la película de CuS en la capa tipo-p de $\text{PbS-Cu}_{1.8}\text{S}$ y $\text{ZnS-Cu}_{1.8}\text{S}$, para evitar el exceso de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, de forma que no haya difusión interfacial de los iones de Cu hacia la capa intrínseca. Este fenómeno, como mencionamos en el Capítulo I, fue la causa del fracaso de las celdas solares del tipo $\text{Cu}_{2-x}\text{S-CdS}$.^[5] En algunos casos la película tipo-p no se sometió a tratamiento térmico antes del depósito de las películas intrínsecas.

Capa intrínseca: Una limitación del depósito químico es la dificultad de obtener películas gruesas en una sola inmersión, por el agotamiento de la fuente de iones en el baño, durante el depósito químico. En inmersión sencilla el máximo espesor obtenido para las películas de Sb_2S_3 y CdSe ha sido de $\sim 0.2 \mu\text{m}$, cuando se deposita directamente sobre sustrato de vidrio. En el caso del depósito por inmersión múltiple conocemos que la segunda capa crece más rápido que la primera, pues no se requiere la etapa de nucleación. Por este motivo contemplamos una doble inmersión de 4h c/u para el Sb_2S_3 ^[54] y 12h c/u para el CdSe ^[86], para obtener un espesor de $\sim 0.5 \mu\text{m}$ en ambos materiales. Estas películas fueron horneadas a 300

°C en N₂ para lograr fotosensibilidades del orden de 10³ o mayor como se describe en los trabajos antes mencionados

Capa tipo-n. Para el depósito de la capa tipo-n seguimos el procedimiento reportado en , para depositar una película de CdS de ~ 0.15 μm, que se convierte a tipo-n a través una reacción química con HgCl₂ al ser horneado a 200 °C en aire durante 10 min. Debido a la conductividad de 1 Ω⁻¹cm⁻¹ de esta capa superficial, es posible lograr un buen contacto eléctrico por presión de los electrodos

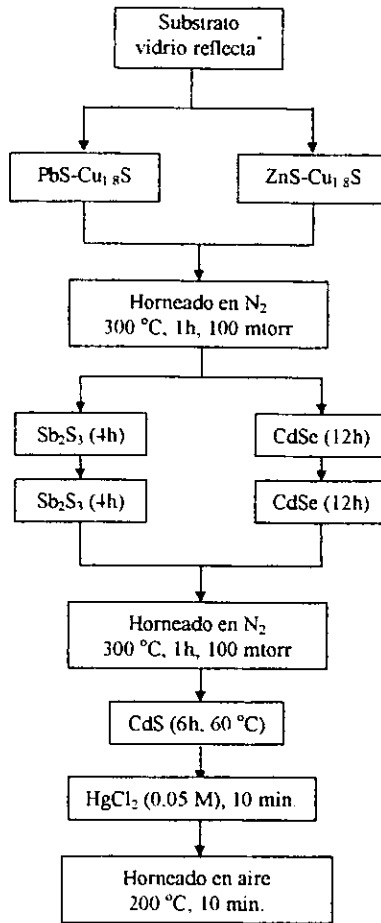


Fig. 4. 2. Diagrama de flujo del proceso de fabricación de las celdas solares

* El vidrio reflecta es un vidrio con recubrimiento conductor, disponible comercialmente, fabricado por Vidrio Plano de México, S.A. de C.V (Monterrey, Méx.), para el control de la radiación solar, por la técnica DC Sputtering.

4.2. Desarrollo de la estructura p-i-n

Substratos: Se cortaron los substratos conductores en 1x4 cm². Primeramente fueron limpiados con acetona, luego se lavaron con detergente, enjuagados en agua desionizada y secados al aire

Película tipo-p. Depositamos PbS durante 1h (temperatura ambiente) y ZnS 2h (50 °C), estos depósitos previamente lavados se sumergieron en el baño de CuS, durante 1:30h, luego se enjuagaron y secaron. El procedimiento de depósito y la composición de las soluciones fueron los mismos que utilizamos en el Capítulo III. El espesor resultante de las películas obtenidas para este propósito fue de 0.1 μm.

Depósito de Sb₂S₃

El Sb₂S₃ es un material fotoconductor con una brecha directa de 1.88 eV. Al ser sometido a tratamiento térmico experimenta un mejoramiento considerable en la fotosensibilidad. Este es un material absorbedor potencial para los dispositivos de conversión de la energía solar^[54]. Se han reportado trabajos en la aplicación de películas delgadas policristalinas de Sb₂S₃ en celdas fotoelectroquímicas^[87] y en celdas de barrera Schottky y de heterounión.^[88] En todos los casos fue utilizado el método de depósito químico para obtener dichas películas.

Se realizó el depósito de las películas de Sb₂S₃, sobre las películas tipo-p, utilizando la siguiente composición extraída de trabajos anteriores.^[54]

<u>Sb₂S₃</u>		
<u>Reactivo</u>	<u>Fabricante</u>	<u>Cantidad</u>
SbCl ₃	Monterrey	650 mg
Acetona	Baker	2.5 ml
Na ₂ S ₂ O ₃ (1M)	Baker	25 ml
H ₂ O		72.5 ml
Total		100 ml

En este caso se debe disolver los 0.65 g de SbCl₃ en 2.5 ml de acetona, luego se adiciona lentamente el tiosulfato de sodio, y por último se agrega agua destilada hasta completar los 100 ml. Todos los reactivos deben estar fríos (10 °C). El depósito también se lleva a cabo a esta

temperatura, en un refrigerador. Se hizo un depósito doble de cuatro horas cada uno, que depositado sobre vidrio se obtiene un espesor de 0.5 μm

Depósito de CdSe

La película delgada de CdSe sin tratamiento térmico posee una fotosensibilidad muy pobre: $S = (I_{ph} - I_d) / I_d = 0.5$, donde I_{ph} e I_d son la fotocorriente y la corriente en la obscuridad, respectivamente. La fotosensibilidad se incrementa de 0.5 a aproximadamente 10^6 después del tratamiento térmico en aire a temperaturas en el intervalo de 375 °C a 425 °C durante una hora.^[86] El horneado en N_2 produce un incremento en la fotosensibilidad a aproximadamente 10^3 , pero con fotoconductividad del orden de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[89] La fotosensibilidad reportada fue medida bajo intensidades de iluminación de 2.12 kW/m^2 (lámpara de tungsteno-halógeno). El incremento en la fotosensibilidad proviene del efecto combinado del crecimiento del tamaño del grano y la absorción química del oxígeno en las regiones intergrano, o sea, el oxígeno absorbido en la región intergrano produce un potencial repulsivo para el transporte de electrones originando movilidades de transporte de electrones muy bajas, y por tanto corrientes eléctricas muy pequeñas. Al ser iluminada se producen pares electrón-hueco, de los cuales los huecos neutralizan el potencial repulsivo en las fronteras de grano, produciendo un incremento exponencial en la movilidad de electrones. Esto da como resultado una fotocorriente alta bajo iluminación, la cual combinada con la muy baja corriente en la obscuridad produce una alta sensibilidad en las películas. Estos mecanismos de mejoramiento de la movilidad de portadores de carga en semiconductores de película delgada policristalina como una función del tamaño de grano y la iluminación ha sido estudiado anteriormente.^[90]

para el depósito de la película de CdSe se utilizó la siguiente composición del baño, utilizada en trabajos anteriores.^[91]

CdSe

<i>Reactivo</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Cantidad</i>
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0.1 M)	Monterrey	15 ml
Citrato de sodio (1 M)	Monterrey	6 ml
NH_4OH (30%)	Baker	0.6 ml
N,N dimetilselenourea	Preparado	0.2 g
Na_2SO_3 (0.01 M)	Monterrey	15 ml
H_2O		63.4 ml
Total		100 ml

Para este depósito los 0.2 g de N,N dimetilselenourea se disuelven en 15 ml de Na_2SO_3 (0.01 M) recién preparado. Se van mezclando los reactivos en el orden indicado y al final se agrega agua destilada hasta completar los 100 ml.

El depósito se realizó a temperatura ambiente en dos depósitos consecutivos de 12 horas cada uno, obteniéndose espesores de 0.5 μm .

Depósito de CdS

En marcado contraste con el efecto del tratamiento térmico en la fotosensibilidad de las películas delgadas de CdSe, en las películas de CdS ésta se degrada bajo el mismo proceso de tratamiento térmico. La fotosensibilidad de las películas sin tratamiento térmico es de cerca de 10^8 , sin embargo al ser tratadas a temperaturas de 300 a 400 °C baja a entre 10^3 a 10^4 . El tratamiento a temperaturas mayores (450 a 500 °C) mejora drásticamente la conductividad eléctrica, como fue reportado anteriormente^[55]. El incremento en la conductividad proviene de la formación de una capa superficial de CdO, el cual es de tipo-n⁻ debido a la incompleta oxidación que produce un exceso de Cd en la capa de CdO. Estudios de espectroscopía de fotoelectrones por rayos X indican que la capa superficial de CdO resulta de la película de CdS^[92] y los estudios de difracción de rayos X demuestran que la conversión no puede ser completada durante los procesos de tratamiento térmico en aire, la presencia de la película subyacente de CdS puede ser detectada con el componente CdO.

El proceso anterior de conversión parcial del CdS a CdO para lograr una capa conductiva tipo-n, no se consideró adecuado, pues se requiere hornear la película de CdS a más de 450 °C, lo que podría resultar en detrimento de las capas anteriores. En lugar de esto consideramos la opción de utilizar un proceso de reacción de intercambio iónico, reportado anteriormente.^[55] En este caso el CdS se sumerge en una solución de HgCl_2 (0.05 M), durante 10 min. y luego se hornea en aire a 200 °C, durante 10 min. En este caso se obtiene una fotoconductividad de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para la capa superficial. Esta conductividad se atribuye a la formación de una capa conductiva de CdS:Cl, donde la sustitución del S por Cl convierte la capa a tipo-n.

Para el depósito de la película de CdS utilizamos la fórmula siguiente, extraída de trabajos anteriores^[55].

CdS

<i>Reactivo</i>	<i>Fabricante</i>	<i>Cantidad</i>
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O (0.1 M)	Monterrey	30 ml
Citrato de sodio (1 M)	Monterrey	12 ml
NH ₄ OH (4 M)	Baker	8 ml
TU (1 M)	Monterrey	10 ml
H ₂ O		40 ml
Total		100 ml

Se hizo el depósito durante 6 horas a 60 °C, obteniéndose películas de 0.15 µm de espesor, muy lisas y uniformes. A continuación, para convertir la capa a tipo-n por el proceso mencionado anteriormente, se añadieron unas gotas de HgCl₂ (0.05 M) de área aproximada de 4 mm². Después de dejar reaccionar durante 10 min. cubierto con un vaso de precipitado, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y se secaron, para someterlas a tratamiento térmico en aire a 200 °C, durante 10 min. El motivo de usar gotas en vez de inmersión total es para evitar cortocircuito en la celda.

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Siguiendo el procedimiento descrito hasta aquí se obtuvieron celdas para las cuales proponemos la siguiente estructura: n⁺(CdS:Cl)-nCdS-i(Sb₂S₃/CdSe)-p(PbS/ZnS-CuS), la cual se puede esquematizar como aparece en la Fig. 4. 3.

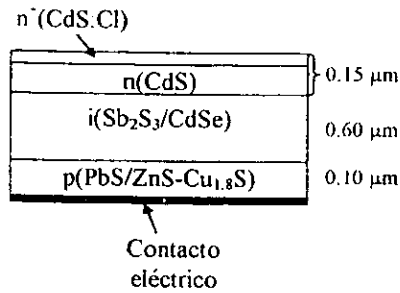


Fig. 4. 3. Diagrama propuesto para la estructura de las celdas obtenidas.

4.3. Caracterización de las estructuras p-i-n

El principal logro de todo este proceso es haber obtenido un depósito multicapa (5 capas) de materiales con diferente producto de solubilidad, sin que haya desprendimiento de las películas o disolución de las mismas. Esto pudimos comprobarlo por inspección visual del precipitado en las soluciones de $\text{CdSe}/\text{Sb}_2\text{S}_3$, pues estas normalmente tienen una coloración blanco-amarillenta, y de contener residuos de las películas anteriores ($\text{PbS}/\text{ZnS}-\text{CuS}$) se habría notado un ennegrecimiento de dicho precipitado, cosa que no ocurrió.

A las celdas obtenidas se les midió las características I-V (Figs. 4. 4. - 4. 9. y Tabla 4. 1.) mediante los equipos KEITHLEY 619 ELECTROMETER/MULTIMETER y KEITHLEY 230 PROGRAMMABLE VOLTAGE SOURCE acoplados a una computadora para el control automático de las mediciones. Para la iluminación de las celdas se utilizó una lámpara de tungsteno halogeno, acoplada al sistema automático. Esta instalación estaba disponible en el Laboratorio y se ha utilizado en trabajos previos.

En las curvas presentadas en las Figs. 4. 4. - 4. 9. se puede observar un comportamiento fotovoltaico, aunque poco significativo. Los parámetros fotovoltaicos se encuentran listados en la Tabla 4. 1. El mejor valor de J_{SC} se nota para la celda $p(\text{ZnS}-\text{CuS})_h-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n(\text{CdS})$, con un valor de 10^{-6} mA/cm^2 , combinado con un valor de V_{OC} de 0.25 V. Consideramos que un valor aceptable de J_{SC} es $> 1 \text{ mA/cm}^2$.

Tabla 4. 1. Características medidas de las estructuras de celda fotovoltaicas.

Celda	V_{oc} (V)	I_{sc} (A)	I_s (A)	I_{sc}/I_s
$p(\text{PbS-CuS})_p-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n(\text{CdS})$	0.17	1.00×10^{-11}	5.20×10^{-12}	1.92
$p(\text{PbS-CuS})_h-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n(\text{CdS})$	0.25	2.10×10^{-11}	2.00×10^{-12}	10.50
$p(\text{ZnS-CuS})_p-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n(\text{CdS})$	0.20	2.75×10^{-11}	3.01×10^{-12}	9.14
$p(\text{ZnS-CuS})_h-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n(\text{CdS})$	0.25	4.66×10^{-11}	1.82×10^{-11}	2.56
$p(\text{ZnS-CuS})_p-i(\text{CdSe})-n(\text{CdS})$	0.26	3.67×10^{-11}	7.69×10^{-12}	4.77
$p(\text{ZnS-CuS})_h-i(\text{CdSe})-n(\text{CdS})$	0.30	1.56×10^{-11}	3.34×10^{-12}	4.77

El subíndice p/h para el material tipo-p indica, como preparado/horneado, previo al depósito de la capa intrínseca. El efecto del tratamiento térmico se nota de manera más marcada en el caso de las celdas con PbS (Figs. 4. 4. y 4. 5.), donde la razón I_{sc}/I_s de 1.92 a 10.50 (más de cinco veces). En las celdas del tipo $p(\text{ZnS-CuS})-i(\text{Sb}_2\text{S}_3)-n$ ocurrió el caso inverso (la relación I_{sc}/I_s se redujo en casi cuatro veces) Para las últimas dos celdas, con CdSe como la película intrínseca, esta relación no se afectó por el horneado de la capa tipo-p.

Consideramos que el pobre efecto fotovoltaico obtenido se debe a lo siguiente:

1. El espesor de las películas no fue optimizado, esto es necesario para asegurar la colección de la mayor cantidad posible de los portadores fotogenerados.
2. Aunque no se conoce la naturaleza de las interfases, pensamos que esta es una fuente de recombinación fuerte, debido a los estados superficiales y el posible desacoplamiento de las redes.
3. Se conoce que el tamaño de grano en la capa intrínseca absorbadora de Sb_2S_3 y CdSe, producto del tratamiento térmico utilizado, es del orden de 5-20 nm, esto provoca una disminución en la movilidad de los portadores de carga, producto de la fuerte recombinación en las fronteras de grano. Esta situación se podría mejorar encontrando un proceso postdepósito de estas películas adecuado, que permita obtener tamaños de grano cercanos a 1 μm , este valor es común en celdas con capa absorbadora de CuInSe_2 y CdTe.^[15, 16]

4. La alta resistencia del contacto óhmico (200Ω .) contribuye a elevar la resistencia serie del dispositivo

4.4. Conclusiones

En este capítulo podemos mencionar como puntos importantes los siguientes:

- Es posible fabricar celdas solares por depósito químico, con buena estabilidad térmica.
- Optimizando los parámetros de depósito de las diferentes capas que conforman la celda, así como la calidad de los contactos, es posible obtener celdas con valores aceptables de eficiencia.

Al demostrar la factibilidad de fabricar celdas solares totalmente por depósito químico, estamos salvando las dificultades de otras técnicas como son los altos costos y los altos niveles de toxicidad, entre otros; además de tener la ventaja de que se puede escalar sin mayores dificultades a área grande, que es también una de las limitantes de otras técnicas empleadas para fabricar celdas solares.

El motivo del uso del vidrio reflecta como contacto con la película tipo-p es debido a su disponibilidad a bajo costo en el mercado. Existe la posibilidad de conseguir estos substratos conductores con R_{\square} de 1 a 10Ω (los actuales son de $\sim 200 \Omega$), una vez que se resuelvan los problemas antes mencionados relacionados con los semiconductores, al mismo precio del vidrio comercial.

Estas características ponen a la técnica de depósito químico en una posición ventajosa y le abre nuevos horizontes en el campo de la producción fotovoltaica de energía eléctrica, como tecnología emergente, desde el punto de vista económico y ecológico

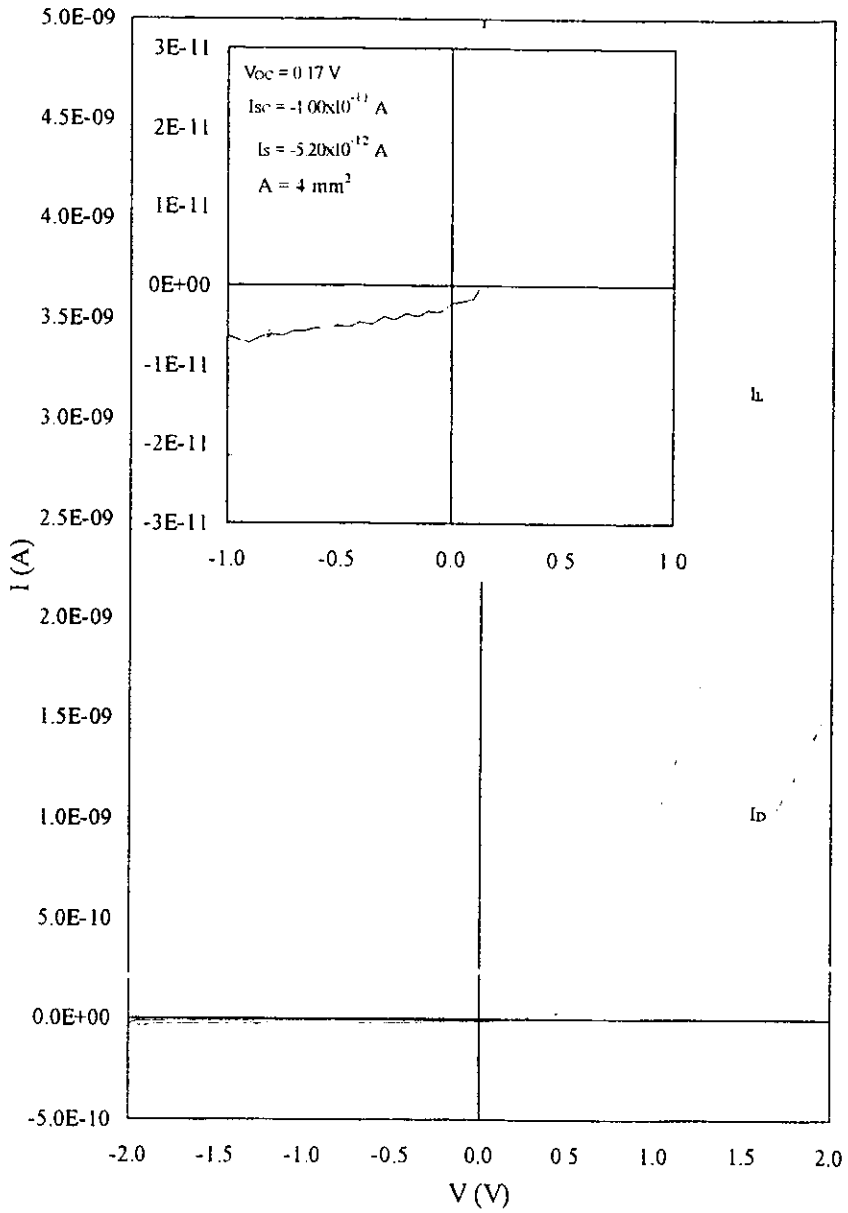


Fig. 4. 4. Curva I - V de la celda $p(\text{PbS-CuS})_p - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$.

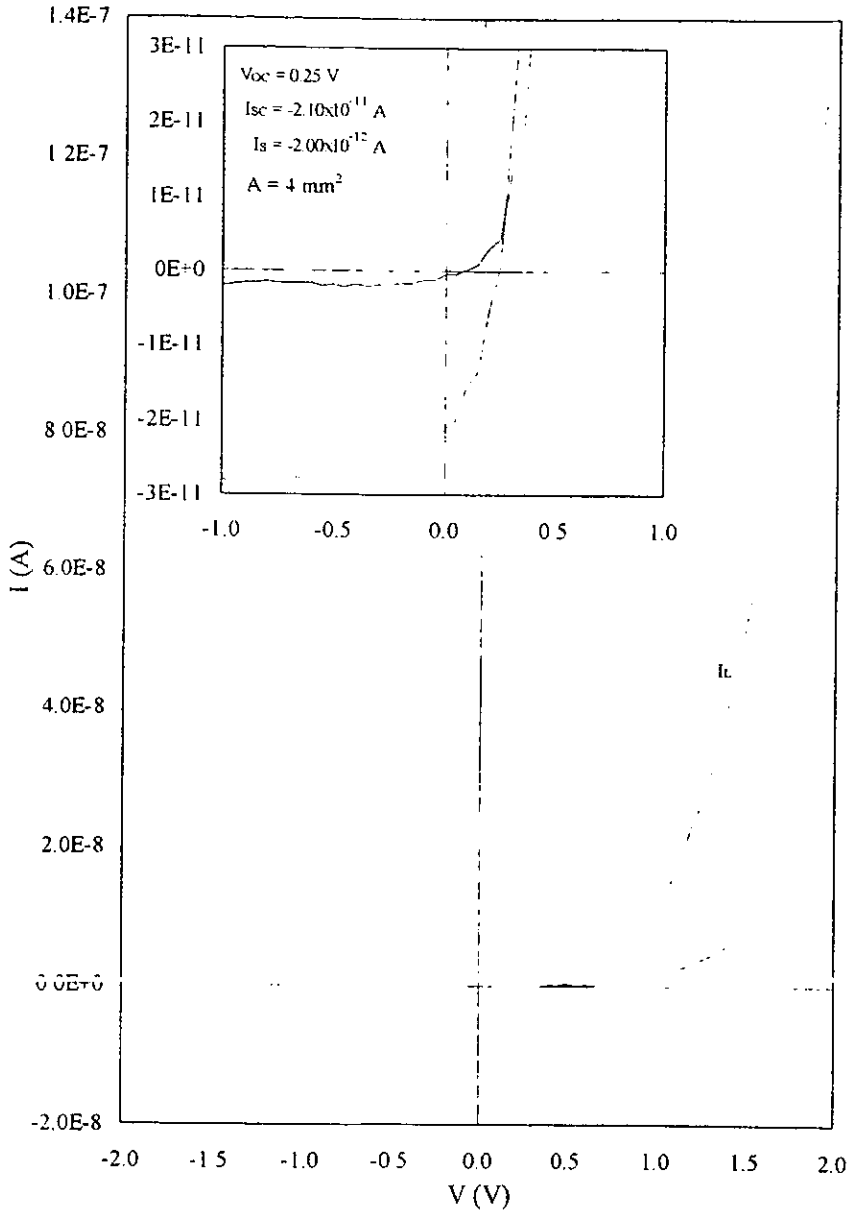


Fig. 4. 5. Curva $I-V$ de la celda $p(\text{PbS-CuS})_x - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$.

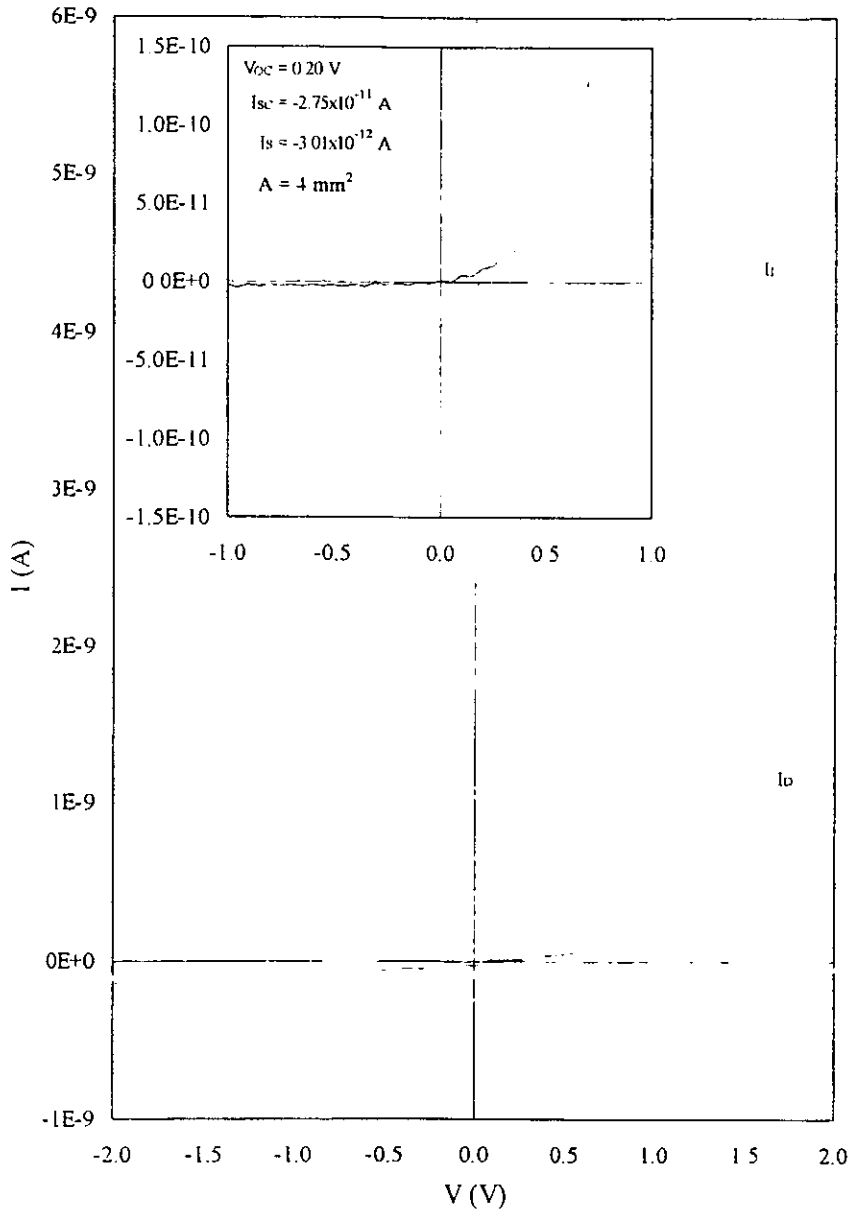


Fig. 4. 6. Curva I - V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_1 - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$

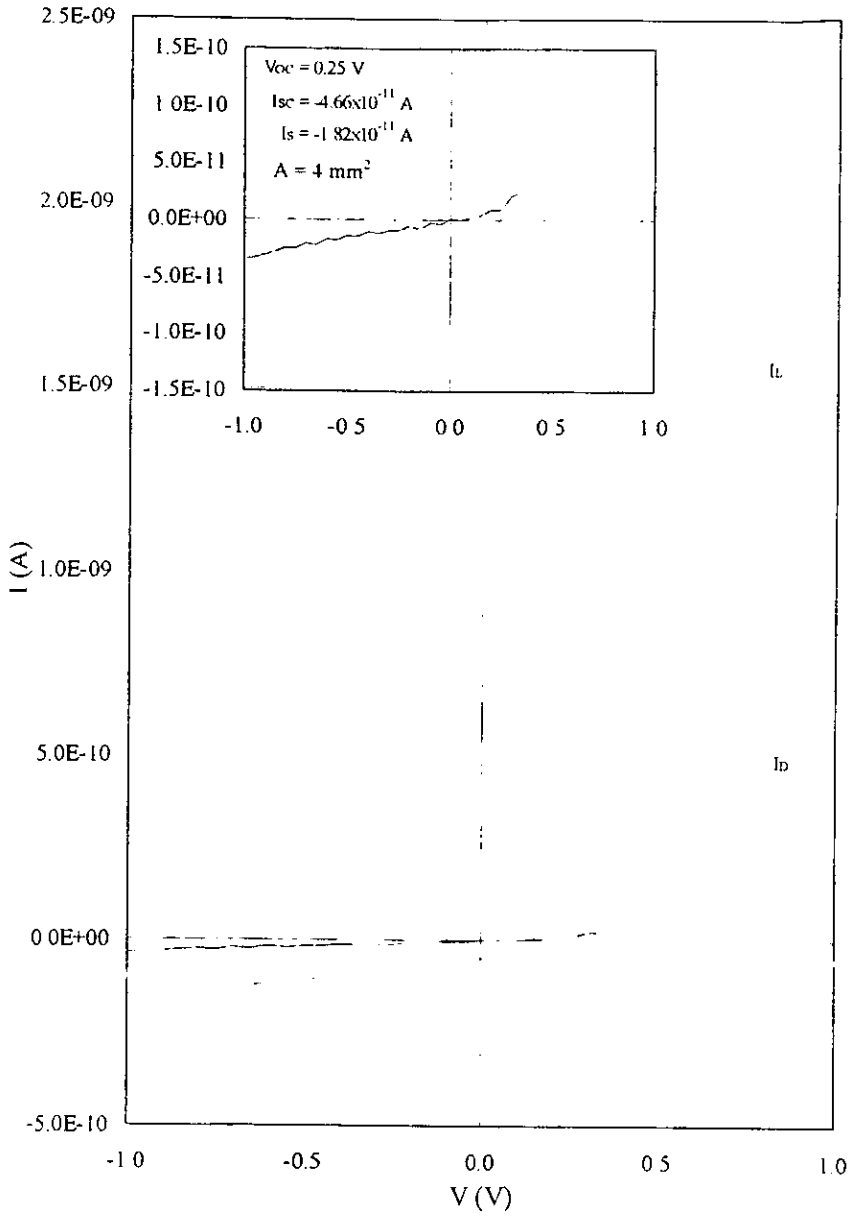


Fig. 4. 7. Curva I - V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_x - i(\text{Sb}_2\text{S}_3) - n(\text{CdS})$.

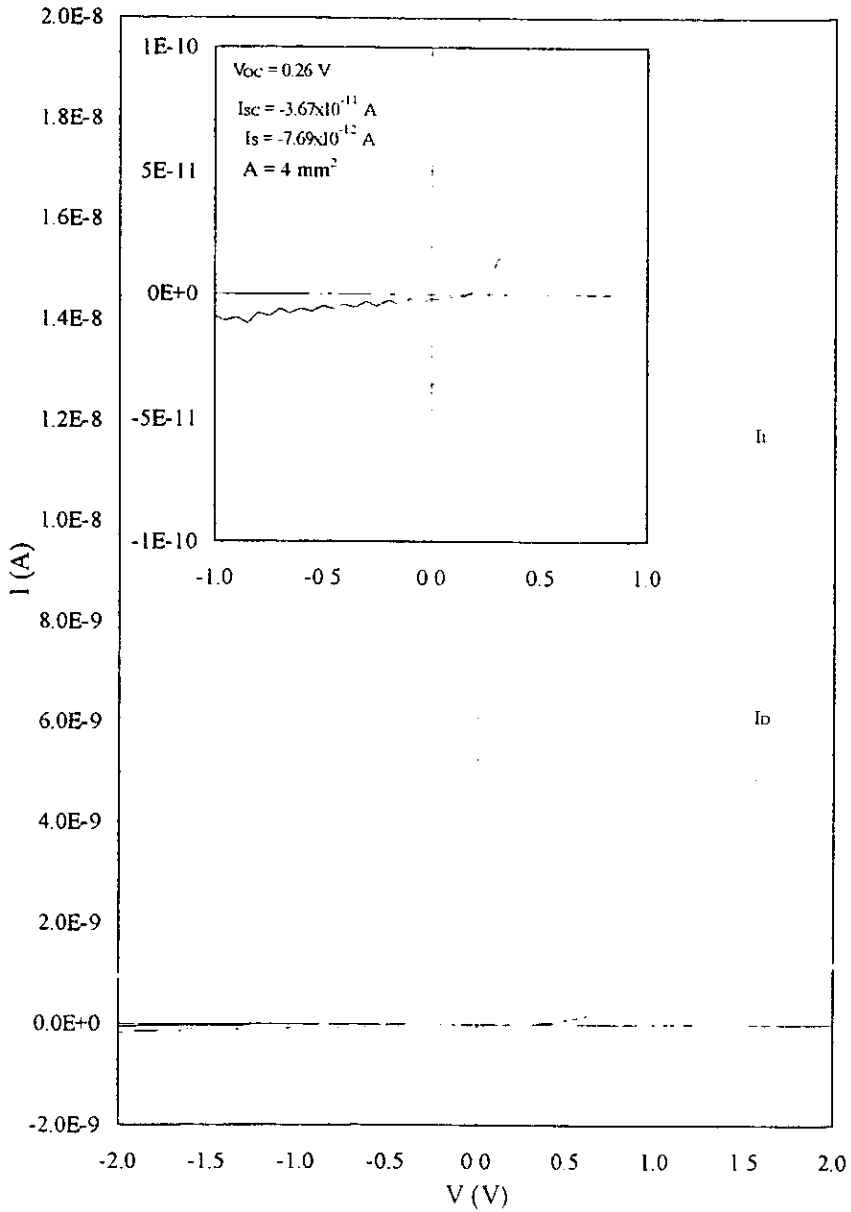


Fig. 4. 8. Curva I - V de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_1 - n(\text{CdSe}) - n(\text{CdS})$.

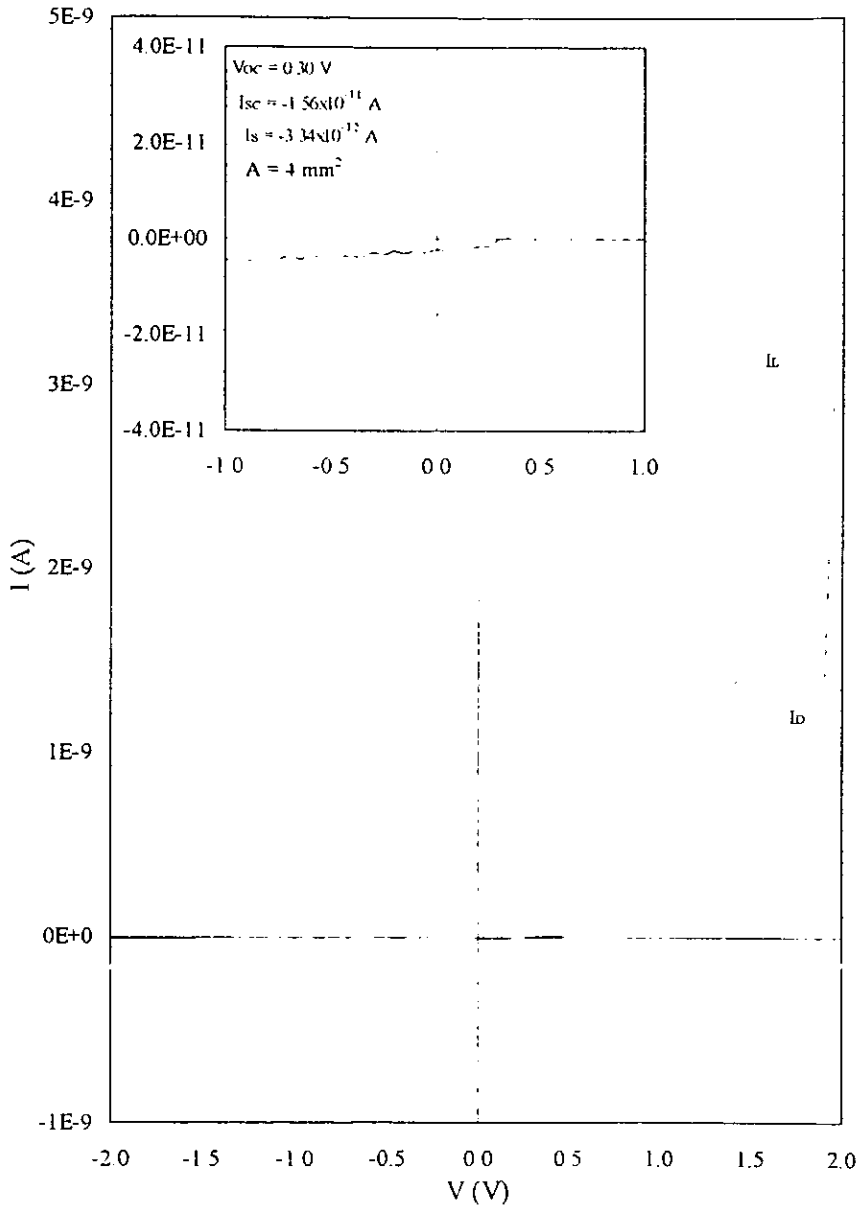
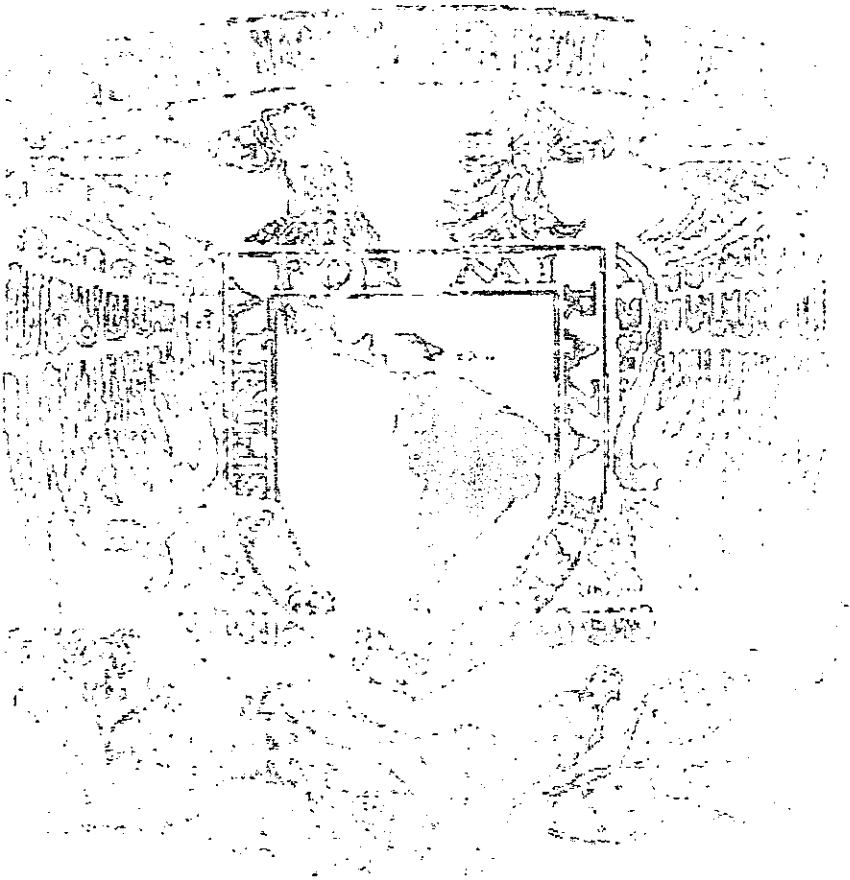


Fig. 4. 9. Curva $I-V$ de la celda $p(\text{ZnS-CuS})_x - i(\text{CdSe}) - n(\text{CdS})$.

CAPÍTULO V. CONCLUSIONES



5.1. Introducción

En el Capítulo I. de este trabajo analizamos la situación actual de la tecnología fotovoltaica como paso previo para incursionar en el tema.

En el Capítulo II. se hace una explicación del funcionamiento de las uniones; así se obtienen expresiones, que nos permiten evaluar la eficiencia de conversión fotovoltaica, con la finalidad de predecir la eficiencia de conversión de celdas fotovoltaicas por depósito químico a partir de nuevos materiales. De esta manera surgieron varios materiales absorbedores, candidatos para fabricar celdas solares eficientes.

En el Capítulo III. se trata el desarrollo de los materiales tipo-p (para proporcionar el campo eléctrico en la celda), incluyendo las condiciones de depósito, tratamiento postdepósito y caracterización de los mismos.

En el Capítulo IV. se procede a la construcción de la celda, con lo que se demuestra la factibilidad de elaboración de celdas solares por depósito químico de multicapa.

Y finalmente, en este capítulo se hace un resumen de los resultados más importantes del trabajo y las conclusiones derivadas de estos; también se indican recomendaciones para trabajos futuros.

5.2. Estado actual de la tecnología fotovoltaica en película delgada

El impacto ambiental que ha ocasionado el consumo indiscriminado de los combustibles fósiles, unido a la escasez de los mismos en muchos países, ha favorecido considerablemente la opinión de muchas personas, a todos los niveles, con respecto al uso de fuentes no convencionales de energía, entre las que se cuenta con la energía solar, fuente de luz y vida, y susceptible de ser aprovechada de múltiples formas.

La conversión directa de la luz solar en energía eléctrica (conversión fotovoltaica) es quizá una de las formas más atractivas de aprovechamiento de la energía solar; y ésta, como todo sistema de generación de potencia debe competir en eficiencia, costo y tiempo de vida en operación, con los sistemas convencionales.

En el camino de búsqueda por alcanzar los objetivos de competitividad se han desarrollado muchas tecnologías de fabricación de celdas solares, dando lugar a un buen

número de materiales (§ 1.1.), que en general se pueden dividir en dos grandes grupos: los de alta eficiencia, cuya tecnología de fabricación es aún cara; y los de menos eficiencia.

Una de las vías para reducir el costo de fabricación de las celdas solares es la tecnología de capas delgadas, dentro de la cual han surgido varias técnicas como la serigrafía, CVD, PVD, electrodeposición, etc. De los materiales obtenidos por esta técnica, las aleaciones de CIGS constituyen el líder en cuanto a eficiencias ($\approx 14\%$, § 1.1., Tabla 1.1.), pero aún resultan costosas.

La técnica de depósito químico, parece ser buen candidato para obtener celdas solares de bajo costo, pues se han obtenido materiales en película delgada de muy buena calidad; con los que se pueden obtener celdas solares eficientes (§ 1.5., § 2.4.).

Siendo evidente la necesidad del uso de las celdas solares en la generación de energía eléctrica, se explica la necesidad de investigar su desarrollo, tanto por aumentar su eficiencia como por reducir su costo de fabricación.

5.3. Evaluación de eficiencia máxima en celdas solares

Se hizo un estudio de la teoría de homouniones y heterouniones (§ 2.2. y § 2.3.), que nos permitió desarrollar una metodología para el cálculo de la eficiencia máxima obtenible en una estructura de celda solar (§ 2.4.). Para esto se dividió la eficiencia en tres factores: (a) el factor de espectro η_1 , (b) el factor de voltaje η_2 , y (c) el factor de curva η_3 , de esta manera queda expresada la eficiencia como $\eta = \eta_1 \eta_2 \eta_3$.

De estos factores se vio que η_1 , que depende únicamente de la brecha de energía de los materiales (ec. 2.42), es el factor más crítico, siendo determinante en la eficiencia global de la celda.

Haciendo un análisis comparativo del factor de espectro (Tabla 2.3., Figs. 2.12., 2.13. y 2.14.), calculado tanto para las celdas conocidas como para las celdas propuestas a partir de los materiales desarrollados en el Departamento de Materiales Solares del CIE, utilizando como material ventana el CdS, encontramos materiales absorbedores atractivos (AgBiS_2 , Cu_2SnS_3 , Cu_2SnSe_3 , PbSnS_3 , Cu_2Se , PbSb_2S_4 , CuTiS_2 , Sb_2S_3 , entre otros), alternativos al CuInSe_2 , que

prometen eficiencias comparables e incluso superiores a este y factibles de ser obtenidos mediante la técnica de Depósito Químico, que es una tecnología de muy bajo costo.

Todos los materiales antes citados están actualmente reportados en la literatura, aunque el desarrollo de películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas no se ha reportado hasta el momento.

El principal logro de este trabajo se ubica en los resultados de este capítulo, al demostrar la posibilidad de desarrollar materiales en película delgada, por depósito químico, capaces de exhibir alta eficiencia de conversión fotovoltaica.

5.4. Depósito químico y tratamiento post-depósito de películas multicapas semiconductoras

Se hizo un estudio de las condiciones de depósito y post-depósito de las películas semiconductoras tipo p; primero como películas individuales (PbS, ZnS y CuS, § 3.3.) y luego como películas multicapas (§ 3.4.) mediante la combinación de las anteriores según la forma: PbS-CuS y ZnS-CuS.

El empleo de una película sustrato, en este caso de PbS o ZnS, previa al depósito de la película de CuS, permitió obtener películas de CuS de mayor espesor sin que estas se desprendieran del sustrato, además de tener mayor flexibilidad en el rango de variación de la conductividad de las películas obtenidas.

Mediante el tratamiento post-depósito, se mejoró considerablemente la calidad de la película en cuanto a características ópticas, eléctricas y de estabilidad se refiere (§ 3.6, Figs. 3.5. – 3.14.); además, el horneado en N₂ permitió obtener películas que mostraron estabilidad térmica hasta 400 °C.

Mediante el estudio de los difractogramas (§ 3.6.2., Figs. 3.7. – 3.10.) se observó que el material obtenido está constituido por una solución sólida del tipo PbS-Cu_xS y ZnS-Cu_xS, siendo $x \approx 1.8$ después del tratamiento post-depósito.

5.5. Desarrollo de estructuras p-i-n por depósito químico

En base a los materiales de buena calidad, obtenibles por depósito químico, y que mostraron buenos valores de eficiencia máxima obtenible, nos propusimos emplear películas de $i\text{Sb}_2\text{S}_3$ e $i\text{CdSe}$ (§ 4.2.) como material absorbedor, y $n\text{CdS}$ (§ 4.2) como material ventana, para desarrollar las estructuras de celda solar; las películas tipo-p, discutidas en el capítulo III, se utilizaron para proporcionar el campo eléctrico necesario para colectar los portadores. De esta forma se obtuvieron celdas del tipo p-i-n, cuya fórmula general es $p(\text{PbS}/\text{ZnS}-\text{Cu}_{2-x}\text{S})-i(\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CdSe})-n(\text{CdS})$.

Durante este proceso se demostró la factibilidad de depositar hasta 5 capas de materiales con diferente producto de solubilidad sin que haya desprendimiento o disolución de las películas existentes en el sustrato.

Se obtuvo efecto fotovoltaico (Figs. 4.4. - 4.9.) en estructuras de celdas solares, obtenidas completamente por depósito químico. Los valores de I_{sc} y V_{oc} encontrados son aún insignificantes, pero constituyen un buen antecedente para implementar trabajos futuros.

Respecto al escaso efecto fotovoltaico apreciable en la estructura desarrollada reconocemos los siguientes factores:

- (i) Uso del sustrato reflecta como capa conductora, en lugar de sustrato metálico por falta de compatibilidad con el depósito químico. La resistencia del vidrio reflecta es de alrededor de $200 \Omega/\square$, muy alta comparada con la requerida para celdas solares fotovoltaicas ($\sim 1 \Omega/\square$).
- (ii) La naturaleza del contacto frontal de estaño con la película $n\text{-CdS}$. Si no se ha estudiado, pensamos que hay un aporte fuerte a la resistencia serie.
- (iii) La eficiencia de conversión fotovoltaica está directamente relacionada con la movilidad de los portadores de carga en la capa intrínseca, en la estructura p-i-n, esta movilidad depende del tamaño de grano.

5.6. Trabajos futuros

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo, y siendo conscientes de la importancia de lograr el desarrollo de una tecnología de fabricación de celdas solares fotovoltaicas por la técnica de depósito químico, consideramos establecer los siguientes como trabajos futuros:

1. Hacer un estudio minucioso de las condiciones óptimas de depósito de las películas individuales.
2. Perfeccionar la técnica de tratamiento post-depósito con el fin de obtener compuestos ternarios a través del estudio de los diagramas de fase, así como promover su mejor cristalinización.
3. Estudio de los parámetros susceptibles de ser mejorados mediante la técnica del depósito químico y el tratamiento post-depósito, con el fin de obtener celdas eficientes.
4. Estudio del comportamiento eléctrico de los contactos con los semiconductores.
5. Estudio de profundidad de las capas componentes de la celda para establecer su estructura

REFERENCIAS



- [1] A. Sánchez. Notas del Curso de Actualización en Energía Solar. LES, UNAM (1996), p. 165.
- [2] R. Noufi. Conferencia, CIE, UNAM (1997)
- [3] A. W. Czanderna. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 1.
- [4] M. Wolf. A New Look at Silicon Solar Cell Performance. (1972), p. 63.
- [5] A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube. Fundamentals of Solar Cells. Academic Press, New York 1983.
- [6] P. Doshi, A. Rohatgi, M. Ropp, Z. Chen, D. Ruby and D. L. Meier. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 31.
- [7] J. Zhao, A. Wang, P. P. Altermatt, S. T. Wenham and M. A. Green. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 87
- [8] A. Catalano. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 205.
- [9] R. R. Gay. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 47 (1997), p. 19.
- [10] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato and H. M. Kasper. Appl. Phys. Lett., Vol. 25, No. 8 (1974), p. 434.
- [11] J. L. Shay, S. Wagner and H. M. Kasper. Appl. Phys. Lett., Vol. 27, No. 2 (1975), p. 89.
- [12] R. A. Mickelsen and W. S. Chen. Appl. Phys. Lett., Vol. 36, No. 5 (1980), p. 371.
- [13] R. A. Mickelsen and W. S. Chen. Proc. 16th IEEE Photovoltaic Specialists Conf. (1982), p. 781.
- [14] S. Zweigart, S. M. Sun, G. Bilger and H. W. Schock. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 219.
- [15] M. A. Contreras, J. Tuttle, A. Gabor, A. Tennant, K. Kamanatnan, S. Asher, A. Franz, J. Keane, L. Wang and R. Noufi. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 231.
- [16] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, M. H. Bode, A. Franz, A. L. Tennant, M. A. Contreras, R. Noufi, D. G. Jensen and A. M. Hermann. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 247.
- [17] R. Scheer, I. Luck, H. Sehnert and H. J. Lewerenz. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 261.

Referencias

- [18] T. Walter, M. Ruckh, K. O. Velthaus and H. W. Schock, 11th European Photovoltaic Solar Energy Conf., Montreux, 1992, p. 124.
- [19] N. G. Dhere and K. W. Lynn. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 271.
- [20] D. Schmid, M. Ruckh and H. W. Schock. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 281.
- [21] A. Zegadi, M. V. Yakushev, E. Ahmed, R. D. Pilkington, A. E. Hill and R. D. Tomlinson. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 295.
- [22] M. E. Boiko and G. A. Medvedkin. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 307.
- [23] A. J. Nelson, A. M. Gabor, M. A. Contreras, A. Mason, P. Asoka-Kumar and K. G. Lynn. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 315.
- [24] S. Menezes, J. Kessler, D. Schmid, H. W. Schock and R. J. Matson. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 325.
- [25] M. Ruckh, D. Schmid, M. Kaiser, R. Schäffler, T. Walter and H. W. Schock. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 335.
- [26] D. Hariskos, M. Ruckh, U. Rühle, T. Walter, H.W. Schock, J. Hedström and L. Stolt. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 345.
- [27] T. Walter, D. Braunger, H. Dittrich, Ch. Köble, R. Herberholz and H. W. Schock. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 355.
- [28] J. R. Sites and X. Liu. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 373.
- [29] D. F. Levi, H. K. Moutinho, F. S. Hasoon, B. M. Keyes, R. K. Ahrenkiel, M. Al-Jassim, L. L. Kazmerski and R. W. Birkmire. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 381.
- [30] W. K. Schubert, D. L. King, T. D. Hund and J. M. Gee. Solar Energy Materials and Solar Cells, Vol. 41/42 (1996), p. 137
- [31] O. Houser and E. Beisalski. Chem-Ztg., Vol. 34 (1910), p. 1079.
- [32] K. L. Chopra, R. C. Kainthla, D. K. Pandya and A. P. Thakoor. Physics of Thin Films, Vol. 12. Academic Press, New York (1982), p. 201.
- [33] C. D. Lokhande. Materials Chemistry and Physics, Vol. 27 (1991), p. 1

- [34] I. Grozdanov. *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 9 (1994), p. 1234.
- [35] L. Huang, P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers. *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 141, No. 9 (1994), p. 2536.
- [36] P. K. Nair, L. Huang, M. T. S. Nair, Hailin Hu, E. A. Meyers and R. A. Zingaro, in *J. Mater. Res.*, Vol. 12 (1997), p. 651.
- [37] D. E. Bode. *Physics of Thin Films*, Vol. 3, Academic Press, New York (1996), p. 275.
- [38] A. G. Stanley. *Applied Solid State Sciences*, Vol. 5, Ed. R. Wolf, Academic Press, New York (1975), p. 251.
- [39] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gómezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez and M. E. Rincón. Aceptado para publicar *Solar Energy Materials and Solar Cells*. (abril, 1997).
- [40] G. B. Reddy, V. Dutta, D. K. Pandya and K. L. Chopra. *Sol. Energy Mater.*, Vol. 15 (1987), p. 383.
- [41] C. Estrada-Gasca, G. Alvarez-García, R. E. Cabanillas and P. K. Nair. *Renewable Energy*, Vol. 2 (1992), p. 477, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 25 (1992), p. 1142.
- [42] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernández and M. Ocampo. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 22 (1989), p. 829.
- [43] P. K. Nair, V. M. García, A. B. Hernández and M. T. S. Nair. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 24 (1991), p. 1466.
- [44] O. Savadogo and K. C. Mandal. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 26 (1992), p. 117.
- [45] O. Savadogo and K. C. Mandal. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 27 (1994), p. 1070.
- [46] K. L. Chopra and S. R. Das. *Thin Film Solar Cells*. Ed. Plenum Press. New York. 1983.
- [47] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley. New York. 1981.
- [48] A. L. Fahrenbruch, R. H. Bube. *Fundamentals of Solar Cells*. Academic Press. 1983.
- [49] P. Rappaport and J. J. Wysocki. *Acta Electron*, Vol. 5 (1961), p. 364.
- [50] M. Wolf. *Proceedings of IEEE*, Vol. 48 (1960), p. 1246.
- [51] A. De Vos and H. Pauwels. *Appl. Phys.* Vol. 25 (1981), p. 119.
- [52] O. Madelung. Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1992.

Referencias

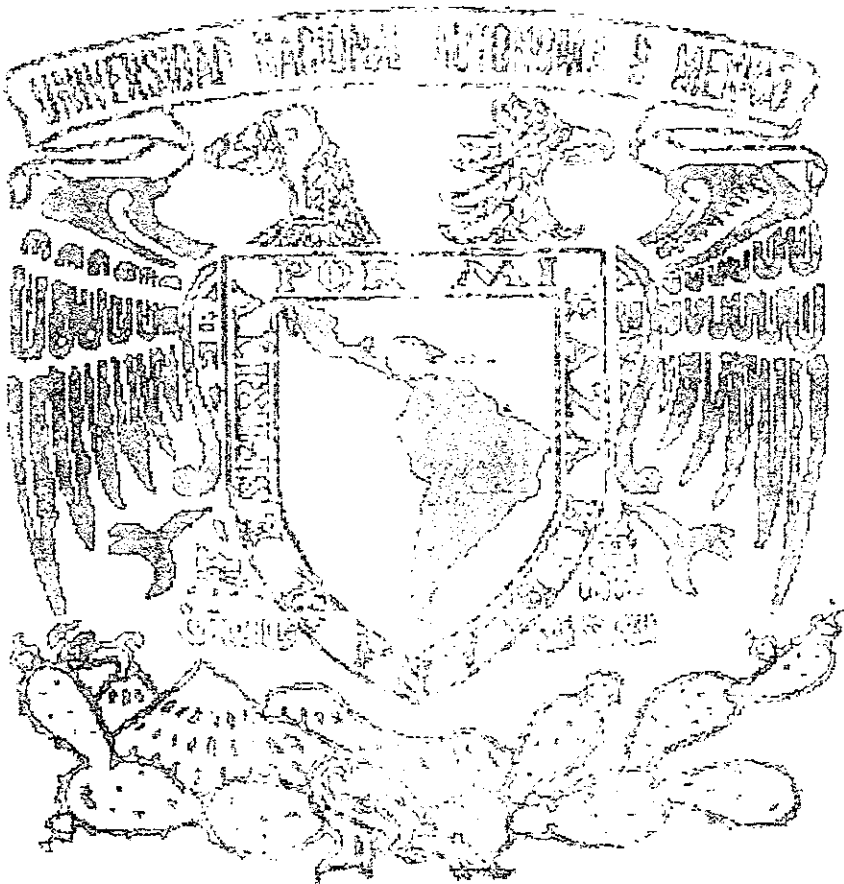
- [53] M. T. S. Nair, P. K. Nair, H. M. K. K. Pathirana, R. A. Zingaro and E. A. Meyers. *Journal of the Electrochemical Society*. Vol. 140, No. 10 (1993), p. 2987.
- [54] Y. Peña. Tesis de grado. *Películas delgadas de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) depositadas químicamente para aplicaciones en celdas solares*. Ing. Química. Inst. Tec. Zacatepec. México. 1997.
- [55] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers. *J. Appl. Phys.*, vol 75, No. 3 (1994), p 1557.
- [56] P. K. Nair and M. T. S. Nair. *Semiconductor Science and Technology*. Vol 7 (1992), p. 239
- [57] P. K. Nair and M. T. S. Nair. *Semiconductor Science and Technology*, Vol 4 (1989), p. 807.
- [58] G. Bruckman, *Z. Kolbid.* 65 (1933) 1, 148. Citado en [54]
- [59] F. Kicinsky. *Chem. and Ind.* (1948), p. 54. Citado en [54]
- [60] H. Pick. *Ann. Physics*, Vol. 3 (1948), p. 255. Citado en [54]
- [61] R. H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. John Wiley & Sons. 1960.
- [62] A. M. Fernández, M. T. S. Nair y P. K. Nair. *Materials and Manufacturing Process*. Vol. 8 (1993), p. 535.
- [63] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. M. Fernández, V. M. García y A. B. Hernández. *SPIE International Symposium on Aerospace Sensing (Reflective and Refractive Optical Materials for Earth and Space Applications)* Orlando, Florida (April 1991), *Proc. SPIE*, Vol. 1485 (1991), p. 228
- [64] G. A. Kitaev and T. S. Terekhova. *Russ J. Physics Chem.*, Vol. 15 (1970), p. 25.
- [65] M. T. S. Nair, P. K. Nair, V. M. García, Y. Peña, O. L. Arenas, J. C. García and O. Gómez-Daza. *Proceedings of SPIE*, Vol. 3138 (1997), p. 186.
- [66] J. J. Loferski, J. Shewchun, S. D. Mittleman, E. A. DeMeo, R. Arnott, H. L. Hwang and R. Beaulieu. *Solar Energy Materials*. Vol. 1 (1979), p. 157.
- [67] M. Savelli and J. Bougnot. *Solar Energy Conversion, Topics in Applied Physics*, Vol. 31 (1979), p. 213.
- [68] K. Okamoto and S. Kawai. *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 12, No. 8 (1973), p. 1130

- [69] D. C. Reynolds, G. Lies, L. T. Antes and R. E. Marburger. *Phys Rev.*, Vol. 96 (1954), p. 533
- [70] O. P. Agnihotri and B. K. Gupta. *Solar Selective Surface*. John Wiley. 1981.
- [71] H. S. Randhawa, R. F. Bunshah, D. G. Brock, B. M. Basol and O. M. Stafsudd. *Solar Energy Mater.*, Vol. 6 (1987), p. 445.
- [72] P. K. Nair, V. M. García, A. M. Fernández, H. S. Ruiz and M. T. S. Nair. *Journal of Physics D: Appl. Phys.*, Vol. 24 (1991), p. 441.
- [73] R. H. Bube. *Photoconductivity of Solids*. John Wiley. 1960, p. 234.
- [74] N. C. Sharma, D. K. Pandya, H. K. Sehgal and K. L. Chopra. *Mater. Res. Bull.*, Vol. 11 (1976), p. 1109.
- [75] B. K. Gupta, R. Thangaraj and O. P. Agnihotri. *Solar Energy Mater.* Vol 1 (1979), p. 471.
- [76] M. T. S. Nair and P. K. Nair. *Proc. of 3rd International Conference on Surface Modification Technologies (Neuchatel), (Warrendale: Minerals, Metals and Materials Society) (1989)*, p. 131.
- [77] V. M. García. *Superficies selectivas de sulfuros metálicos químicamente depositados para aplicaciones solares*. Tesis de Maestría. LES, IIM, UNAM. 1991
- [78] J. Bermúdez Polonio. *Teoría y práctica de la espectroscopia de rayos X*. Ed. Alhambra.
- [79] R. Jenkins and J. L. de Vries. *Practical X-ray spectrometry*. 2nd edition, Ed Macmillan.
- [80] K. V. Shalimova. *Física de los Semiconductores*. Ed. "MIR" Moscú, 1975
- [81] G. H. Aylward and T. J. V. Findlay. *SI Chemical Data*. Ed. John Wiley & Sons, 1977.
- [82] J. R. Craig and G. Kullerud. *The American Mineralogist*. Vol 53 (1968), p. 145
- [83] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley & Sons. 1981.
- [84] D. S. Campell. *Handbook of Thin Films Technology*. Mc Graw-Hill. 1970
- [85] W. R. Runyan. *Semiconductor Measurements and Instrumentation*. Mc Graw-Hill.
- [86] V. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair and R. A. Zingaro. *Semicond. Sci. Technol.*, Vol. 11 (1996), p. 427.
- [87] L. P. Deshmukh, S. G. Holikkatti, B. P. Rane, B. M. More and P. P. Hankare. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141 (1994), p. 1779.
- [88] O. Savadogo and K. C. Mandal. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 141 (1994), p. 2871.

Referencias

- [89] M. I. T. Ayala. Tesis de grado. *Desarrollo de películas delgadas fotosensitivas de CdS y CdSe por la técnica Depósito Químico*. Química Industrial. UAEM. 1997.
- [90] J. W. Orton, B. J. Goldsmith, J. A. Chapman and M. J. Powell, *J. Appl. Phys.*, Vol. 53 (1982), p. 1602.
- [91] V. M. Garcia, P. J. George, M. T. S. Nair and P. K. Nair. *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 9 (1996), p. 2892.
- [92] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers. *Proceedings of SPIE*, Vol. 2531 (1995), p. 254.

ANEXOS



Anexo 1. Espectros de Densidad de Energía E_λ y Flujo de fotones N_{ph} para las condiciones AM0 y AM1 (K. L. Chopra. Thin Film Solar Cells).

λ (μm)	E (eV)	AM0		AM1	
		E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
0.295	4.20	584.0	0.00E+00	0.0	0.00E+00
0.300	4.13	514.0	8.21E+16	9.1	6.76E+14
0.305	4.07	603.0	8.49E+16	11.7	1.56E+15
0.310	4.00	689.0	9.99E+16	30.5	3.24E+15
0.315	3.94	764.0	1.14E+17	79.4	8.63E+15
0.320	3.88	830.0	1.27E+17	202.6	2.25E+16
0.325	3.82	975.0	1.46E+17	269.5	3.83E+16
0.330	3.76	1054.0	1.67E+17	331.6	4.95E+16
0.335	3.70	1081.0	1.78E+17	383.4	5.98E+16
0.340	3.65	1074.0	1.83E+17	431.3	6.86E+16
0.345	3.59	1069.0	1.86E+17	449.2	7.58E+16
0.350	3.54	1093.0	1.89E+17	480.5	8.12E+16
0.355	3.49	1083.0	1.93E+17	498.0	8.67E+16
0.360	3.44	1068.0	1.93E+17	513.7	9.09E+16
0.365	3.40	1132.0	2.00E+17	561.3	9.80E+16
0.370	3.35	1181.0	2.14E+17	603.5	1.08E+17
0.375	3.31	1157.0	2.19E+17	609.4	1.14E+17
0.380	3.26	1120.0	2.16E+17	608.0	1.16E+17
0.385	3.22	1098.0	2.13E+17	609.8	1.17E+17
0.390	3.18	1098.0	2.14E+17	623.4	1.20E+17
0.395	3.14	1189.0	2.26E+17	691.2	1.30E+17
0.400	3.10	1429.0	2.62E+17	849.9	1.54E+17
0.405	3.06	1644.0	3.11E+17	992.8	1.86E+17
0.410	3.02	1751.0	3.48E+17	1073.7	2.12E+17
0.415	2.99	1774.0	3.66E+17	1104.5	2.26E+17
0.420	2.95	1747.0	3.70E+17	1104.3	2.32E+17
0.425	2.92	1693.0	3.65E+17	1086.5	2.33E+17
0.430	2.88	1639.0	3.58E+17	1067.9	2.32E+17
0.435	2.85	1663.0	3.59E+17	1109.1	2.37E+17
0.440	2.82	1810.0	3.82E+17	1215.5	2.56E+17
0.445	2.79	1922.0	4.15E+17	1310.4	2.81E+17
0.450	2.76	2001.0	4.42E+17	1388.4	3.04E+17
0.455	2.73	2057.0	4.62E+17	1434.8	3.21E+17
0.460	2.70	2066.0	4.74E+17	1452.2	3.29E+17
0.465	2.67	2058.0	4.79E+17	1450.7	3.38E+17
0.470	2.64	2038.0	4.81E+17	1451.2	3.41E+17
0.475	2.61	2044.0	4.84E+17	1470.3	3.47E+17
0.480	2.58	2074.0	4.94E+17	1503.4	3.57E+17
0.485	2.56	1976.0	4.88E+17	1443.3	3.57E+17
0.490	2.53	1950.0	4.81E+17	1435.2	3.53E+17
0.495	2.51	1960.0	4.84E+17	1453.6	3.58E+17

Anexos

(Continuación)

λ (μm)	E (eV)	AM0		AM1	
		E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
0.500	2.48	1942.0	4.88E+17	1451.2	3.63E+17
0.505	2.46	1920.0	4.88E+17	1440.1	3.65E+17
0.510	2.43	1882.0	4.85E+17	1416.8	3.64E+17
0.515	2.41	1833.0	4.79E+17	1384.9	3.61E+17
0.520	2.38	1833.0	4.77E+17	1390.0	3.61E+17
0.525	2.36	1852.0	4.84E+17	1409.5	3.68E+17
0.530	2.34	1842.0	4.90E+17	1406.9	3.73E+17
0.535	2.32	1818.0	4.90E+17	1393.6	3.75E+17
0.540	2.30	1783.0	4.87E+17	1371.7	3.74E+17
0.545	2.28	1754.0	4.82E+17	1354.2	3.72E+17
0.550	2.25	1725.0	4.79E+17	1336.6	3.70E+17
0.555	2.23	1720.0	4.78E+17	1335.7	3.71E+17
0.560	2.21	1695.0	4.79E+17	1319.2	3.72E+17
0.565	2.19	1705.0	4.81E+17	1330.0	3.75E+17
0.570	2.18	1712.0	4.87E+17	1338.4	3.81E+17
0.575	2.16	1714.0	4.93E+17	1346.9	3.86E+17
0.580	2.14	1715.0	4.98E+17	1346.7	3.91E+17
0.585	2.12	1712.0	5.02E+17	1347.3	3.94E+17
0.590	2.10	1700.0	5.04E+17	1340.7	3.97E+17
0.595	2.08	1682.0	5.04E+17	1329.4	3.98E+17
0.600	2.07	1666.0	5.03E+17	1319.6	3.98E+17
0.605	2.05	1647.0	5.02E+17	1311.0	3.98E+17
0.610	2.03	1635.0	5.01E+17	1307.9	4.00E+17
0.620	2.00	1602.0	5.00E+17	1294.2	4.02E+17
0.630	1.97	1570.0	4.98E+17	1280.9	4.05E+17
0.640	1.94	1544.0	4.97E+17	1272.1	4.08E+17
0.650	1.91	1511.0	4.95E+17	1257.1	4.10E+17
0.660	1.88	1486.0	4.93E+17	1244.2	4.12E+17
0.670	1.85	1456.0	4.92E+17	1226.8	4.13E+17
0.680	1.82	1427.0	4.89E+17	1204.0	4.12E+17
0.690	1.80	1402.0	4.87E+17	1196.2	4.13E+17
0.698	1.78	1374.0	4.84E+17	1010.3	3.85E+17
0.700	1.77	1369.0	4.82E+17	1175.3	3.84E+17
0.710	1.75	1344.0	4.81E+17	1157.4	4.13E+17
0.720	1.72	1314.0	4.78E+17	1135.1	4.12E+17
0.728	1.70	1295.5	4.80E+17	1003.1	3.89E+17
0.730	1.70	1290.0	4.74E+17	1117.8	3.89E+17
0.740	1.68	1260.0	4.71E+17	1095.1	4.09E+17
0.750	1.65	1235.0	4.64E+17	1076.6	4.07E+17
0.762	1.63	1205.0	4.64E+17	796.0	3.56E+17
0.770	1.61	1185.0	4.60E+17	1039.2	3.53E+17
0.780	1.59	1159.0	4.57E+17	1019.4	4.01E+17
0.790	1.57	1134.0	4.52E+17	1000.3	3.99E+17

(Continuación)

λ (μm)	E (eV)	AM0		AM1	
		E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
0.800	1.55	1109.0	4.48E+17	981.2	3.97E+17
0.806	1.54	1095.0	4.45E+17	874.4	3.75E+17
0.825	1.50	1048.0	4.39E+17	931.6	3.70E+17
0.830	1.49	1036.0	4.34E+17	921.8	3.86E+17
0.835	1.49	1024.5	4.31E+17	912.4	3.84E+17
0.846	1.47	998.1	4.27E+17	476.2	2.93E+17
0.860	1.44	968.0	4.22E+17	506.4	2.11E+17
0.870	1.43	947.0	4.16E+17	453.8	2.09E+17
0.875	1.42	936.0	4.13E+17	449.2	1.98E+17
0.887	1.40	912.5	4.09E+17	448.6	1.99E+17
0.900	1.38	891.0	4.05E+17	448.9	2.02E+17
0.907	1.37	882.8	4.03E+17	455.2	2.05E+17
0.915	1.36	874.5	4.02E+17	461.5	2.10E+17
0.925	1.34	863.5	4.02E+17	279.9	1.71E+17
0.930	1.33	858.0	4.01E+17	221.8	1.17E+17
0.940	1.32	847.0	4.01E+17	313.4	1.26E+17
0.950	1.31	837.0	4.00E+17	296.5	1.45E+17
0.955	1.30	828.5	3.99E+17	321.1	1.48E+17
0.965	1.28	811.5	3.96E+17	344.4	1.61E+17
0.975	1.27	794.0	3.91E+17	576.9	2.25E+17
0.985	1.26	776.0	3.87E+17	544.6	2.76E+17
1.018	1.22	719.2	3.76E+17	617.5	2.93E+17
1.082	1.15	620.0	3.53E+17	512.9	2.98E+17
1.094	1.13	602.0	3.34E+17	464.1	2.69E+17
1.098	1.13	596.0	3.30E+17	503.7	2.67E+17
1.101	1.13	591.8	3.28E+17	504.8	2.79E+17
1.128	1.10	560.5	3.23E+17	135.1	1.79E+17
1.131	1.10	557.0	3.17E+17	152.2	8.16E+16
1.137	1.09	550.1	3.16E+17	143.1	8.42E+16
1.144	1.08	542.0	3.13E+17	191.7	9.59E+16
1.147	1.08	538.5	3.11E+17	174.5	1.05E+17
1.178	1.05	507.0	3.06E+17	399.3	1.68E+17
1.189	1.04	496.0	2.98E+17	402.2	2.38E+17
1.193	1.04	492.0	2.96E+17	424.0	2.47E+17
1.222	1.01	464.3	2.90E+17	391.8	2.48E+17
1.236	1.00	451.2	2.83E+17	340.8	2.38E+17
1.264	0.98	426.5	2.76E+17	324.2	2.29E+17
1.276	0.97	416.7	2.69E+17	342.6	2.13E+17
1.288	0.96	406.8	2.65E+17	347.3	2.22E+17
1.314	0.94	386.1	2.59E+17	298.3	2.11E+17
1.335	0.93	369.7	2.52E+17	190.0	1.63E+17
1.384	0.90	343.7	2.44E+17	5.7	6.71E+16
1.432	0.87	321.0	2.35E+17	44.6	1.78E+16

Anexos

(Continuación)

λ_c (μm)	E (eV)	AM0		AM1	
		E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
1.457	0.85	308.6	2.29E+17	85.4	4.74E+16
1.472	0.84	301.4	2.25E+17	77.4	5.99E+16
1.542	0.80	270.4	2.15E+17	237.3	1.19E+17
1.572	0.79	257.3	2.06E+17	222.6	1.81E+17
1.599	0.78	245.0	2.00E+17	216.0	1.75E+17
1.608	0.77	241.5	1.96E+17	208.5	1.71E+17
1.626	0.76	233.6	1.93E+17	206.7	1.69E+17
1.644	0.75	225.6	1.89E+17	197.9	1.66E+17
1.650	0.75	223.0	1.86E+17	195.7	1.63E+17
1.676	0.74	212.1	1.82E+17	181.9	1.58E+17
1.732	0.72	187.9	1.71E+17	161.5	1.47E+17
1.782	0.70	166.6	1.57E+17	136.7	1.32E+17
1.862	0.67	138.2	1.40E+17	4.0	6.44E+16
1.955	0.63	112.9	1.20E+17	42.7	2.24E+16
2.008	0.62	102.0	1.07E+17	69.4	5.58E+16
2.014	0.62	101.2	1.03E+17	74.7	7.28E+16
2.057	0.60	95.6	1.01E+17	69.5	7.38E+16
2.124	0.58	87.4	9.62E+16	70.0	7.33E+16
2.156	0.58	83.8	9.21E+16	66.0	7.32E+16
2.201	0.56	78.9	8.91E+16	66.1	7.23E+16
2.266	0.55	72.4	8.88E+16	61.6	7.11E+16
2.320	0.53	67.6	8.07E+16	57.2	6.85E+16
2.338	0.53	66.3	7.84E+16	54.7	6.55E+16
2.356	0.53	65.1	7.75E+16	52.0	6.30E+16
2.388	0.52	62.8	7.63E+16	36.0	5.25E+16
2.415	0.51	61.0	7.47E+16	32.5	4.14E+16
2.453	0.51	58.3	7.30E+16	29.6	3.80E+16
2.494	0.50	55.4	7.07E+16	20.3	3.10E+16

Anexo 2. Espectros de Densidad de Energía E_λ y Flujo de fotones N_{ph} para las condiciones AM1.5 y AM2 (K. L. Chopra. Thin Film Solar Cells).

λ (μm)	E (eV)	AM1.5		AM2	
		E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
0.295	4.20	0.00	0.00E+00	0.0	0.00E+00
0.305	4.07	1.32	0.00E+00	0.0	0.00E+00
0.315	3.94	20.96	7.08E+14	8.0	7.08E+14
0.325	3.82	113.48	1.02E+16	75.0	1.02E+16
0.335	3.70	182.23	2.04E+16	138.0	2.04E+16
0.345	3.59	243.43	3.18E+16	193.0	3.18E+16
0.355	3.49	286.01	4.02E+16	236.0	4.02E+16
0.365	3.40	355.88	4.96E+16	288.0	4.96E+16
0.375	3.31	386.80	6.14E+16	334.0	6.14E+16
0.385	3.22	381.78	6.72E+16	353.0	6.72E+16
0.395	3.14	492.18	7.84E+16	421.0	7.84E+16
0.405	3.06	751.72	1.08E+17	630.0	1.08E+17
0.415	2.99	822.45	1.47E+17	725.0	1.47E+17
0.425	2.92	842.26	1.57E+17	737.0	1.57E+17
0.435	2.85	890.55	1.64E+17	771.0	1.64E+17
0.445	2.79	1077.07	2.02E+17	949.0	2.02E+17
0.455	2.73	1162.43	2.38E+17	1066.0	2.38E+17
0.465	2.67	1180.61	2.54E+17	1097.0	2.54E+17
0.475	2.61	1212.72	2.66E+17	1131.0	2.66E+17
0.485	2.56	1180.43	2.78E+17	1130.0	2.78E+17
0.495	2.51	1253.83	2.84E+17	1157.0	2.84E+17
0.505	2.46	1247.28	2.94E+17	1161.0	2.94E+17
0.515	2.41	1211.01	2.94E+17	1127.0	2.94E+17
0.525	2.36	1244.87	3.02E+17	1156.0	3.02E+17
0.535	2.32	1299.51	3.10E+17	1153.0	3.10E+17
0.545	2.28	1273.47	3.10E+17	1130.0	3.10E+17
0.555	2.23	1276.14	3.12E+17	1122.0	3.12E+17
0.565	2.19	1277.74	3.17E+17	1124.0	3.17E+17
0.575	2.16	1292.51	3.29E+17	1144.0	3.29E+17
0.585	2.12	1284.55	3.37E+17	1150.0	3.37E+17
0.595	2.08	1262.61	3.42E+17	1141.0	3.42E+17
0.605	2.05	1261.79	3.45E+17	1134.0	3.45E+17
0.615	2.02	1255.43	3.48E+17	1137.0	3.48E+17
0.625	1.98	1240.19	3.54E+17	1137.0	3.54E+17
0.635	1.95	1243.79	3.60E+17	1139.0	3.60E+17
0.645	1.92	1233.96	3.67E+17	1140.5	3.67E+17
0.655	1.89	1188.32	3.72E+17	1138.0	3.72E+17
0.665	1.86	1228.40	3.77E+17	1131.5	3.77E+17
0.675	1.84	1210.08	3.80E+17	1123.0	3.80E+17
0.685	1.81	1200.72	3.83E+17	1116.5	3.83E+17
0.698	1.78	973.53	3.48E+17	887.0	3.48E+17

(Continuación)

λ (μm)	E (eV)	AMI.5		AM2	
		E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_λ ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
0.700	1.77	1173.31	3.50E+17	1102.0	3.50E+17
0.710	1.75	1152.70	3.89E+17	1089.0	3.89E+17
0.720	1.72	1133.83	3.89E+17	1071.0	3.89E+17
0.728	1.70	974.30	3.60E+17	906.0	3.60E+17
0.730	1.70	1110.93	3.60E+17	1058.0	3.60E+17
0.740	1.68	1086.44	3.88E+17	1040.0	3.88E+17
0.750	1.65	1070.44	3.88E+17	1026.0	3.88E+17
0.762	1.63	733.08	3.20E+17	656.0	3.20E+17
0.770	1.61	1036.01	3.19E+17	997.0	3.19E+17
0.780	1.59	1018.42	3.85E+17	981.0	3.85E+17
0.790	1.57	1003.58	3.85E+17	965.0	3.85E+17
0.800	1.55	988.11	3.84E+17	950.0	3.84E+17
0.806	1.54	860.28	3.56E+17	812.0	3.56E+17
0.825	1.50	932.74	3.53E+17	906.0	3.53E+17
0.830	1.49	923.87	3.76E+17	898.0	3.76E+17
0.855	1.45	914.95	3.74E+17	889.0	3.74E+17
0.857	1.45	407.11	2.64E+17	359.0	2.64E+17
0.860	1.44	857.46	1.62E+17	397.0	1.62E+17
0.870	1.43	843.02	1.62E+17	344.0	1.62E+17
0.875	1.42	835.10	1.50E+17	340.0	1.50E+17
0.888	1.40	817.12	1.53E+17	344.0	1.53E+17
0.900	1.38	807.83	1.56E+17	348.0	1.56E+17
0.908	1.37	793.87	1.61E+17	357.0	1.61E+17
0.915	1.36	778.97	1.66E+17	288.0	1.66E+17
0.925	1.34	217.12	1.26E+17	180.0	1.26E+17
0.930	1.33	163.72	7.26E+16	131.0	7.26E+16
0.940	1.32	249.12	8.13E+16	214.0	8.13E+16
0.950	1.31	231.30	9.84E+16	199.0	9.84E+16
0.955	1.30	255.61	1.01E+17	224.0	1.01E+17
0.965	1.28	279.69	1.15E+17	250.0	1.15E+17
0.975	1.27	529.64	1.89E+17	523.0	1.89E+17
0.985	1.26	496.64	2.49E+17	487.0	2.49E+17
1.018	1.22	583.03	2.69E+17	580.0	2.69E+17
1.082	1.15	486.20	2.77E+17	464.0	2.77E+17
1.094	1.13	448.74	2.46E+17	434.0	2.46E+17
1.098	1.13	486.72	2.48E+17	465.0	2.48E+17
1.101	1.13	500.57	2.65E+17	491.0	2.65E+17
1.128	1.10	100.86	1.60E+17	78.0	1.60E+17
1.131	1.10	116.87	4.87E+16	93.0	4.87E+16
1.137	1.09	108.68	5.08E+16	85.0	5.08E+16
1.144	1.08	155.44	6.15E+16	129.0	6.15E+16
1.147	1.08	139.19	7.00E+16	114.0	7.00E+16
1.178	1.05	374.29	1.34E+17	343.0	1.34E+17

(Continuación)

λ (μm)	E (eV)	AM1.5		AM2	
		E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)	E_{λ} ($\text{W m}^{-2} \mu\text{m}^{-1}$)	N_{ph} ($\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$)
1.189	1.04	383.37	2.08E+17	356.0	2.08E+17
1.193	1.04	424.85	2.31E+17	415.0	2.31E+17
1.222	1.01	382.57	2.36E+17	361.0	2.36E+17
1.236	1.00	383.81	2.26E+17	369.0	2.26E+17
1.264	0.98	323.88	2.12E+17	305.0	2.12E+17
1.276	0.97	344.11	2.03E+17	328.0	2.03E+17
1.288	0.96	345.69	2.10E+17	323.0	2.10E+17
1.314	0.94	284.24	1.88E+17	251.0	1.88E+17
1.335	0.93	175.28	1.34E+17	151.0	1.34E+17
1.384	0.90	2.42	5.20E+16	1.0	5.20E+16
1.432	0.87	30.06	7.81E+16	21.0	7.81E+16
1.457	0.85	67.14	2.66E+16	52.0	2.66E+16
1.472	0.84	59.89	3.62E+16	46.0	3.62E+16
1.542	0.80	240.85	1.05E+17	230.0	1.05E+17
1.572	0.79	226.14	1.76E+17	219.0	1.76E+17
1.599	0.78	220.46	1.73E+17	214.0	1.73E+17
1.608	0.77	211.76	1.69E+17	205.0	1.69E+17
1.626	0.76	211.26	1.67E+17	205.0	1.67E+17
1.644	0.75	201.85	1.65E+17	196.0	1.65E+17
1.650	0.75	199.68	1.62E+17	193.0	1.62E+17
1.676	0.74	180.50	1.52E+17	169.0	1.52E+17
1.732	0.72	161.59	1.32E+17	150.0	1.32E+17
1.782	0.70	136.65	1.20E+17	121.0	1.20E+17
1.862	0.67	2.01	5.60E+16	1.0	5.60E+16
1.955	0.63	39.43	1.47E+16	30.0	1.47E+16
2.008	0.62	72.58	4.45E+16	59.0	4.45E+16
2.014	0.62	80.01	6.38E+16	67.0	6.38E+16
2.057	0.60	72.57	6.60E+16	62.0	6.60E+16
2.124	0.58	70.29	6.43E+16	60.0	6.43E+16
2.156	0.58	64.70	6.25E+16	56.0	6.25E+16
2.201	0.56	68.29	6.58E+16	64.0	6.58E+16
2.266	0.55	62.52	6.98E+16	60.0	6.98E+16
2.320	0.53	57.03	6.65E+16	55.0	6.65E+16
2.338	0.53	53.57	6.27E+16	52.0	6.27E+16
2.356	0.53	50.01	5.94E+16	49.0	5.94E+16
2.388	0.52	31.93	4.72E+16	30.0	4.72E+16
2.415	0.51	28.10	3.39E+16	26.0	3.39E+16
2.453	0.51	24.96	3.00E+16	23.0	3.00E+16
2.494	0.50	15.82	2.31E+16	14.0	2.31E+16

Anexo 3. Programa implementado para el cálculo de eficiencia.

{\$N+}

Program ChopraEfic;

Uses

TPCr, DOS, AMetNum;

Const

h=6.8262e-34; {Js}

c=2.9979e8; {m/s}

q=1.6022e-19; {c}

hc=1.239838034; {eV*micra}

kB=8.6169e-5; {eV/K =1.3806e-23 J/K}

T=293; {Temperatura, K}

n=1;

s=1e-4; {Area de la celda(m2)}

Rs=0; {Series Resist.}

Rp=1E10; {Shunt Resist.}

Type

AM=Array[1..155] Of Real;

Prop=Record

 Simb :String;

 Eg,Ea,Nc,Nv,ni,Dn,Dp,Nd,Na,Tn,Tp:Real;

End;

Ch=Object

 R,Bug,C1,C2:Char; Mat1,Mat2:String; Fd:Text;

 S1,S2:Boolean; TC,NDat:Byte;

 RT,Ef1,Ef2,Ef3,Ef,Jls,Jl,Jsc,Js,Jm,Voc,Vm:Real;

 Eg1,Eg2,Ni1,Ni2,D1,D2,T1,T2,CC1,CC2,v:Real;

 Sumat:Single;

 Lambda,EI,Nph:AM; SC1,SC2:Prop;

 Procedure RadFile;

 Procedure RadTotal;

 Procedure TipoCelda;

 Function PILdL(Li,Ls:Real):Real;

 Procedure LeeParam;

 Procedure ModifParam;

 Procedure MatFile;

 Procedure Sumatoria;

 Procedure N1;

 Procedure N2;

 Procedure N3;

 Procedure CurvalV;

 Procedure Result;

End;

Procedure Ch.RadFile;

Var

I:Byte;

Begin

Repeat

ClrScr;

Write("Espectro AM0(0), AM1(1), AM1.5(2) & AM2(3): "); ReadLn(R);

Until (R='0') Or (R='1') Or (R='2') Or (R='3');

Case R Of

'0':Assign(Fd,'c:\airel\pas\lam0.dat');

'1':Assign(Fd,'c:\airel\pas\lam1.dat');

'2':Assign(Fd,'c:\airel\pas\lam15.dat');

'3':Assign(Fd,'c:\airel\pas\lam2.dat');

End;

Reset(Fd);

ReadLn(Fd,Bug); ReadLn(Fd,Bug);

I:=0;

While not Eof(Fd) Do

Begin

Inc(I);

Read(Fd,Lambda[I]);Read(Fd,EI[I]);ReadLn(Fd,Nph[I]);

End;

NDat:=I;

Close(Fd);

End;

Procedure Ch.RadTotal;

Const

Lms=2.494; {micra}

Lmi=0.295;

Var

I:Byte;

Begin

RT:=0; I:=0;

If (Lms>=0.297) And (Lms-Lmi>=0.002) Then

Begin

Repeat

Inc(I);

Until Lambda[I]=Lmi;

Repeat

RT:=RT+(Lambda[I+1]-Lambda[I])*(EI[I]+EI[I+1])/2;

Inc(I);

Until Lambda[I]>=Lms-0.0005;

End;

WriteLn("Radiaci3n total (AM',R,)= 'RT:8:3,' W/m2' ");

End;

Procedure Ch.TipoCelda;

Begin

 Repeat

 Write('Tipo de celda n-p(1) & p-n(2): '); ReadLn(TC)

 Until (TC=1) Or (TC=2);

 If TC=1 Then Begin

 C1:='n';C2:='p' End

 Else Begin

 C1:='p';C2:='n';End;

 Write('Material ventana: '); ReadLn(Mat1);

 Write('Material absorbedor: '); ReadLn(Mat2);

End;

Function Ch.PILD(Li,Ls:Real):Real; {W/m}

Var

 I:Integer;

 Ip:Real;

Begin

 Ip:=0;

 I:=0;

 If (Ls>=0.297) And (Ls-Li>=0.002) Then

 Begin

 Repeat

 Inc(I);

 Until Lambda[I+1]>Li;

 Repeat

 Ip:=Ip+(Lambda[I+1]-Lambda[I])*(E[I]+E[I+1])*(Lambda[I+1]+Lambda[I])/4;

 Inc(I);

 Until Lambda[I+1]>Ls;

 End;

 PILD:=Ip*1E-6;

End;

Procedure Ch.LeeParam;

Begin

 ClrScr;

 If S1 Then

 With SC1 Do Begin

 Simb:=Mat1;

 WriteLn('*** Datos del ',C1,Simb,' ***');

 Write('Eg(eV): '); ReadLn(Eg);

 Write('Ni(m-3): '); ReadLn(Ni);

 Case C1 Of

 'n':Begin

 Write('Dp(m2/s): '); ReadLn(Dp);

 Write('Tp(s): '); ReadLn(Tp);

 Write('Nd(m-3): '); ReadLn(Nd);

 End;

 'p':Begin

 Write('Dn(m2/s): '); ReadLn(Dn);

 Write('Tn(s): '); ReadLn(Tn);

 Write('Na(m-3): '); ReadLn(Na);

 End;

 End;

```

End;
If S2 Then
  With SC2 Do Begin
    Simb:=Mat2;
    WriteLn('*** Datos del ',C2,Simb,' ***');
    Write('Eg(eV): '); ReadLn(Eg);
    Write('Ni(m-3): '); ReadLn(Ni);
    Case C2 Of
      'p':Begin
        Write('Dn(m2/s): '); ReadLn(Dn);
        Write('Tn(s): '); ReadLn(Tn);
        Write('Na(m-3): '); ReadLn(Na);
        End;
      'n':Begin
        Write('Dp(m2/s): '); ReadLn(Dp);
        Write('Tp(s): '); ReadLn(Tp);
        Write('Nd(m-3): '); ReadLn(Nd);
        End;
    End;
  End;
End;
If TC=1 Then Begin
  With SC1 Do Begin
    Eg1:=Eg;Ni1:=ni;D1:=Dp;T1:=Tp;CC1:=Nd;
  End;
  With SC2 Do Begin
    Eg2:=Eg;Ni2:=ni;D2:=Dn;T2:=Tn;CC2:=Na;
  End;
End;
Else Begin
  With SC1 Do Begin
    Eg1:=Eg;Ni1:=ni;D1:=Dn;T1:=Tn;CC1:=Na;
  End;
  With SC2 Do Begin
    Eg2:=Eg;Ni2:=ni;D2:=Dp;T2:=Tp;CC2:=Nd;
  End;
End;
End;
End;

Procedure Cn.ModifParam;
Begin
  ClrScr;
  TextColor(LightCyan);
  WriteLn('Parámetros de la celda ',C1,Mat1,' ',C2,Mat2,' ');
  WriteLn(' ',C1,Mat1,' ',C2,Mat2);
  WriteLn('Eg(eV) ',Eg1:1,' ',Eg2:1);
  WriteLn('ni(m-3) ',Ni1:1,' ',Ni2:1);
  WriteLn('D(m2/s) ',D1:1,' ',D2:1);
  WriteLn('T(s) ',T1:1,' ',T2:1);
  WriteLn('N(m-3) ',CC1:1,' ',CC2:1);
  TextColor(White);
  Repeat
    Write('Desea modificar par metros del ',C1,Mat1,'? (S/N): '); ReadLn(Bug);
    GotoXY(WhereX,WhereY-1);
  Until (Uppcase(Bug)='S') Or (Uppcase(Bug)='N');
End;

```


Anexos

```
If Uppcase(Bug)='S' Then S1:=True Else S1:=False;
Repeat
  Write('Desea modificar parámetros del ',C2,Mat2,'? (S/N): '); ReadLn(Bug);
  GotoXY(WhereX,WhereY-1);
Until (Uppcase(Bug)='S') Or (Uppcase(Bug)='N');
If Uppcase(Bug)='S' Then S2:=True Else S2:=False;
```

End;

Procedure Ch.MatFile;

Var

```
I,CantMat :Byte;
Mat :Array[1..20] Of Prop;
```

Begin

```
Assign(Fd,'c:\airel\pas\matsc.dat');
Reset(Fd);
ReadLn(Fd,Bug); ReadLn(Fd,Bug);
I:=0;
Repeat
  Inc(I);
  With Mat[I] Do
  Begin
    Read(Fd,Simb); Read(Fd,Eg); Read(Fd,Ea); Read(Fd,Nc); Read(Fd,Nv); Read(Fd,ni);
    Read(Fd,Dn); Read(Fd,Dp); Read(Fd,Nd); Read(Fd,Na); Read(Fd,Tn); ReadLn(Fd,Tp);
```

End;

```
Until Eof(Fd);
```

```
Close(Fd);
```

```
CantMat:=I;
```

```
S1:=True; S2:=True;
```

```
For I:=1 To CantMat Do
```

```
  With Mat[I] Do Begin
```

```
    If Simb=Mat1 Then Begin
```

```
      SC1:=Mat[I];
```

```
      S1:=False End;
```

```
    If Simb=Mat2 Then Begin
```

```
      SC2:=Mat[I];
```

```
      S2:=False; End;
```

```
  End;
```

```
Repeat
```

```
  LeeParam;
```

```
  ModifParam;
```

```
Until Not(S1 Or S2);
```

End;

Procedure Ch.Sumatoria; {W/m}

Var

```
Ncv1,Ncv2:Double;
```

```
a1,a2:Real;
```

Begin

```
Js:=q*(Sqrt(D1/T1)*Sqr(ni1)/CC1+Sqrt(D2/T2)*Sqr(ni2)/CC1);{A/m2}
```

```
Sumat:=Js*h*c/q;{W/m}
```

End;

```

Procedure Ch.N1; {Factor de espectro}
Begin
  If Eg1>=Eg2 Then
    Ef1:=1E6/hc*(Eg1*PILdL(0,hc/Eg1)+Eg2*PILdL(hc/Eg1,hc/Eg2))/RT
  Else
    If (Eg1*PILdL(0,hc/Eg1))<(Eg2*PILdL(0,hc/Eg2)) Then
      Ef1:=1E6/hc*Eg2*PILdL(0,hc/Eg2)/RT
    Else
      Ef1:=1E6/hc*Eg1*PILdL(0,hc/Eg1)/RT;
    TextColor(Yellow);
    ClrEOL; WriteLn('Factor de espectro n1=',100*Ef1:6:2,' %');
End;

```

```

Procedure Ch.N2; {Factor de Voltaje}
Begin
  If Eg1>=Eg2 Then
    Ef2:=kB*T/Eg2*Ln(1+PILdL(0,hc/Eg2)/Sumat)
  Else
    Ef2:=kB*T/Eg1*Ln(1+PILdL(0,hc/Eg1)/Sumat);
    WriteLn('Factor de voltaje n2=',100*Ef2:6:2,' %');
End;

```

```

Procedure Ch.N3; {Factor de Curva}
Var
  A:Real;
  Raiz:Raices;
Begin
  If Eg1>=Eg2 Then
    Js:=PILdL(0,hc/Eg2)/Sumat
  Else
    Js:=PILdL(0,hc/Eg1)/Sumat;
  WriteLn('Jl/Js= ',Jl:1);
  Jl:=Jl*Js; Jsc:=Jl+Js;
  A:=1/(n*kB*T);{1/V}
  Voc:=1/A*ln(Jl+1);
  Raiz.Biseccion(Jl,v);
  Vm:=v*kB*T;
  Jm:=(Jl+Js)*Vm/(Vm+1/A);
  WriteLn('Js =',Js:1,' A/m2');
  writeln('Jsc= ',Jsc:4:2,' A/m2 '); WriteLn(' Voc= ',Voc:4:2,' V');
  WriteLn('Jm = ',Jm:4:2,' A/m2 '); WriteLn(' Vm = ',Vm:4:2,' V');
  Ef3:=v*v*exp(v)/((1+v)*exp(v)-1)/(v+ln(1+v));
  WriteLn('Factor de curva n3=',100*Ef3:6:2,' %');
End;

```

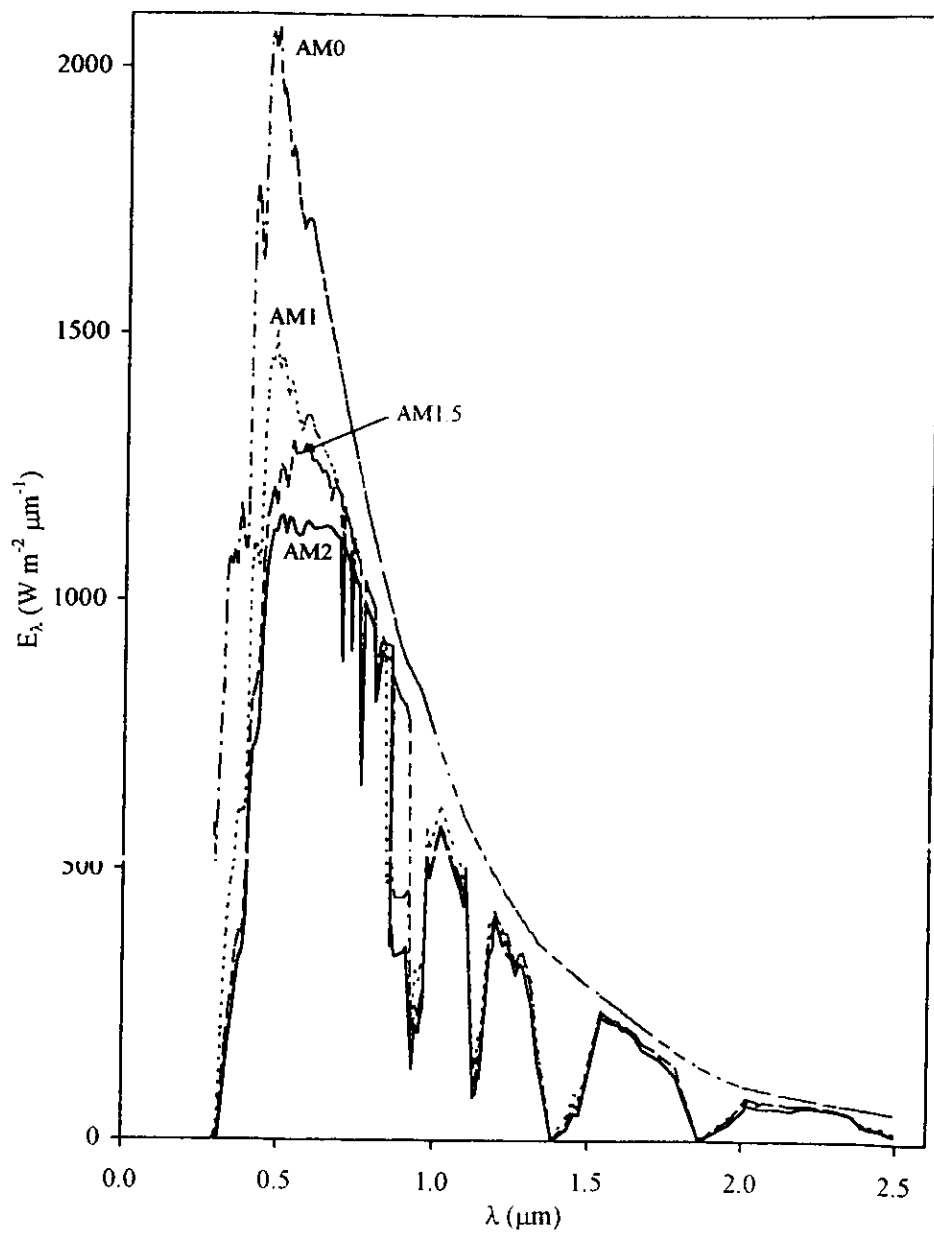
```

Procedure Ch.Result;
Begin
  Ef:=100*Ef1*Ef2*Ef3;
  TextColor(LightRed+Blink);
  WriteLn('Eficiencia Máxima n =',Ef:6:2,' %');
End;

```

Anexos

```
Var
  K:Char;
  Chopra:Ch;
Begin
  Repeat
    ClrScr;
    With Chopra Do
      Begin
        RadFile;
        RadTotal;
        TipoCelda;
        MatFile;
        Sumatoria;
        N1;N2;N3;
        Result;
      End;
    Repeat
      GotoXY(38,48); TextColor(White);
      Write("Desea calcular otro dispositivo? (S/N) "); ReadLn(K)
    Until (Ucase(K)='S') Or (Ucase(K)='N');
  Until Ucase(K)='N';
End.
```

Anexo 4. Gráfico de los Espectros de Densidad de Energía E_λ para las condiciones AM0, AM1, AM1.5 y AM2.

Anexos

Anexo 5. Datos de interés de algunos materiales semiconductores. (O. Madelung. Data in Science and Technology. 1992)

Material	Estructura	Parámetros de red a, b, c [Å]	E _g (eV)	m [m ₀]	Parámetros de transporte μ[cm ² /Vs], E _A [eV] ρ[Ωcm], p[cm ⁻³]
Cu ₂ S	Fases estables a temperatura ambiente:				
	x=2: chalcocite hexagonal 4 moléculas en celda unitaria	a: 3.961 c: 6.722	E _{g,ind} : 1.05...1.21 E _{g,dir} : 1.7	m _p : 1.65...1.82	ρ: 0.06...0.04 μ _p : 3.02...4.75 p: 3.5x10 ¹⁹ ...0.33x10 ¹⁹
	x=1.935...1.955 Djurteite Ortorrómico 128 moléculas en celda unitaria	a: 29.92 b: 15.71 c: 13.56	E _{g,dir} : 1.3	m _p : 1.65...1.82	
	x=1.765...1.79 superestructura	a: 27.71		m _p : 1.8	
Cu ₂ Se	x=2 tetragonal	a: 10.40 c: 3.93	E _g : 1.0...1.1	m _p : ≈0.5	ρ: ≈10 ⁻³ p: 1.9x10 ²⁰ μ _{p,H} : 20 a 500 K n _i : 1.1x10 ¹⁶ μ _n : 62.5 μ _p : 18.4 a 400 K
Ag ₂ S	Fase α monoclinico	a: 4.23 b: 6.91 c: 7.87 β: 99°35'	E _{g,ind} : 0.85 E _{g,dir} : 1.0	m _n : 4.65 m _p : 7.59	μ _n : 1.1x10 ¹⁶ μ _n : 62.5 μ _p : 18.4 a 400 K
	Fase β monoclinico subred del azufre estable a T>450 K	a: 4.88	E _g : 0.3	m _n : 0.23 m _p : 0.23	n _i : 4x10 ¹⁹ μ _n : 160 a 500 K
ZnS	modificación cúbica zincblende	a: 5.410	E _{g,dir} : 3.68	m _n : 0.34...0.184 m _{p,H} : 1.76 m _{p,L} : 0.23	μ _{n,dir} : 165 μ _{n,dir} : 280
	modificación hexagonal wurtzite	a: 3.822 c: 6.260	E _{g,dir} : 3.74...3.78 E _{g,dir,L} : 3.78...3.87	m _n : 0.28 m _{p,H} : 1.4 m _{p,L} : 0.49	μ _{p,H} : 100...800
CdS	modificación hexagonal wurtzite	a: 4.136 c: 6.714	E _g (A): 2.485 E _g (B): 2.500 E _g (C): 2.554..	m _n : 0.20...0.25 m _{p,L} (A): 0.7 m _p (A): ≈5	μ _{n,H} : 300 μ _{p,H} : 6...48
	modificación cúbica zincblende	a: 5.825	E _{g,dir} : 2.50...2.55	m _n : 0.14 m _p : 0.51 calculado	
CdSe	modificación hexagonal	a: 4.300 c: 7.011	E _g (A): 1.751 E _g (B): 1.771 E _g (C): 2.176	m _n : 0.12 m _p (A): 0.45 m _{p,H} (A): > 1 m _p (B): 0.9	

(Continuación)

	modificación cúbica a: 6.052 zincblende		$E_{g,dir}$: 1.9 calculado	m_p : 0.11 m_p : 0.44 calculado	
CdTe	zincblende	a: 6.48; 0.0802	$E_{g,dir}$: 1.49	m_p : 0.090 $m_{p,H}$: 0.72...0.84 $m_{p,L}$: 0.12 a baja T.	$\mu_{p,H}$: 60 (1200 a 170 K)
SnS	Ortorrómico	a: 11.20 b: 3.99 c: 4.34	$E_{g,ind,a}$: 1.42 $E_{g,ind,b}$: 1.095	$m_{p,d}$: ≈ 0.45 $m_{p,d}$: 0.95 $m_{p,a}$: 0.2 $m_{p,b}$: 0.2 $m_{p,c}$: ≈ 1	$\mu_{p,c}$: ≈ 90
SnSe	Ortorrómico	a: 11.57 b: 4.19 c: 4.46	$E_{g,ind}$: 0.9	$m_{p,c}$: 0.15...0.5	$\mu_{p,c}$: <7000 a 77 K
PbS	NaCl (fcc)	a: 5.936	$E_{g,dir}$: 0.41	$m_{p,d}$: 0.105 $m_{p,L}$: 0.80 $m_{p,H}$: 0.105 $m_{p,L}$: 0.075 todos a 4 K	μ_n : 700
Sb₂S₃	Ortorrómico	a: 11.299 b: 11.310 c: 3.8389	$E_{g,dir}$: 1.88		
Bi₂S₃	Ortorrómico	a: 11.150 b: 11.300 c: 3.981	$E_{g,opt}$: 1.3 $E_{g,th}$: 1.0		μ_n : 200 n : $3 \cdot 10^{18}$
TlS	Tetragonal	a: 7.787 c: 6.807	$E_{g,ind,j}$: 1.37 $E_{g,ind,l}$: 1.36 $E_{g,dir}$: 1.57 $E_{g,dir,l}$: 1.50 $E_{g,opt}$: 1.73	$m_{p,d}$: 0.07 $m_{p,d}$: 0.11	μ_n : 8 μ_p : 20
AgSb₂	Monoclínico	a: 13.2269 b: 4.4112 c: 12.8798 β : 98.48°			$\mu_{p,H}$: 0.24 E_A : 0.89
Ag₂Bi₂ PbSnS₃	estructura NaCl	a: 5.618 a: 8.91 b: 13.6 c: 3.88	$E_{g,opt}$: 0.9 $E_{g,opt}$: 1.05 $E_{g,th}$: 0.9		μ : 2.5×10^{-4}
PbSb₂S₄	zinkenite ortorrómico	a: 12.29 b: 14.18 c: 8.66	$E_{g,opt}$: 1.13		ρ : 0.7×10^7
CuTlS₂	Chalcopyrite	a: 5.58 c: 11.16	E_g : 1.39		
Cu₂SnS₃	Cúbico desordenado	a: 5.445	$E_{g,opt}$: 0.91		μ_p : 283 ρ : 1.5×10^{17}
Cu₂SnSe₃	Cúbico desordenado	a: 5.6877	$E_{g,opt}$: 0.96		μ_p : 870 ρ : $5.1 \cdot 10^{17}$

Anexos

Anexo 6. Cálculo del tamaño de grano D (nm) de las muestras de PbS-CuS.

Muestra	PbS				Cu _{1.8} S (1 1 0)
	(2 0 0)	(1 1 1)	(2 2 0)	Prom.	
CuS_{2h}					
Prep.					
1h					30.46
2h					9.62
3h					9.62
Prom.					16.56
PbS_{1h}					
Prep.	17.05	14.34	13.94	15.11	
1h	13.70	9.92	7.78	10.47	
2h	13.46	10.60	8.59	10.89	
3h	12.58	10.75	8.80	10.71	
Prom.	14.20	11.40	9.78	11.79	
PbS_{1h}-CuS_{3h}					
Prep.	14.75	9.68	11.37	11.93	
1h	18.27	13.58	10.87	14.24	10.59
2h	16.68	14.08	11.55	14.10	19.24
3h	17.05	14.89	11.73	14.56	20.31
Prom.	16.69	13.05	11.38	13.71	16.71
PbS_{1h}-CuS_{10h}					
Prep.	11.99	10.90	7.95	10.28	
1h	18.27	18.00	12.74	16.34	13.29
2h	17.05	15.18	16.07	16.10	22.15
3h	17.05	14.61	16.07	15.91	16.61
Prom.	16.09	14.67	13.20	14.66	17.35
PbS_{1h}-CuS_{15h}					
Prep.	14.21	10.90	7.62	10.91	
1h	20.74	19.35	15.08	18.39	16.24
2h	21.31	19.35	15.72	18.80	16.61
3h	20.19	17.20	13.44	16.94	14.62
Prom.	19.11	16.70	12.97	16.26	15.83
PbS_{1h}-CuS_{20h}					
Prep.	15.98	10.32	10.41	12.24	
1h	23.08	20.37	15.88	20.78	18.27
2h	25.57	22.12	17.60	21.76	18.27
3h	25.57	22.12	17.60	21.76	18.74
Prom.	22.78	18.73	15.60	19.04	18.43