



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado en Ingeniería

Centro de Investigación en Energía

Estructuras fotovoltaicas con Sb_2S_3 y CuSbS_2 como absorbedores

Tesis

que para obtener el Grado Académico de:

Maestra en Ingeniería

Area Energía - Opción Solar Fotovoltaica

Presenta: *Sarah Ruth Messina Fernández*

Director de tesis: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.

Septiembre de 2005



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

Esta tesis está dedicada a mis
padres:

*Sahara Fernández Acevedo y
Humberto Messina Robles*

Agradecimientos

Agradezco especialmente las enseñanzas, el apoyo y la confianza de mi asesor el Dr. *Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy*

Agradezco a los integrantes del comité tutorial: la Dra. Santhamma Nair Mailepallil Thankamma por su apoyo y al Dr. Arturo Morales Acevedo su enriquecedora participación

A los miembros del jurado de tesis: al Dr. Mariano López de Haro, por la forma paciente y detallada con que revisó mi trabajo y al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Agradezco la colaboración, profesionalismo y amistad de la M.C. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD, y la M.C. Patricia Altuzar por las mediciones de XRF, a los Ingenieros Alfredo Quiroz Héctor Daniel Córtez por todo lo relacionado con cómputo, al Ing. Oscar Gómez Daza por la ayuda en el laboratorio y a Paty González y Bertha Cuevas por el apoyo con las búsquedas bibliográficas. Al coordinador de docencia Dr. Edgar Santoyo y a Lourdes Araujo por todo lo relacionado con trámites escolares

Al M.C. José Campos por su ayuda con la caracterización, y modelo matemático de heterounión y por su amistad

A la Dra. Bindu Krishnan por su valioso apoyo, y por su amistad incondicional

A Guillermo Barrios por ser un gran amigo y por toda la ayuda con LaTeX, y al Dr. Antonio del Río por convencerme de escribir esta tesis en LaTeX

A mis amigas Vero, Yola, Mane, Lupita, Harumi, Yamilet y Paz por hacer tan agradable mi estancia en CIE, por el compañerismo, la solidaridad y porque demostramos que la unión hace la fuerza, y mis amigos Ovidio, David, Airel y Luis Ixtlico y José Vidal

Mi Gratitud a la Universidad Nacional Autónoma de México por el orgullo que significa para mi ser universitaria y al Centro de Investigación en Energía por las facilidades brindadas con las instalaciones y equipo para la realización de esta tesis

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología y a la Dirección General de Estudios de Posgrado por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado

A CONACyT-Mexico y DGAPA-UNAM por el financiamiento para el proyecto de investigación

Resumen

El objetivo principal de este trabajo es el desarrollo de estructuras fotovoltaicas utilizando películas delgadas de sulfuro de antimonio y sulfuro de antimonio y cobre como absorbedores obtenidas por la técnica de depósito químico. Se espera que por medio de la técnica de depósito químico y la optimización de los procesos de horneado, se llegue a nuevas tecnologías y materiales prometedores para la fabricación de celdas solares que complementen las tecnologías fotovoltaicas de $\text{CuInGa(S/Se)}_2/\text{CdS}$ y CdS/CdTe .

En este trabajo se reporta una metodología para el depósito químico de Sb_2S_3 para obtener películas delgadas de ≈ 350 nm de espesor durante 8 a 9 h de depósito bajando gradualmente la temperatura de depósito de 10°C a 1°C . Se establece que la cristalinidad y la fotosensibilidad de las películas delgadas de Sb_2S_3 aumentan con el horneado a 300°C en N_2 , de acuerdo con resultados anteriores.

Se observó que en depósitos secuenciales de capas de Sb_2S_3 - CuS hay pérdida de más del 50% del espesor de la película delgada de Sb_2S_3 , pero se evita esta disolución en el depósito secuencial de Sb_2S_3 - Cu_{2-x}Se .

Del horneado de estas películas a 350°C resulta la formación de compuestos ternarios de conductividad tipo *p* de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$, CuSbS_2 , etc; dependiendo del espesor de las capas y de la temperatura del horneado.

Se desarrollaron estructuras fotovoltaicas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ - CdS - Sb_2S_3 - Cu_{2-x}Se y $\text{SnO}_2:\text{F}$ - CdS - Sb_2S_3 - CuS , utilizando únicamente la técnica de depósito químico. Estas estructuras mostraron voltajes de circuito abierto de hasta 410 mV y densidad de corriente en corto circuito de hasta $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ en distintas muestras.

Se simplificó la formación de las estructuras fotovoltaicas al evitar el uso de materiales como el In y el HgCl_2 para impurificar la película de CdS , así como los procesos de horneado al utilizar horneado en aire, evitando procesos de vacío y el uso de gas N_2 .

Se demostró que es posible desarrollar estructuras fotovoltaicas totalmente por la técnica de depósito químico secuencial de diferentes capas semiconductoras y empleando horneado en aire a temperatura de hasta 300°C . Esto tiene perspectivas hacia nuevas tecnologías para celdas solares.

De los resultados presentados surgen varias propuestas para el trabajo futuro.

Contenido

1. Celdas Solares de Heterounión	1
1.1. Heterounión	1
1.1.1. Modelo básico	1
1.1.2. Solución de la ecuación de Poisson	2
1.2. Estado actual de las celdas solares de heterounión	8
1.2.1. Celdas solares de CdTe	9
1.2.2. Celdas solares de Cu(InGa)Se ₂	9
1.2.3. Desarrollo de celdas solares novedosas	10
1.3. Técnicas de depósito de películas delgadas	12
1.3.1. Depósito químico	12
1.3.2. Crecimiento de las películas delgadas	14
1.4. Conclusiones	15
2. Películas delgadas de Sulfuro de antimonio	17
2.1. Introducción	17
2.2. Depósito químico de películas delgadas de Sb ₂ S ₃	19
2.3. Técnicas de caracterización	20
2.3.1. Medición del espesor de las películas	20
2.3.2. Espectrometría por fluorescencia de rayos X	21
2.3.3. Propiedades ópticas	21
2.3.4. Propiedades eléctricas	22
2.4. Resultados	23
2.4.1. Crecimiento de las películas	23
2.4.2. Análisis de composición por XRF	25
2.4.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD	27
2.4.4. Análisis de las propiedades ópticas	31
2.4.5. Caracterización eléctrica	38
2.5. Conclusiones	41

3. Multicapas de Sb_2S_3 con CuS y Cu_{2-x}Se	43
3.1. Películas delgadas de Sb_2S_3 con CuS	43
3.2. Resultados	44
3.2.1. Medición de espesor	44
3.2.2. Análisis de composición por XRF	45
3.2.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD	48
3.2.4. Análisis de las propiedades ópticas	51
3.2.5. Cálculo de la brecha de energía	53
3.2.6. Caracterización eléctrica	53
3.3. Películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	54
3.4. Resultados	55
3.4.1. Medición de espesor	55
3.4.2. Análisis de composición por XRF	56
3.4.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD	58
3.4.4. Análisis de las propiedades ópticas	65
3.4.5. Cálculo de brecha de energía	67
3.4.6. Caracterización eléctrica	67
3.5. Conclusiones	68
4. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n	69
4.1. Introducción	69
4.2. Capa ventana (CdS)	70
4.2.1. Depósito químico de películas de CdS y tratamiento post-depósito	72
4.2.2. Análisis de la estructura cristalina por XRD	72
4.2.3. Análisis de las propiedades ópticas	74
4.2.4. Cálculo de la brecha de energía	75
4.2.5. Caracterización eléctrica	76
4.3. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas	79
4.3.1. Estructuras fotovoltaicas con $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$	80
4.3.2. Estructuras fotovoltaicas con $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$	83
4.4. Conclusiones	88
Conclusiones y trabajo futuro	91
Lista de Figuras	95
Lista de Tablas	99
Bibliografía	101

Introducción

Consideraciones de costo y disponibilidad de materia prima, toxicidad de los materiales y los procesos, rendimiento del material semiconductor en los procesos, y capital requerido, escalamiento de la producción de nivel laboratorio a nivel industrial, etc., de las tecnologías de celdas solares sugieren que es importante seguir con nuevas posibilidades.

El presente proyecto de tesis se planteó con la meta de investigar el uso de películas delgadas de Sb_2S_3 y compuestos ternarios de Cu-Sb-S/Se como materiales absorbedores en estructuras fotovoltaicas. El trabajo representa una continuación de la investigación sobre el desarrollo de la técnica de depósito químico de películas semiconductoras iniciado en el CIE-UNAM desde 1986. La idea de encontrar una tecnología fotovoltaica que requiera mínima inversión de capital y que sea simple y barata para que pueda llevarse a cabo en países en vías de desarrollo nos motivó a usar la técnica de depósito químico.

El depósito químico de películas delgadas es uno de los procesos que se desarrolla en el CIE desde 1986 para diversas aplicaciones orientadas al aprovechamiento de la energía solar. Además es una de las técnicas de obtención de películas delgadas más sencillas y económicas por el hecho de que se puede controlar mejor la estequiometría del material depositado, hay baja producción de desperdicios, dando niveles de contaminación mínimos. De trabajos previos realizados en CIE se estableció que las películas delgadas semiconductoras obtenidas por depósito químico son útiles en la fabricación de estructuras fotovoltaicas de tipo heterounión. Se ha encontrado que estructuras de celdas solares que integran Sb_2S_3 y CuSbS_2 en la capa absorbadora presentan un voltaje de circuito abierto de ≈ 350 mV. Para la realización del comportamiento superior de estas estructuras fotovoltaicas, es importante la optimización de los espesores de las capas, y buscar alternativas para las capas p^+ y n^+ que son necesarias para completar la estructura.

El presente trabajo tiene como objetivo principal demostrar que es posible formar estructuras fotovoltaicas tipo $p-i-n$ por las multicapas: (n) SnO_2 (i) Sb_2S_3 (p) CuSbS_2 -CuS/ Cu_{2-x}Se utilizando la técnica de depósito químico y simplificando los procesos de horneado y los tratamientos postdepósito.

Para lograr este objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Estudio de condiciones óptimas para el depósito químico de películas delgadas de sulfuro de antimonio Sb_2S_3 de espesores hasta $0.5 \mu m$ así mismo las capas de Sb_2S_3 -CuS y $Sb_2Cu_{2-x}Se$ para la formación de compuestos Cu-Sb-S-Se.
2. Desarrollo de multicapas: (n) SnO_2 (i) Sb_2S_3 (p) $CuSbS_2$ -CuS/ $Cu_{2-x}Se$ sobre sustratos de vidrios con recubrimiento conductor de óxido de estaño transparente $SnO_2:F$.
3. Optimización de los parámetros de depósito de las diferentes capas que conformarán la estructura, así como de la calidad de los contactos.
4. Mejorar la técnica de tratamiento post-depósito.
5. Caracterización de los materiales y estructuras desarrolladas.

En el Capítulo 1 se presenta una revisión de literatura sobre el estado actual de las tecnologías fotovoltaicas de películas delgadas semiconductoras policristalinas de tipo heterounión, particularmente de las celdas solares de CdTe y de $Cu(InGa)Se_2$ y de otras celdas novedosas que se investigan actualmente. Se presentan además los aspectos teóricos más importantes de la teoría de heterounión, y de la técnica de depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales por su relevancia en el desarrollo de celdas solares.

El depósito químico de películas delgadas de Sb_2S_3 cuenta con un antecedente de aproximadamente diez años en el Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM. La aportación del presente trabajo ha sido hacia el mejoramiento de la técnica para depositar películas delgadas de buena calidad, de espesor mayor a 300 nm en un depósito y mayor a 500 nm en depósito múltiple. Los resultados sobre el depósito, el análisis de la composición química de las películas en función del espesor, así como de las características estructurales, ópticas y eléctricas, se presentan en el Capítulo 2.

Para la observación del efecto fotovoltaico se planteó la formación de compuestos semiconductores de conductividad tipo-*p* de los elementos Cu-Sb-S-Se por el horneado de capas de Sb_2S_3 -CuS y Sb_2S_3 - $Cu_{2-x}Se$ obtenidas por depósito químico secuencial. Por la técnica de fluorescencia de rayos X ha sido posible dar un seguimiento al proceso de disolución de la película de Sb_2S_3 en el baño subsecuente, así mismo a los cambios de composición de las películas como consecuencia del proceso de horneado.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados sobre el depósito químico así como las características de las películas delgadas que resultan del horneado de las películas multicapas.

En el Capítulo 4 se describe el desarrollo de estructuras fotovoltaicas de heterounión: $SnO_2:F$ - CdS - Sb_2S_3 - CuS/ $Cu_{2-x}Se$. Se presentan las metodologías de la formación de la estructura y sus características $I - V$. Se muestra que el efecto fotovoltaico se logra en la estructura desarrollada sólo por la técnica de depósito químico para CdS, Sb_2S_3 y CuS y horneado en aire hasta 300 °C. Esto abre la posibilidad que esta estructura sea una nueva tecnología de celdas solares.

Capítulo 1

Celdas Solares de Heterounión

En este capítulo se presentan los aspectos más importantes de la teoría de heterouniones, y de la técnica de depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales.

Se hace un resumen del estado actual de la tecnología fotovoltaica de celdas solares en película delgada policristalina de tipo heterounión. Se consideran particularmente las celdas solares de CdTe y de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ así como otras celdas novedosas que están siendo desarrolladas actualmente.

1.1. Heterounión

Una heterounión se forma entre dos semiconductores distintos con diferentes brechas de energía [1]. En 1951 Shockley propuso usar una heterounión abrupta como una unión eficiente emisor-base en un transistor bipolar. Posteriormente Kroemer analizó una heterounión similar, aunque gradual. Desde entonces las heterouniones se han estudiado intensamente y han resultado aplicaciones importantes en diodos emisores de luz, fotodetectores y celdas solares.

1.1.1. Modelo básico

El modelo de bandas de energía de una heterounión abrupta ideal fue propuesto por Anderson basado en el trabajo previo de Shockley [2]. El modelo de la teoría del diodo desarrollada por Shockley es adecuado para explicar la mayoría de los procesos de transporte, y solo se necesitan ligeras modificaciones al modelo cuando se toman en cuenta casos no ideales como trampas interfaciales. La Figura 1.1 muestra un

diagrama de bandas de energía de dos piezas de semiconductores aisladas. Se supone que los dos semiconductores tienen diferentes brechas de energía E_g , permitividades ϵ , funciones de trabajo ϕ y afinidades electrónicas χ .

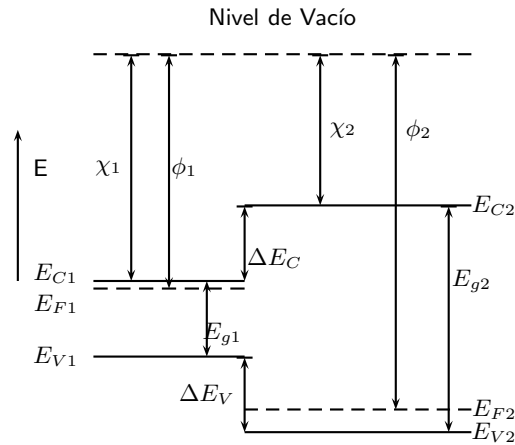


Figura 1.1: Diagrama de bandas para dos semiconductores aislados con carga espacial neutra

La función de trabajo y afinidades electrónicas se definen como las energías requeridas para mandar un electrón del nivel de Fermi E_F y del fondo de la banda de conducción E_C respectivamente, a una posición fuera del material (nivel de vacío). La diferencia en la energía del límite de la banda de conducción de los dos semiconductores se representa por ΔE_C y la banda de valencia por ΔE_V . En la figura 1.1 se muestra que $\Delta E_C = (\chi_1 - \chi_2)$.

Cuando se establece la unión entre los dos semiconductores el diagrama de bandas de energía en equilibrio para una heterounión p-n, es como el que se muestra en la figura 1.2

Como el nivel de Fermi debe coincidir en ambos lados en los niveles de equilibrio y de vacío, y es paralelo a los límites de la banda y es continuo, la discontinuidad en los bordes de la banda de conducción y de valencia no varía con la impurificación en los casos donde E_g y χ no están en función de la impurificación. El potencial total V_{bi} es igual a la suma de los dos voltajes parciales ($V_{b1} + V_{b2}$) donde V_{b1} y V_{b2} son los potenciales electrostáticos obtenidos en equilibrio térmico por los semiconductores 1 y 2 respectivamente. El ancho de la zona de deserción y la capacitancia de la unión p-n pueden obtenerse resolviendo la ecuación de Poisson para el paso de la unión sobre el otro lado de la interfase.

1.1.2. Solución de la ecuación de Poisson

La relación entre el potencial eléctrico (V) y la densidad de carga (ρ) para cualquier punto en la zona de deserción está dada por la ecuación de Poisson (1.1). Resolviendo esta ecuación se puede encontrar la relación entre el ancho de la zona de deserción (W) y el voltaje aplicado, así como la capacitancia de la unión (C)

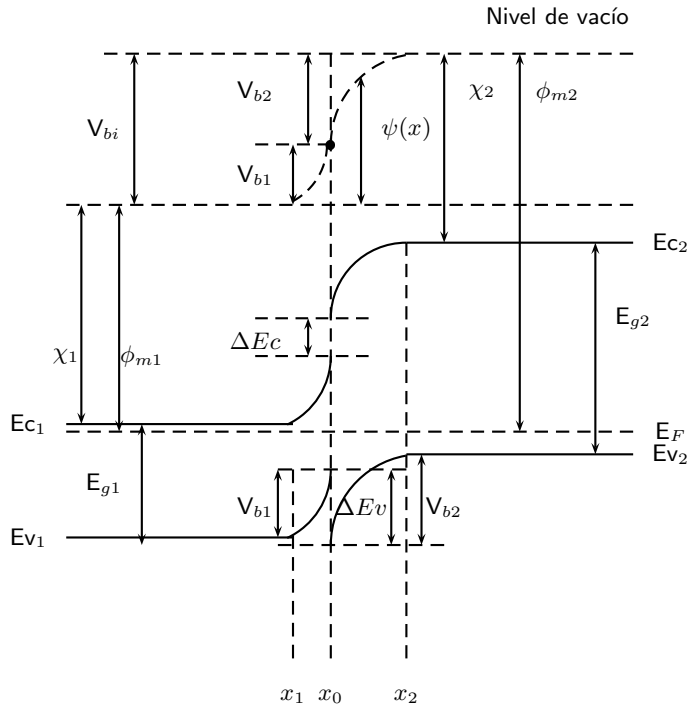


Figura 1.2: Diagrama de bandas para una heterounión ideal $p - n$ en equilibrio térmico

mediante la relación $C = \epsilon \frac{A}{W}$, donde ϵ es la permitividad y A es el área de la unión. Cuando existe una región de carga espacial ρ en un medio,

$$\nabla \xi = \frac{\rho}{\epsilon_s}$$

Donde: ξ es el campo eléctrico, ϵ_s la permitividad del semiconductor y ∇ es el operador laplaciano y es igual a $\nabla F = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial z}$. Por definición $\xi = -\nabla V$ entonces la ecuación de Poisson es:

$$\nabla \cdot \nabla V = \nabla^2 V = \frac{-\rho}{\epsilon_s} \tag{1.1}$$

Despreciando cualquier efecto en el perímetro de la unión el problema se vuelve puramente unidimensional, por lo tanto no es necesario usar derivadas parciales y la ecn (1.1) queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{d^2 V}{dx^2} = -\frac{\rho}{\epsilon_s}$$

donde ρ , la densidad de carga, se define como:

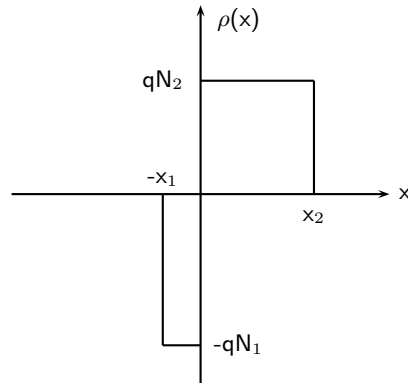


Figura 1.3: Densidad de carga vs posición

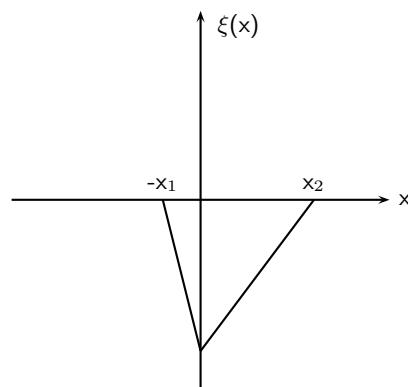


Figura 1.4: Campo eléctrico vs posición

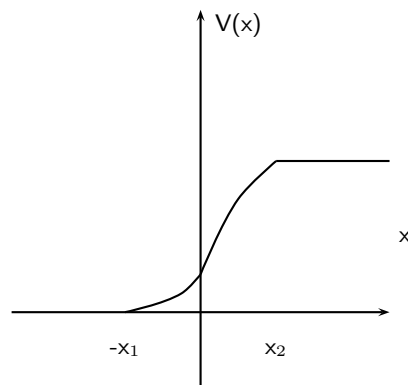


Figura 1.5: Potencial electrostático vs posición

$$\rho = q [p(x) - n(x) + N_2(x) - N_1(x)]$$

Aquí $p(x)$ y $n(x)$ son las concentraciones de huecos y electrones en x , respectivamente. Se considera que a temperatura ambiente todos los donadores y aceptores están ionizados.

Para resolver esta ecuación para una unión $p-n$ en la cual el lado p tiene brecha de energía menor, como es el caso de una celda solar de heterounión, se deben tener en cuenta las condiciones de frontera [3] mostradas en las figuras 1.3, 1.4 y 1.5.

Suponiendo para ρ las siguientes aproximaciones en la zona de deserción:

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & x < -x_1, \\ -qN_1 & -x_1 < x < 0 \\ +qN_2 & 0 < x < x_2 \\ 0 & x_2 < x \end{cases}$$

La ecuación de Poisson se convierte en:

$$\frac{d\xi}{dx} = \begin{cases} -\frac{qN_1}{\epsilon_1} & -x_1 < x < 0 \\ +\frac{qN_2}{\epsilon_2} & 0 < x < x_2 \end{cases}$$

y

$$\xi = 0$$

Para obtener $\xi(x)$ se integra en los límites establecidos previamente

$$\int_0^{\xi(x)} d\xi = -\frac{qN_1}{\epsilon_1} \int_{-x_1}^x dx$$

$$\int_0^{\xi(x)} d\xi = +\frac{qN_2}{\epsilon_2} \int_x^{x_2} dx$$

para obtener:

$$\xi(x) = -\frac{qN_1}{\epsilon_1}[x + x_1]; \xi(x) = +\frac{qN_2}{\epsilon_2}[x_2 - x] \quad (1.2)$$

Puede observarse en la ecn (1.2) que el campo eléctrico es máximo cuando $x = 0$. Por otra parte el campo eléctrico máximo ξ_{max} puede expresarse de dos formas:

1. a través de N_2 y x_2
2. a través de N_1 y x_1

Esto indica que hay una relación entre los dos lados de la heterounión, y puede deducirse de las dos ecuaciones para ξ_{max} :

$$\xi_{max} = \xi(0) = \frac{qN_2}{\epsilon_2}x_2 = \frac{qN_1}{\epsilon_1}x_1 \quad (1.3)$$

También haciendo un balance de carga:

$$N_2x_2 = N_1x_1 \quad (1.4)$$

La ecn (1.4) es simplemente un estado de conservación de carga: hay igual número de donadores y aceptores en la zona de deserción de la unión. Si N_2 es mayor que N_1 el ancho de la zona de deserción x_2 es menor que x_1 . La zona de deserción se expande más en el lado del semiconductor con menor impurificación. La distribución del potencial eléctrico a través de la unión puede obtenerse al integrar de nuevo la ecuación de Poisson (1.1). De la primera integración se obtuvo el campo eléctrico.

$$\frac{dV}{dx} = -\xi(x) \quad (1.5)$$

Estableciendo $V(-x_1) = 0$ se obtiene la expresión para la integral del potencial eléctrico.

$$\int_0^{V(x)} dV = \frac{qN_1}{\epsilon_1} \int_{-x_1}^x [x + x_1] dx \quad (1.6)$$

Evaluando la integral se tiene:

$$V(x) = \frac{qN_1}{2\epsilon_1}(x + x_1)^2 \quad (1.7)$$

También se sabe que el campo eléctrico generado en la zona de deserción resulta de una diferencia de potencial que aparece a través de la unión que se denota como V_{bi} de manera que $V(x_2) = V_{bi} - V$.

Así la otra integral se expresa como:

$$\int_0^{V(x)} dV = -\frac{qN_2}{\epsilon_2} \int_x^{x_2} [x_2 - x] dx \quad (1.8)$$

y evaluando en los límites correspondientes resulta

$$V(x) = (V_{bi} - V) - \frac{qN_2}{2\epsilon_2}(x_2 - x)^2 \quad (1.9)$$

Para evaluar el ancho de la zona de deserción se necesita otra condición de frontera $V(0)^- = V(0)^+$ en $x = 0$.

Así que:

$$\frac{qN_1}{2\epsilon_1}x_1^2 = (V_{bi} - V) - \frac{qN_2}{2\epsilon_2}x_2^2 \quad (1.10)$$

donde $V = V_1 + V_2$.

Al resolver las ecns (1.4) y (1.10) se obtiene que el ancho de la zona de deserción es igual a:

$$x_1 = \left[\frac{2N_2\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_1(\epsilon_1N_1 + \epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \quad (1.11)$$

$$x_2 = \left[\frac{2N_1\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi} - V)}{qN_2(\epsilon_1N_1 + \epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \quad (1.12)$$

y

$$C = \left[\frac{qN_2N_1\epsilon_1\epsilon_2}{2(\epsilon_1N_1 + \epsilon_2N_2)(V_{bi} - V)} \right]^{1/2} \quad (1.13)$$

El voltaje relativo en cada semiconductor es

$$\frac{V_{b1} - V_1}{V_{b2} - V_2} = \frac{N_2\epsilon_2}{N_1\epsilon_1}, \quad (1.14)$$

En el caso de una heterounión $n - n$ con conductividades del mismo tipo para los dos semiconductores, la relación entre $V_{b1} - V_1$ y $V_{b2} - V_2$ puede encontrarse de la condición de frontera de continuidad de desplazamiento eléctrico en la interfase. Para una acumulación en la región 1 gobernada por la estadística de Boltzman el desplazamiento eléctrico D_1 en x_0 está dado por:

$$D_1 = \epsilon_1\xi_1(x_0) = \left(2\epsilon_1qN_1 \left[\frac{kT}{q} \left(\exp \frac{q(V_{b1} - V_1)}{kT} - 1 \right) - (V_{b1} - V_1) \right] \right)^{1/2} \quad (1.15)$$

El desplazamiento eléctrico en la interfase para una región de agotamiento 2 está dado por

$$D_2 = \epsilon_2\xi_2(x_0) = [2\epsilon_2qN_2(V_{b2} - V_2)]^{1/2}. \quad (1.16)$$

Las ecns (1.15) y (1.16) dan una relación entre $(V_{b1} - V_1)$ y $(V_{b2} - V_2)$.

$$\exp \left[\frac{q(V_{b1} - V_1)}{kT} \right] \simeq \frac{kT}{q} (V_{bi} - V) \quad (1.17)$$

Para la característica corriente-voltaje se considerará el caso de una heterounión ideal $n - n$ con conductividades del mismo tipo. El mecanismo de conducción está gobernado por la emisión termoiónica, y la densidad de corriente está dada por:

$$J = A^*T^2 \exp \left(-\frac{qV_{b2}}{kT} \right) \left[\exp \left(\frac{qV_2}{kT} \right) - \exp \left(\frac{qV_1}{kT} \right) \right] \quad (1.18)$$

Donde A^* es la constante de Richardson. Substituyendo la ecn (1.17) en (1.18) se obtiene la relación corriente-voltaje.

$$J = J_0 \left(1 - \frac{V}{V_{bi}} \right) \left[\exp \left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right] \quad (1.19)$$

donde

$$J_0 \equiv \frac{qA^*TV_{bi}}{k} \exp\left(-\frac{qV_{bi}}{kT}\right) \quad (1.20)$$

El valor de J_0 depende de la temperatura. La corriente inversa nunca satura, pero incrementa linealmente con el voltaje para V grande. En polarización directa, la dependencia de J con qV/kT puede aproximarse por una función exponencial o $J \sim \exp(qV/nkT)$, donde n es un factor del diodo y es igual a 1 para el caso ideal.

1.2. Estado actual de las celdas solares de heterounión

El interés en desarrollar celdas solares como fuente de energía surgió en los años 50's con el inicio de la era espacial, y se extendió a aplicaciones terrestres en la década de los 70's, debido a la crisis del petróleo.

El silicio cristalino es el material que se ha empleado para la conversión fotovoltaica de la energía solar y ha dominado el mercado fotovoltaico durante más de dos décadas. Sin embargo, el costo de los módulos de celdas solares de silicio es todavía muy alto. De todos los materiales estudiados en los 60's solo el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y las heterouniones policristalinas CdS/Cu_xS, CdS/CdTe, y CdS/CuInSe₂ mostraron propiedades adecuadas que hicieron viable su producción en plantas piloto. Estos semiconductores han demostrado ser una promesa real para reemplazar al silicio como el material principal en la generación de potencia fotovoltaica. Otros materiales incluyendo Se, Cu₂S, Cu₂O, InP, CdSe y Zn₃P₂ han sido estudiados pero debido a que presentan parámetros fotovoltaicos inferiores o al alto costo no se han investigado intensivamente [4]. Sólo el GaAs está siendo desarrollado y usado en aplicaciones espaciales en donde se requiere alta eficiencia sin importar el costo. Todo esto sitúa a las heterouniones policristalinas como las configuraciones más prometedoras en el desarrollo de nuevas celdas solares en película delgada. A continuación se mencionan algunas de las características que deben reunir las celdas solares de película delgada para alcanzar el éxito comercial:

- Eficiencia alta (10-15%)
- Velocidad de producción de módulos alta
- Robustez
- Substratos baratos (vidrio comercial)
- Bajo consumo de materiales que integran la celda solar (menor a 10 g m⁻²)
- Estabilidad a largo plazo (20 años)

1.2.1. Celdas solares de CdTe

Por sus propiedades físico-químicas el CdTe es un material óptimo para usarse en celdas solares. Los esfuerzos realizados para llevar la tecnología de producción a gran escala han sido muy exitosos; se reporta que la introducción de estos productos en el mercado es inminente [4]. En los últimos 35 años se han hecho muchos esfuerzos para diseñar y realizar buenas uniones de películas de CdTe para extraer y coleccionar los portadores de carga fotogenerados. En el caso de homouniones $p-n$ de películas delgadas de CdTe el éxito ha sido limitado, debido a que el CdTe es un semiconductor con brecha de energía directa con fuerte absorción de luz, y al acoplarlo a superficies con tasas de recombinación alta, frecuentemente se limita el tiempo de vida de los portadores minoritarios. Como resultado se tiene una baja eficiencia cuántica. El CdTe tiende a ser tipo p y es difícil fabricarlo con conductividad tipo n . Por esta razón es preferible usar una heterounión para mejorar la eficiencia e inducir una fuerte región de carga espacial. La primera heterounión: $n\text{-CdTe}/p\text{-Cu}_2\text{Te}$ se obtuvo en 1963; al mismo tiempo que la celda solar de $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{S}$ fue estudiada. Se alcanzaron eficiencias de alrededor del 7%, pero las celdas presentaron problemas de estabilidad debido a que el cobre se difunde del lado p al lado n de la unión. Una heterounión con brecha de energía amplia como la del CdS en la que se permita que la luz entre al CdTe por el también llamado "efecto ventana" fue desarrollada en 1970 la cual obtuvo más éxito. Actualmente el interés comercial de la tecnología fotovoltaica está puesto en las celdas solares de CdTe y $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$. El CdTe tiene brecha de energía directa de 1.45 eV, y coeficiente de absorción de 10^5 cm^{-1} en la región visible de la luz, de manera que la capa absorbidora necesita tener sólo $\approx 1 \mu\text{m}$ para absorber más del 90% de los fotones con energías mayores a 1.45 eV. Se han reportado densidades de corriente de $27 \text{ mA}/\text{cm}^2$, voltajes de circuito abierto de 880 mV y eficiencias de 18.5% para AM 1.5 con este tipo de celdas en áreas pequeñas, menores a 1 cm^2 [4].

1.2.2. Celdas solares de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$

El CuInSe_2 fue obtenido por primera vez por Hahn *et al* en 1953 [5]. Actualmente están siendo investigadas las celdas solares de película delgada policristalina basadas en $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ya que presentan estabilidad y eficiencia de conversión alta a costos relativamente bajos. En 1998 la compañía Siemens Solar en USA entró en su etapa de producción con el primer módulo solar disponible comercialmente. Al mismo tiempo Siemens Solar en Alemania desarrolló procesos para evitar el uso de H_2Se para la conversión de las capas de metales Cu, In y Ga a $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ por la alta toxicidad del gas H_2Se . Se han reportado celdas con eficiencias mayores a 18% a nivel laboratorio y de 12% para módulos [6]. Los módulos presentan baja eficiencia debido en parte a pérdidas por resistencia en serie, absorción de luz en la capa ventana y a la reducción de área activa por las interconexiones de celdas individuales [7]. Los cuatro aspectos más importantes que han permitido aumentar la eficiencia de este tipo de celdas son [6], [8]:

1. La adición de Ga (CIGS), lo cual incrementa la brecha de energía del absorbedor, incrementando el V_{oc}

2. La temperatura de crecimiento fue incrementada a 450 °C; esto mejoró la cristalinidad del absorbedor.
3. Los sustratos de vidrio duro o alumina fueron reemplazados por sustratos de vidrio *soda lime* (SLG) con capa de molibdeno, resultando una difusión de sodio hacia la película de Cu(In,Ga)Se_2 .
4. La técnica de depósito químico reemplazó a la de PVD para depositar la capa ventana de CdS en las configuraciones de tipo ZnO/CdS/CIGS/Mo.

El proceso de fabricación para producir capas absorbedoras de Cu(In,Ga)Se_2 es relativamente fácil y por lo tanto representa una opción para la producir dispositivos fotovoltaicos eficientes a gran escala. Rau *et al* [9] han estudiado los procesos de recombinación que limitan el V_{oc} de los dispositivos de Cu(In,Ga)Se_2 . Establecieron que debido a la calidad electrónica del absorbedor se domina la recombinación y de ahí se determina el V_{oc} . Mostraron que si se controla cuidadosamente la difusión de Cd, se puede mejorar el diseño y lograr la optimización de la unión y del dispositivo completo. Dieron un principio completo de cómo la heterointerfase puede influir en las propiedades del dispositivo y del papel que desempeña la capa intrínseca en las celdas solares de Cu(In,Ga)Se_2 . Plantearon que la eficiencia de las celdas solares de Cu(In,Ga)Se_2 está limitada por las inhomogeneidades electrónicas lo cual es una consecuencia directa de inhomogeneidades estructurales de la policristalinidad y que el Cu(In,Ga)Se_2 es un compuesto semiconductor con fluctuaciones en la composición. Establecieron que el mejoramiento del voltaje de circuito abierto (V_{oc}), Factor de llenado (FF) y la eficiencia (η) requieren un enfoque especial en la disminución de las inhomogeneidades electrónicas [10].

1.2.3. Desarrollo de celdas solares novedosas

Actualmente la tecnología fotovoltaica de películas delgadas policristalinas, se basa en CdTe y CIGS, como se mencionó previamente. La mayoría de los grupos de investigación a nivel mundial están dirigiendo sus esfuerzos al estudio de esos materiales ya que han demostrado ser una alternativa viable tanto técnica como económicamente, para reemplazar al silicio. Pero tienen el inconveniente de ser tóxicos y poco abundantes en la naturaleza por lo que no podrían satisfacer la demanda si se expande la tecnología a gran escala. Por otra parte, desde el punto de vista del desarrollo sustentable y la preservación del medio ambiente, es necesario desarrollar otros tipos de celdas solares en película delgada policristalina, que satisfagan los criterios de no toxicidad y economía. Así surge la necesidad de investigar nuevos materiales que puedan sustituir o complementar al CdTe y CIGS en el desarrollo de celdas solares de ese tipo. En el Departamento de Materiales Solares del CIE-UNAM los esfuerzos en investigación se están encaminando hacia la búsqueda de nuevos materiales, con los cuales se puedan desarrollar celdas solares novedosas que sean útiles en nuestra vida diaria y que además sean producidas con tecnologías simples y de bajo costo, como es la técnica de depósito químico.

Katagiri *et al* han reportado el desarrollo de películas delgadas basadas en $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) [11]. Las propiedades ópticas y eléctricas del material son ade-

cuadas para usarlo en aplicaciones relacionadas con la energía solar, ya que la brecha de energía óptica está entre 1.4 a 1.6 eV, el coeficiente de absorción óptica del orden de 10^4cm^{-1} , conductividad eléctrica tipo p y resistividad del orden de $10^3 \Omega \text{cm}$ [11]. Se desarrolló una celda solar de película delgada con la siguiente estructura: Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG; observando que la eficiencia de la celda aumentó de 0.214 a 1.46% cuando el espesor de la capa absorbidora disminuyó de 1.63 a 0.95 μm . La corriente de corto circuito I_{sc} y el factor de forma FF incrementaron drásticamente con la disminución del espesor de la capa absorbidora, mientras que con el voltaje de circuito abierto V_{oc} sucedió lo contrario. El aumento en la I_{sc} al disminuir el espesor se debe a que la capa absorbidora produce una alta resistencia en serie en el dispositivo. Ito y Nakasawa reportaron por primera vez el efecto fotovoltaico en un heterodiodo el cual consistió en una película delgada de estannato de cadmio y una de CZTS. El estannato de cadmio (Cd_2SnO_4) es un óxido conductor transparente en película delgada, se obtiene por RF *magnetron co-sputtering* de CdO y SnO_2 . Estas películas presentan alta transmitancia en la región del visible y del cercano infrarrojo, del orden del 90%, resistividad eléctrica de $\approx 10^4 \Omega\text{cm}$ y brecha de energía óptica de 2.97 a 3.18 eV, dependiendo del tratamiento postdeposición [12,13]. Jae-Seung Seol *et al* estudiaron las propiedades físicas, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de CZTS obtenidas por procesos de RF *magnetron sputtering*. Se considera al CZTS uno de los materiales fotovoltaicos con más potencialidad para usarse en celdas solares de película delgada de bajo costo debido a su buen coeficiente de absorción óptica, y a la brecha de energía, los cuales ellos reportan como $\alpha = 10^4 \text{cm}^{-1}$ y 1.51 eV respectivamente [14]. El propósito de sintetizar el CZTS fue buscar una alternativa de menor costo al CIS. Se puede considerar que es posible formar el CZTS reemplazando la mitad del indio con átomos de zinc y la otra mitad con átomos de estaño en la estructura de la calcopirita. En la publicación más reciente en 2005 de Katagiri [15] se demuestra que se pueden producir celdas solares de bajo costo sin contaminar el medio ambiente usando al CZTS como absorbedor. Aunque el CZTS no había sido estudiado ampliamente debido a la falta de entendimiento de los parámetros que gobiernan el comportamiento y la baja eficiencia de la celda, nunca se descartó su uso en aplicaciones fotovoltaicas, debido a sus características ópticas y eléctricas, a que no es tóxico y a la disponibilidad y abundancia de estos elementos en la corteza terrestre: del orden de 75 ppm para el zinc y 2.2 ppm para el estaño; las cuales son muy altas en comparación con el indio cuya abundancia es de 0.049 ppm. Los avances por Katagiri *et al* con el CZTS han evolucionado así: En 1996 reportaron por primera vez las películas delgadas de CZTS y su aplicación en la estructura ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG con una eficiencia de conversión del 0.66%. En 1999 incrementaron la eficiencia a 2.63%. En 2003 lograron la eficiencia más alta, 5.45%.

En el CIE-UNAM Nair *et al* ha contribuido a la investigación de nuevos materiales: En trabajo reciente se ha reportado un método para producir películas delgadas del compuesto ternario AgSbSe_2 obtenido por la reacción de la combinación de películas delgadas de Sb_2S_3 y Se por depósito químico y películas de plata por evaporación térmica, evitando el uso de H_2Se . El AgSbSe_2 posee una brecha de energía indirecta de 0.9 eV y conductividad tipo p . Con la aplicación de estas películas como material absorbedor se obtuvo la estructura: $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ con

un $V_{oc} = 530$ mV [16]. También se sabe de trabajos anteriores que el Sb_2S_3 y el $CuSbS_2$ tienen grandes perspectivas de aplicación en el desarrollo de celdas solares en película delgada policristalina, debido al valor de su brecha de energía óptica de entre 1.4 a 1.7 eV y coeficiente de absorción de 10^4 a 10^5 cm^{-1} en la región visible de la radiación electromagnética [17]. Esto implica que con un espesor de ~ 0.5 μm este material podría absorber $\approx 95\%$ de los fotones incidentes con energía mayor a la brecha de energía del material. Se ha demostrado que al depositar sobre el Sb_2S_3 una capa de CuS por depósito químico y después de tratamiento térmico se obtiene la formación del compuesto ternario $CuSbS_2$, de conductividad eléctrica tipo p con brecha de energía de 1.52 eV y conductividad eléctrica de 0.03 $\Omega^{-1}cm^{-1}$, el cual por sus características optoelectrónicas ofrece perspectivas de aplicación en celdas solares como material absorbedor [18–21]. En trabajo reciente de este grupo se ha encontrado que estructuras de celdas solares que integran (i) Sb_2S_3 - (p) $CuSbS_2$ en la capa absorbidora presentan un voltaje de circuito abierto de ≈ 350 mV [20].

1.3. Técnicas de depósito de películas delgadas

Un proceso de depósito de película delgada involucra tres pasos:

- Creación de especies atómicas, moleculares o iónicas
- Transporte de estas especies a través de un medio
- Condensación de las especies sobre un sustrato

Dependiendo de si la especie atómica ha sido creada por procesos físicos (como evaporación térmica y *sputtering*), o por procesos químicos o electroquímicos se pueden clasificar las técnicas de depósito bajo las siguientes categorías:

- Depósito por vapores físicos
- Depósito por vapores químicos
- Crecimiento por solución o Depósito por baño químico
- Depósito electroquímico

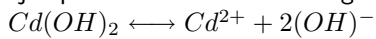
De estas técnicas, la de relevancia en el presente trabajo de investigación es el depósito por baño químico, o simplemente dicho el "depósito químico".

1.3.1. Depósito químico

La técnica de depósito químico para el depósito de películas delgadas semiconductoras fue iniciada por los trabajos de Bode *et al* en el Centro de Investigación de Santa Bárbara, Kitaev *et al* en el Politécnico de Ural (Rusia) y por Chopra *et al* en el Instituto Indú de Tecnología en Delhi [22]. Sin embargo, el primer trabajo sobre el tema fué reportado en 1884 por Emerson Reynolds [23]. La técnica por sí sola fue

utilizada en 1946 para preparar películas delgadas de PbS para aplicaciones infrarrojas, mas el depósito en área grande para aplicaciones en el contexto de energía solar es reciente. El depósito químico es una técnica en la cual películas delgadas de calcogenuros de metales son depositadas sobre sustratos en contacto con soluciones diluidas que contienen iones de metales y una fuente de iones hidróxido, sulfuro o selenuro. La técnica es adecuada para producir películas delgadas en área grande, para aplicaciones relacionadas con la energía solar.

De acuerdo al principio de producto de solubilidad (PS), existe una relación numérica definida entre las concentraciones de los iones de una solución saturada de un electrolito que está en contacto con su fase sólida. El producto de las concentraciones molares de los iones de una sal ligeramente soluble, llamado producto iónico (PI) es constante en una solución saturada a una temperatura dada. Por ejemplo cuando se añade al agua, $Cd(OH)_2$ disociará de acuerdo con la reacción:

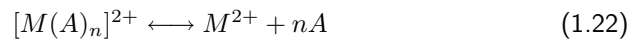


EL PI está dado por:

$$[Cd^{2+}][OH^-]^2 = PS = 2.2 \times 10^{-14} [mol^3 dm^{-9}] \quad (1.21)$$

Si la ecuación anterior no se cumple, no existe equilibrio. En consecuencia, si el PI excede al PS , el compuesto disuelto precipitará. Cuando el PI es mayor que el PS la fase sólida se disolverá hasta que las concentraciones iónicas satisfagan la relación para la constante del PS .

Es necesario eliminar la precipitación espontánea de la sal escasamente soluble para formar una película delgada de ésta por reacción controlada ion por ion. Esto puede lograrse usando complejos estabilizadores de los iones de metal los cuales proveen un número controlado de iones libres de acuerdo a una reacción en equilibrio del tipo:



La concentración de los iones de metal libres a una temperatura particular está dada por:

$$\frac{[M(A)]^{2+}[A]}{[M(A)_n]^{2+}} = K_i \quad (1.23)$$

Donde K_i es conocida como la constante de inestabilidad del ion complejo. Seleccionando un agente complejante adecuado, la concentración de los iones de metal está controlada por la concentración del agente acomplejante y la temperatura de la solución.

Cuando el PI de los iones calcógeno y metal excede el PS del calcogenuro de metal correspondiente, el calcogenuro se condensa mediante una combinación de procesos ion-ion, sobre una superficie (sustrato) en contacto con la solución propiciado por la formación anterior de los centros de nucleación. Los centros de nucleación son normalmente formados mediante la adsorción de especies de hidróxido de metal 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, y ésta a su vez actúa como una superficie catalítica para el depósito de la película delgada. De acuerdo con esto se pueden identificar tres etapas durante el depósito

químico de películas delgadas, comenzando con la fase de **nucleación**; 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 como resultado del agotamiento de los iones constituyentes del baño para la formación de la película.

1.3.2. Crecimiento de las películas delgadas

El crecimiento de una película delgada sobre un sustrato se lleva a cabo de la siguiente manera:

- Un periodo de inducción, también llamado de nucleación o incubación, durante el cual se establecen varios equilibrios químicos en el baño, formándose sobre el sustrato una monocapa del calcogenuro metálico.
- Una fase de crecimiento durante la cual la película crece debido a que la monocapa inicial actúa como una superficie catalítica para la condensación de los iones metales y calcógenos.
- Después de cierto tiempo y dependiendo de los parámetros del baño, la película deja de crecer, alcanzando un espesor terminal.

Nair *et al* desarrollaron un modelo matemático para simular el crecimiento de películas delgadas de compuestos semiconductores obtenidas por depósito químico mediante una cinética de reacción de primer orden de la dinámica del depósito químico [24].

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (1.24)$$

Donde $k = Ae^{-E_a/RT}$, A es la constante de Arrhenius, E_a es la energía de activación, R es la constante de universal de los gases y T la temperatura en Kelvin.

La cantidad de iones sin reaccionar se puede obtener al integrar la ecn (1.24)

$$C(t) = C_i e^{-kt} \quad (1.25)$$

Entonces la concentración de iones consumidos en la reacción química es:

$$C_u(t) = C_i [1 - e^{-kt}] \quad (1.26)$$

La ecn (1.26) tiene la forma de la ecuación de Avrami.

Se considera que sobre el sustrato existe una condensación ion por ion, de los iones metal y calcógeno, presentes en el baño. El resultado es la formación de una película delgada especularmente reflectiva $C_f(t)$ y precipitado $C_p(t)$.

$$C_u(t) = C_f(t) + C_p(t); C_f(t) = C_i [1 - e^{-kt}] - C_p(t) \quad (1.27)$$

Si se asume que la formación de la película y el precipitado poseen la misma dinámica de formación, entonces

$$C_f(t) = C_i [1 - e^{-kt}] (1 - \gamma) \quad (1.28)$$

Donde γ es la fracción de iones de metal del baño que queda como precipitado.

Se ha observado que cuando la separación entre los sustratos disminuye, $C_f(t)$ tiende a la saturación, esto se puede incorporar al modelo mediante el factor $[1 - e^{-\alpha s}]$, donde s es la razón del área de la superficie del sustrato entre el volumen de la solución del baño, y a es una constante determinada para la configuración del sustrato. Se ha observado que la solución recién preparada requiere de un tiempo t_i , para alcanzar el equilibrio químico que permita generar las especies iónicas para iniciar el proceso de nucleación. El factor $[1 - e^{-k(t)}]$ se modifica por $[1 - e^{-k(t-t_i)}]$. El depósito sobre el sustrato no empieza en $t=0$, éste toma lugar cuando se crea la capa de nucleación y se dispone de una superficie catalítica. El tiempo requerido para alcanzar este paso es t_c . De esta manera, el factor de inducción para el depósito químico de películas delgadas es $[1 - e^{-t/t_c}]$.

La expresión final para $C_f(t)$, está dada en moles por unidad de volumen, para el material semiconductor depositado como película delgada sobre los sustratos inmersos en el baño, con una concentración inicial C_i de iones de metal y calcógenos es:

$$C_f(t) = C_i [1 - e^{-\alpha s}] [1 - e^{-t/t_c}] (1 - \gamma) [1 - e^{-k(t-t_i)}] \quad (1.29)$$

1.4. Conclusiones

En el Capítulo 2 se utilizará una simplificación del modelo matemático para simulación del crecimiento de películas delgadas semiconductoras por depósito químico, propuesto por Nair *et al* [24] para determinar el crecimiento de las películas delgadas de Sb_2S_3 . El modelo de crecimiento monomolecular es válido cuando se considera que los complejos de metal son estables, suponiendo que no hay precipitación y no tomando en cuenta variación del depósito con la concentración de la solución ni con la temperatura.

La aplicación de la técnica de depósito químico es utilizada en el presente trabajo de tesis para la obtención de las películas delgadas semiconductoras que se presentan en los Capítulos 2 y 3, que forman parte de las estructuras fotovoltaicas que se presentan en el Capítulo 4.

Se utilizó la teoría de heterouniones presentada en este capítulo para obtener las regiones de deserción, las barreras de potencial y la discontinuidad en las bandas de energía para una de las estructuras fotovoltaicas de tipo heterounión presentadas en el Capítulo 4.

Capítulo 2

Películas delgadas de Sulfuro de antimonio

En este capítulo se presenta el desarrollo de películas delgadas de sulfuro de antimonio Sb_2S_3 por la técnica de depósito químico, para aplicación en las estructuras fotovoltaicas tipo $p-i-n$ que se presentan en el Capítulo 4. Se analizarán sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales y se compararán con películas de Sb_2S_3 depositadas con la adición de ácido silicotungstico en el baño químico.

2.1. Introducción

El Sb_2S_3 presenta una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red: $a=11.299 \text{ \AA}$, $b=11.310 \text{ \AA}$, $c=3.8389 \text{ \AA}$ y una brecha de energía directa $E_g=1.88 \text{ eV}$ [17]. Con base en los antecedentes que tiene el Departamento de Materiales Solares del CIE con respecto al Sb_2S_3 , se sabe que tiene grandes perspectivas de aplicación en el desarrollo de celdas solares en película delgada policristalina. Varios autores han reportado la importancia tecnológica de este material, ya que presenta propiedades fotosensibles y termoelectricas, y tiene aplicación en dispositivos de microondas, *switching*, y optoelectrónicos.

Mandal y Mondal han reportado la preparación de películas delgadas de Sb_2S_3 , por depósito químico usando solución compuesta por tartrato de potasio, trietanolamina, amonía acuosa y tioacetamida [25]. Dependiendo de los procesos involucrados, las películas de Sb_2S_3 pueden presentar conductividad tipo- n o tipo- p [18, 25–29].

Savado y Mandal demostraron que la adición de una pequeña cantidad de ácido silicotungstico $\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (STA) en el baño químico mejora la fotoconductividad [27]. Ese mismo grupo reportó la obtención de celdas solares de tipo heterounión $n\text{-Sb}_2\text{S}_3/p\text{-Ge}$ por la técnica de depósito químico. En las películas

de Sb_2S_3 obtenidas por depósito químico, usando STA, las propiedades de la celda solar mejoraron notablemente. La eficiencia de conversión que obtuvieron fue de 7.3%. Reportaron también celdas solares de tipo barrera Schottky, que incluyen: Pt, Au, Ni/ Sb_2S_3 por depósito químico. Se observó que las propiedades fotovoltaicas mejoran cuando se adiciona STA, obteniendo una eficiencia de conversión de 5.5% para la celda Pt/ Sb_2S_3 [25].

Grozdanov ha reportado el uso de tiosulfato de sodio como fuente de iones sulfuro para formar películas delgadas de sulfuro de antimonio, así como de sulfuros de cobre, plomo, bismuto y plata [28].

En el Departamento de Materiales Solares del CIE se han desarrollado películas delgadas de Sb_2S_3 , utilizando una solución acuosa que contiene tricloruro de antimonio disuelto en acetona y tiosulfato de sodio. A temperatura controlada de 10°C se han alcanzado espesores de 200 nm de las películas delgadas de Sb_2S_3 en un solo depósito 4 h [18, 19, 21, 30]. Las películas obtenidas con este baño son muy resistivas, con conductividad eléctrica ligeramente tipo- p y con poca cristalinidad. Los estudios estructurales por difracción de rayos X muestran que al hornear estas películas, se mejora su cristalinidad dando picos en los patrones de XRD correspondientes al mineral estibinita [18, 21].

También se han obtenido películas delgadas de Sb_2S_3 por medios no acuosos, utilizando ácido acético. Las películas obtenidas por esta vía son policristalinas, con conductividad tipo- n y resistividad eléctrica del orden de $10^7 \Omega \text{cm}$. La cristalinidad aumenta y la brecha de energía disminuye de 1.75 a 1.57 eV después de tratamiento térmico a 200°C en N_2 [31].

Salem y Soliman [32] han obtenido películas delgadas de Sb_2S_3 amorfas siguiendo el método reportado por Nair *et al* [18]. El estudio de las propiedades ópticas y estructurales de estas películas demostró que la brecha de energía varía notablemente en función del tamaño de partícula. Reportan también que la energía de absorción óptica aumenta proporcionalmente de 2.2 a 3.8 eV con el inverso del radio de la partícula al cuadrado; se reporta brecha de energía directa de $E_g=2.28$ eV e indirecta de $E_g=1.78$ eV.

Otros investigadores han obtenido películas de Sb_2S_3 por la técnica de rocío pirolítico, con conductividad eléctrica tipo- n , resistividad eléctrica del orden de 10^6 a $10^7 \Omega \text{cm}$ y brecha de energía directa de 1.1 eV cuando la película se prepara por medio acuoso y de 1.8 eV por medio no acuoso. Las películas preparadas por medio acuoso son amorfas y las que se obtienen por medios no acuosos son policristalinas [33].

Se han obtenido películas delgadas de Sb_2S_3 de 200 nm de espesor por depósito químico controlando la temperatura de depósito a 6°C [34]. Se ha reportado la preparación de películas nanocristalinas de Sb_2S_3 a partir de solución ácida, disolviendo tricloruro de antimonio en HCl concentrado. Al diluirlo en agua se obtuvo una solución 0.1 M de SbCl_3 con pH=2. Se usó ácido tartárico 0.1 M y tioacetamida 0.1 M, este último como fuente de sulfuro. Se estableció que las propiedades ópticas y eléctricas del Sb_2S_3 depositado químicamente dependen del espesor [35]. Se demostró que la brecha de energía, la resistividad eléctrica y la energía de activación decrecen de 2.16 a 1.86 eV, de 4.032×10^6 a $0.4022 \times 10^6 \Omega \text{cm}$ y de 0.13 a 0.087 eV respectivamente cuando el espesor aumenta de 77 a 206 nm. La densidad de

las películas de Sb_2S_3 obtenidas fue de 4.12 g/cm^3 . Su producto de solubilidad es $K_{ps}=10^{-92.77}$. Se elaboró una celda fotoelectroquímica basada en estas películas. La resistencia en paralelo, eficiencia de conversión y el factor de forma aumentaron en función del espesor. La resistencia en serie disminuyó con el aumento del espesor [36].

En trabajo reciente en el Departamento Materiales Solares del CIE, se ha encontrado que estructuras de celdas solares que integran (i) Sb_2S_3 - (p) $CuSbS_2$ en la capa absorbidora presentan un voltaje de circuito abierto de $\approx 350 \text{ mV}$ [20]. Rodríguez-Lazcano *et al* han demostrado que el $CuSbS_2$ tipo-*p* se puede obtener por la reacción térmica a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 , de una película delgada de Sb_2S_3 y una de CuS .

Las películas de $CuSbS_2$ tienen brecha de energía $E_g=1.52 \text{ eV}$, conductividad eléctrica de $0.03 (\Omega\text{cm})^{-1}$, coeficiente de absorción óptica $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$ y son tipo *p* [30]. Esto implica que un espesor de $0.5 \mu\text{m}$ del material puede absorber $\approx 95\%$ de la radiación visible incidente. Estas características sitúan al $CuSbS_2$ como un material prometedor para ser usado como absorbedor en celdas solares de película delgada. Como se muestra en esta sección, las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas de Sb_2S_3 son variables y dependen de diversos factores como son el espesor, el tamaño de grano, la técnica de preparación, los tratamientos térmicos, etc. Así surge la necesidad de optimizar espesores y realizar tratamientos térmicos adecuados, para obtener películas delgadas con características apropiadas para ser utilizadas en las celdas solares.

2.2. Depósito químico de películas delgadas de Sb_2S_3

Se obtuvieron películas delgadas de Sb_2S_3 sobre sustratos de vidrio marca corning ($75 \text{ mm} \times 25 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) y sobre sustratos de vidrio comercial con recubrimiento conductor transparente de $\text{SnO}_2:\text{F}$, con resistencia de cuadro $8\text{-}12 \Omega$, suministrado por Pilkington-LOF.

Las películas de Sb_2S_3 se obtuvieron a partir de una solución preparada con los componentes descritos en la Tabla 2.1 [19], que en su totalidad tiene en la etapa inicial una concentración de $2.85 \times 10^{-2} \text{ M}$ de Sb^{3+} y 0.25 M de $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$.

El depósito de Sb_2S_3 es susceptible a cambios en la temperatura ambiente. Es importante mantener baja la temperatura de la solución al momento de la preparación $\approx 10^\circ\text{C}$, y para ello las soluciones empleadas, el agua destilada y las probetas se guardan en un refrigerador. La rapidez en la preparación y la baja temperatura garantizan que no ocurra la precipitación. En el laboratorio se tiene una temperatura ambiente controlada de 24°C , para evitar que se afecte la preparación del baño. Para la preparación se utiliza un recipiente con agua y hielo, en el cual se introduce el vaso de precipitado y se disuelve la sal de SbCl_3 en acetona, se añade el tiosulfato de sodio, y se afora con agua destilada a 100 ml mezclando con un agitador.

La reacción química que ocurre en el depósito está dada por [18]:

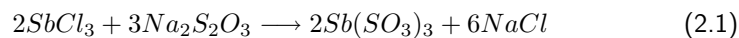
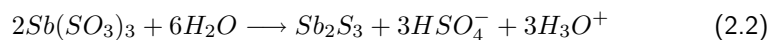
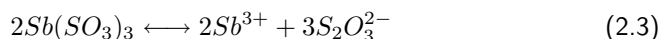
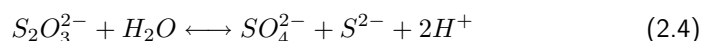


Tabla 2.1: Composición del baño químico de Sb_2S_3

Reactivo	Peso fórmula	Cantidad	Proveedor
$SbCl_3$ 99 %	228.11	650 mg	Aldrich
Acetona		2.5 ml	J. T. Baker
$Na_2S_2O_3$ 99.3 %	158.11	25 ml	J. T. Baker

y

la disociación del tiosulfato de antimonio libera iones de Sb^{3+} y la hidrólisis del tiosulfato libera iones de S^{2-} 

Los iones Sb^{3+} y S^{2-} producidos, se condensan sobre la superficie del sustrato formando las películas de Sb_2S_3 .

Depósito químico de películas delgadas de Sb_2S_3 con ácido silicotúngstico

En el presente trabajo de investigación se utilizó también el método reportado por Savadogo y Mandal mencionado en la sección 2.1. Se prepararon soluciones de STA de 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M para añadir al baño químico y obtener un mejoramiento en la fotosensibilidad de las películas de Sb_2S_3 . La preparación de las películas Sb_2S_3 se hizo siguiendo la metodología expicada en la sección 2.2; sólo cambió la composición del baño debido a la adición de 2.5 ml de STA de distintas molaridades en la solución (10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M). La conductividad eléctrica que se obtiene al agregar STA es ligeramente tipo- n .

2.3. Técnicas de caracterización

La caracterización de la películas delgadas de Sb_2S_3 consistió en la medición de espesor, en el análisis de la estructura cristalina mediante los patrones de difracción de rayos X, así como las propiedades ópticas a través de los espectros de transmitancia y reflectancia y de las propiedades eléctricas.

2.3.1. Medición del espesor de las películas

Para la medición de espesor de las películas películas se utilizó un perfilómetro marca *Alpha Step 2000*. Para esto se hace un rayado sobre la muestra utilizando un sustrato de vidrio para remover completamente la película y formar un escalón entre el vidrio y la película. Esto permite obtener el espesor de la película tomando como

referencia el vidrio. Antes de efectuar la medición se debe calibrar el perfilómetro con un patrón de referencia.

2.3.2. Espectrometría por fluorescencia de rayos X

Los espectros de XRF se obtuvieron con un espectrómetro modelo Magix Pro marca Philips con ánodo de Rh y con tubo de rayos X operando a 60 kV y 50 mA. Las intensidades de los picos de XRF de las películas de Sb_2S_3 se obtuvieron utilizando un cristal analizador pentaerytrita PE (002) para detectar la radiación L_β del Sb y K_α del S.

2.3.3. Propiedades ópticas

La propiedades ópticas en las películas delgadas semiconductoras son consecuencia de los fenómenos de absorción, transmisión, reflexión, dispersión, etc. Se utilizarán los valores de transmitancia y reflectancia para calcular el coeficiente de absorción óptica α , el cual está relacionado a la razón de cambio de la intensidad por unidad de longitud de penetración debido únicamente a la absorción en el semiconductor.

La transmitancia óptica se define como la razón entre la intensidad de radiación transmitida (I) y la incidente (I_0).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.5)$$

La radiación que atraviesa la primera interfase es $(1 - R)I_0$, para la segunda interfase es $(1 - R)I_0e^{-\alpha d}$ y solo una fracción $(1 - R)(1 - R)I_0e^{-\alpha d}$ emerge. Aquí R es la razón entre la intensidad de la radiación reflejada y la incidente y d es el espesor del material [37].

Entonces la transmitancia está dada por:

$$T = \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.6)$$

Cuando el producto αd es grande, se puede despreciar el segundo término en el denominador, entonces:

$$T \approx (1 - R)^2 e^{-\alpha d} \quad (2.7)$$

Si R y d son conocidas, la ecn (2.6) se puede resolver para α .

Cuando no hay reflexión superficial, es decir, cuando $R = 0$ la intensidad transmitida no se reduce por pérdidas por reflexión, entonces la Intensidad transmitida se relaciona con la Ley de Buger-Lambert como lo expresa la ecn (2.8).

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (2.8)$$

A partir de la medición de los espectros de transmitancia y reflectancia, se puede determinar de la ecn (2.6) el coeficiente de absorción óptica $\alpha(\lambda)$, el cual

está función de la longitud de onda de la radiación incidente. Estudiando esta relación espectral se puede determinar el tipo de transiciones que tienen lugar en el material, así como el valor de su brecha de energía E_g .

En este trabajo de investigación se consideraron tres criterios distintos para el cálculo de α los cuales se describen a continuación.

El primer cálculo considera la transmitancia corregida por pérdidas por reflectancia T_{corr} , la cual se calcula como:

$$T_{corr} = \frac{100(\%T)}{100 - \%R}$$

Esta aproximación considera que es en la interfase aire película que predomina la reflexión.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{100}{T_{corr}} \right) \quad (2.9)$$

En la ecn (2.9) se supone que la muestra es especularmente reflectiva y que el 100 % de la luz incidente contribuye al valor de α .

El segundo cálculo considera que no toda la luz incidente contribuye al valor de α , sino que existen pérdidas causadas por la dispersión de la luz o por el espaciamiento. Entoces se tiene que observar la parte constante del espectro de transmitancia y considerar una línea base que puede ser por ejemplo un 80 o 90 % y ese valor se sustituye por el 100 de la ecn (2.9).

Por ejemplo:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{80}{T_{corr}} \right) \quad (2.10)$$

El tercer cálculo considera que en la muestra ocurren múltiples reflexiones, entonces se usa la ecn (2.11) para obtener el valor de α :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{(1-R)^2}{2T} + \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + R^2 \right]^{1/2} \right) \quad (2.11)$$

En el presente trabajo, se utilizó un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-3101 para medir los espectros de transmitancia y reflectancia en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 2500 nm.

2.3.4. Propiedades eléctricas

Para la caracterización eléctrica se pintaron electrodos de pintura de plata debido a que la plata forma un contacto óhmico con la película de Sb_2S_3 [20]. Los electrodos se pintaron en configuración coplanar de 5 mm de largo y 5 mm de separación. Para la medición de la corriente en oscuridad y bajo iluminación se aplicó un voltaje y se midió la corriente 20 s en oscuridad, 20 s con iluminación utilizando una lámpara de halógeno-tungsteno y 20 s en oscuridad. Esta medición se realiza a temperatura ambiente y a presión atmosférica. La medición de la corriente en oscuridad y bajo iluminación se obtuvo utilizando un sistema de medición que consiste

en un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230 conectadas a una computadora a través del puerto paralelo. Se midió la potencia luminosa incidente sobre la superficie de la muestra y resultó de 270 Wm^{-2} . Para esta medición se empleó un piranómetro cuyas constantes son: 3.5 mV o 0.023 mA equivalentes a 1000 W/m^2 . Por medio de las mediciones eléctricas se obtuvo el valor de la resistividad eléctrica de las películas en oscuridad ρ_o así como la fotosensibilidad, la cual se calcula de la siguiente manera:

$$\frac{\sigma_l - \sigma_o}{\sigma_o} = \frac{\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_o}}{\frac{1}{\rho_o}} = \frac{\rho_o - \rho_l}{\rho_l} \quad (2.12)$$

Este valor se calculó partiendo de la ley de Ohm y de la ecuación de la resistividad $\rho = \frac{R\ell}{A}$; donde d es el espesor de la muestra, $\ell=05 \text{ mm}$, es la longitud de los electrodos y $A=(05 \text{ mm})(d)$, así $\rho = \frac{R}{d}$.

2.4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la composición, estructura cristalina, y de las características ópticas y eléctricas de las películas delgadas de Sb_2S_3 y de Sb_2S_3 con adición de STA en el baño químico. Se presentan resultados de las películas sin hornear y horneadas.

2.4.1. Crecimiento de las películas

Se realizaron depósitos de Sb_2S_3 ; la temperatura inicial del baño fue de 10°C y se fue bajando 2°C cada 15 min hasta llegar a 1°C ya que de acuerdo con lo reportado en la literatura, al bajar la temperatura de depósito en la formación de la película la reacción se lleva a cabo lentamente y el rendimiento del baño aumenta. Se varió también la duración del depósito. Se observó que la película tiene mejor calidad cuando la temperatura es menor. Las películas obtenidas a 10°C muestran desprendimiento después de 4 h. Sin embargo, a temperatura de 1°C éstas son más homogéneas, especularmente reflectivas sin adherencia de polvos. Por esta razón el depósito de Sb_2S_3 se realizó a temperatura controlada de 1°C . La razón de crecimiento de las películas de Sb_2S_3 en función de la duración del depósito a temperatura de 10°C y 1°C se muestra en las figuras 2.1 y 2.2.

Los puntos de la gráfica se obtuvieron a partir de la medición de espesores; la curva de tendencia se obtuvo mediante una aproximación no lineal aplicando el modelo de crecimiento monomolecular $y = A(1 - e^{-k(t-t_c)})$.

El modelo de crecimiento monomolecular es una simplificación del modelo matemático para simular el crecimiento de películas delgadas semiconductoras por depósito químico, propuesto por Nair *et al* en la ecn (1.29) en el Capítulo 1 [24]. Este modelo es válido cuando se considera que los complejos de metal son estables, y suponiendo que no hay precipitación.

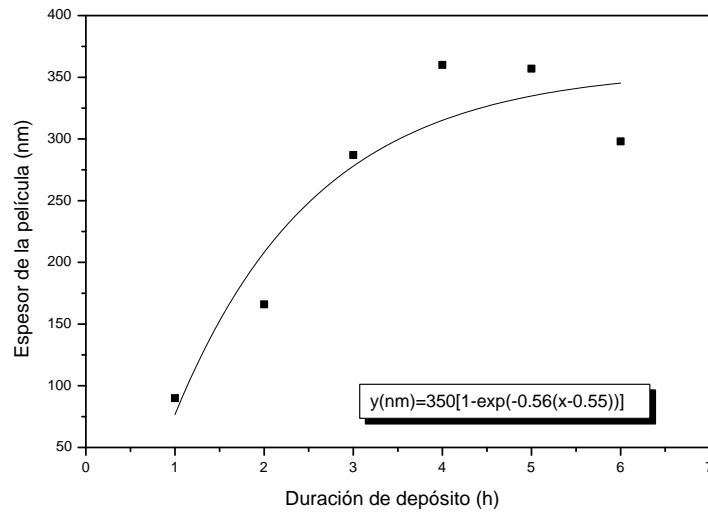


Figura 2.1: Curva de crecimiento de Sb_2S_3 en función del tiempo a $10^\circ C$

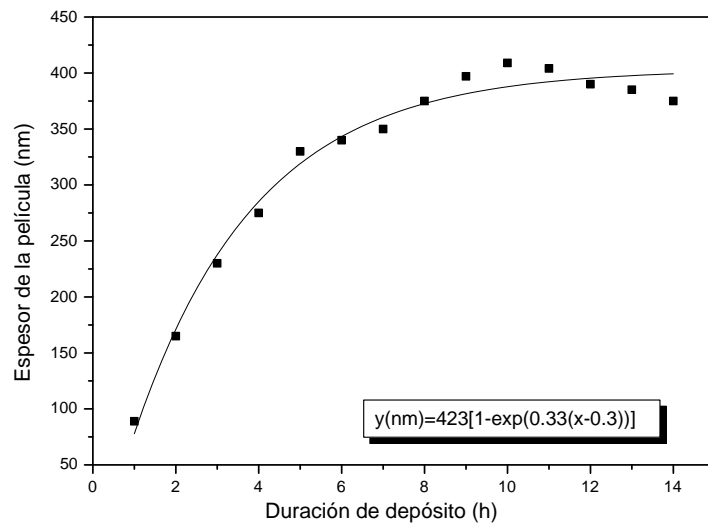


Figura 2.2: Curva de crecimiento de Sb_2S_3 en función del tiempo a $1^\circ C$

Los puntos experimentales de la figura 2.1 se ajustan a la ecuación $y(nm) = 350(1 - e^{0.56(t-0.55)})$. El valor 350 nm se relaciona con el espesor máximo que podría

alcanzar la película, que ocurre en 4 a 7 horas. El valor de 0.55 es el tiempo en horas que transcurre para que el baño llegue al equilibrio químico y se empiecen a formar las especies iónicas, iniciando con ello el proceso de nucleación y la formación de la película. Controlando la temperatura a 1°C se alcanzaron espesores de ≈ 400 nm para 8 horas de depósito. Después de este tiempo el crecimiento es lento y en 14 horas se alcanza el espesor final.

Para la figura 2.2, los puntos experimentales se ajustaron a la curva de crecimiento monomolecular $y(nm) = 423(1 - e^{0.33(t-0.3)})$ en donde el coeficiente 423 nm es el espesor máximo que se podría obtener para la película de Sb_2S_3 .

2.4.2. Análisis de composición por XRF

Las intensidades de los picos de XRF de las películas de Sb_2S_3 se obtuvieron utilizando un cristal analizador pentaerytrita PE (002) para detectar la radiación L_β del Sb y K_α del S. El ángulo 2θ en el que aparece el pico correspondiente al Sb es $2\theta=43.269^\circ$ y para el S es $2\theta=75.8214^\circ$.

Considerando la razón 2:3 entre Sb:S en la película delgada de Sb_2S_3 se obtiene el factor de sensibilidad de S relativo al Sb mediante la ecuación (2.13) como se muestra en la tabla 2.2.

$$S = \frac{3(cpsSb)}{2(cpsS)} \quad (2.13)$$

Tabla 2.2: Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en las películas delgadas de Sb_2S_3 sin hornear

Elemento	1 capa	2 capas	3 capas
Sb (cps)	9773	14414	15234
S (cps)	60347	84305	88025
S/Sb	6.17	5.84	5.77
S	0.25	0.25	0.25

El factor de sensibilidad relativa S resultó de $S \approx 0.25$ para todas las muestras. Esto significa que la intensidad en (cps) de S se debe multiplicar por ≈ 0.25 para que $Sb(cps):S*S(cps)$ dé valores de acuerdo a la estequiometría esperada de 2:3 ($=0.67$).

Las películas horneadas se analizaron con las mismas condiciones que las películas sin hornear. En la tabla 2.3 se muestran las intensidades de los picos de XRF de las películas delgadas de Sb_2S_3 con una, dos y tres capas horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2 .

Se observa que la razón de cps de S/Sb se mantiene a ≈ 6 como en las películas delgadas sin hornear, sugiriendo que no ha ocurrido pérdida de S relativa al Sb detectable por el estudio de XRF. La diferencia entre la intensidad de Sb y S entre

Tabla 2.3: Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_{β}) y S (K_{α}) en las películas delgadas de Sb_2S_3 horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2

Elemento	1 capa	2 capas	2 capas
Sb (cps)	7824	9984	17143
S (cps)	49011	63531	98887
S/Sb	6.26	6.36	5.76

la película antes y después de hornear resulta de la variación de espesores entre las diferentes muestras.

También se analizaron por XRF las películas de Sb_2S_3 con adición de STA de diferentes concentraciones, sin hornear y horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2 durante 1 h. Las condiciones en que se efectuó la medición fueron las mismas que se usaron para las películas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos. Los resultados del análisis de composición por XRF para las películas de Sb_2S_3 con adición de STA, sin hornear se muestran en la tabla 2.4 y después de hornear en la tabla 2.5.

Tabla 2.4: Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_{β}) y S (K_{α}) en las películas delgadas de Sb_2S_3 con STA sin hornear

Elemento	Sin STA	STA 10^{-3} M	STA 10^{-4} M	STA 10^{-5} M
Sb (cps)	7262	10450	12648	9991
S (cps)	44855	64738	77499	59852
S/Sb	6.17	6.19	6.12	5.99

Tabla 2.5: Intensidad de los picos de XRF de Sb(L_{β}) y S (K_{α}) en las películas delgadas de Sb_2S_3 con STA horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2

Elemento	Sin STA	STA 10^{-3} M	STA 10^{-4} M	STA 10^{-5} M
Sb (cps)	12190	9854	11539	6335
S (cps)	75595	60488	71788	45553
S	0.24	0.24	0.24	0.2

La razón S/Sb para estos casos también es ≈ 6.12 . Se establece que la composición no cambia con la presencia de STA.

Se esperaba mediante la técnica de caracterización por XRF detectar la presencia de tungsteno en las muestras, ya que con XRD no se pudo observar la presencia de WO_3 . Sin embargo, los espectros de XRF no mostraron picos correspondientes al tungsteno. Es probable que la técnica depósito de Sb_2S_3 por cloruro de antimonio y tiosulfato de sodio no favorezca la incorporación de tungsteno en la película,

ya que la formación de WO_3 fue reportada cuando se utilizó tartrato de potasio y antimonio y tioacetamida [26]

2.4.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD

Los patrones de difracción de rayos X de las películas de Sb_2S_3 sin hornear y horneadas a 300°C y 300 mTorr durante 1 h en N_2 o durante 5 min en aire se muestran en la figura 2.3.

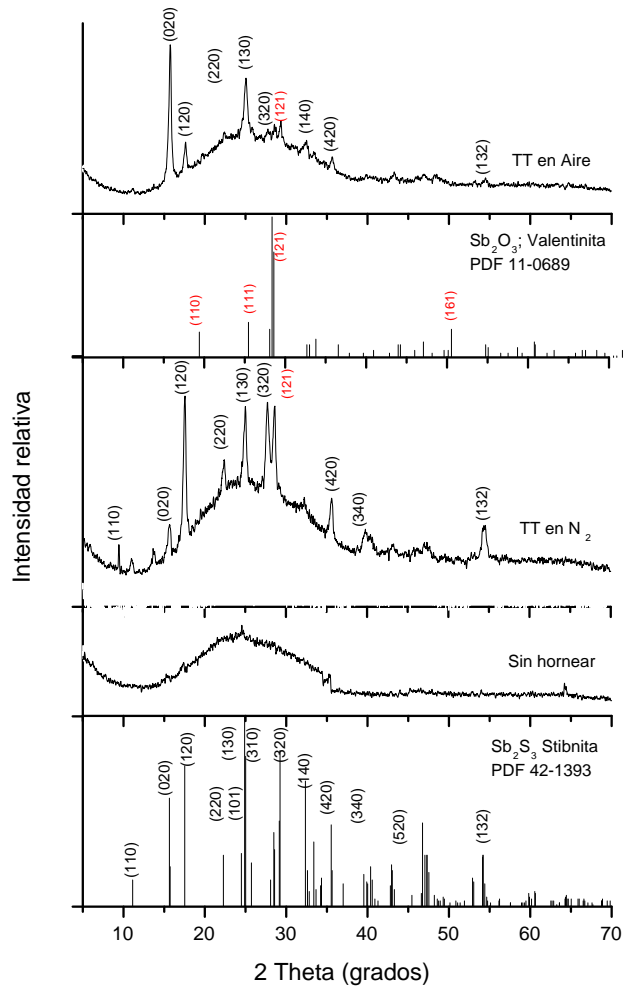


Figura 2.3: Patrón de XRD de las películas de Sb_2S_3 de 300 nm sin hornear y horneadas en N_2 y en aire

Como se observa, la muestra sin hornear no muestra picos de XRD muy pronunciados, debido a la poca cristalinidad de la película. Con el horneado en aire o en N_2 a $300^\circ C$, se lleva a cabo la formación de películas delgadas de Sb_2S_3 cristalinas. Como se observa los difractogramas son semejantes en aspectos generales al del mineral estibinita, PDF 42-1393. Se ubica la presencia de difracción de los planos (020), (120), (130), (420), etc, del patrón estándar del mineral estibinita, PDF 42-1393, lo cual demuestra que la película obtenida es de Sb_2S_3 .

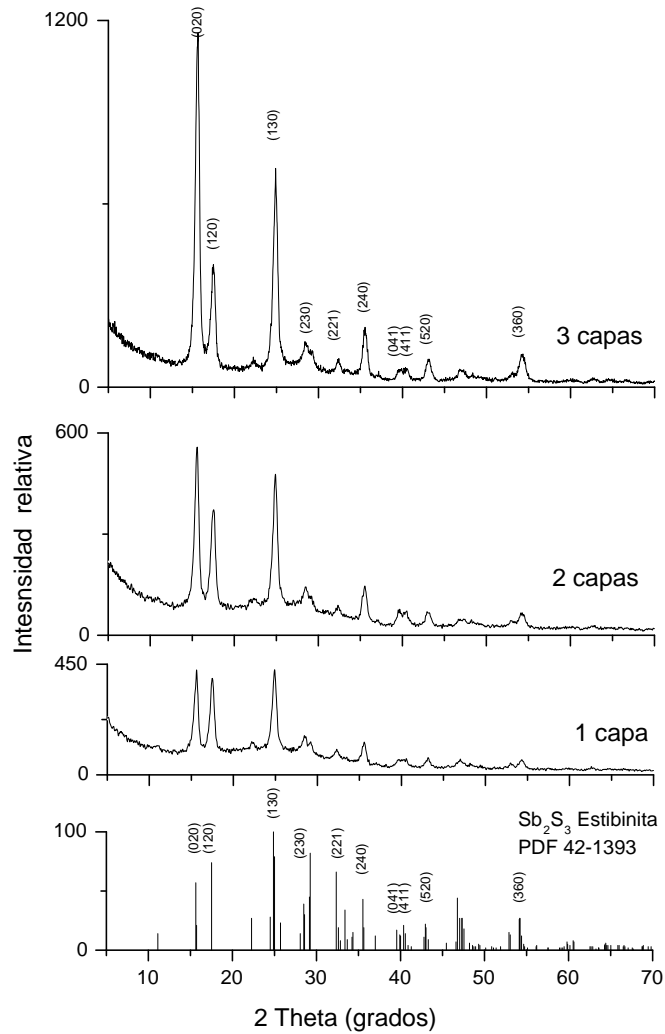


Figura 2.4: Patrón de XRD de películas de Sb_2S_3 obtenidas por múltiples depósitos horneadas a $300^\circ C$ en N_2

Se observa que con el horneado en N_2 el pico más intenso corresponde al plano (120) del patrón estándar de este mineral, por lo que se sugiere que tiene un crecimiento con orientación preferencial del plano (120), paralelo al plano del sustrato de vidrio. Con el propósito de simplificar los procesos de obtención del Sb_2S_3 cristalino, se realizaron tratamientos térmicos en aire.

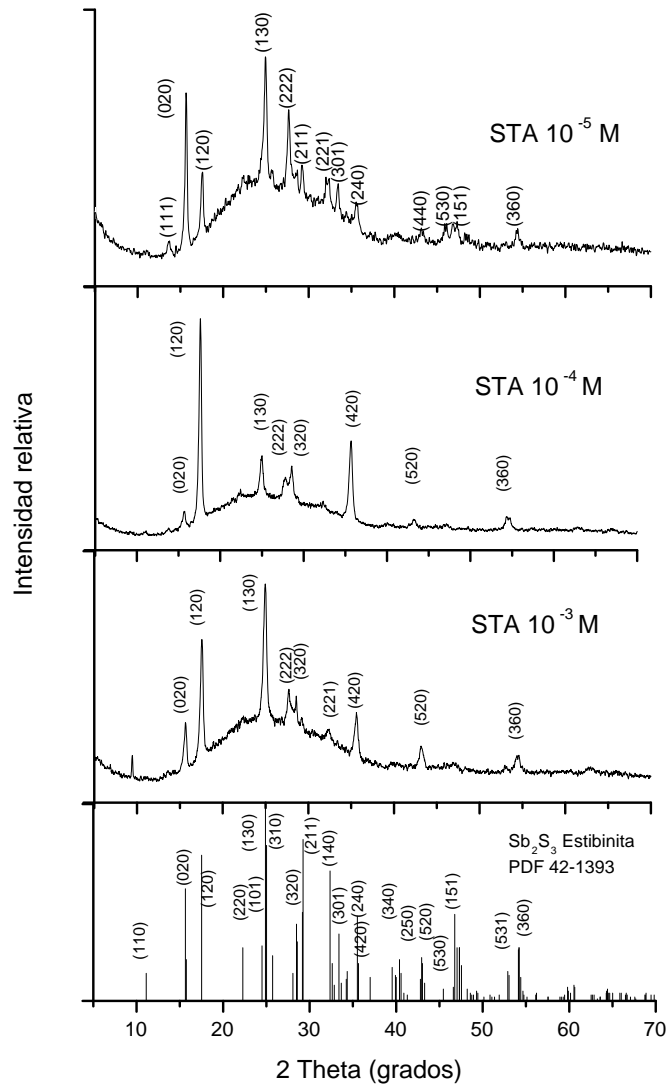


Figura 2.5: Patrón de XRD de las películas de Sb_2S_3 de 300 nm con STA horneadas a 300 °C en N_2

En la figura 2.3 también se muestra el patrón de XRD de una película de Sb_2S_3 horneada en aire 300°C durante 5 minutos. Como se esperaba, la cristalinidad de la película mejoró, se observa un crecimiento preferencial del pico correspondiente al plano (020) del mineral estibinita. No se detecta la fase del Sb_2O_3 , cuyo patrón de XRD es el PDF 11-0689, del mineral valentinita, que se ha dado para comparación en la figura 2.3.

La figura 2.4 corresponde al patrón de XRD de las muestras de Sb_2S_3 de 1, 2 y 3 inmersiones con espesores de 200, 400 y 600 nm horneadas a 300°C y 300 mTorr durante 1 h en N_2 . Los patrones de XRD de dichas películas muestran que la intensidad de los picos correspondientes a los planos (020), (120), (130), (230), (240), (520) y (360) del patrón estándar del mineral estibinita, PDF 421393, aumentan en función del espesor de Sb_2S_3 sobre el sustrato, aunque ocurren cambios en la intensidad relativa. Los patrones de XRD de las películas de Sb_2S_3 con STA de 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M horneadas a 300°C y 300 mTorr durante 1 h en N_2 se muestran en la figura 2.5.

Se observa que la adición de STA no modifica las características estructurales de las películas de Sb_2S_3 . Se esperaba de acuerdo con lo reportado en la referencia [25] que se llevara a cabo la formación de WO_3 . Sin embargo, los patrones de XRD no presentan picos correspondientes a este mineral. Excepto en la modificación de intensidad relativa de los patrones de XRD de las películas delgadas preparadas con diferentes cantidades de STA 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M en el baño de depósito son semejantes y no se detecta la presencia de WO_3 en los patrones de XRD.

2.4.4. Análisis de las propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Sb_2S_3 sin hornear, horneadas a 300°C y 400°C en N_2 se muestran en las figuras 2.6, 2.7 y 2.8 respectivamente.

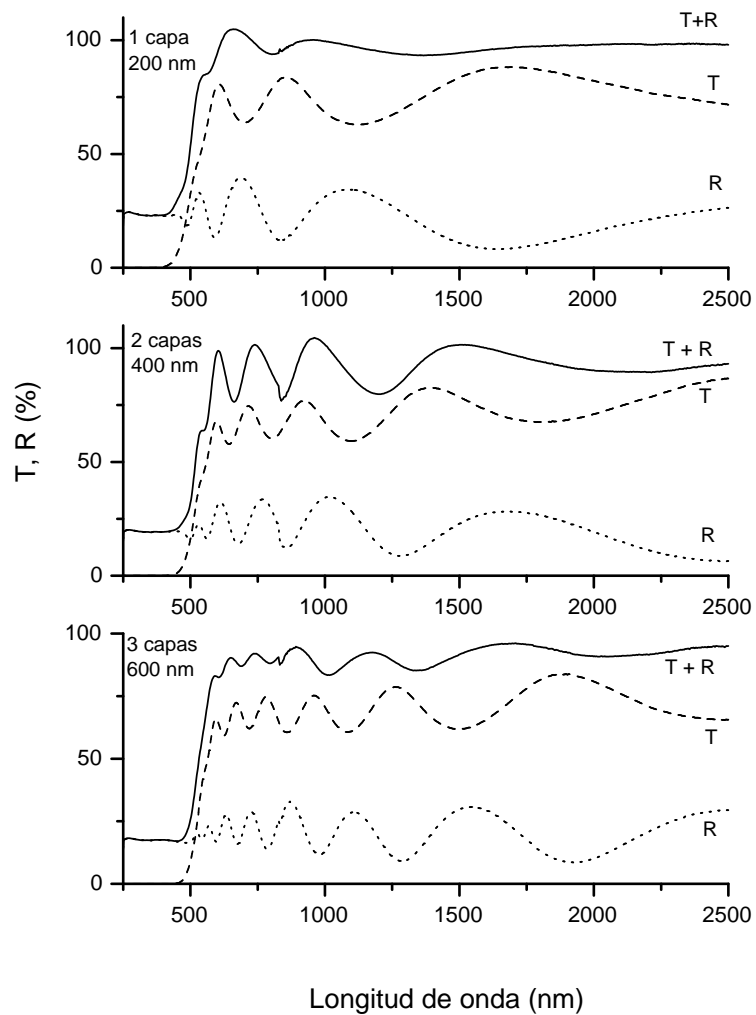


Figura 2.6: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 sin hornear

Se observa en general para las tres muestras que a longitud de onda mayor a 750 nm el valor promedio de la suma $T + R$ es $\approx 100\%$. Esto implica que en estas películas la pérdida por esparcimiento del haz en la superficie de la película no es

notable, lo que significa que la superficie está libre de partículas adheridas durante el depósito. Se observa que en función del número de capas, los espectros de transmitancia y reflectancia presentan más ondulaciones, lo cual está relacionado con el aumento del espesor. El aumento del espesor produce un ligero desplazamiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores, que corresponde a brechas de energía menores. En la figura 2.7 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia especular de las películas delgadas de Sb_2S_3 con múltiples depósitos, horneadas a 300°C y 300 mTorr durante 1 h en N_2 .

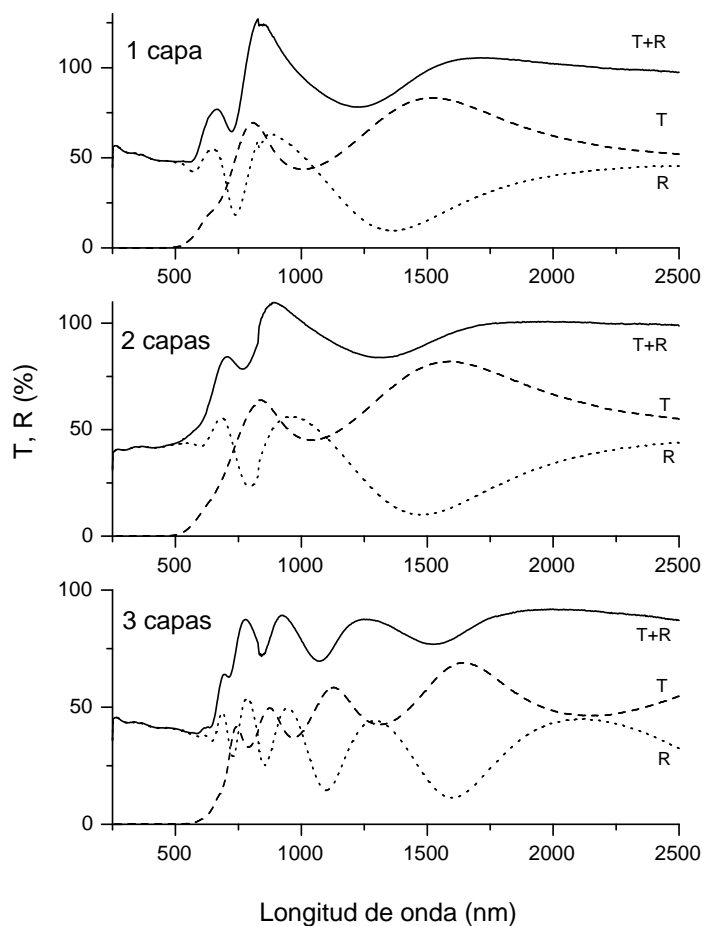


Figura 2.7: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 horneado a 300°C

Se observa que el proceso de horneado modifica las propiedades ópticas de estas películas, debido a la recristalización del material al ser sometido a tratamiento

térmico. Se observa en la figura 2.7 una disminución de la transmitancia con su respectivo aumento en la reflectancia, significa que el proceso de horneado produce una compactación en el material, que hace que aumente la reflectancia y con ello el índice de reflexión. Se observa, que cuando aumenta el espesor el borde de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores, así, de acuerdo con la teoría, se espera que el valor de la brecha de energía óptica de las películas horneadas disminuya en función del aumento en el espesor.

En la figura 2.8 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de Sb_2S_3 horneadas a 400°C y 300 mTorr en N_2 durante 1 h.

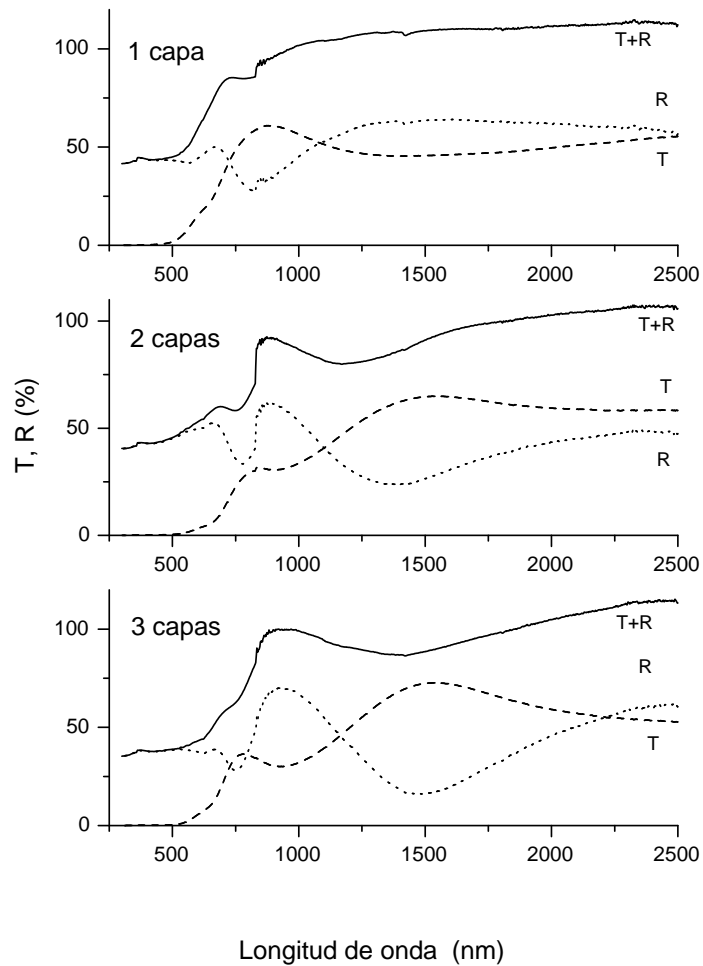


Figura 2.8: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 horneado a 400°C

Las ondulaciones que se tenían inicialmente en las muestras sin hornear, se pierden con el horneado a 400 °C esto significa que hay pérdidas por sublimación que hacen que disminuya el espesor de la película. Por esta razón se decidió que la temperatura de horneado se hiciera a 300°C y no a 400°C.

La figura 2.9 muestra los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas obtenidas del baño de Sb_2S_3 con adición de STA de diferentes concentraciones. En general las características ópticas de películas depositadas con adición de STA en el baño es semejante al de las películas de Sb_2S_3 de 1 capa de la figura 2.6

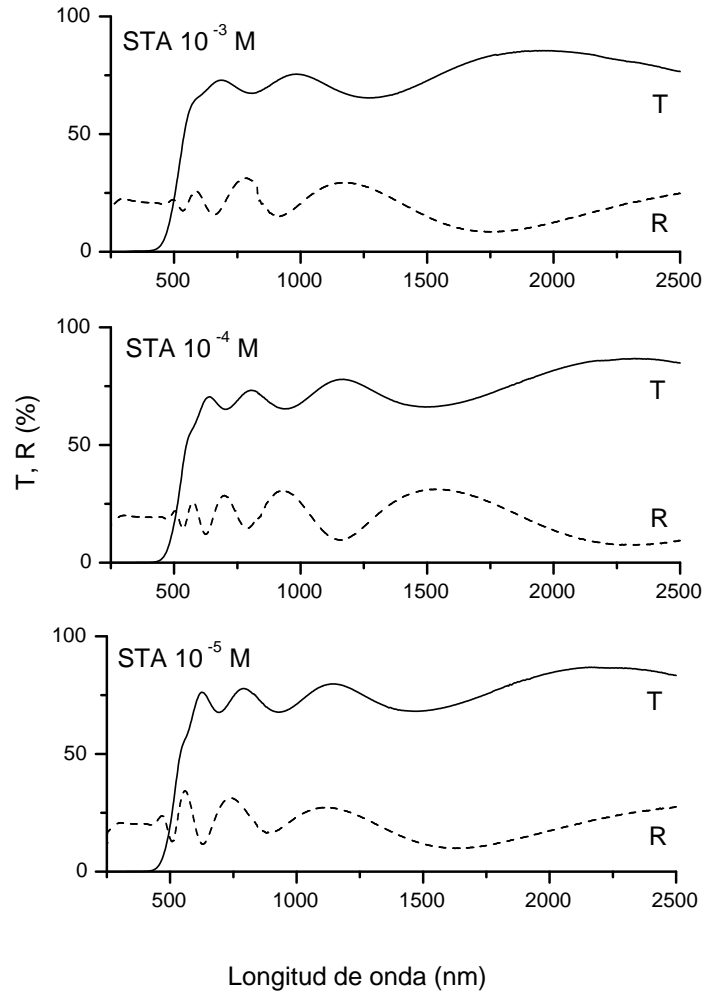


Figura 2.9: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 con STA

Las películas depositadas con STA en el baño se hornearon de la misma forma que las películas sin STA con la finalidad de mejorar la cristalinidad y la fotosensibilidad. Los espectros de transmitancia y reflectancia se muestran en la figura 2.10. Se observa en la figura 2.10 que con el proceso de horneado se obtienen resultados similares a los de las películas sin STA.

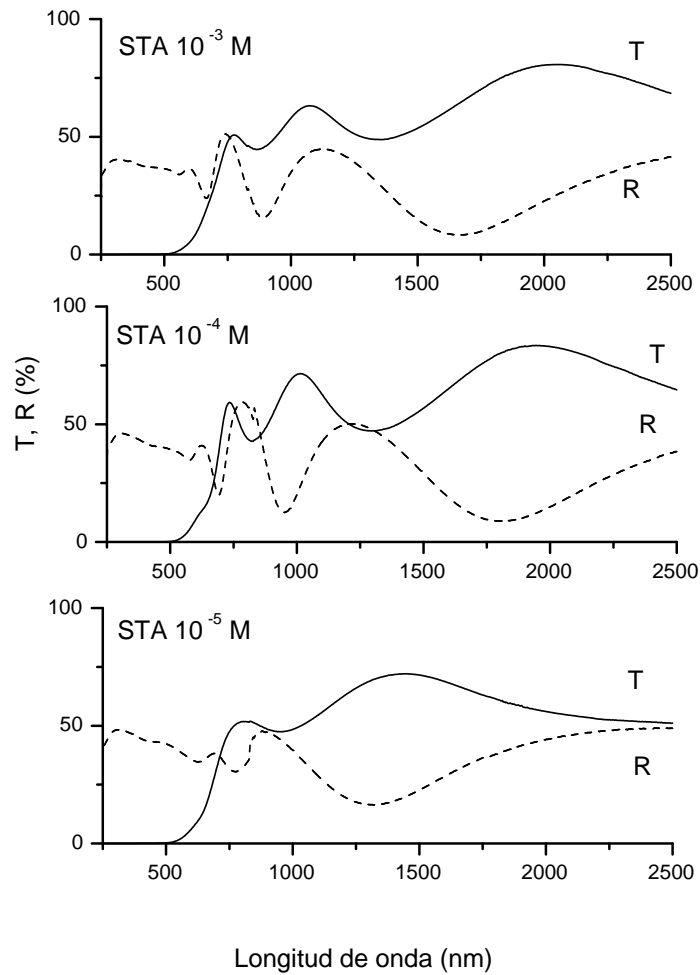


Figura 2.10: Transmitancia y reflectancia de las películas de Sb_2S_3 con STA horneadas a 300° y 300 mTorr en N_2

Cálculo de la brecha de energía

Los criterios que se tomaron en cuenta para obtener el valor de E_g fueron:

Descartar valores de $E = h\nu$ mayores a 4 eV, debido a que éstos corresponden a la absorción del vidrio. Descartar valores de transmitancia menores a 0.01 %; esto es porque no son valores confiables de medición debido a que la sensibilidad del equipo no alcanza a detectar valores tan pequeños y puede considerarlos como ruido. Se graficó el valor de α vs la energía de fotón $h\nu$

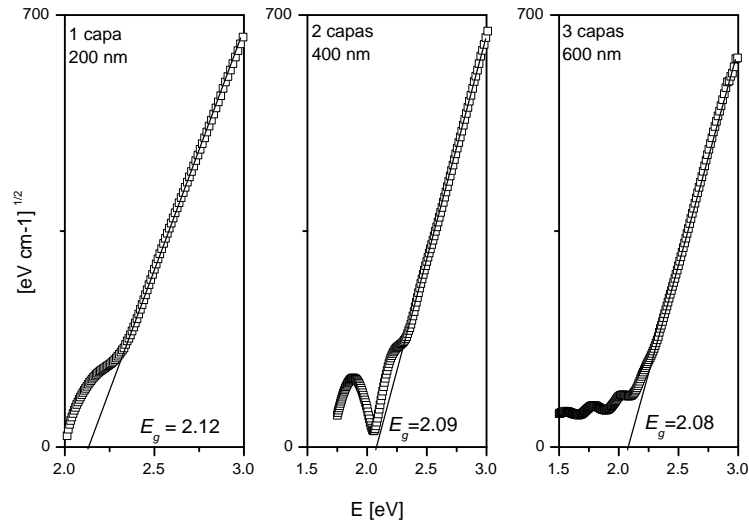


Figura 2.11: Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $1/2$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{1/2}$ contra la energía del fotón en $[\text{eV}]$ de las películas delgadas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos sin hornear

Dependiendo de si la gráfica de α vs E es sublineal o supralineal se decidió cuál potencia de αE utilizar para el cálculo de la brecha de energía óptica. Se grafica $(\alpha E)^2$ para brechas de energía directa, $(\alpha E)^{1/2}$ para brechas de energía indirecta, $(\alpha E)^{2/3}$ si la brecha es directa prohibida y $(\alpha E)^{1/3}$ para transiciones indirectas prohibidas.

Para las películas de Sb_2S_3 sin hornear, se obtuvo el valor de α considerando los tres criterios mencionados en la sección 2.3.3 y se observó que la parte lineal de la gráfica tiene coeficiente de correlación lineal cercano a la unidad cuando se utiliza la ecuación (2.9) para calcular el valor de α . Así mismo se observó que la brecha de energía para las muestras de Sb_2S_3 sin hornear es indirecta, ya que el valor de $(\alpha E)^{1/2}$ vs E fue el que presentó mayor correspondencia lineal en la energía correspondiente a la longitud de onda donde empieza la absorción.

El valor de la brecha de energía E_g se obtiene extrapolando la parte lineal de la

curva $(\alpha E)^n$ vs E al eje de las abscisas, donde el coeficiente de absorción $\alpha=0$.

En la figura 2.11 se muestra el valor de la brecha de energía de las películas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos, sin hornear. Se observa que la brecha de energía es indirecta y disminuye de $E_g=2.12$ eV para la película con un depósito (200 nm) a $E_g=2.08$ eV para la película con tres depósitos (600 nm). Esta disminución del valor de la brecha se debe al aumento en el espesor de la película de 200 a 600 nm. De acuerdo con lo que se observa en la figura 2.6, el borde de absorción, empieza en ≈ 590 nm para la película de 200 nm de espesor. Esto demuestra que el valor de la brecha obtenido por el análisis es aceptable.

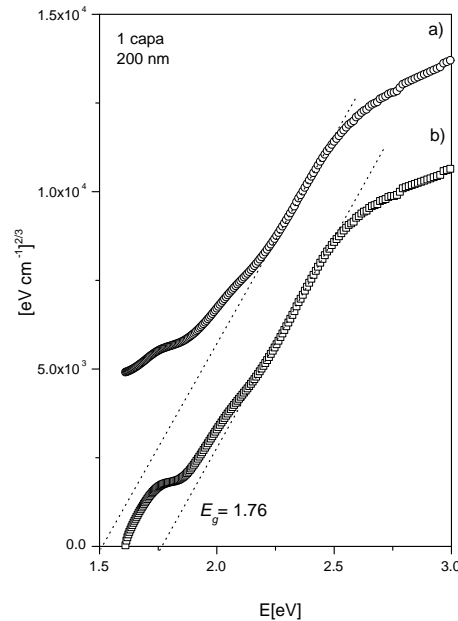


Figura 2.12: Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en $[\text{eV}]$ de las películas delgadas de Sb_2S_3 horneadas a 300°C en N_2

Se calculó α con las ecns (2.9) y (2.11) para las películas horneadas. Se observa en la figura 2.12, que existe mayor correspondencia lineal para $(\alpha E)^{2/3}$ vs E cuando se utiliza la ecn (2.9) para el cálculo de α (figura 2.12b), ya que la parte lineal de la gráfica se mantiene casi 0.5 eV en el eje horizontal.

Cuando se consideran múltiples reflexiones (figura 2.12 a) la linealidad es menor; el valor de $E_g=1.5$ eV no coincide con el valor de longitud de onda de ≈ 700 nm en el cual inicia la absorción óptica para la película horneada (figura 2.7). Por esa razón es más confiable obtener el valor de la brecha con α calculada con la ecn (2.9) $E_g=1.76$ eV (figura 2.12 b), que corresponde al borde de absorción a 700 nm. Este valor corresponde a lo reportado en la literatura [17]. Así para calcular

el valor de la brecha de energía de las películas de Sb_2S_3 obtenidas por depósitos múltiples, horneadas a 300°C y 300 mTorr en N_2 durante 1 h ; se utilizó la ecuación (2.9) para calcular α .

En la figura 2.13 se presentan las brechas de energía de las películas de Sb_2S_3 obtenidas por depósitos múltiples, horneadas a 300°C y 300 mTorr en N_2 . En el eje vertical se representa el producto de $(\alpha E)^{2/3}$ y en el eje horizontal la energía del fotón E .

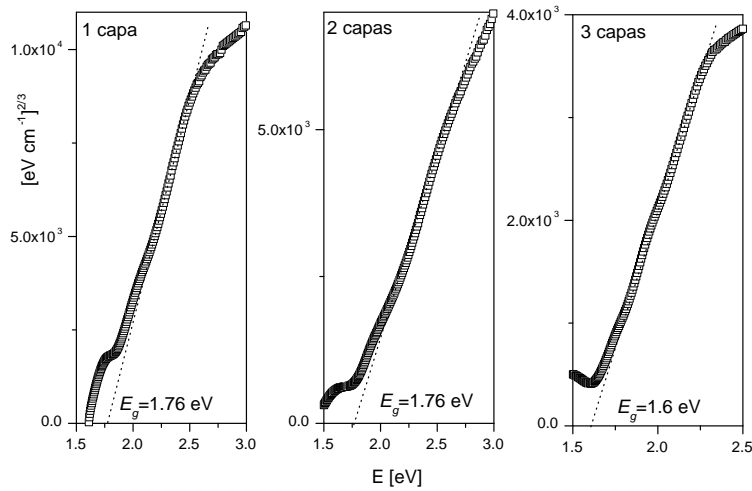


Figura 2.13: Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en $[\text{eV}]$ de las películas delgadas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos horneado a 300°C en N_2

Como se indica en la figura 2.13 al hornear las películas de Sb_2S_3 el valor de la brecha de energía se presenta entre 1.76 a 1.6 eV dependiendo del espesor. Este fenómeno de disminución de la brecha de energía con el horneado que mejora la cristalinidad está de acuerdo con los resultados que han sido discutido por Gary Hodes y otros investigadores [38]. Las brechas de energía de las películas de Sb_2S_3 con STA no se calcularon porque se supone que resultarán muy semejantes a las películas sin STA, ya que los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas sin STA en el baño resultaron muy semejantes a los de las películas sin adición de STA.

2.4.5. Caracterización eléctrica

En la figura 2.14 se observa la fotorrespuesta de las películas de Sb_2S_3 de espesores de 200 a 600 nm horneadas a 300°C en N_2 . Las películas sin tratamiento hornear no mostraron fotosensibilidad.

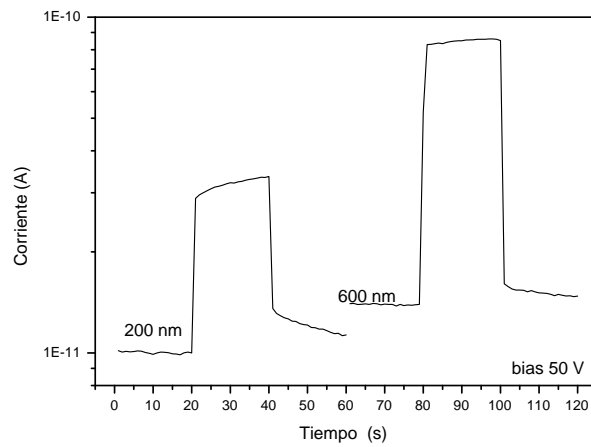


Figura 2.14: Fotorrespuesta de Sb_2S_3 horneado a 300°C en N_2

Se ha reportado que la adición de una pequeña cantidad de STA mejora la fotoconductividad de las películas Sb_2S_3 . Se hicieron experimentos añadiendo al baño 2.5 ml de STA de distintas concentraciones. Los resultados muestran un mejoramiento de la fotorrespuesta entre las muestras con STA y las que no tienen, lo cual corresponde con lo reportado en las referencias [27] y [25]. La fotorrespuesta de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} M horneadas a 300°C , 350°C y 400°C en N_2 se presenta en las figuras 2.15 2.16 y 2.17 respectivamente.

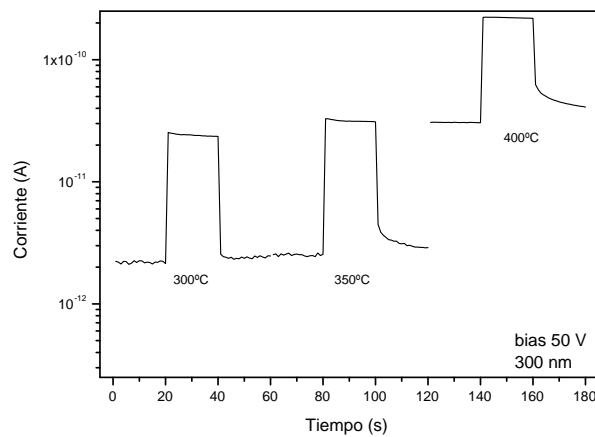


Figura 2.15: Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} M horneado en N_2

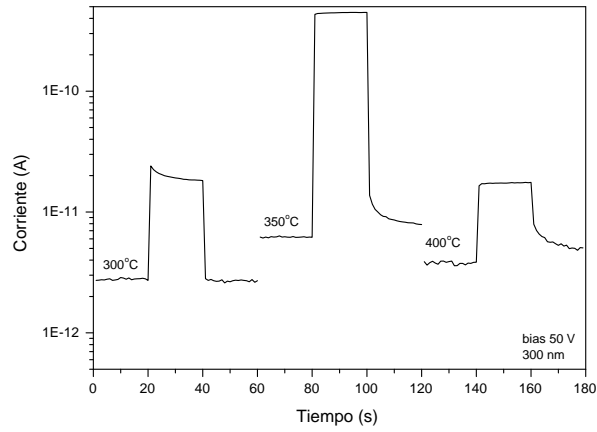


Figura 2.16: Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-4} M horneado en N_2

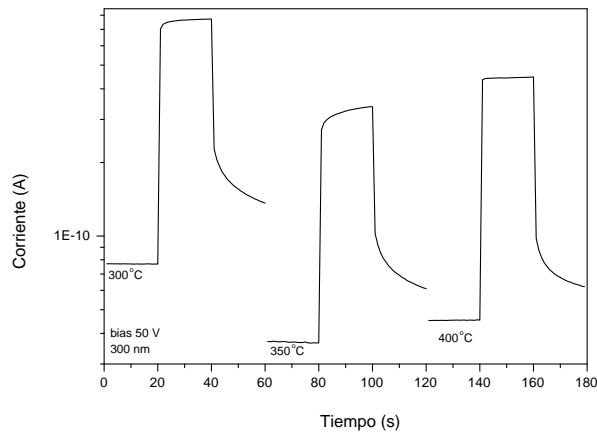


Figura 2.17: Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-5} M horneado en N_2

Se calculó la conductividad eléctrica de las películas delgadas de Sb_2S_3 horneadas a 300°C en N_2 , los resultados se presentan en la Tabla 2.6.

La conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} M horneadas a diferentes temperaturas se presenta en la tabla 2.7.

Los valores de conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-4} M horneadas a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 2.8.

La tabla 2.9 presenta los valores de conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-5} M horneadas a diferentes temperaturas.

Tabla 2.6: Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 de 200 y 600 nm de espesor, horneadas a 300°C en N_2

Sb_2S_3	$\sigma_I (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_O (\Omega\text{cm})^{-1}$
200 nm	1.15×10^{-8}	1×10^{-7}
600 nm	5.7×10^{-8}	5×10^{-8}

Tabla 2.7: Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} M horneadas en N_2

Sb_2S_3	$\sigma_I (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_O (\Omega\text{cm})^{-1}$
300°C	2.5×10^{-8}	2.2×10^{-9}
350°C	3.3×10^{-8}	2.5×10^{-9}
400°C	2.2×10^{-7}	3.0×10^{-8}

Tabla 2.8: Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-4} M horneadas en N_2

Sb_2S_3	$\sigma_I (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_O (\Omega\text{cm})^{-1}$
300°C	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-9}$
350°C	$\times 10^{-7}$	$\times 10^{-9}$
400°C	$\times 10^{-8}$	$\times 10^{-9}$

Tabla 2.9: Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-5} M horneadas en N_2

Sb_2S_3	$\sigma_I (\Omega\text{cm})^{-1}$	$\sigma_O (\Omega\text{cm})^{-1}$
300°C	7.69×10^{-7}	7.69×10^{-8}
350°C	3.33×10^{-7}	3.7×10^{-8}
400°C	4.55×10^{-7}	4.55×10^{-8}

2.5. Conclusiones

Se mejoró la técnica de depósito de películas delgadas de Sb_2S_3 al realizar el depósito con una temperatura inicial de 10°C e ir bajando gradualmente hasta 1°C . Manteniendo la temperatura a 1°C durante 4 - 9 horas de duración se obtuvieron espesores de hasta 400 nm. Con esta metodología se inhibe la formación de precipitado, lo cual ayuda en el depósito de películas homogéneas especularmente reflectivas como lo muestran los espectros de transmitancia y reflectancia tanto para

las muestras con depósito simple como para múltiples depósitos.

Los análisis de XRF mostraron que las composiciones elementales de Sb y S en las películas delgadas de Sb_2S_3 de distintos espesores mantienen la misma razón atómica de S/Sb antes y después del horneado de las películas a 300°C y 300 mTorr en N_2 . Los análisis de la estructura cristalina por XRD muestran que las películas de Sb_2S_3 horneadas en aire o en N_2 a 300°C presentan los picos correspondientes al mineral estibinita, pero la película sin hornear tiene cristalinidad muy pobre ya que no se identifican picos de XRD.

La medición de la fotorrespuesta indica que el proceso de horneado favorece la fotosensibilidad de las películas. Sin embargo no se obtuvo mejoramiento de la fotosensibilidad de las películas al utilizar el ácido silicotungstico de 10^{-5} M a 10^{-3} M en el baño, ni se observó en las películas la incorporación de tungsteno en forma de WO_3 en mediciones de XRF, a diferencia de lo reportado por Savadogo anteriormente, debido posiblemente al uso del complejo tiosulfato de antimonio en el presente trabajo.

La brecha de energía óptica de las películas delgadas de Sb_2S_3 resultó de 2.12 eV antes del horneado, valor esperado para este material ya que el borde de absorción mostrado en los espectros de transmitancia y reflectancia se encuentra en la longitud de onda de ≈ 590 nm, correspondiente a esta energía. Para la muestra horneada a 300°C en N_2 el valor de la brecha de energía resultó de 1.76 eV correspondiente a lo reportado en la literatura y adecuado para materiales absorbedores. Las características ópticas y eléctricas de las películas delgadas de Sb_2S_3 sitúan a éstas como un material apropiado para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares. En el presente trabajo, la película delgada de Sb_2S_3 funciona como capa intrínseca en las estructuras fotovoltaicas, presentadas en el Capítulo 4.

Capítulo 3

Multicapas de Sb_2S_3 con CuS y Cu_{2-x}Se

En este capítulo se presenta el desarrollo de compuestos obtenidos por la reacción de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{CuS}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ por depósito químico, así como los resultados de la caracterización óptica, eléctrica y estructural de estos compuestos, formados para producir los sistemas ternarios Cu-Sb-S/Se . Los compuestos ternarios por sus características optoelectrónicas se proponen como material absorbedor en las estructuras fotovoltaicas que se presenta en el Capítulo 4.

3.1. Películas delgadas de Sb_2S_3 con CuS

El interés en los sistemas ternarios Cu-Sb-S/Se pertenecientes al grupo de compuestos semiconductores I-V-VI surgió debido a su importancia en la química de estado sólido y a su aplicación potencial como semiconductores de brecha de energía pequeña o mediana. Se ha reportado la obtención de nanocristales de CuSbS_2 en solución de etilendiamina por procesos solvotérmicos a partir de 0.96 g de CuI (5.04 mmol), 1.15 g de SbCl_3 (5.04 mmol) y 0.4 g de S (12.5 mmol) [39].

Se han obtenido nanocristales de Ag_3SbS_3 y Cu_3SbS_3 por la reacción entre AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ con SbCl_3 en Tiourea y glicol [40]. Rodríguez-Lazcano *et al* han reportado la obtención de películas delgadas de CuSbS_2 mediante la reacción a 350-400 °C de una película Sb_2S_3 y una de CuS obtenidas por depósito químico, con brecha de energía de 1.52 eV, conductividad eléctrica tipo *p* de $0.03 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, coeficiente de absorción óptica $\alpha \approx 10^5 \text{cm}^{-1}$ [41]. Estas características optoelectrónicas son apropiadas para material absorbedor en celdas solares de película delgada.

Tradicionalmente estos materiales se han obtenido por reacciones de estado sólido que requieren alta temperatura, protección con atmósferas inertes y de larga

duración. Uno de los objetivos de la química de estado sólido es obtener nuevos materiales a temperaturas relativamente bajas y evitar el uso de solventes tóxicos. En este sentido las películas obtenidas con esta metodología satisfacen varios de estos criterios.

Depósito químico de películas delgadas de CuS sobre Sb_2S_3

Se depositaron películas delgadas de CuS sobre sustratos de vidrio marca corning con capa previa de Sb_2S_3 de ≈ 300 nm de espesor y se hornearon a diferentes temperaturas en N_2 a 300 mTorr de presión ($\approx 0.4 \times 10^{-4}$ Atm) con el propósito de obtener el compuesto ternario Cu-Sb-S que fungirá como material absorbedor en la estructura fotovoltaica.

Las películas delgadas de CuS se obtuvieron a partir de los reactivos mostrados en la tabla 3.1. La temperatura del baño se controló a 30°C [42]:

Tabla 3.1: Composición del baño químico de CuS

Reactivo	Molaridad	Cantidad	Proveedor
CuCl_2	0.5 M	10 ml	Monterrey
TEA	50%	8 ml	J.T. Baker
NaOH	1M	10 ml	Monterrey
NH_4OH	30%	8 ml	J.T. Baker
TU	1M	6 ml	Monterrey
Agua desionizada		58 ml	

Las películas obtenidas con esta formulación son homogéneas, especularmente reflectivas y no muestran desprendimiento.

3.2. Resultados

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de la composición, estructura cristalina, y de las características ópticas y eléctricas de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ y lo que resulta del horneado de éstas.

3.2.1. Medición de espesor

La medición de espesor total de la película multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ con duración de depósito de CuS de 0.5 h a 2 h se realizó con el equipo y la metodología reportada en el Capítulo 2. La tabla 3.2 muestra la medición de espesor total de la película multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ sin hornear.

Estos resultados indican que hay disolución de la película de Sb_2S_3 en el baño de CuS ya que la película de Sb_2S_3 sobre la que se realizó el depósito de CuS es de ≈ 300 nm de espesor. Estos resultados se comprobarán en la siguiente sección mediante el análisis de composición química por XRF.

Tabla 3.2: Espesor total de la película Sb_2S_3 (300 nm)-CuS (0.5-2h)

Duración de CuS (h)	espesor (nm)
0.5 h	205
1.0 h	303
1.5 h	304
2.0 h	305

3.2.2. Análisis de composición por XRF

Los espectros de XRF se obtuvieron con el equipo y las condiciones reportadas en el Capítulo 2. Las intensidades de los picos de XRF de las películas de Sb_2S_3 -CuS se obtuvieron utilizando un cristal analizador pentaerytrita PE (002) para detectar la radiación L_β del Sb y K_α del S y un cristal de LiF (100) para detectar la radiación K_α del Cu. El ángulo 2θ en el que aparece el pico correspondiente al Cu es $2\theta=45.0044^\circ$, para el Sb es $2\theta=43.269^\circ$ y para el S es $2\theta=75.8214^\circ$. En una muestra típica de Sb_2S_3 utilizada para el depósito de CuS se obtuvieron las intensidades de los picos de XRF como se muestra en la tabla 3.3.

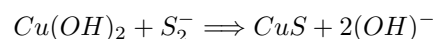
Tabla 3.3: Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en una película delgada de Sb_2S_3 sin hornear

Elemento	Intensidad (cps)
Sb	7293
S	44274
S/Sb	6.07
S'	0.25

Considerando la razón 2:3 entre Sb:S en la película delgada de Sb_2S_3 se obtuvo el factor de sensibilidad relativa $S' \approx 0.25$, como se muestra en la tabla 3.3. Como se explicó en el Capítulo 2 cuando se multiplica S (cps) por S' y se divide por Sb (cps) se obtiene la razón atómica S/Sb de 3/2.

La tabla 3.4 muestra que en el caso de depósito químico de película delgada de CuS sobre vidrio, la intensidad de los picos de Cu y S K_α aumenta con la duración de depósito de CuS de 0.5 h a 2 h.

Se considera que el depósito químico de CuS inicia con la adsorción de $Cu(OH)_2$ sobre el vidrio y por la reacción de éste con S^{2-} se produce el CuS:



Así, se espera que la abundancia relativa de Cu comparada con la del S sea mayor en la película depositada 0.5 h que en la que se depositó durante 2 h.

Tabla 3.4: Intensidades en (cps) de los picos Cu- K_α y S- K_α en películas delgadas de CuS sobre vidrio sin hornear

Elemento	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
Cu	351	555	970	2189
S	1112	2156	4120	10211
(S/Cu)	0.66	0.82	0.89	1

La tendencia de aumento en la razón de las intensidades relativas de Cu y S está de acuerdo con este modelo de crecimiento.

Considerando que la composición es 1:1 para Cu:S en el CuS para la duración de depósito de 2 h, se obtiene un valor de factor de sensibilidad relativa de $S = 0.21$ para el S relativo al Cu.

En la tabla 3.5 se observa que el depósito de CuS sobre la película delgada de Sb_2S_3 ocurre de manera acelerada. Esto se debe a que la presencia de Sb_2S_3 provee la superficie catalítica para la condensación de Cu^{2+} y S^{2-} para la formación de CuS. Se estima el S (cps) correspondiente al Sb por la operación $\frac{1.5(cps)}{0.25}$ que para la película de 0.5 h de CuS es 9036. Así S (cps) correspondiente al CuS es 37430.

Tabla 3.5: Intensidades en (cps) de los picos Cu- K_α , S- K_α y Sb- L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 -CuS con CuS depositado durante 0.5 h a 2 h

Elemento	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
Cu	8454	9694	11107	14762
S	46466	50947	54449	67304
Sb	1506	1589	1604	1828
(S) $_{Sb_2S_3}$	9036	9534	9624	10968
(S) $_{CuS}$	37430	41413	44825	56336

Se observa que la razón de (Cu/S_{CuS}) es el factor de sensibilidad relativa $S \approx 0.21$ mencionado en la tabla 3.4, se mantiene aproximadamente en este valor en el sistema Sb_2S_3 -CuS.

Las características más notables de las tablas 3.4 y 3.5 son:

- La razón (Cu/S_{CuS}) estimada para la duración de depósito de sulfuro de cobre de 0.5 h y 1 h en la tabla 3.5 es ≈ 0.21 igual que en la tabla 3.4, garantizando así la validez de la técnica de XRF aplicada en la evaluación de la composición relativa en el sistema Sb_2S_3 -CuS y Cu-Sb-S.
- Existe un crecimiento acelerado de CuS sobre Sb_2S_3 , como se muestra en la figura 3.1.
- Hay disolución de Sb_2S_3 en el baño de CuS: Tomando en cuenta la intensidad de las películas testigo (Tabla 3.3) para Sb- L_β de 7293 cps y del orden de

1600 cps en el sistema Sb_2S_3 -CuS se considera que hay una pérdida de 78 % de la película delgada de Sb_2S_3 en el baño de depósito de CuS.

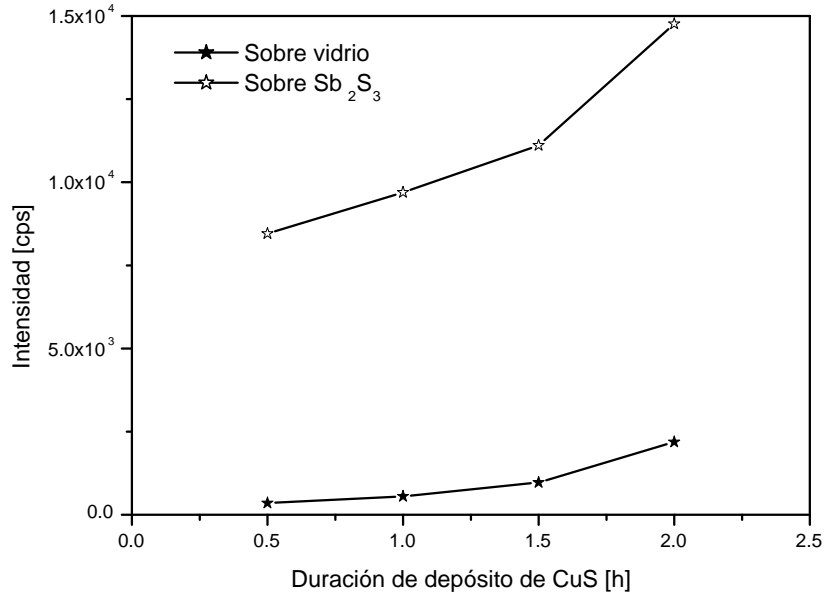
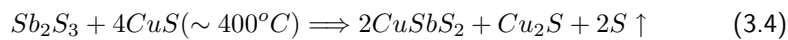
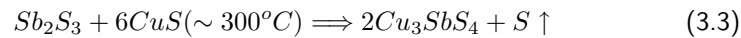
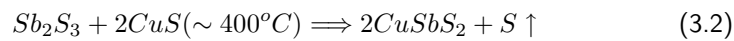
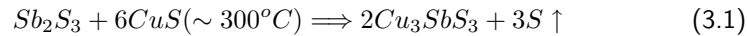


Figura 3.1: Intensidades en cps de los picos de XRF Cu- K_{α} en películas delgadas de CuS depositadas sobre vidrio y sobre Sb_2S_3

En la tabla 3.6 se muestran los resultados de XRF en las películas delgadas de Sb_2S_3 -CuS horneadas a 350 °C.

En los resultados que se presentarán enseguida y en artículos publicados anteriormente [41] se encontró que se lleva a cabo la reacción en estado sólido a temperatura de 300-400 °C para la formación de compuestos Cu-Sb-S. Dependiendo de la temperatura y la cantidad relativa de Sb_2S_3 y CuS en la película multicapa de Sb_2S_3 -CuS se esperan distintas reacciones:



De los datos presentados en la tabla 3.6 se observa lo siguiente:

Tabla 3.6: Intensidades en (cps) de los picos Cu-K_α , S-K_α y Sb-L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 - CuS con CuS depositado durante 0.5 h a 2 h horneadas a 350°C en N_2

Elemento	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h
Cu	12908	14454	17485	17456
S	46079	53125	62715	62560
Sb	2163	2596	2367	2253
$(\text{S})_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$	12978	15576	14202	13518
$(\text{S})_{\text{CuS}}$	33101	37549	48513	49042

- Las intensidades de los picos Cu-K_α son relativamente altas, así como las de Sb-L_β comparados con los valores correspondientes a la misma duración de depósito de CuS sin hornear. Esto puede ocurrir debido a la variación de espesor de las películas delgadas de Sb_2S_3 del fondo del vaso de precipitado hacia arriba en la posición vertical del portaobjeto. En todos los casos la parte inferior de la película fue utilizada para analizar muestras sin hornear, involucrando muestras relativamente más gruesas para el horneado a 350°C .
- Para la duración de depósito de 1.5 h de CuS se observa que el espesor de Sb_2S_3 es hasta 50 % mayor (2367 cps comparado con 1604 cps tabla 3.5) y un aumento del mismo orden en el espesor de CuS (17485 comparado con 11107 cps, tabla 3.5). La razón de intensidades de los picos en cps de $\text{Cu}/\text{S}_{\text{CuS}}$ es de 0.38 evaluado con la misma metodología descrita para la tabla 3.5, lo que implica una reducción en el contenido de S.
- La razón $0.38/0.21 \approx 1.8$ que se espera de la conversión de CuS a $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (digenita) en el proceso de horneado que es equivalente al Cu_9S_5 que involucra 4 enlaces tipo Cu_2S y un enlace CuS ($4 \text{Cu}_2\text{S} + 1 \text{CuS} = \text{Cu}_9\text{S}_5 \cong \text{Cu}_{1.8}\text{S}$). Como se observa en las ecns: (3.1), (3.2), (3.3) y (3.4) en los compuestos Cu-Sb-S el estado de oxidación de Cu es Cu^+ .
- La formación de $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (digenita) y $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (chalcocita) al hornear, ha sido reportada por Nair *et al* [43].

3.2.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron con la radiación Cu-K_α ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) mediante un difractómetro marca Rigaku. Se analizaron las películas de CuS de 0.5 h y 2 h de duración sobre la película delgada de Sb_2S_3 , horneadas a 350°C , 300 mTorr en N_2 1 h. Los patrones de XRD se corrieron con ángulo fijo a $\theta=1.5^\circ$ y $\theta=0.2^\circ$.

La formación del compuesto ternario $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ se obtuvo después de hornear a 350°C las películas Sb_2S_3 con 30 min de duración de depósito de CuS . Esto se demuestra en la figura 3.2 donde se observa que los picos de XRD corresponden

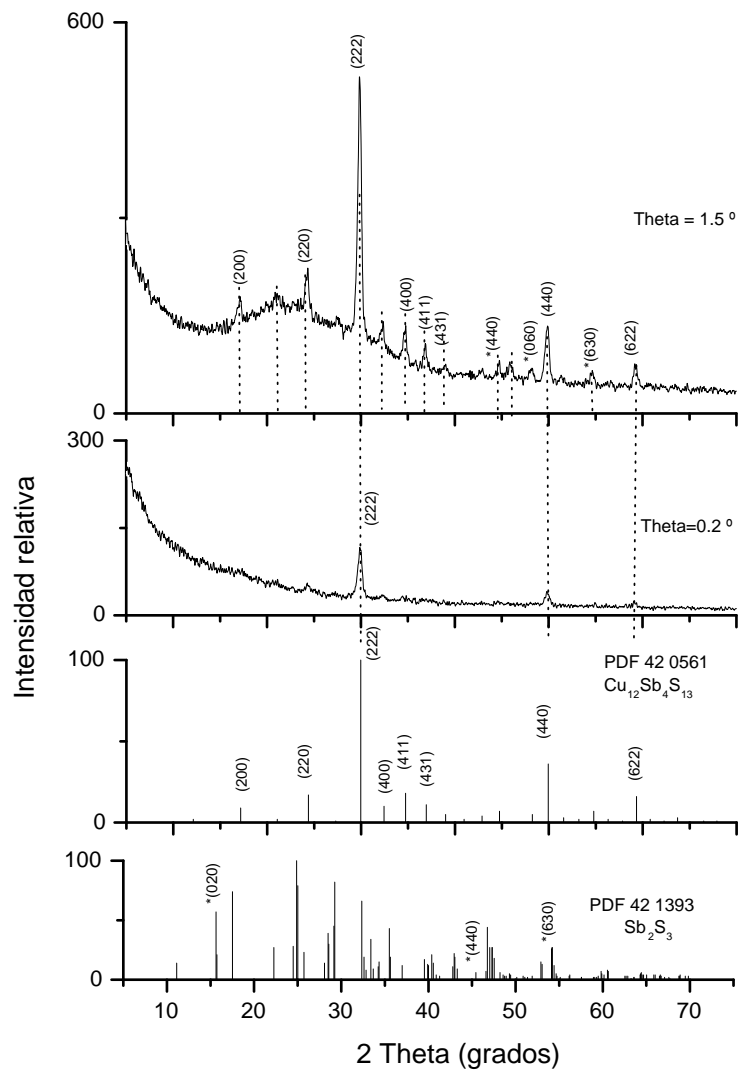


Figura 3.2: Patrón de XRD de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ 0.5 h horneada a 350°C 1 h en N_2

con los del patrón estándar, PDF-420561, de la tetrahedrita, ya que se aprecian los picos correspondientes a los planos (222), (440) y (622) que son los tres picos principales del $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$.

Con $\theta=1.5^\circ$ de incidencia, se observan picos de otros planos de $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ de acuerdo en general a intensidades relativas y posiciones 2θ de los picos. La forma-

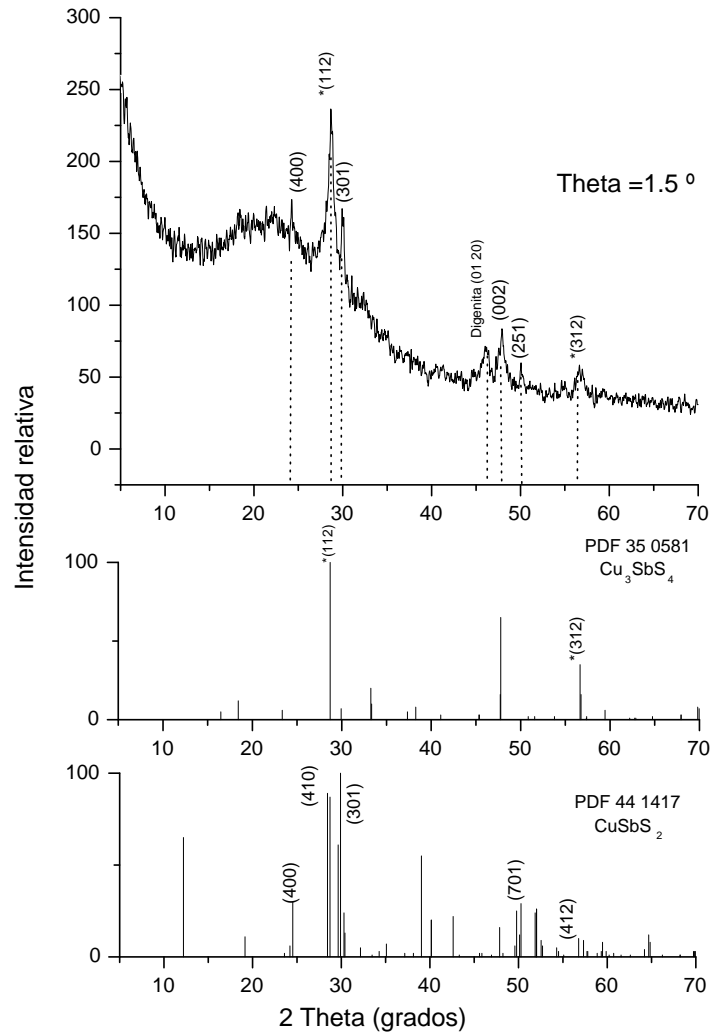


Figura 3.3: Patrón de XRD de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ (2 h) horneada a 350°C 1 h en N_2

ción del compuesto ternario CuSbS_2 se obtuvo al hornear a 350°C y 300 mTorr en N_2 durante 1 h la película de CuS de 2 h de duración de depósito sobre la película delgada de Sb_2S_3 . En el patrón de XRD con $\theta=1.5^\circ$ aparecen los picos correspondientes a los planos (410), (301), (421), (002) y (521) del patrón estándar del CuSbS_2 , PDF 44 1417, confirmando la formación del compuesto ternario CuSbS_2 , como se muestra en la figura 3.3.

3.2.4. Análisis de las propiedades ópticas

La medición de las propiedades ópticas como son la transmitancia y reflectancia, se realizó con un espectrofotómetro marca Shimadzu modelo UV-3101 en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 2500 nm. Los espectros de transmitancia y reflectancia especular así como la curva de transmitancia corregida por pérdidas por reflectancia, denominada T_{corr} de las películas delgadas de $Sb_2S_3 + CuS$ sin hornear y hornear a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2 se muestran en las figuras 3.4 y 3.5 respectivamente.

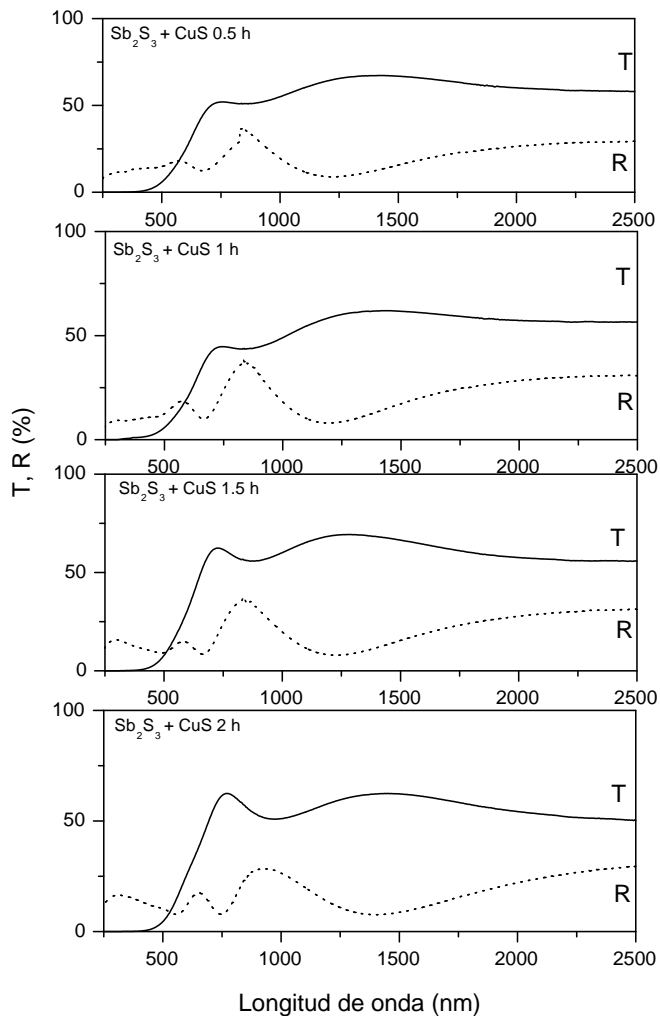


Figura 3.4: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de $Sb_2S_3 + CuS$

En general la transmitancia es menor al 60% en las películas sin hornear, como lo muestra la figura 3.4. En las películas horneadas se observa una reducción en la transmitancia, siendo ésta en promedio menor al 40%, (figura 3.5). Este comportamiento es típico de materiales conductivos. En la figura 3.4 se observa que a mayor duración del tiempo de depósito de CuS , la transmitancia es menor debido a la alta conductividad de la película del CuS . En la figura 3.5 se observa que el borde de absorción se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda mayores, por lo tanto, se espera que la brecha de energía prohibida disminuya con el proceso de horneado.

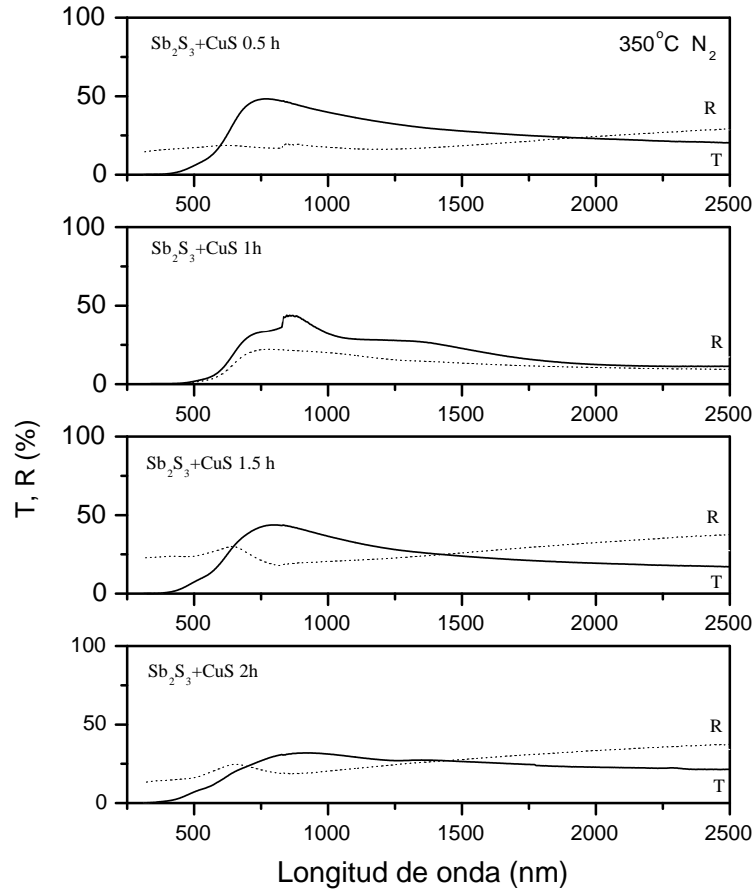


Figura 3.5: Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ horneadas a 350°C en N_2

3.2.5. Cálculo de la brecha de energía

La brecha de energía de las películas de Sb_2S_3 - CuS con duración de depósito de la película de CuS de 0.5 h horneada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 300 mTorr en N_2 se calculó extrapolando al eje de las abscisas la parte lineal de la gráfica de $(\alpha E)^{2/3}$ vs E . El coeficiente de absorción óptica α se obtuvo a partir de los valores de transmitancia, reflectancia en el rango de longitudes de onda de 500 a 800 nm, ya que de acuerdo con la figura 3.5, es en $\approx 800\text{ nm}$ donde inicia el borde de absorción.

El valor calculado para la brecha de energía fue de $E_g=1.56\text{ eV}$, y se indica en la figura 3.6. En esta figura el eje vertical representa el producto αE a la potencia $2/3$ en $[\text{eV cm}^{-1}]^{2/3}$ y el eje horizontal la energía del fotón E en [eV].

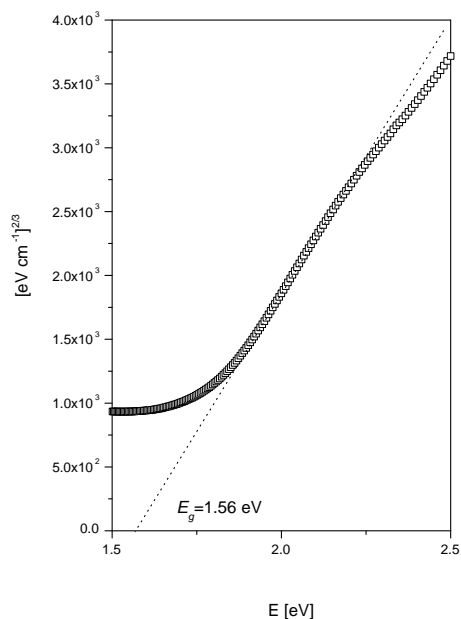


Figura 3.6: Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en [eV] de la película de Sb_2S_3 + CuS horneada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2

El valor obtenido de la brecha corresponde con la energía en la longitud de onda de $\approx 800\text{ nm}$ y es adecuado para materiales absorbedores.

3.2.6. Caracterización eléctrica

Para la medición se pintaron electrodos de pintura de plata de configuración coplanar de 5 mm de largo por 5 mm de separación. Se obtuvo conductividad eléctrica tipo p para todas las películas.

Debido a la alta conductividad del CuS las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ no muestran fotosensibilidad, como se observa en la figura 3.7.

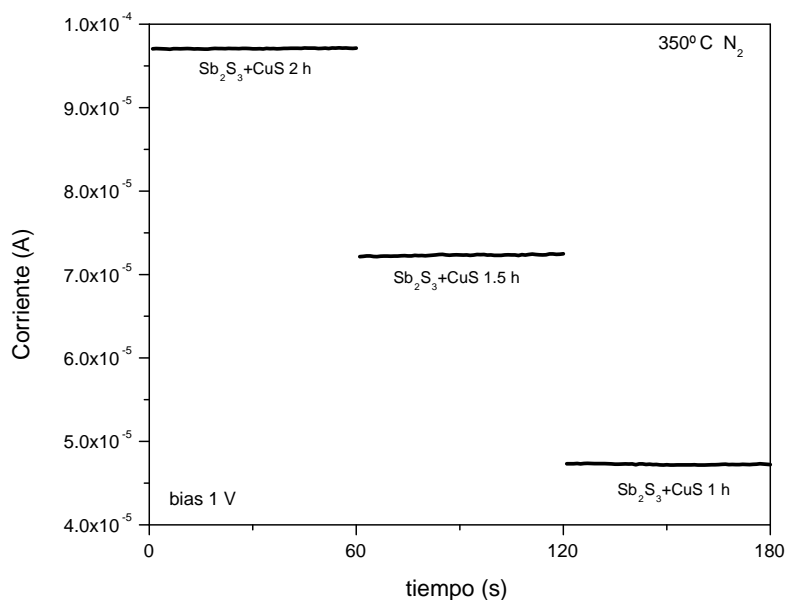


Figura 3.7: Fotorrespuesta de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuS}$ horneadas a 350°C y 300 mTorr en N_2

3.3. Películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Se sabe por trabajos realizados anteriormente en el CIE [44], que el Cu_{2-x}Se tiene una alta cristalinidad y es tipo p; posee brecha de energía directa de $E_g = 2.2$ eV e indirecta de $E_g = 1.4$ eV. El valor de brecha indirecta es adecuado para aplicaciones en celdas solares. Se han reportado diferentes técnicas para obtener estas películas: evaporación al vacío, electrodeposición, depósito químico, etc.

Depósito químico de películas delgadas de Cu_{2-x}Se sobre Sb_2S_3

En el presente trabajo se depositaron películas de Cu_{2-x}Se de 1 a 4 h de duración de depósito, sobre sustratos de vidrio y sobre películas delgadas de Sb_2S_3 de 300 nm de espesor previamente depositadas sobre vidrio (portaobjeto marca Corning) a temperatura de 30°C .

Para la preparación del baño químico, se utilizó la mezcla de soluciones descritas en la tabla 3.7. La solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) se preparó con

el reflujó de 4 g de polvo de selenio en la solución acuosa de 12.5 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3). A temperatura de ~ 98 °C, durante ~ 4 h se obtiene la solución ≈ 0.4 M de selenosulfato de sodio cuando se afora a 100 ml.

Tabla 3.7: Composición del baño químico de Cu_{2-x}Se

Reactivo	Molaridad	Peso fórmula	Cantidad	Proveedor
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.5 M	249.68	10 ml	J.T. Baker
NH_4OH	15 M		5 ml	J.T Baker
Na_2SeSO_3	0.4 M		10 ml	Solución fresca
Agua desionizada			75 ml	

Se observó muy buena adherencia y crecimiento homogéneo de la película de Cu_{2-x}Se sobre sustratos con capa previa de Sb_2S_3 , la calidad y el espesor fueron inferiores sobre sustratos de vidrio solo, como se observa en la tabla 3.9. Esto se debe a que la película de Sb_2S_3 provee la superficie catalítica para la formación de la película de Cu_{2-x}Se , como se muestra en la sección 3.4.2 de este Capítulo.

3.4. Resultados

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ y lo que resulta del horneado de éstas. Se analizaron los resultados de XRF sobre la composición química de las películas depositadas, de XRD sobre la estructura cristalina, así como las características ópticas y eléctricas. Los equipos utilizados y procedimientos de medición, son semejantes a los que se emplearon para el análisis de las películas delgadas de Sb_2S_3 en el Capítulo 2 y para las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$, analizadas en este Capítulo.

3.4.1. Medición de espesor

La medición de espesor de la película Sb_2S_3 sobre la cual se depositó la película de Cu_{2-x}Se con duración de depósito de Cu_{2-x}Se de 1 h a 4 h se realizó con el equipo y la metodología reportada en el Capítulo 2. Los resultados se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8: Espesor total de la película Sb_2S_3 (300 nm)- Cu_{2-x}Se (1-4 h)

Duración de Cu_{2-x}Se (h)	espesor (nm)
1 h	351
2 h	519
3 h	417
4 h	505

En estos resultados se observa que: la película de Sb_2S_3 actúa como superficie catalítica para el crecimiento acelerado de la película de Cu_{2-x}Se ; y no existe disolución de la películas de Sb_2S_3 como ocurrió en el caso de las películas multicapa de Sb_2S_3 - CuS .

3.4.2. Análisis de composición por XRF

En la tabla 3.9 se presenta la intensidad de los picos de Cu K_α y Se K_α analizados con un cristal de $\text{LiF}(100)$ y de los picos S K_α analizados con un cristal $\text{PE}(002)$, con el tubo de rayos X operando a 60 kV y 50 mA, que están presentes en las películas delgadas de Cu_{2-x}Se ($x=0.15$) depositadas sobre vidrio como función de la duración: 1h, 2h, 3h, y 4h. El ángulo 2θ en el que aparece el pico correspondiente al Cu es $2\theta=45.0044^\circ$, para el S es $2\theta=75.8214^\circ$ y para el Se $2\theta=31.8476^\circ$. Dado que la fuente de Se es el, Na_2SeSO_3 y existe un exceso de Na_2SO_3 en la solución, se espera que la película depositada también muestre la presencia de la fase CuS o un compuesto ternario tipo $\text{Cu}(\text{S}/\text{Se})$

Tabla 3.9: Intensidades en (cps) de los picos Cu, S, y Se K_α en películas delgadas de Cu_{2-x}Se sobre vidrio

Elemento	1 h	2 h	3 h	4 h
Cu	775	3012	9520	17394
Se	1102	3121	8922	15782
S	1477	1496	1280	1275
$(\text{Cu})_{\text{CuS}}$	310	314	269	268
$(\text{Cu})_{\text{Cu}_{2-x}\text{Se}}$	465	2698	9251	17126
$(\text{Cu})_{\text{CuS}}/(\text{Cu})_{\text{Cu}_{2-x}\text{Se}}$	0.67	0.12	0.03	0.016

Si se considera que el depósito empieza con un fase de nucleación que involucra $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y su reacción con S^{2-} y Se^{2-} disponible en el baño, se puede evaluar el Cu asociado al S^{2-} y al Se^{2-} . Para evaluar el S asociado al Cu se puede suponer que está presente el CuS , y así se puede utilizar el factor de sensibilidad de S relativo al Cu $S=0.21$, y sin considerar algún efecto matriz por la presencia de Cu_{2-x}Se . Este procedimiento ayudaría a establecer un factor de sensibilidad relativo para el Se en $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$, (berzelianita). En las condiciones de medición utilizadas en el presente trabajo, para obtener el factor de sensibilidad relativa de Se se consideró la duración de depósito de 4 h de Cu_{2-x}Se , en donde se considera que la fase $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se ha convertido totalmente a CuS o $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ y la presencia de la fase CuS es $\sim 1\%$. Así para obtener la razón de intensidades de Se/Cu en cps de $1/1.85=0.54$ se deben multiplicar las cps de Se K_α por el factor 0.54. Con base en los resultados presentados en la tabla 3.9 se concluye lo siguiente:

- El contenido de S en la película delgada no aumenta con la duración de depósito de 1 h a 4 h, sugiriendo así que una fase de CuS está presente en la etapa inicial de depósito, pero no sigue depositándose en la película.

- Las intensidades de Se relativas a Cu disminuyen con la duración de depósito, aproximándose progresivamente a un valor constante hacia 3 h y 4 h. Esto sugiere que el Cu_{2-x}Se adquiere una composición constante, que según los resultados reportados anteriormente es Cu_{2-x}Se ($x = 0.15$) [44]. La presencia de esta fase será demostrada enseguida.
- El depósito de $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ desde el punto de vista de enlace químico, requiere la conversión de iones de Cu^{2+} provenientes de la disolución de CuSO_4 hacia Cu^+ . Se ha discutido que esta conversión será posible por la presencia de los iones de Na_2SeSO_3 [45].

La tabla 3.10 presenta las intensidades de los picos de XRF de Cu K_α y Se K_α que están presentes en las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ como función de la duración de depósito de Cu_{2-x}Se de 1h, 2h, 3h, y 4h analizados con un cristal de LiF(100) y de los picos Sb L_β y S K_α analizados con un cristal PE (002), con el tubo de rayos X operando a 60 kV y 50 mA. El ángulo 2θ en el que aparece el pico correspondiente al Cu es $2\theta=45.0044^\circ$, para el S es $2\theta=75.8214^\circ$, para el Sb $2\theta=43.2690^\circ$ y para el Se $2\theta=31.8476^\circ$. Las intensidades de los picos de XRF de la muestra típica de Sb_2S_3 utilizada para el depósito de Cu_{2-x}Se se mostraron en la tabla 3.3. Para la misma duración de depósito se detectan intensidades considerablemente altas cuando las películas delgadas de Cu_{2-x}Se se depositan sobre Sb_2S_3 . A diferencia del depósito de CuS sobre Sb_2S_3 presentado en las tablas 3.5 y 3.6 en el presente caso las intensidades de los picos de de XRF para Sb- L_β (~ 4311 cps) son altas, sugiriendo la ausencia de una disolución notable de Sb_2S_3 en el baño.

Tabla 3.10: Intensidades en (cps) de los picos Cu, Se y S- K_α , y Sb- L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 con Cu_{2-x}Se depositado durante 1 h a 4 h

Elemento	1 h	2 h	3 h	4 h
Cu	12801	24170	31766	37872
Sb	6295	6567	4311	5095
Se	7491	17231	24085	30361
S	37595	32077	19636	19540

La figura 3.8 muestra las intensidades de los picos de Cu- K_α en las películas depositadas sobre vidrio y sobre Sb_2S_3 para la misma duración de depósito. Se considera que el depósito del calcogenuro de cobre sin disolución considerable de la película de Sb_2S_3 destinada para la formación de compuestos Cu-Sb-S-Se es ventajoso.

En la tabla 3.11 se muestran las intensidades de los picos de XRF observados en las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 350°C en N_2 . Se observa aquí al comparar con los datos de la tabla 3.10 que en el proceso de horneado no ocurre pérdida relativa de ninguno de los elementos. Los compuestos que se formarán a través de la reacción se analizarán por XRD.

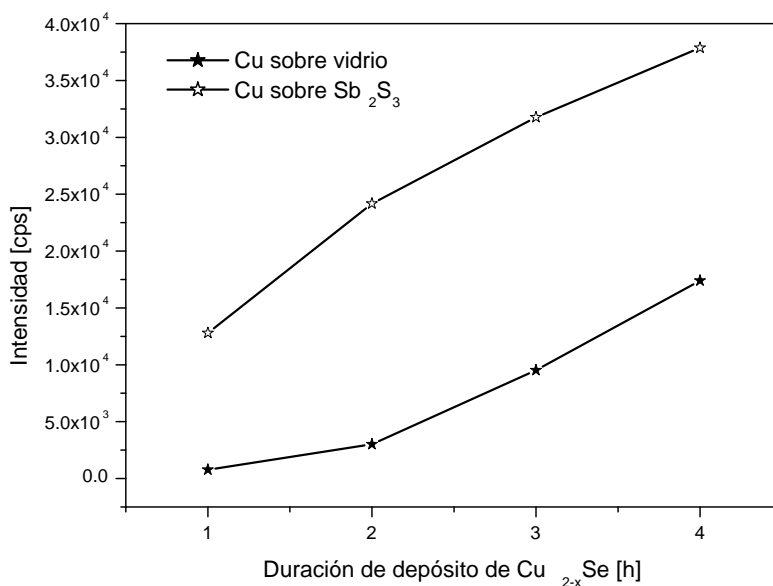


Figura 3.8: Intensidades en cps de los picos de XRF Cu-K_α en películas delgadas de Cu_{2-x}Se depositadas sobre vidrio y sobre Sb_2S_3

Tabla 3.11: Intensidades en (cps) de los picos Cu , Se y S-K_α , y Sb-L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 con Cu_{2-x}Se depositado durante 1 h a 3 h horneadas a 350°C en N_2

Elemento	1 h	2 h	3 h
Cu	12898	23490	35771
Sb	6231	6798	3602
Se	8826	16927	25494
S	35064	35367	23286

3.4.3. Análisis de la estructura cristalina por XRD

Las películas de Cu_{2-x}Se tienen alta cristalinidad similar a la del mineral berzelianita y se mantienen estables cuando se hornean en N_2 a 300°C . Arriba de ésta, hay pérdida parcial de selenio que permite la presencia de Cu_2Se en la película [44]. Se obtuvieron multicapas con películas de Sb_2S_3 de 300 nm de espesor como base; sobre ésta se depositó el Cu_{2-x}Se con duración de depósito de 1 h a 4 h, los patrones de XRD se muestran en la figura 3.9.

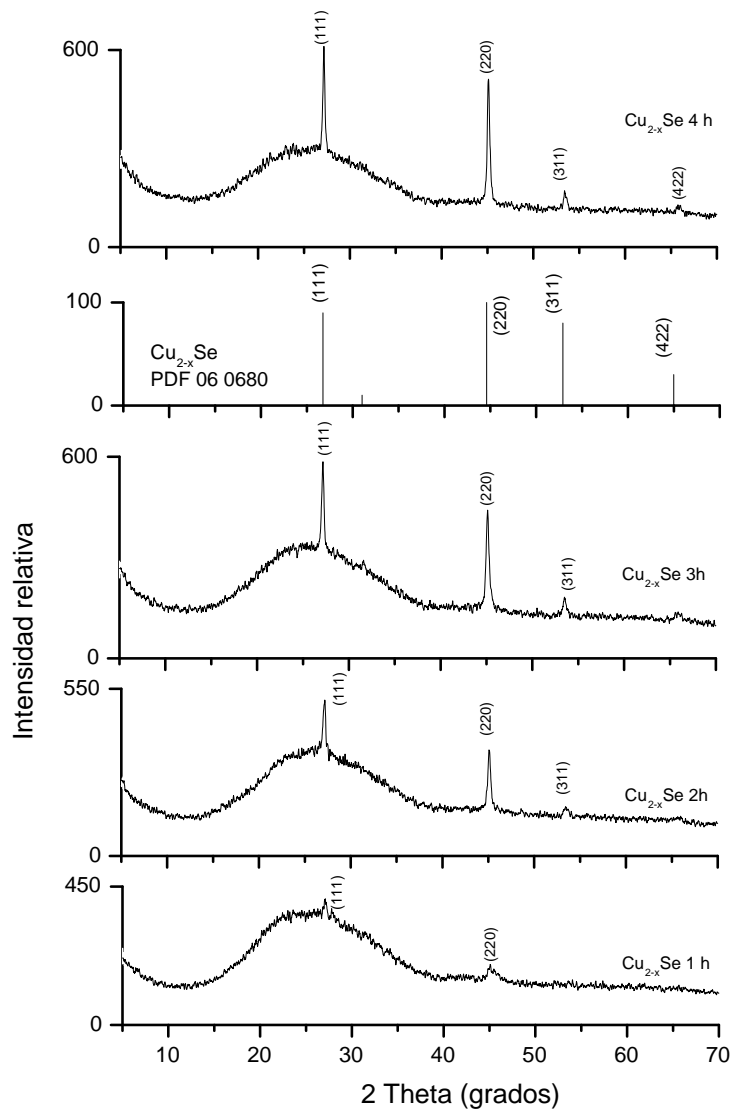


Figura 3.9: Patrón de XRD de películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ sin hornear

En el difractograma se detecta la presencia de los picos correspondientes a los planos (111), (220) y (311) del patrón estándar del mineral berzelianita, PDF 060680. La intensidad de los picos crece sistemáticamente con la duración de depósito de la película de Cu_{2-x}Se debido al aumento de espesor indicado en los resultados de XRF mostrados en la figura 3.8.

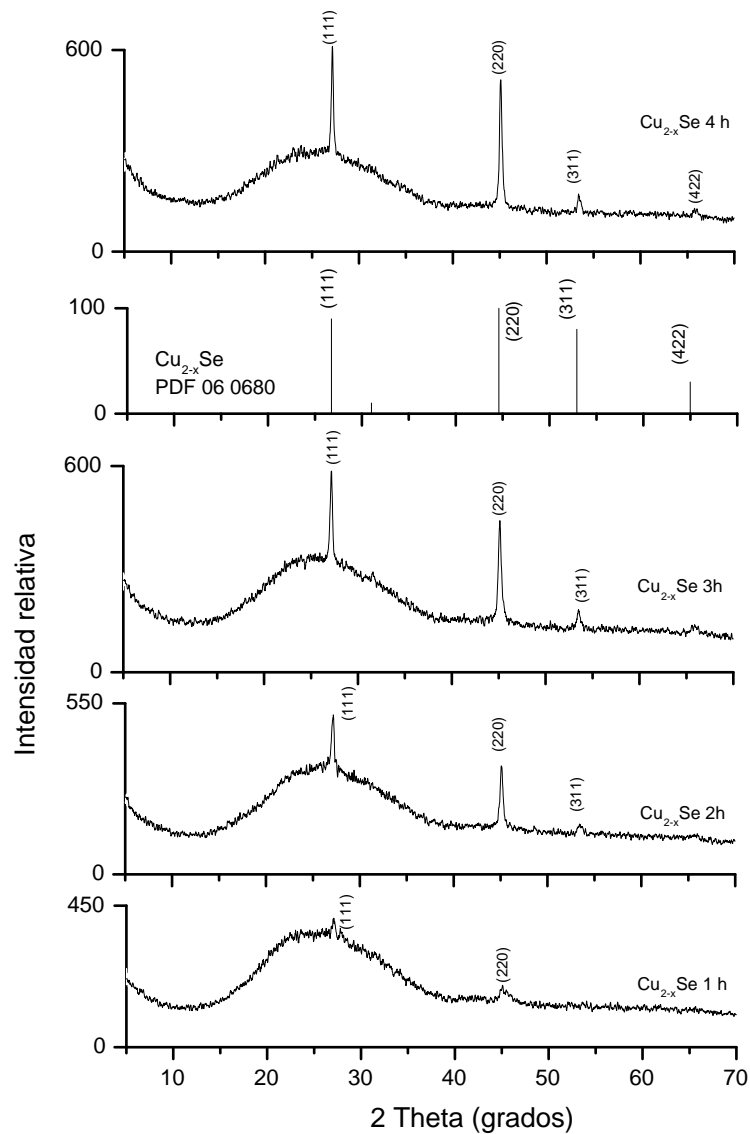


Figura 3.10: Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 300°C y 300mTor en N_2

Del horneado de estas películas a 300°C y 300 mTor en N_2 , en el patrón XRD obtenido con ángulo rasante de $\theta=0.5^\circ$ (figura 3.10) no se observa la formación de compuestos Cu-Sb-(S/Se) , sólo una transformación de fases en la estructura, ya que

en el difractograma de la película con 1 h de duración de depósito de Cu_{2-x}Se se aprecian los picos (101), (102), (110) y (116) del CuSe , PDF 27-0185. En la película con 2 h de duración de Cu_{2-x}Se el pico (101) se junta con el (102) produciendo un aumento en la intensidad.

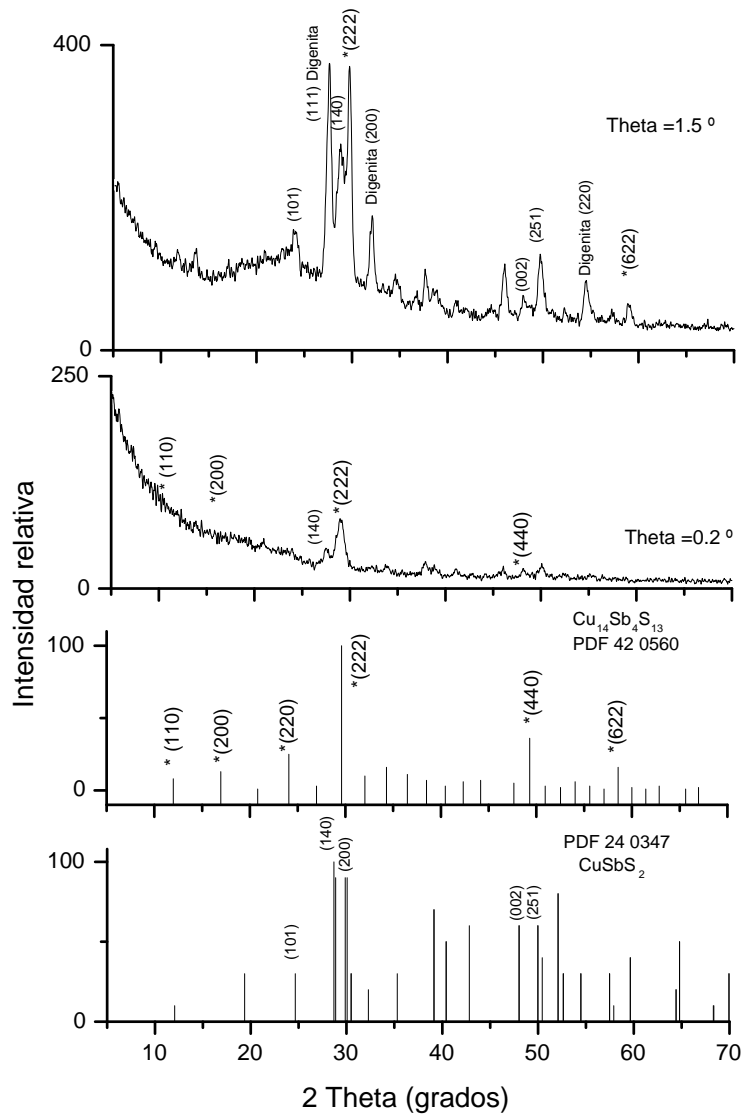


Figura 3.11: Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (1 h) horneadas a 350°C y 300mTor en N_2

En las películas con 3 h y 4 h de duración de depósito de Cu_{2-x}Se se pierden los picos del CuSe y se aprecian los picos (111), (220) y (311) correspondientes al patrón estándar del mineral berzelianita, PDF 06-0680. Sin embargo aumento en la anchura del pico (220) y (311) indica la presencia de CuS en la película ya que se traslapa con los picos (110) y (201) de dicha fase.

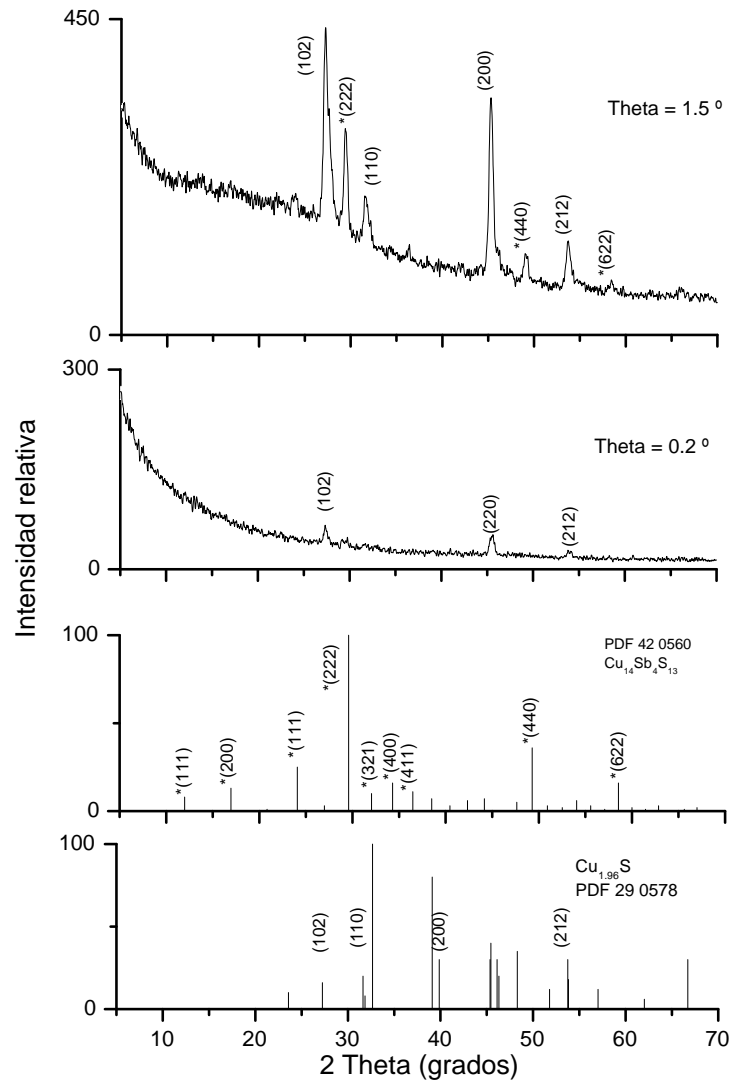


Figura 3.12: Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (4h) horneadas a 350°C y 300mTor en N_2

Se esperaba la formación de compuestos ternarios Cu-Sb-(S/Se) pero con estas condiciones de horneado no se consiguió. Así se establece que a 300°C no se lleva a cabo la reacción del sistema $Sb_2S_3 - Cu_{2-x}Se$; por esta razón se decidió aumentar la temperatura de horneado a 350°C.

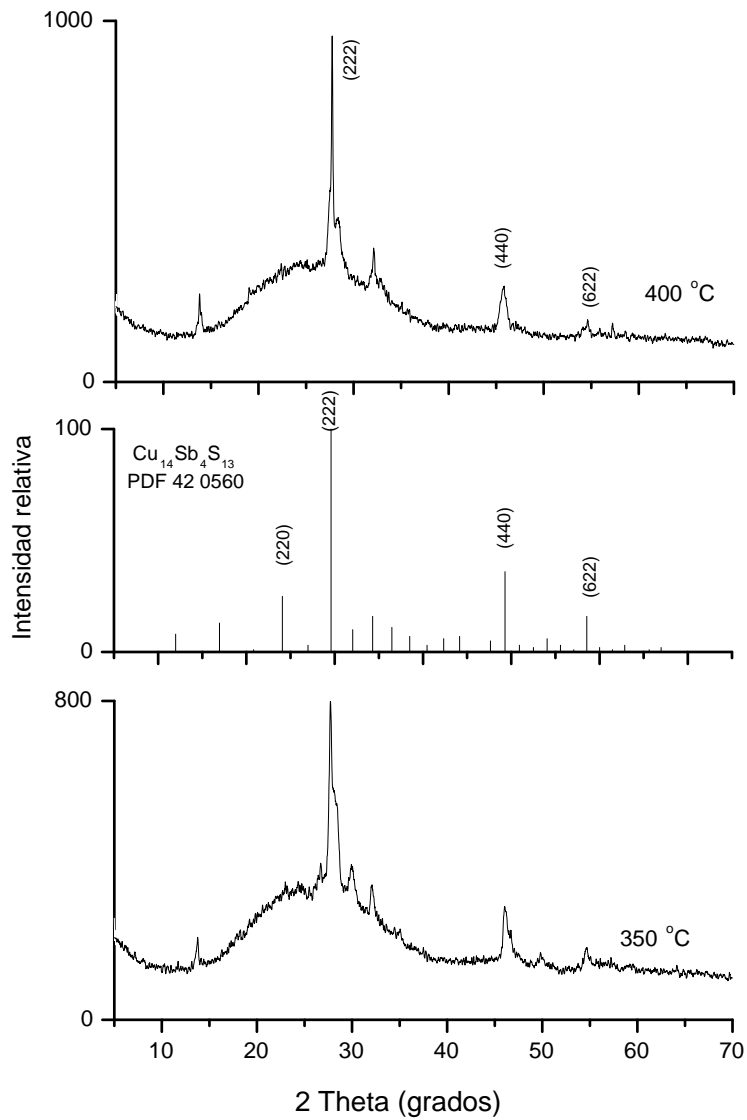
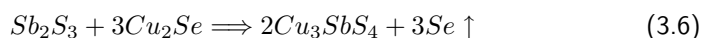
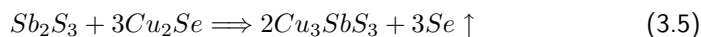


Figura 3.13: Patrón de XRD de las películas $Sb_2S_3-Cu_{2-x}Se$ horneadas en aire

Al hornear las películas de Sb_2S_3 a $350^\circ C$ y 300 mTorr en N_2 se observa la formación del compuesto ternario $Cu_{14}Sb_4S_{13}$, tanto para la muestra con 1 h de duración de depósito de $Cu_{2-x}Se$ como para la de 4 h, como se observa en las figuras 3.11 y 3.12.

Se considera que en el horno de vacío hay residuos de azufre que pueden promover las reacciones:



En el difractograma de la figura 3.11 de la película de Sb_2S_3 con 1 h de duración de depósito de $Cu_{2-x}Se$ tomado con ángulo fijo $\theta=0.2^\circ$ se aprecian apenas dos picos, que corresponden a los planos (222) y (440), $Cu_{14}Sb_4S_{13}$, PDF 42 0560. En el difractograma de esta misma muestra obtenido con $\theta=1.5^\circ$ se observan los picos más intensos del mismo.

Al analizar el patrón de la película con y 4 h de $Cu_{2-x}Se$ (figura 3.12) se observa la formación de $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ y $Cu_{1.96}S$.

Se realizaron tratamientos térmicos de las películas de $Sb_2S_3 - Cu_{2-x}Se$ en aire a $350^\circ C$ y $400^\circ C$ con el fin de simplificar el proceso de horneado. El tiempo de horneado fue de solamente 5 minutos, para evitar la formación de óxidos. El patrón XRD de las películas horneadas en aire se muestra en la figura 3.13.

Se observa en dicha figura que tanto para la temperatura de $350^\circ C$ como a $400^\circ C$ se obtiene la formación del compuesto ternario $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ ya que los picos más intensos del difractograma corresponden con los planos (222), (440) y (622) del patrón estándar del $Cu_{14}Sb_4S_{13}$, PDF 42-0560.

3.4.4. Análisis de las propiedades ópticas

En las figuras 3.14, 3.15 se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, sin hornear y horneadas a 350°C durante una hora en N_2 .

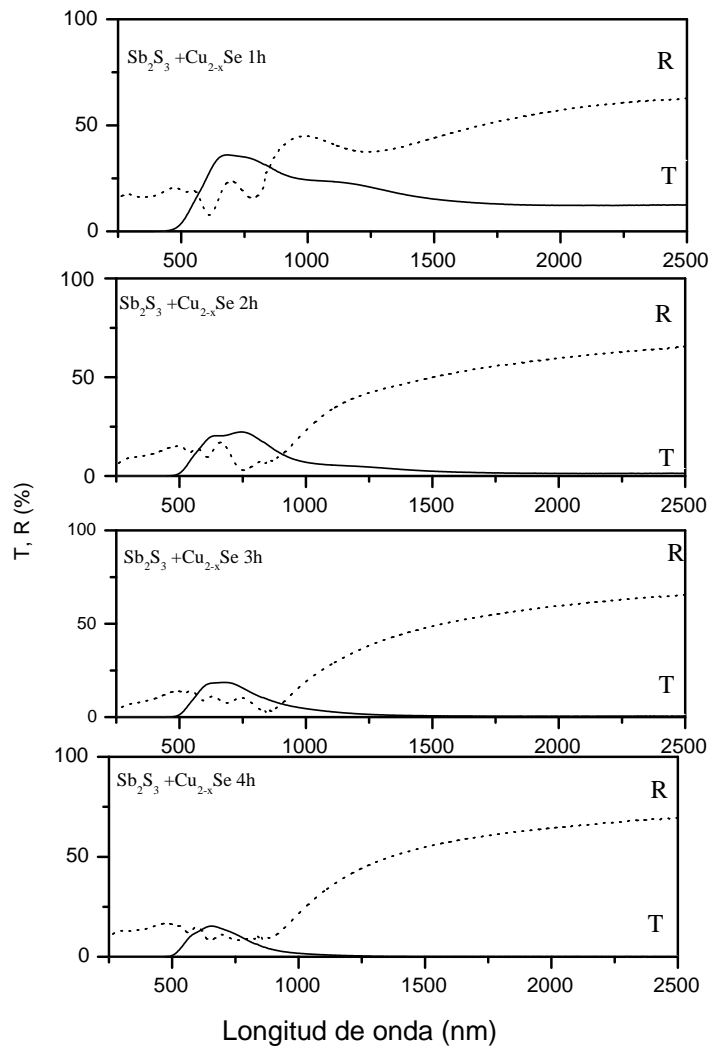


Figura 3.14: Transmitancia y reflectancia de películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ sin hornear

Se observa un aumento sistemático de la reflectancia a 2500 nm con su respectiva disminución en la transmitancia en función de la duración de depósito de

Cu_{2-x}Se en las muestras sin hornear (figura 3.14). Estos bajos valores de transmitancia son típicos en materiales con alta conductividad eléctrica [45]. En la figura 3.15 se observa que el proceso de horneado disminuye en el valor de la reflectancia en las películas con 1 y 2 h de duración de depósito de Cu_{2-x}Se con un respectivo aumento en la transmitancia.

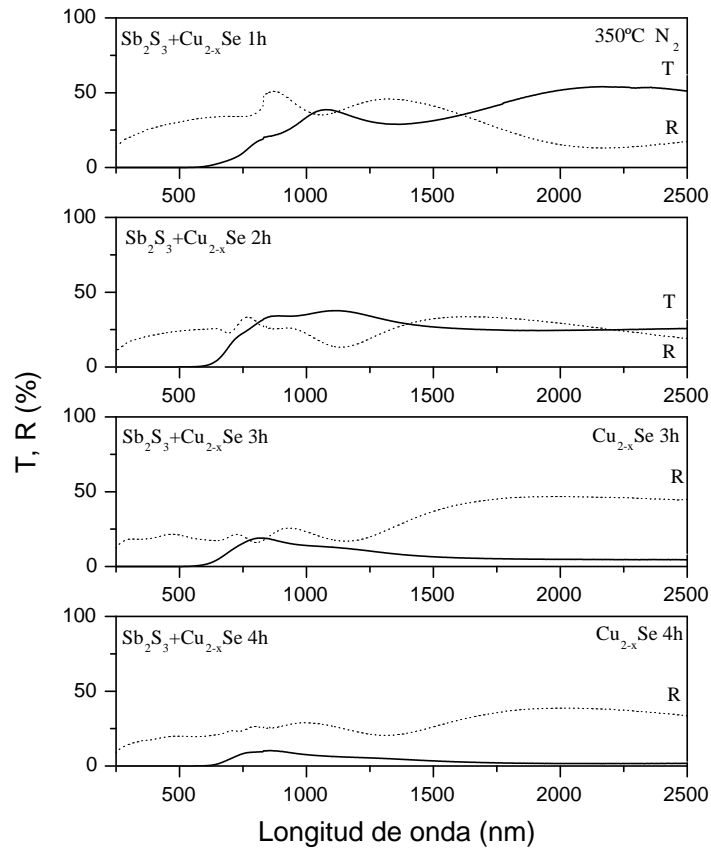


Figura 3.15: Transmitancia y reflectancia de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas en N_2 a 350°C

Para las películas con 3 h y 4 h de duración de depósito de Cu_{2-x}Se este efecto es menos notable, debido a que el Cu_{2-x}Se queda en exceso y es el que domina en el espectro de transmitancia y reflectancia. Este comportamiento es semejante al que se observó en en la figura 3.14 para las muestras con 3 y 4 h de duración de depósito de Cu_{2-x}Se sobre Sb_2S_3 sin hornear. El horneado es importante, porque favorece la cristalinidad y aumenta el tamaño de grano, produciendo una disminución en la brecha de energía.

3.4.5. Cálculo de brecha de energía

El valor de la brecha de energía óptica de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ (2 h) horneada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ y 300 mTorr en N_2 se indica en la figura 3.16. El coeficiente de absorción óptica α se obtuvo para la potencia de $(\alpha E)^{2/3}$, dada para transiciones directas prohibidas a partir de los valores de transmitancia y reflectancia en el rango de longitudes de onda de 500 a 800 nm. De acuerdo con la figura 3.15, es en $\approx 800\text{ nm}$ donde inicia la absorción óptica en esa película.

El valor de la brecha de energía para la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ (2 h) resultó igual a $E_g=1.54\text{ eV}$, semejante al obtenido para la película de Sb_2S_3 con 0.5 h de duración de depósito de CuS ($E_g=1.56\text{ eV}$).

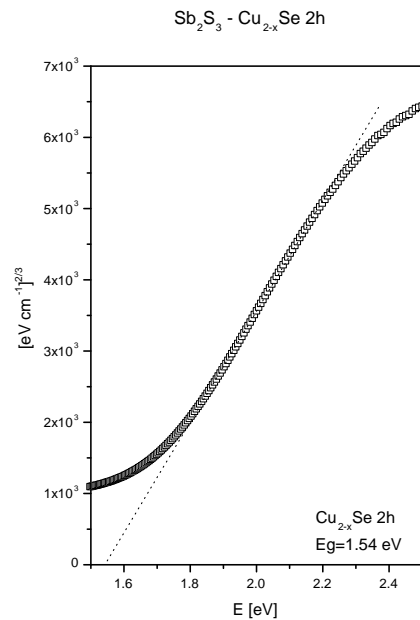


Figura 3.16: Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eV cm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en $[\text{eV}]$ de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (2 h) horneada a $350\text{ }^\circ\text{C}$ en N_2

3.4.6. Caracterización eléctrica

Debido a la alta conductividad eléctrica del Cu_{2-x}Se las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ no presentaron fotosensibilidad, como se observa en la gráfica de la fotorespuesta, mostrada en la figura 3.17.

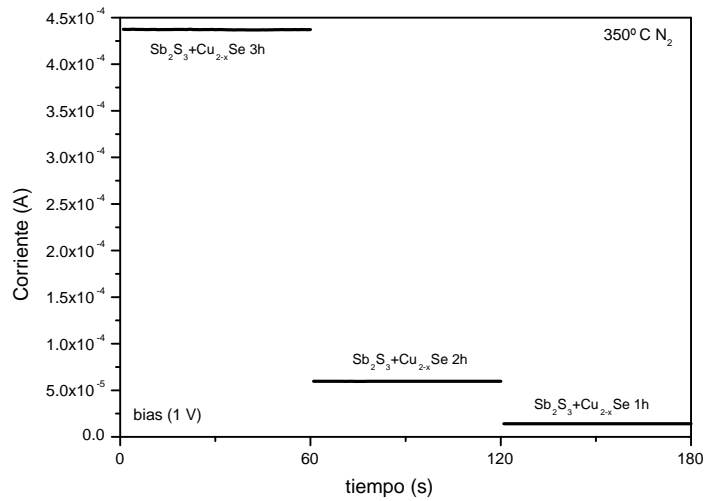


Figura 3.17: Fotorrespuesta de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 350°C y 300 mTorr en N_2

3.5. Conclusiones

De las multicapas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ se observó por XRF que el depósito las películas de CuS y de Cu_{2-x}Se ocurre de manera acelerada sobre la película de Sb_2S_3 en comparación con sustratos de vidrio.

En el depósito secuencial de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ ocurre una disolución notable de Sb_2S_3 (de más del 50 %), pero no así en el depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$, en el cual no existe disolución. Esto sugiere que en la formación de compuestos ternarios por depósito secuencial y horneado de estas películas, la de Cu_{2-x}Se puede servir como una película *buffer* para el depósito en seguida de CuS .

Se observó por XRD la formación de CuSbS_2 y $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ en el horneado de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ a 350°C dependiendo de la duración de depósito de CuS y de $\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ con una capa inferior de Cu_{2-x}Se en el horneado de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ a 350°C en N_2 . Se observó en la multicapa $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ que el horneado en aire hasta 400°C mantiene la película sin degradación, lo que sugiere que en la estructura fotovoltaica se simplifiquen los procesos de horneado utilizando el horneado en aire.

Se obtuvieron brechas de energía de $E_g=1.56\text{ eV}$ para las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ (0.5 h) horneada a 300°C en N_2 y de $E_g=1.54\text{ eV}$ para $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (2h) horneado a 350°C en N_2 , ambas adecuadas para aplicaciones en celdas solares como material absorbedor.

La conductividad eléctrica de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ con CuS y Cu_{2-x}Se de distintas duraciones de depósito resultó tipo *p*.

Capítulo 4

Desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n

4.1. Introducción

Existen varios materiales con perspectivas para aplicaciones fotovoltaicas, aunque el más importante hasta ahora ha sido el silicio cristalino, el cual domina el mercado mundial. Existen grandes expectativas con respecto a la fabricación de celdas solares en película delgada policristalina, debido a que requieren muy poco material y presentan eficiencia de conversión alta a costos relativamente bajos. Estos aspectos atraen voluntades de los grupos de investigación, quienes están orientando sus esfuerzos hacia la búsqueda de nuevos materiales y conceptos para desarrollar celdas solares de este tipo [46]. Estos esfuerzos abren la posibilidad de fabricar celdas solares novedosas basadas en materiales que sean abundantes, baratos y no tóxicos y que puedan reemplazar o complementar al silicio, al CIS, CIGS y al CdTe que actualmente dominan el mercado, la investigación y el desarrollo de celdas solares. Una reducción en los costos de fabricación de las películas delgadas semiconductoras depositadas mediante técnicas consideradas sencillas, como es el depósito químico, junto con un incremento en la eficiencia, el mejoramiento del contacto entre materiales, el aumento de tamaños de grano, el grado de pureza y la búsqueda de mejores contactos eléctricos, son aspectos a investigar para obtener celdas solares atractivas desde el punto de vista técnico y económico.

Como cualquier otra tecnología, el depósito químico de películas delgadas presenta también desventajas: los dispositivos fotovoltaicos en película delgada elaboradas por esta técnica tendrán baja eficiencia debido a los efectos de fronteras de grano, en los materiales poco cristalinos. Puede existir inestabilidad a largo plazo causada por reacciones químicas del material con el medio ambiente y entre sí mismo. Nuestro

esfuerzo en este trabajo de investigación se enfoca en la optimización de espesores, tratamientos postdepósito y otros parámetros que permitan desarrollar materiales en película delgada que superan dichas limitaciones para aplicación en celdas solares. El empleo de materiales estables en el medio ambiente y la implementación de tecnologías relativamente baratas y sencillas, como es el depósito químico, convierten el problema de la baja eficiencia y baja cristalinidad en un reto para la investigación. En este capítulo se presenta el desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo $p-i-n$ que utilizarán como absorbedor los materiales estudiados en los Capítulos 2 y 3; y como material ventana al CdS.

Para el desarrollo de las estructuras se planteó el procedimiento que se muestra en el diagrama de bloques de la figura 4.1:

4.2. Capa ventana (CdS)

El CdS es un compuesto del grupo $II-VI$; presenta estructura hexagonal con parámetros de red $a=4.136 \text{ \AA}$, $c=6.714 \text{ \AA}$ correspondiente al mineral wurtzita, brecha de energía directa de $E_g=2.485$ a $E_g=2.554 \text{ eV}$ a 300 K y movilidades de $\mu_n=300$ y $\mu_p=6$ a 48 [cm^2/Vs]. También cristaliza en la estructura cúbica (zinc blenda) con parámetro de red $a=5.825 \text{ \AA}$ y brecha de energía directa de $E_g=2.5$ a $E_g=2.55 \text{ eV \AA}$ [17].

El CdS es uno de los materiales más importantes para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos. Las películas delgadas policristalinas de CdS han recibido mucha atención ya que tienen aplicación como fotoconductor y en dispositivos fotovoltaicos. El CdS se ha usado como material ventana en celdas solares de CdS/CdTe. Se han reportado películas delgadas de CdS preparadas por distintos métodos como son depósito al vacío, rocío pirolítico, depósito químico, entre otras [47–49].

La técnica de depósito químico para preparar películas delgadas se conoce desde 1910, pero se ha usado en dispositivos fotovoltaicos desde principios de 1990 [50]. Las películas de CdS por depósito químico normalmente se obtienen por medio acuoso, aunque muchos investigadores han reportado soluciones no acuosas, ácidas y alcalinas [51].

Esta técnica resulta rentable para procesos a escala industrial y además tiene la ventaja de que se pueden depositar películas de muy poco espesor ($\approx 50 \text{ nm}$).

La preparación de películas delgadas de CdS por la técnica de baño químico se basa principalmente en la utilización de amoníaco como agente complejante de los iones de cadmio, aunque también se han reportado métodos basados en nitrilotriacetato de potasio como agente complejante [47].

El espesor de la capa ventana de CdS es un parámetro muy importante para obtener valores altos de voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y factor de llenado (FF) en celdas solares de alta eficiencia que utilizan $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ como absorbedor [48].

La mejor celda solar basada en $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ como absorbedor se obtuvo usando una película muy delgada de CdS $\approx 50 \text{ nm}$ por depósito químico [50,52]. La mayoría de los investigadores coinciden en que las eficiencias más altas en estructuras fotovoltaicas de tipo heterounión se han alcanzado al usar al CdS como capa ventana, por depósito químico [47–50, 52–57]. En estas estructuras la luz penetra en la capa

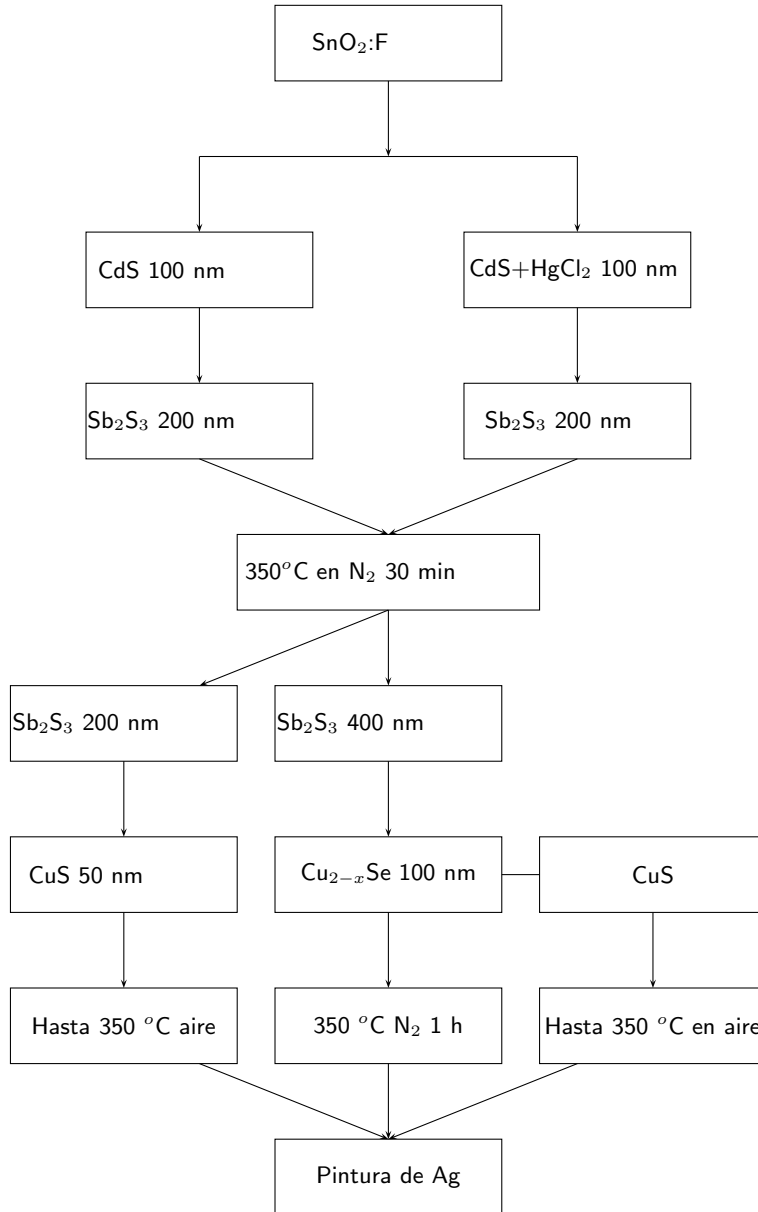


Figura 4.1: Diagrama de bloques para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas

de CdS y se absorbe en el semiconductor tipo p cerca de la unión. La luz absorbida en la capa de CdS generalmente disminuye la eficiencia cuántica en la parte azul del espectro, lo cual debe evitarse; así que para minimizar estas pérdidas la capa de CdS debe ser lo más delgada posible [53,54].

Se ha demostrado que los dispositivos en los cuales la capa ventana de CdS se obtiene por depósito químico son mejores, debido a la alta fotoconductividad. Esto produce una baja resistencia en serie en la celda [57].

Una buena capa ventana debe tener baja recombinación de portadores y poca resistividad. En el presente trabajo de investigación se obtuvieron películas delgadas de CdS por depósito químico para la capa ventana (tipo-*n*) de la estructura fotovoltaica tipo *p-i-n*.

4.2.1. Depósito químico de películas de CdS y tratamiento postdepósito

Se depositaron películas delgadas de CdS sobre sustratos de vidrio marca Corning y sobre vidrio comercial con recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO) de SnO₂:F con resistencia de cuadro de 8-12 Ω suministrado por Pilkington-LOF. La película depositada sobre Corning se utilizó para la caracterización óptica, eléctrica y estructural, y la depositada sobre vidrio con recubrimiento conductor se utilizó para fabricar las estructuras fotovoltaicas.

Las películas de CdS se obtuvieron a partir de una solución que contiene los reactivos especificados en la tabla 4.1. La duración de depósito varía de 3 h, 4 h y 6 h la temperatura se mantiene a 60 °C en una estufa.

Tabla 4.1: Composición del baño químico de CdS

Reactivo	Peso fórmula	Molaridad	Cantidad	Proveedor
Cd(NO ₃) ₂	308.47	0.1M	25 ml	Monterrey
Citrato de Sodio	294.11	1M	15 ml	Fermont
NH ₄ OH	36.05	15 M	2 ml	Fermont
Tiourea	76.12	1 M	5 ml	Analit
Agua desionizada			53 ml	

Las películas obtenidas son muy resistivas, con alta sensibilidad a la luz y poca cristalinidad. Para aumentar la conductividad de las películas de CdS, se hizo un tratamiento postdepósito haciendo inmersión de éstas en una solución diluida de HgCl₂ 0.01 M durante 15 min. Subsecuentemente las películas se hornearon en aire a 200 °C durante 20 min [58].

4.2.2. Análisis de la estructura cristalina por XRD

Los patrones de XRD se obtuvieron con la radiación Cu-K_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) mediante un difractómetro marca Rigaku modelo D-Max 2000. Los difractogramas de las películas de CdS sin tratamiento y con tratamiento postdepósito en HgCl₂ se muestran en la figura 4.2.

Se observa la presencia de los picos correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110) del patrón estándar del mineral Wurtzita, PDF 41-1049, de estructura

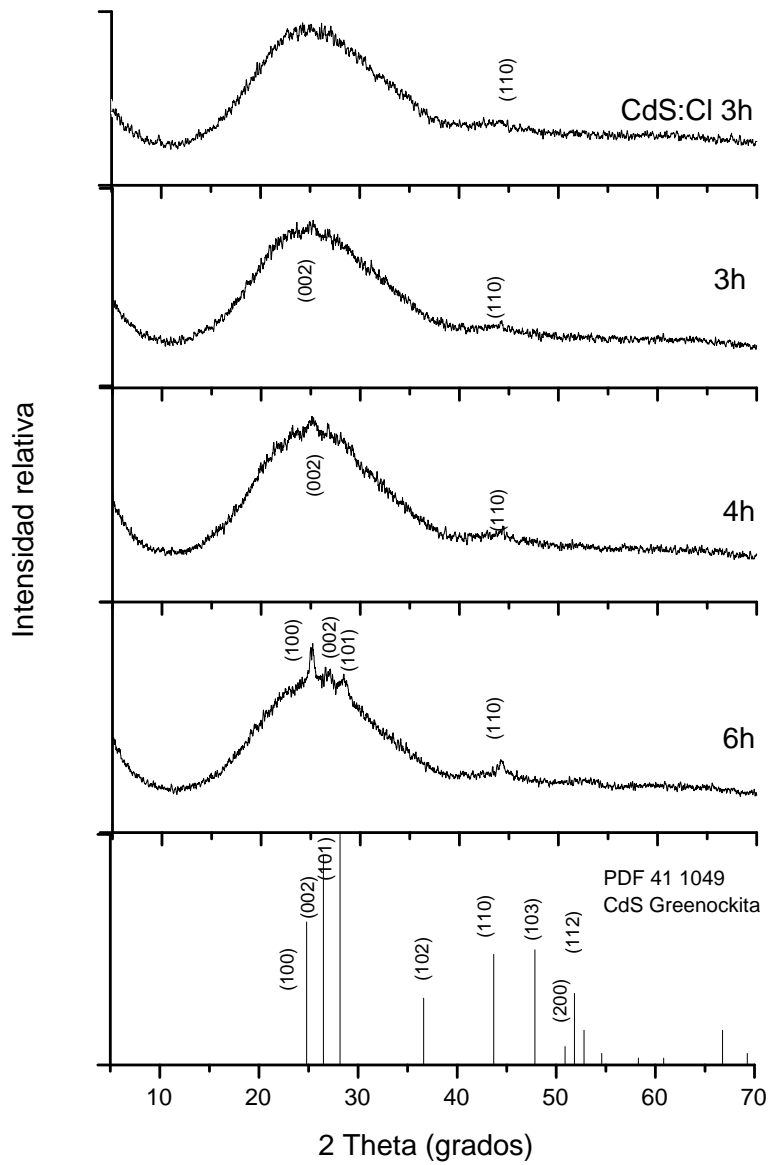


Figura 4.2: Patrón de XRD de las películas de CdS y CdS:Cl

hexagonal. El tratamiento con HgCl_2 no modificó las características estructurales de la película de CdS, como se observa en la figura 4.2

4.2.3. Análisis de las propiedades ópticas

La medición de la transmitancia y reflectancia, se hizo con el espectrofotómetro reportado en el Capítulo 2 en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 2500 nm. Se midieron los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de CdS sin tratamiento y con tratamiento postdepósito con HgCl_2 horneadas en aire a 200 °C, (figuras 4.4 y 4.3).

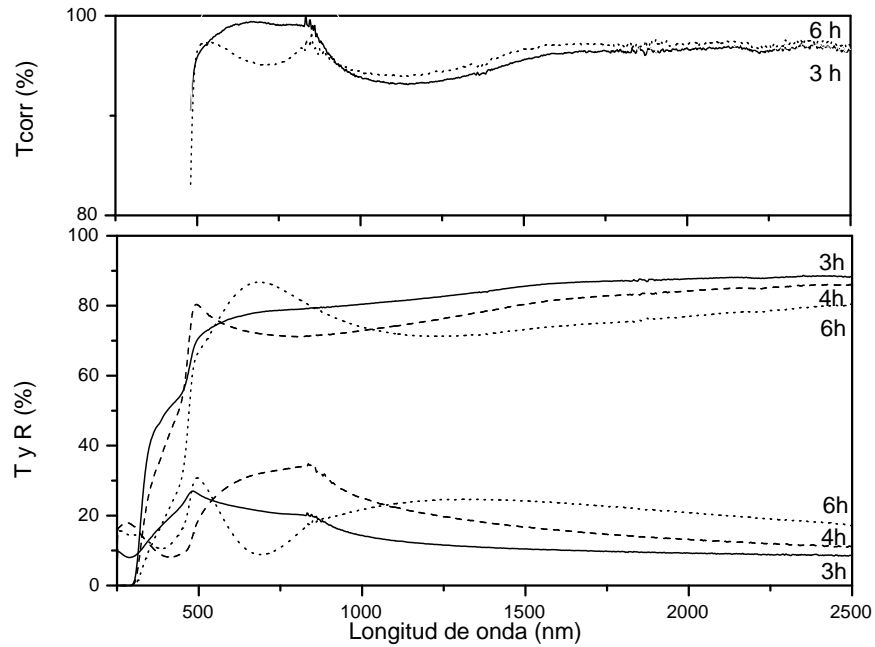


Figura 4.3: Transmitancia y reflectancia óptica de películas delgadas de CdS

En las películas sin tratamiento postdepósito, la suma de $T + R$ (%) es $\approx 100\%$ para los tres espesores reportados. Esto indica que las superficies son especularmente reflectivas y libres de polvo o partículas adheridas durante el depósito.

Las propiedades ópticas del CdS no sufren cambios significativos después del tratamiento postdepósito, ya que los valores de transmitancia y reflectancia de las películas con HgCl_2 son similares a los de las películas sin tratamiento, figura 4.4.

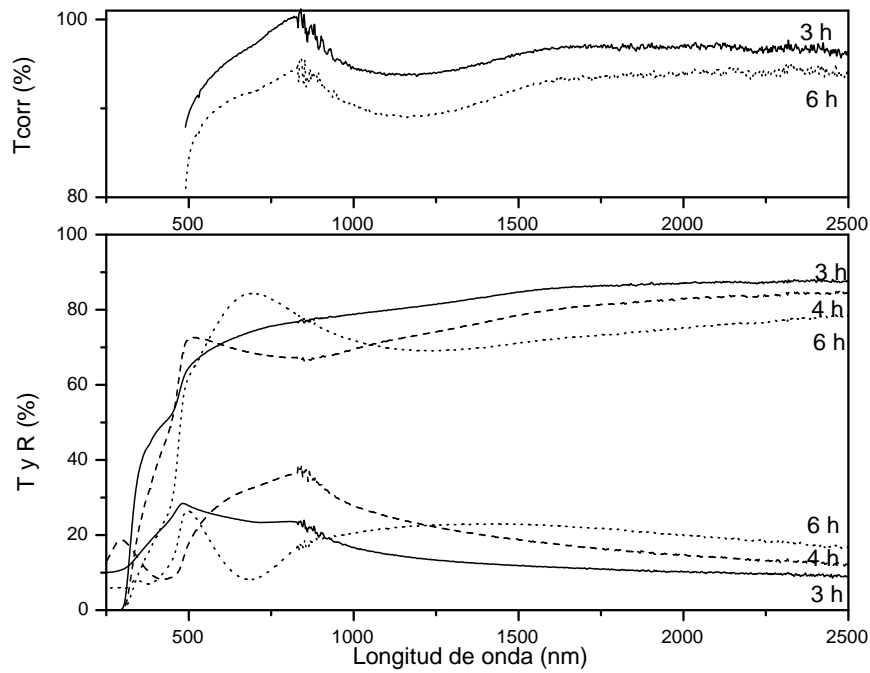


Figura 4.4: Transmitancia y reflectancia óptica de películas delgadas de CdS con tratamiento postdepósito

4.2.4. Cálculo de la brecha de energía

El valor de la brecha de energía óptica de la película de CdS de 90 nm de espesor (3 h) con y sin tratamiento postdepósito, se calculó en el rango de longitudes de onda de 400 a 500 nm, debido a que en este rango se presenta el borde de absorción como se observa en la figura 4.3.

El valor de la brecha de energía se obtuvo al extrapolar al eje de las abscisas la parte lineal de la gráfica de $(\alpha E)^2$ vs E y resultó $E_g=2.58$ eV para la película sin tratamiento postdepósito y $E_g=2.55$ eV para la película con tratamiento postdepósito en HgCl_2 , como se indica en la figura 4.5.

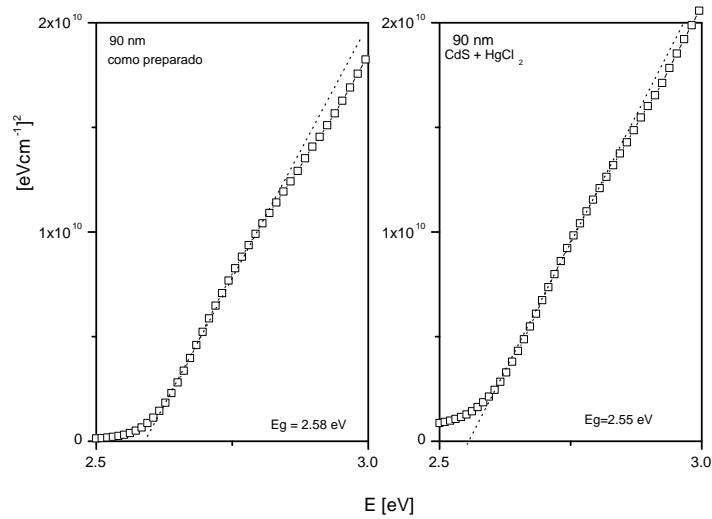


Figura 4.5: Producto de la energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α al cuadrado en $[\text{eVcm}^{-1}]^2$ contra la energía del fotón E en $[\text{eV}]$ de las películas delgadas de CdS sin tratamiento y con tratamiento postdeposición en HgCl_2

4.2.5. Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica se pintaron electrodos de pintura de plata. La medición se realizó aplicando un voltaje 10 V. Se midió la corriente 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación utilizando una lámpara de halógeno-tungsteno y 20 s más en oscuridad.

Las películas de CdS son fotoconductoras, ya que, presentan casi 5 órdenes de magnitud de diferencia entre la corriente en oscuridad e iluminación, como se muestra en las figuras 4.6 y 4.7.

Se calculó la conductividad de la muestra de CdS de 3 h de duración de depósito a partir de los valores de la corriente en oscuridad, y el voltaje aplicado en la medición de la fotorrespuesta. A continuación se muestra dicho cálculo:

$$\text{De la ley de Ohm se tiene que } R = \frac{V}{I} = \frac{10\text{V}}{2.5 \times 10^{-11}\text{A}} = 4 \times 10^{11} \Omega.$$

Considerando que los electrodos tienen una configuración coplanar de 5 mm de largo por 5 mm de separación, y que el espesor de la muestra de 3 h de duración de depósito de CdS es de ≈ 90 a 100 nm, la resistividad en oscuridad será el producto de $R * d$ como se explicó en el Capítulo 2. Entonces $\rho = 4 \times 10^4 \Omega\text{m}$, por lo tanto la conductividad es: $\sigma = 2.5 \times 10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1} = 2.5 \times 10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$. Se puede obtener la densidad de portadores mayoritarios: $n_n = \frac{\sigma}{q\mu_n}$ donde, q es la carga eléctrica [c] y μ_n la movilidad [m^2/Vs]. El valor de movilidad del CdS está dado en la referencia [17] $\mu_n = 0.03 \text{ m}^2/\text{Vs}$. Entonces la densidad de portadores es: $n_n \approx 5.2 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$.

Ahora bien, teóricamente se sabe que para un semiconductor intrínseco la den-

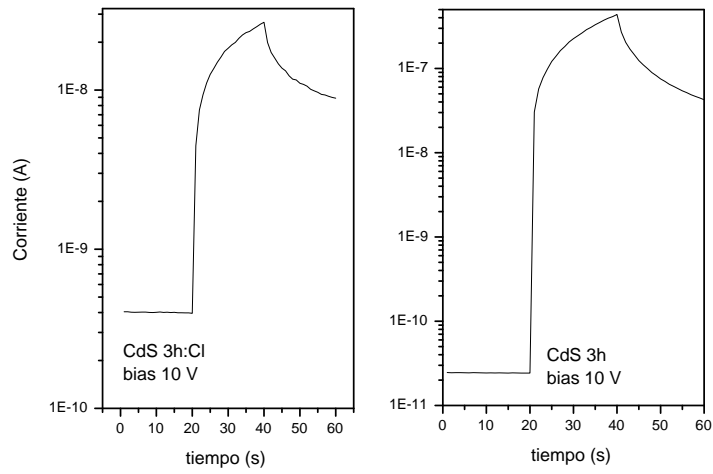


Figura 4.6: Fotorrespuesta de CdS de 90 nm sin tratamiento y con tratamiento postdeposición

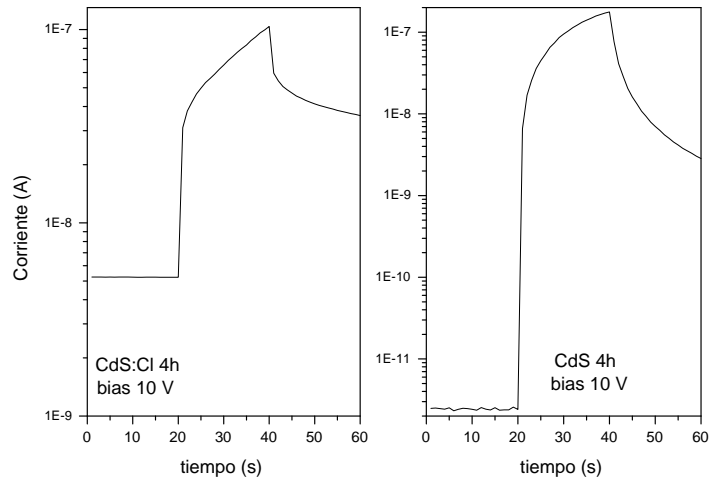


Figura 4.7: Fotorrespuesta de CdS de 150 nm sin tratamiento y con tratamiento postdeposición

La densidad de portadores de carga está dada por las ecns (4.1) y (4.2).

Donde N_c y N_v están relacionados a los estados efectivos en las bandas de conducción y de valencia respectivamente y k la constante de Boltzman [1]:

$$n_i^2 = N_c N_v \exp^{-E_g/kT} \quad (4.1)$$

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp^{-E_g/2kT} \quad (4.2)$$

Considerando $\sqrt{N_c N_v} \approx 10^{24} \text{ m}^{-3}$, y sustituyendo en la ecn (4.2) el valor de la brecha de energía calculado para la película de CdS de 3 h de duración de depósito con $E_g=2.58 \text{ eV}$, se tiene que $n_i=2.84 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$ y se puede calcular σ_i de la ecn (4.3).

$$\sigma_i = q n_i \mu \quad (4.3)$$

Entonces de acuerdo con la teoría el valor esperado de conductividad en la película de CdS utilizando la ecn (4.3) es: $\sigma = 1.36 \times 10^{-18} (\Omega\text{m})^{-1}$. Se observa que hay una diferencia entre el valor calculado y el valor medido, $(2.5 \times 10^{-5} (\Omega\text{m})^{-1})$ que puede ser causada por impurezas o por falta de estequiometría.

Siguiendo esta metodología se calculó el valor de la conductividad de la muestra de 3 h de duración de depósito de CdS con tratamiento de HgCl_2 a partir de los valores de la corriente en oscuridad, $I=5 \times 10^{-10} \text{ A}$, y la brecha de energía calculada de 2.55 eV, para un voltaje aplicado de 10 V en la medición de la fotorrespuesta. Se obtuvieron los valores de conductividad medida y calculada así como la densidad de portadores de carga mayoritarios e intrínseco. Los resultados obtenidos de la medición son: $\sigma=5 \times 10^{-4} (\Omega\text{m})^{-1}$, $n_n \approx 1 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$, y los valores calculados son: $\sigma=2.42 \times 10^{-18} (\Omega\text{m})^{-1}$, $n_i \approx 5 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$. Estos resultados también muestran que existe una diferencia entre el valor medido y el calculado.

Se observa que la película con tratamiento en HgCl_2 tiene mayor conductividad, pero en general las dos muestran diferencia entre el valor esperado de la conductividad y el valor medido, por lo tanto se puede establecer que en los dos casos hay un número considerable de impurezas, de manera que tanto la película con HgCl_2 como la que no tiene son tipo-n. Por lo tanto podría evitarse el uso de HgCl_2 para impurificar al CdS, simplificando con ello el proceso ya que la película delgada de CdS elaborada por depósito químico es de tipo-n.

Se calculó el nivel de Fermi E_{Fn} en la película de CdS y en la de CdS con HgCl_2 sustituyendo los valores de E_g , n_n y n_i obtenidos para ambas películas, utilizando la ecn (4.4) explicada en la referencia [1]. Para la muestra sin tratamiento se obtuvo $E_{Fn}=2.08 \text{ eV}$ y para la muestra con tratamiento de HgCl_2 $E_{Fn}=2.13 \text{ eV}$, lo cual confirma que es más tipo n, pues su nivel de Fermi está más cerca de la banda de conducción que el de la muestra sin tratamiento.

$$E_{Fn} = E_g/2 + kT \ln \frac{n_n}{n_i} \quad (4.4)$$

En el presente trabajo se obtuvieron películas de CdS con y sin tratamiento de HgCl_2 en el desarrollo de las estructuras fotovoltaicas, y con ambos casos se observó efecto fotovoltaico, como se demostrará en las siguientes secciones de este Capítulo.

4.3. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas

En la figura 4.8 se muestra el diagrama de bandas de energía esperado para la heterounión $n-p$ CdS-Sb₂S₃ a partir de los resultados presentados en los capítulos 2 y 3, y utilizando la teoría de heterounión presentada en el Capítulo 1.

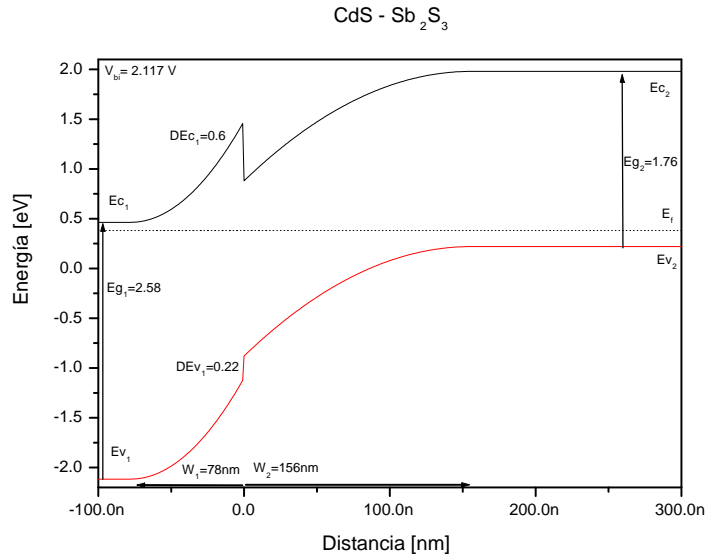


Figura 4.8: Diagrama de bandas de energía esperado para la heterounión CdS-Sb₂S₃

La figura se obtuvo mediante un programa desarrollado por el M.C. José Campos. Los parámetros introducidos al programa para generar los resultados se mencionan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros introducidos al programa de heterouniones para generar los resultados de la figura 4.8

Parámetro	CdS	Sb ₂ S ₃
χ [eV]	4.2	4.8
E_g [eV]	2.58	1.76
m_e	0.21	1
m_h	0.8	1
espesor [nm]	100	300
ϵ_s/ϵ_0	5.4	10
N_a, N_d [m ⁻³]	1×10^{23}	5×10^{22}

4.3.1. Estructuras fotovoltaicas con $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$

Se obtuvieron películas de CdS:Cl de ≈ 90 nm sobre vidrio comercial con recubrimiento TCO de SnO_2 :F, sobre la película de CdS se depositó una de Sb_2S_3 de 200 nm de espesor y se horneó a 300 °C en N_2 durante 1 h, para mejorar la cristalinidad.

En seguida se depositó una segunda película de Sb_2S_3 de ≈ 300 nm de espesor y sobre ésta se depositó una película delgada de Cu_{2-x}Se durante 1 h. Posteriormente se horneó en N_2 a 350 °C para formar la capa absorbedora y completar la estructura fotovoltaica 1.

En la figura 4.9 se presenta el patrón XRD de la estructura fotovoltaica 1 en el cual se observa la estratificación de las capas que la conforman.

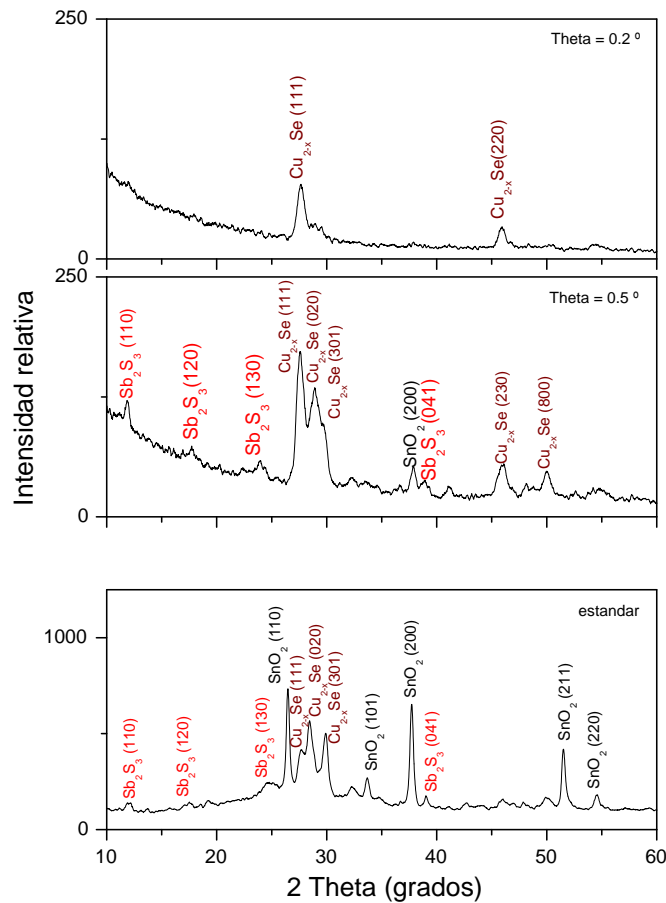


Figura 4.9: Patrón de XRD de las capas de la estructura fotovoltaica 1

Con ángulo de incidencia $\theta=0.2^\circ$, sólo domina la difracción de la capa ubicada en la parte superior de la estructura. Esta es la capa de Cu_{2-x}Se , semiconductor tipo- p . A un ángulo de incidencia de $\theta=0.5^\circ$ se observa picos correspondientes a Sb_2S_3 y SnO_2 , ya que la película de CdS no ofrece picos significativos de XRD (figura 4.2). En la medición estándar no dominan los picos de Cu_{2-x}Se .

Para la medición de la característica $I - V$ se pintaron electrodos con pintura de plata ocupando una área activa de 1mm^2 . La figura 4.10 muestra la curva $J - V$ de la estructura fotovoltaica 1: (n^+) $\text{SnO}_2:\text{F}$ (n) $\text{CdS}:\text{Cl}$ (i) Sb_2S_3 (p) $\text{CuSbS}_2/\text{Cu}_{14}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ (p^+) Cu_{2-x}Se .

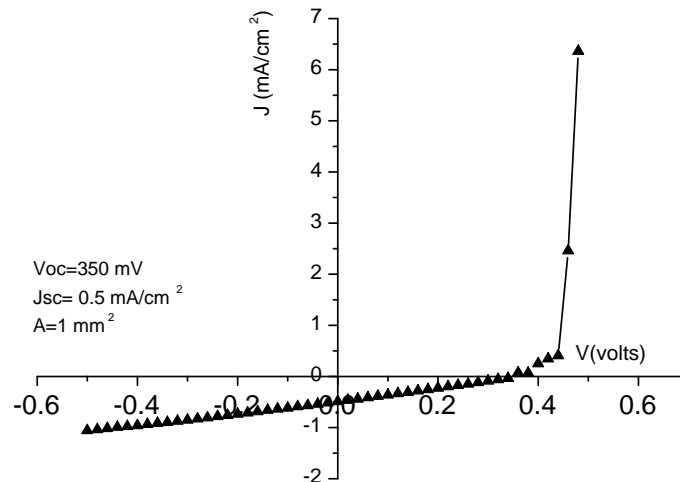
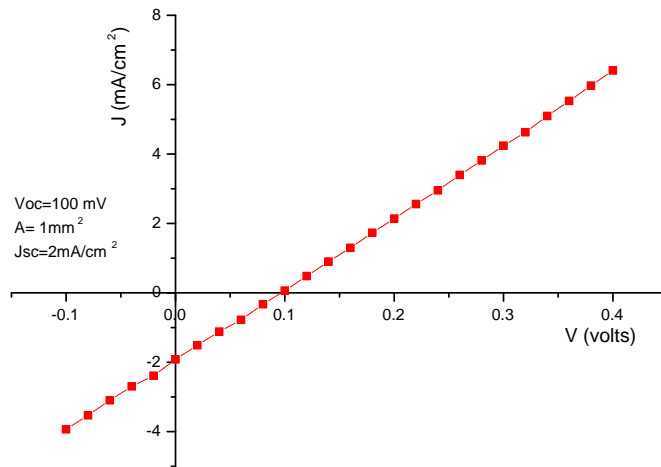


Figura 4.10: Característica $J - V$ de la estructura fotovoltaica 1

Las medición de la curva $J - V$ dió valores de 350 mV para el voltaje de circuito abierto V_{oc} y de 0.5 mA/cm^2 para la densidad de corriente de corto circuito J_{sc} , como se indica en la figura 4.10. Se observó en esta estructura un buen valor para V_{oc} pero un valor pequeño de J_{sc} , por lo tanto se realizó la estructura fotovoltaica 2 en la cual se disminuyó la duración de depósito de la capa ventana de CdS a 2.5 h $\approx 70 \text{ nm}$ y de la capa intrínseca de Sb_2S_3 a 2 h $\approx 150 \text{ nm}$ y se aumentó la duración de depósito de la capa Cu_{2-x}Se a 4 h . En la figura 4.11 se presenta su característica $J - V$.

El valor de J_{sc} aumentó 4 veces con respecto a la estructura 1, pero el V_{oc} disminuyó a 100 mV. Esto deja claro que es importante optimizar los espesores de las capas de la estructura.

En la figura 4.12 se muestra la transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica 2. Se observa en esta figura que la transmitancia de la estructura completa, en el rango de longitudes de onda de 750 a 1250 nm es $\approx 40 \%$, este valor es alto e indica que en el absorbedor no se está aprovechando la energía de

Figura 4.11: Característica $J - V$ de la estructura fotovoltaica 2

los fotones en estas longitudes de onda. Esto explica los valores muy bajos de J_{sc} .

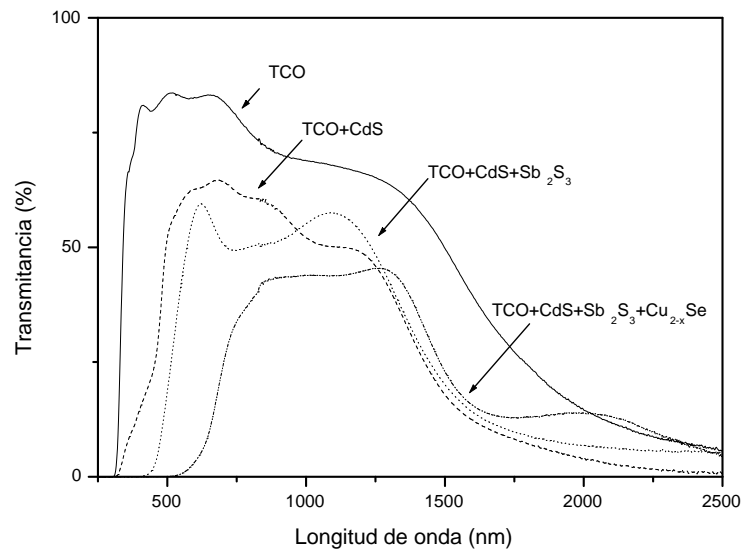


Figura 4.12: Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica 2

4.3.2. Estructuras fotovoltaicas con $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$

Sobre la película de CdS de ≈ 90 nm depositada sobre vidrio comercial con recubrimiento TCO de $\text{SnO}_2:\text{F}$ se depositó una película de Sb_2S_3 de 150 nm de espesor y se horneó en N_2 a 300°C durante 0.5 h con el fin de mejorar la cristalinidad.

En seguida se depositó una segunda capa de Sb_2S_3 de ≈ 200 nm de espesor. Finalmente se preparó un baño químico de CuS y se dejó reposando media hora a temperatura controlada de 30°C , para evitar la disolución de la película de Sb_2S_3 en la solución de CuS, como se observó en el análisis de XRF. Transcurrido ese tiempo se hizo una inmersión de la estructura $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3$ y se dejó sólo 7 minutos para el depósito, no se determinó el espesor de la capa de CuS por ser muy delgada. Finalmente se depositó una capa de Cu_{2-x}Se durante 5 min. A la estructura: $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS-Cu}_{2-x}\text{Se}$ se le denominó estructura fotovoltaica A. La estructura fotovoltaica denominada B no contiene la capa final de Cu_{2-x}Se : $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$. El horneado de las estructuras A y B se hizo en aire a temperaturas de 80°C , 100°C , 120°C y 150°C , 200°C , 250°C y 300°C , ya que se observó en los patrones de XRD que la formación de los ternarios CuSbS_x también ocurre al hornear en aire. Estas variaciones se hicieron con la finalidad de optimizar espesores, simplificar el proceso de fabricación de las estructuras fotovoltaicas y evitar pérdida de S y Sb en la película de Sb_2S_3 por la disolución de ésta en el baño de CuS.

Para medir la característica $I - V$ se pintaron electrodos con pintura de plata ocupando una área activa de 1 mm^2 . Se obtuvieron los valores de V_{oc} e I_{sc} de las estructuras A y B antes y después del proceso de horneado.

El mejor resultado se obtuvo al hornear a 120°C . En la tabla 4.3 se muestra la evolución de los valores de V_{oc} e I_{sc} de la estructura fotovoltaica A en función de la temperatura de horneado, medidos inmediatamente después de hornear. En dicha tabla los valores de la columna "Luz" fueron medidos con un multímetro utilizando una lámpara incandescente de 60 W con filamento tungsteno. Los valores de la columna "Sol" fueron medidos bajo la radiación solar de $\approx 870 \text{ W/m}^2$ a $\approx 1.5 \text{ A.M}$ a las 2:30 p.m hora local de verano, ambas columnas pertenecen a la muestra sin hornear. Las siguientes columnas pertenecen a los valores obtenidos al hornear a diferentes temperaturas.

Tabla 4.3: Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica A con la temperatura de horneado

T [$^\circ\text{C}$]	Luz	Sol	80	100	120	150	200	250	300	350
V_{oc} [mV]	280	285	250	270	240	280	200	296	150	150
I_{sc} [μA]	8.4	19.6	24	25	37	20	30	33	8	2

En la figura 4.13 se muestra la característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica A: $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS-Cu}_{2-x}\text{Se}$, bajo iluminación como función de la temperatura de horneado.

A partir de las mediciones de V_{oc} e I_{sc} de las curvas $I - V$ de la estructura A

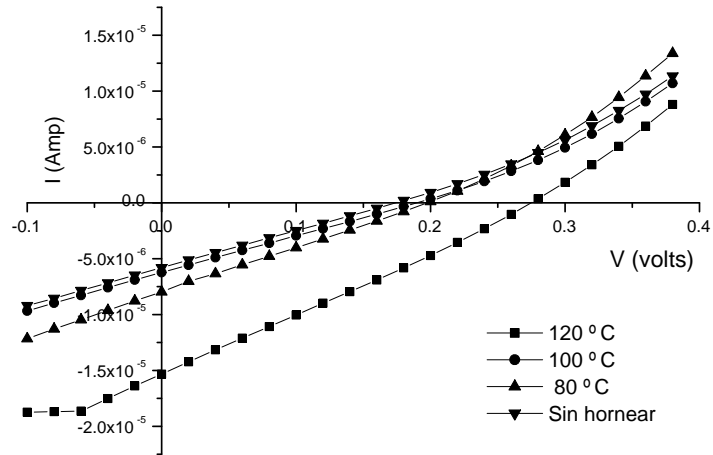


Figura 4.13: Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica A bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas

bajo iluminación se determinaron los valores de: potencia máxima (P_{max}), factor de llenado (FF), y eficiencia de conversión (η). Se consideró una potencia incidente de 1000 W/m^2 y una área activa de 1 mm^2 . Los resultados se muestran en la tabla 4.4.

Tabla 4.4: Parámetros de la estructura fotovoltaica A en función de la temperatura de horneado

	Sin hornear	80 °C	100 °C	120 °C
V_{oc} [V]	0.2	0.2	0.2	0.28
I_{sc} [A]	5.8×10^{-6}	7.97×10^{-6}	6.22×10^{-6}	1.53×10^{-6}
P_{max} [W]	2.5×10^{-7}	4×10^{-7}	2.97×10^{-7}	1.11×10^{-6}
FF	0.22	0.25	0.23	0.26
η	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$

La estructura B $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS-Cu}_{2-x}\text{Se}$ es similar a la A excepto que ésta no contiene la película de Cu_{2-x}Se .

La tabla 4.5 muestra la evolución de los valores de V_{oc} e I_{sc} de la estructura fotovoltaica B: $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ en función de la temperatura de horneado, la medición de estos valores se realizó en las misma forma y bajo las mismas condiciones que se explicaron para la tabla 4.3

En la figura 4.14 se presenta la característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica B: $\text{SnO}_2\text{-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ bajo iluminación.

Tabla 4.5: Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica B con la temperatura de horneado

T °C	Luz	Sol	80	100	120	150	200	250	300	350
V_{oc} [mV]	300	285	325	330	380	410	250	430	155	150
I_{sc} [μ A]	4.7	6.2	3	10	15	14	20	6.2	1.2	2.2

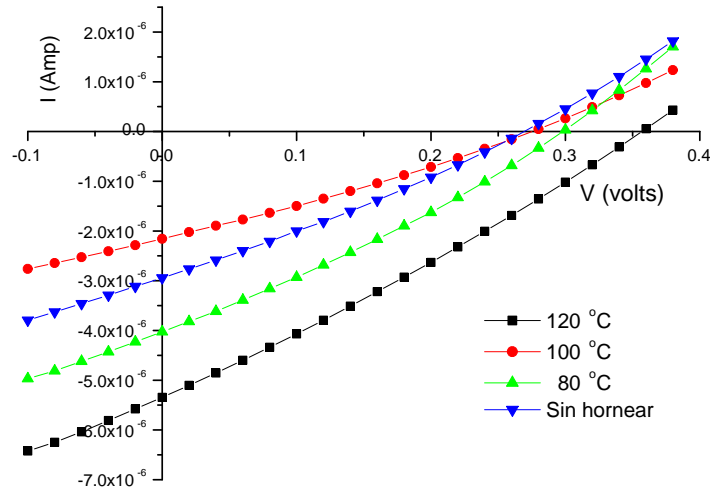


Figura 4.14: Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica B bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas

La tabla 4.6 presenta los valores de P_{max} , FF y η ; obtenidos de los datos de las curvas $I - V$ de la estructura fotovoltaica B.

Tabla 4.6: Parámetros de la estructura fotovoltaica B con la temperatura de horneado

	Sin hornear	80 °C	100 °C	120 °C
V_{oc} [V]	0.26	0.3	0.28	0.36
I_{sc} [A]	3×10^{-6}	4×10^{-6}	2.16×10^{-6}	5.34×10^{-6}
P_{max} [W]	2.24×10^{-7}	3.46×10^{-7}	1.67×10^{-7}	5.26×10^{-6}
FF	0.385	0.288	0.276	0.274
η	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$	$\approx 0.1\%$

En la estructura fotovoltaica B también se observa que $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ es la temperatura más adecuada para el tratamiento térmico, ya que con ésta se obtiene el mayor valor de V_{oc} e I_{sc} .

Sin embargo, los resultados son mejores para la estructura B que para la A. Esto implica que hay un compromiso que cumplir: por un lado se obtienen mejores resultados sin el tratamiento de Cu_{2-x}Se , pero por otra parte existe degradación del CuS al estar en contacto con el medio ambiente. Por esta razón es necesario protegerlo, y se ha demostrado en trabajos anteriores realizados en el CIE que un tratamiento con un baño muy diluido de Cu_{2-x}Se de 5 minutos de duración aproximadamente, evita la degradación del CuS.

En las estructuras fotovoltaicas C y D la capa ventana e intrínseca son similares a las de las estructuras A y B, pero la capa absorbidora se formó con dos depositos secuenciales de Sb_2S_3 de 200 nm cada uno, sobre éste se depositó una película de Cu_{2-x}Se durante 0.5 h y una de CuS durante 15 min en la estructura C y durante 30 min en la estructura D.

En la figura 4.15 se muestra las características $I - V$ de la estructura fotovoltaica C en iluminación, horneada en aire a diferentes temperaturas.

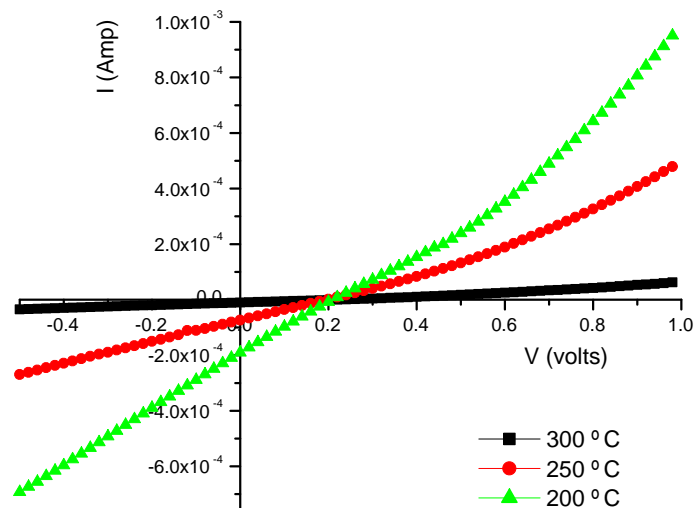


Figura 4.15: Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica C bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas

Las muestras se hornearon de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ en aire pero a esta temperatura no se llevó a cabo la reacción de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se-CuS}$ por lo tanto no se observó efecto fotovoltaico. Éste se obtuvo al hornear a temperatura de 200 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con el horneado a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ se pierde el efecto.

Las tabla 4.7 presenta los valores de P_{max} , FF y η de la estructura C, obtenidos a partir de los valores de V_{oc} e I_{sc} de esta estructura.

Tabla 4.7: Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica C con la temperatura de horneado

	200 °C	250 °C	300 °C
V_{oc} [V]	0.22	0.20	0.24
I_{sc} [A]	2×10^{-5}	7×10^{-5}	1×10^{-5}
P_{max} [W]	9.7×10^{-6}	3.5×10^{-6}	5.7×10^{-6}
FF	0.218	0.25	0.23
η	0.96 %	0.35 %	0.05 %

La figura 4.16 y la tabla 4.8 presentan la característica $I - V$ y los parámetros de la estructura fotovoltaica D respectivamente.

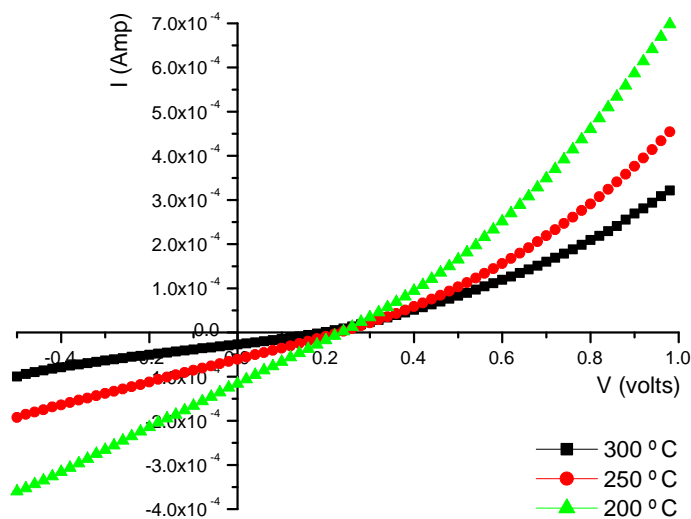


Figura 4.16: Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica D bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas

La transmitancia óptica de las capas que forman la estructura D se muestra en la figura 4.17. Se observa para la capa absorbedora que el valor la transmitancia en general es menor al de la figura 4.12, esto se debe a que el espesor de la capa absorbedora es mayor en esta estructura, lo cuál significa que absorbe mayor cantidad de fotones fotogenerados en ese rango de longitudes de onda. Sin embargo se debe

Tabla 4.8: Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica D con la temperatura de horneado

	200 °C	250 °C	300 °C
V_{oc} [V]	0.24	0.24	0.2
I_{sc} [A]	1.16×10^{-4}	6.0×10^{-5}	2.7×10^{-5}
P_{max} [W]	6.76×10^{-6}	3.65×10^{-6}	1.46×10^{-6}
FF	0.24	0.25	0.27
η	0.67 %	0.36 %	0.15 %

aumentar el espesor de la capa absorbedora para que la transmitancia sea menor al 5% y así asegurar el mejor aprovechamiento de la energía solar.

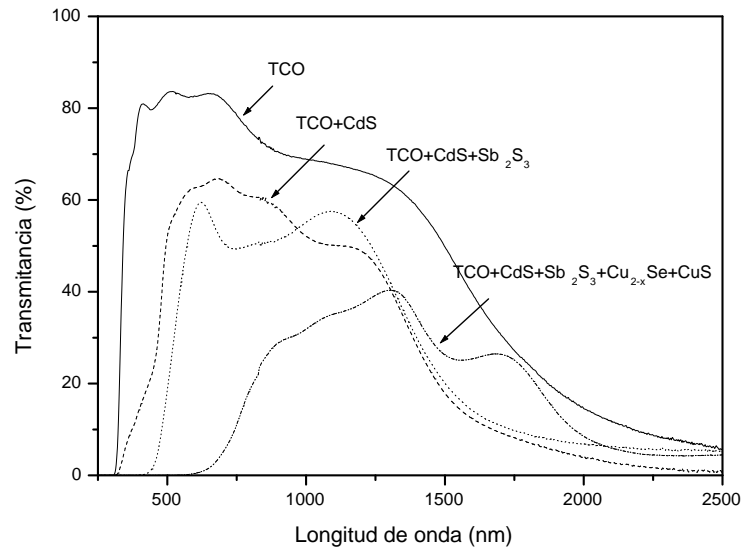


Figura 4.17: Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica D

4.4. Conclusiones

Se depositaron películas delgadas de CdS por depósito químico, se compararon con los resultados de la conductividad eléctrica de las películas delgadas con y sin tratamiento postdeposición en solución de $HgCl_2$ y horneado en aire a 200 °C durante 20 min.

A través de la evaluación de la característica del material intrínseco de CdS, se concluyó que la película delgada obtenida por depósito químico es de conductividad tipo n con el nivel de Fermi ubicado en 2.08 eV en el material con brecha de energía de 2.58 eV. Por esto se decidió que el tratamiento de CdS en HgCl_2 para la formación de CdS:Cl y del horneado de CdS-In para la formación de CdS:In no son necesarios.

Se utilizaron los materiales desarrollados en los Capítulos 2 y 3 para la formación de las estructuras fotovoltaicas presentadas en éste Capítulo.

En la estructura fotovoltaica de $\text{SnO}_2\text{-CdS:Cl-Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ se obtuvo un $V_{oc} = 350$ mV y $J_{sc} = 0.5$ mA/cm². El proceso de horneado de esta estructura se llevó a cabo en atmósfera de N_2 .

Se realizó un estudio de la estructura fotovoltaica que resulta del depósito químico de $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuS}$ en función de la temperatura de horneado y se observó un $V_{oc} = 410$ mV y $J_{sc} = 0.6$ mA/cm² al medir directamente con el multímetro y utilizando una lámpara de tungsteno. Los procesos de horneado se realizaron en aire a temperatura de hasta 300°C.

Los resultados más importantes de este Capítulo son:

- Todas las estructuras fotovoltaicas fueron hechas únicamente por la técnica de depósito químico, la cuál como ya se explicó es sencilla, relativamente barata, y produce niveles de contaminación mínimos.
- Se evitó el uso de In o HgCl_2 para impurificar la película delgada de CdS y convertirla a tipo n.
- Se simplificaron los procesos de horneado al utilizar horneado en aire, evitando así el uso de N_2 y de bombas de vacío.
- Se encontró que el aumento de espesor en la capa absorbidora $\text{Sb}_2\text{S}_3 / \text{CuS} / \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ es vital para asegurar la absorción óptica adecuada de la radiación solar. Así mejoraría la eficiencia de conversión más allá de $\approx 1\%$ que se obtuvo en los experimentos realizados.

Conclusiones y trabajo futuro

La motivación del presente trabajo fue la necesidad de encontrar una tecnología fotovoltaica en películas delgadas que utilizara materiales relativamente menos tóxicos, disponibles y con técnicas compatibles para la producción en área grande con una inversión mínima de capital. Dado que se ha reportado en trabajos recientes del CIE-UNAM el desarrollo de celdas solares de $\text{CdS}:\text{In-Sb}_2\text{S}_3\text{-CuSbS}_2$, los objetivos se plantearon con el fin de contribuir hacia el mejoramiento de esos resultados. Los esfuerzos se dirigieron hacia el estudio del depósito químico de Sb_2S_3 , CdS y el compuesto ternario Cu-Sb-S en la formación de las estructuras fotovoltaicas. Las conclusiones de los resultados son las siguientes:

Depósito químico de Sb_2S_3 :

- Se obtienen películas delgadas de hasta 400 nm de espesor al realizar el depósito con una temperatura inicial de 10°C e ir bajando la temperatura hasta 1°C y mantener a 1°C durante 4 - 9 h de duración de depósito (figura 2.2). Se inhibe la formación de precipitado que ayuda al depósito de películas homogéneas especularmente reflectivas
- Por depósito múltiple a 1°C se obtienen películas delgadas con espesores de hasta 600 nm sin perder la especularidad (figura 2.6)
- Los análisis de las composiciones elementales de Sb y S por XRF indicaron que en las películas delgadas de distintos espesores se mantiene la misma razón atómica de S/Sb antes y después del horneado de las películas a 300°C y 300 mTorr en N_2 , para convertir éstas a películas policristalinas y fotoconductoras (Tablas 2.2 y 2.3).
- La brecha de energía óptica de las películas delgadas de Sb_2S_3 es de $E_g = 2.12$ eV antes de hornear (figura 2.11) y de $E_g = 1.76$ eV para las películas horneadas (figura 2.13) con transiciones prohibidas y brecha directa, en general de acuerdo con los resultados reportados para este material. Las películas son fotoconductoras.

- No se obtuvo el mejoramiento de la fotosensibilidad de las películas al utilizar el STA de 10^{-5} M a 10^{-3} M en el baño, ni se observó en las películas la incorporación de tungsteno en forma de WO_3 en mediciones de XRF, a diferencia de lo que fue reportado por otro grupo anteriormente. Se considera que la razón puede ser el uso del complejo tiosulfato de antimonio en el presente trabajo, ya que el otro grupo utilizó tartrato de potasio antimonio y tioacetamida.

Depósito químico de Sb_2S_3 -CuS y Sb_2S_3 - $Cu_{2-x}Se$:

- Se observó por XRF el depósito acelerado de las películas de CuS y de $Cu_{2-x}Se$ sobre Sb_2S_3 en comparación con sustratos de vidrio (figuras 3.1 y 3.8).
- En el depósito secuencial de Sb_2S_3 -CuS ocurre una disolución notable de Sb_2S_3 (de más del 50 %), pero no así en el depósito de Sb_2S_3 - $Cu_{2-x}Se$, en el cual no existe disolución. Esto sugiere que en la formación de compuestos ternarios por depósito secuencial y horneado de estas películas, la de $Cu_{2-x}Se$ puede servir como una película *buffer* para el depósito en seguida de CuS.
- Se observa la formación de $CuSbS_2$ y $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ en el horneado de Sb_2S_3 -CuS a $350^\circ C$ dependiendo de la duración de depósito de CuS y de $Cu_{14}Sb_4S_{13}$ con una capa inferior de $Cu_{2-x}Se$ en el horneado de Sb_2S_3 - $Cu_{2-x}Se$ a $350^\circ C$ en N_2 . Se observa en la última multicapa que el horneado en aire hasta $400^\circ C$ mantiene la película sin degradación.

Estructura Fotovoltaica

- Se depositaron películas delgadas de CdS por depósito químico, se compararon con los resultados de la conductividad eléctrica de las películas delgadas con y sin tratamiento en una solución de $HgCl_2$ y horneado en aire a $200^\circ C$. A través de la evaluación de la característica del material intrínseco de CdS, se concluyó que la película delgada obtenida por depósito químico es de conductividad tipo n con el nivel de Fermi ubicado en 2.08 eV en el material con brecha de energía de 2.58 eV. Por esto se decidió que el tratamiento de CdS en $HgCl_2$ para la formación de CdS:Cl y del horneado de CdS-In para la formación de CdS:In no son necesarios.
- En la estructura fotovoltaica de SnO_2 -CdS:Cl- Sb_2S_3 - $Cu_{2-x}Se$ obtuvo un $V_{oc} = 350$ mV y $J_{sc} = 0.5$ mA/cm² utilizando las películas obtenidas por depósito químico.
- Se realizó un estudio de la estructura fotovoltaica que resulta del depósito químico de SnO_2 :F-CdS- Sb_2S_3 -CuS como función de la temperatura de horneado observando un $V_{oc} = 410$ mV y $J_{sc} = 0.6$ mA/cm² involucrando horneado en aire de hasta $300^\circ C$.

Sugerencias para el trabajo futuro

Los resultados del trabajo muestran cumplimiento con los objetivos planteados.

En trabajo futuro será posible desarrollar estructuras de celdas solares que utilicen como absorbedor sulfuros o selenuros de antimonio y cobre. Los compuestos semiconductores de sulfuros y selenuros de antimonio y cobre ofrecen características ópticas y eléctricas deseables para servir como capa absorbidora en celdas solares. Como se demostró en el presente trabajo de tesis, es posible fabricar estructuras fotovoltaicas utilizando películas delgadas semiconductoras por depósito químico.

En este trabajo se estableció que el depósito de Cu_{2-x}Se sobre Sb_2S_3 es más compatible que el depósito de CuS sobre Sb_2S_3 . Se propone alcanzar mayores espesores del absorbedor Cu-Sb-S-Se por esta vía, ya que la transmitancia óptica de $\approx 30-40\%$ de la estructura fotovoltaica sugiere la necesidad de aumentar el espesor de la capa absorbidora.

Se propone para el trabajo futuro:

- Aumentar el espesor de la capa absorbidora utilizando múltiples depósitos de Sb_2S_3 y $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-CuS}$.
- Realizar un estudio de la optimización de los procesos de horneado y estimar parámetros como la movilidad de los portadores de carga y tiempo de vida libre a través del mejoramiento del tamaño de grano cristalino, que permita conocer más ampliamente el material absorbedor.
- Realizar un estudio del contacto metal semiconductor, ya que se observó una degradación del contacto $\text{Cu}_{2-x}\text{Se-Ag}$ con el ambiente.
- Buscar alternativas de otros materiales como ZnS y ZnSe que puedan sustituir al CdS como capa ventana.
- Buscar alternativa de otros sustratos como el Mo o el acero inoxidable que puedan sustituir al vidrio con recubrimiento conductor de SnO_2 .

Nomenclatura

\AA	Amstrong [10^{-10} m]
α	Coefficiente de absorción óptica [cm^{-1}]
χ	Afinidad electrónica [eV]
ϵ	Permitividad [Fm^{-1}]
η	Eficiencia de conversión [%]
γ	fracción de iones de metal
ν	Frecuencia [s^{-1}]
ϕ	Función de trabajo [eV]
ρ	densidad de carga eléctrica [m^{-3}]
ρ_I	Resistividad en iluminación [Ωcm]
ρ_O	Resistividad en oscuridad [Ωcm]
σ	Conductividad eléctrica [$(\Omega\text{cm})^{-1}$]
θ	Angulo [$^\circ$]
ξ	Campo eléctrico [Vm^{-1}]
A	Area
C	Capacitancia [F]
d	Espesor de la película delgada [nm]
E	Energía [eV]
E_a	Energía de activación [eV]

E_C	Energía de la banda de conducción [eV]
E_F	Nivel de energía de Fermi [eV]
E_g	Brecha de energía [eV]
E_V	Energía de la banda de valencia [eV]
FF	Factor de llenado
h	Constante de Planck $h=6.6262 \times 10^{-34}$ [Js]
I_0	Intensidad de radiación incidente
I_{sc}	Corriente de corto circuito [mA]
J	Densidad de corriente [mA/cm ²]
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito [mA/cm ²]
k	Constante de Boltzmann [1.39062X10 ⁻²³ J/K]
m	masa del electrón [9.10956X10 ⁻³¹ kg]
$n(x)$	Concentración de electrones [m ⁻³]
$N_1(x)$	Concentración de átomos aceptores [m ⁻³]
$N_2(x)$	Concentración de átomos donadores [m ⁻³]
$p(x)$	Concentración de huecos [m ⁻³]
P_{max}	Punto de máxima potencia [W]
PI	Producto iónico
PS	Producto de solubilidad
q	Carga electrónica [1.60219X10 ⁻¹⁹ c]
R	Reflectancia [%]
S	Factor de sensibilidad
T	Transmitancia [%]
t	Tiempo[s]
T_{corr}	Transmitancia corregida [%]
V	Potencial eléctrico [V, mV]
V_{bi}	Potencial total [V]
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto [mV]

W	Ancho de la zona de deserción [m, μm]
R	Constante universal de los gases
T	Temperatura [K]

Lista de Figuras

1.1. Diagrama de bandas para dos semiconductores aislados con carga espacial neutra	2
1.2. Diagrama de bandas para una heterounión ideal $p - n$ en equilibrio térmico	3
1.3. Densidad de carga vs posición	4
1.4. Campo eléctrico vs posición	4
1.5. Potencial electrostático vs posición	4
2.1. Curva de crecimiento de Sb_2S_3 en función del tiempo a $10^\circ C$	24
2.2. Curva de crecimiento de Sb_2S_3 en función del tiempo a $1^\circ C$	24
2.3. Patrón de XRD de las películas de Sb_2S_3 de 300 nm sin hornear y horneadas en N_2 y en aire	27
2.4. Patrón de XRD de películas de Sb_2S_3 obtenidas por múltiples depósitos horneadas a $300^\circ C$ en N_2	28
2.5. Patrón de XRD de las películas de Sb_2S_3 de 300 nm con STA horneadas a $300^\circ C$ en N_2	29
2.6. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 sin hornear	31
2.7. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 horneado a $300^\circ C$	32
2.8. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 horneado a $400^\circ C$	33
2.9. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de Sb_2S_3 con STA	34
2.10. Transmitancia y reflectancia de las películas de Sb_2S_3 con STA horneadas a 300° y 300 mTorr en N_2	35
2.11. Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia 1/2 en $[eVcm^{-1}]^{1/2}$ contra la energía del fotón en [eV] de las películas delgadas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos sin hornear	36

2.12. Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en [eV] de las películas delgadas de Sb_2S_3 horneadas a 300°C en N_2	37
2.13. Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en [eV] de las películas delgadas de Sb_2S_3 de múltiples depósitos horneado a 300°C en N_2	38
2.14. Fotorrespuesta de Sb_2S_3 horneado a 300°C en N_2	39
2.15. Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} M horneado en N_2	39
2.16. Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-4} M horneado en N_2	40
2.17. Fotorrespuesta de Sb_2S_3 con STA 10^{-5} M horneado en N_2	40
3.1. Intensidades en cps de los picos de XRF Cu- K_α en películas delgadas de CuS depositadas sobre vidrio y sobre Sb_2S_3	47
3.2. Patrón de XRD de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ 0.5 h horneada a 350°C 1 h en N_2	49
3.3. Patrón de XRD de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ (2 h) horneada a 350°C 1 h en N_2	50
3.4. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$	51
3.5. Transmitancia y reflectancia de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ horneadas a 350°C en N_2	52
3.6. Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en [eV] de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{CuS}$ horneada a 350°C en N_2	53
3.7. Fotorrespuesta de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{CuS}$ horneadas a 350°C y 300 mTorr en N_2	54
3.8. Intensidades en cps de los picos de XRF Cu- K_α en películas delgadas de Cu_{2-x}Se depositadas sobre vidrio y sobre Sb_2S_3	58
3.9. Patrón de XRD de películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ sin hornear	59
3.10. Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 300°C y 300mTor en N_2	60
3.11. Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (1 h) horneadas a 350°C y 300mTor en N_2	61
3.12. Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (4h) horneadas a 350°C y 300mTor en N_2	62
3.13. Patrón de XRD de las películas $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas en aire	63
3.14. Transmitancia y reflectancia de películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ sin hornear	65
3.15. Transmitancia y reflectancia de $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas en N_2 a 350°C	66
3.16. Producto de energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α elevado a la potencia $2/3$ en $[\text{eVcm}^{-1}]^{2/3}$ contra la energía del fotón en [eV] de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (2 h) horneada a 350°C en N_2	67

3.17. Fotorrespuesta de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3 - \text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ horneadas a 350°C y 300 mTorr en N_2	68
4.1. Diagrama de bloques para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas	71
4.2. Patrón de XRD de las películas de CdS y CdS:Cl	73
4.3. Transmitancia y reflectancia óptica de películas delgadas de CdS	74
4.4. Transmitancia y reflectancia óptica de películas delgadas de CdS con tratamiento postdepósito	75
4.5. Producto de la energía del fotón E por el coeficiente de absorción óptica α al cuadrado en $[\text{eVcm}^{-1}]^2$ contra la energía del fotón E en $[\text{eV}]$ de las películas delgadas de CdS sin tratamiento y con tratamiento postdepósito en HgCl_2	76
4.6. Fotorrespuesta de CdS de 90 nm sin tratamiento y con tratamiento postdepósito	77
4.7. Fotorrespuesta de CdS de 150 nm sin tratamiento y con tratamiento postdepósito	77
4.8. Diagrama de bandas de energía esperado para la heterounión CdS- Sb_2S_3	79
4.9. Patrón de XRD de las capas de la estructura fotovoltaica 1	80
4.10. Característica $J - V$ de la estructura fotovoltaica 1	81
4.11. Característica $J - V$ de la estructura fotovoltaica 2	82
4.12. Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica 2	82
4.13. Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica A bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas	84
4.14. Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica B bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas	85
4.15. Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica C bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas	86
4.16. Característica $I - V$ de la estructura fotovoltaica D bajo iluminación, horneada a diferentes temperaturas	87
4.17. Transmitancia óptica de las capas de la estructura fotovoltaica D	88

Lista de Tablas

2.1. Composición del baño químico de Sb_2S_3	20
2.2. Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en las películas delgadas de Sb_2S_3 sin hornear	25
2.3. Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en las películas delgadas de Sb_2S_3 horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2	26
2.4. Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en las películas delgadas de Sb_2S_3 con STA sin hornear	26
2.5. Intensidad de los picos de XRF de Sb(L_β) y S (K_α) en las películas delgadas de Sb_2S_3 con STA horneadas a 300 °C y 300 mTorr en N_2	26
2.6. Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 de 200 y 600 nm de espesor, horneadas a 300°C en N_2	41
2.7. Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-3} M horneadas en N_2	41
2.8. Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-4} M horneadas en N_2	41
2.9. Conductividad eléctrica de las películas de Sb_2S_3 con STA 10^{-5} M horneadas en N_2	41
3.1. Composición del baño químico de CuS	44
3.2. Espesor total de la película Sb_2S_3 (300 nm)-CuS (0.5-2h)	45
3.3. Intensidad de los picos de XRF de Sb (L_β) y S (K_α) en una película delgada de Sb_2S_3 sin hornear	45
3.4. Intensidades en (cps) de los picos Cu- K_α y S- K_α en películas delgadas de CuS sobre vidrio sin hornear	46
3.5. Intensidades en (cps) de los picos Cu- K_α , S- K_α y Sb- L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 -CuS con CuS depositado durante 0.5 h a 2 h	46
3.6. Intensidades en (cps) de los picos Cu- K_α , S- K_α y Sb- L_β en películas delgadas de Sb_2S_3 -CuS con CuS depositado durante 0.5 h a 2 h horneadas a 350°C en N_2	48
3.7. Composición del baño químico de $Cu_{2-x}Se$	55
3.8. Espesor total de la película Sb_2S_3 (300 nm)- $Cu_{2-x}Se$ (1-4 h)	55

3.9. Intensidades en (cps) de los picos Cu, S, y Se K_{α} en películas delgadas de $Cu_{2-x}Se$ sobre vidrio	56
3.10. Intensidades en (cps) de los picos Cu, Se y S- K_{α} , y Sb- L_{β} en películas delgadas de Sb_2S_3 con $Cu_{2-x}Se$ depositado durante 1 h a 4 h	57
3.11. Intensidades en (cps) de los picos Cu, Se y S- K_{α} , y Sb- L_{β} en películas delgadas de Sb_2S_3 con $Cu_{2-x}Se$ depositado durante 1 h a 3 h horneadas a 350°C en N_2	58
4.1. Composición del baño químico de CdS	72
4.2. Parámetros introducidos al programa de heterouniones para generar los resultados de la figura 4.8	79
4.3. Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica A con la temperatura de horneado	83
4.4. Parámetros de la estructura fotovoltaica A en función de la temperatura de horneado	84
4.5. Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica B con la temperatura de horneado	85
4.6. Parámetros de la estructura fotovoltaica B con la temperatura de horneado	85
4.7. Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica C con la temperatura de horneado	87
4.8. Evolución de los parámetros de la estructura fotovoltaica D con la temperatura de horneado	88

Bibliografía

- [1] Sze, S. M. (1981) *Physics of Semiconductor Devices*. (Wiley, New York).
- [2] Anderson, R. L. (1960) Germanium-gallium arsenide heterojunctions. *IBM Journal*, 283–287.
- [3] Dimitrijević, S. (2000) *Understanding Semiconductor Devices*. Oxford university press, Oxford.
- [4] Bonnet, D. (2001) *Clean Electricity from Photovoltaics*, Capítulo. 6. (Imperial College Press: London).
- [5] Rau, U. y Schock, H. W. (2001) *Clean Electricity from Photovoltaics*, Capítulo. 7. (Imperial College Press, London).
- [6] Kronik, L., Rau, U., y Cahen, D. (2000) Interface redox engineering of Cu(InGa)Se₂ based solar cells: oxygen, sodium, and chemical bath effects. *Thin Solid Films*, **361-362**, 353–359.
- [7] Kniese, R., Rau, U., y Powalla, M. (2003) High band gap Cu(InGa)Se₂ solar cells and modules prepared with in-line co-evaporation. *Thin Solid Films*, **431-432**, 543–547.
- [8] Kniese, R., Lammer, M., Rau, U., y Powalla, M. (2004) Minority carrier collection in CuGaSe₂ solar cells. *Thin Solid Films*, **451-452**, 430–433.
- [9] Rau, U. y Schmidt, M. (2001) Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, **387**, 141–146.
- [10] Werner, J. H., Mattheis, J., y Rau, U. (2005) Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu(In,Ga)Se₂. *Thin Solid Films*, **480-481**, 399–409.
- [11] Katagiri, H., Saitoh, K., Washio, T., Shinohara, H., Kurumadani, T., y Miyajima, S. (2001) Development of thin film solar cell based on Cu₂ZnSnS₄ thin films. *Solar Energy Materials and Solar cells*, **65**, 141–148.

- [12] Mamazza., R., Morel, D. L., y Ferekides, C. S. (2005) Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides. *Thin Solid Films*, **484**, 26–33.
- [13] Wohlmuth, W. y Adesida, I. (2005) Properties of RF magnetron sputtered cadmium-tin-oxide and indium-tin-oxide thin films. *Thin Solid Films*, **479**, 223–231.
- [14] Seol, J. S., Lee, S. Y., Lee, J. C., Nam, H. D., y Kim, K. H. (2003) Electrical and optical properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Mat. and Solar Cells*, **75**, 155–162.
- [15] Katagiri, H. (2005) $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cell. *Thin Solid Films*, **480–481**.
- [16] Bindu, K., Campos, J., Nair, M. T. S., y Nair, P. K. (2005) Semiconducting AgSbSe_2 thin films and its application in a photovoltaic structure. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, 496–504.
- [17] Madelung, O. (1992) *Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds*. (Springer-Verlag:Berlin).
- [18] Nair, M. T. S., Peña, Y., Campos, J., García, V. M., y Nair, P. K. (1998) Chemically deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -CuS thin films. *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2113–2120.
- [19] Peña-Méndez, Y. (1997) *Películas delgadas de sulfuro de antimonio depositadas químicamente para aplicaciones en celdas solares*. Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Zacatepec.
- [20] Rodríguez-Lazcano, Y. (2004) *Películas delgadas semiconductoras basadas en Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 por depósito químico para aplicaciones en estructuras fotovoltaicas*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México.
- [21] Rodríguez, Y., Guerrero, L., Gómez-Daza, O., Nair, M. T. S., y Nair, P. K. (1999) Antimony chalcogenide thin films: Chemical bath deposition and formation of new materials by post deposition thermal processing. *Superficies y Vacío*, **9**, 100–103.
- [22] Chopra, K. L. y Das, S. R. (1983) *Thin Film Solar Cells*. Plenum Press, New York.
- [23] Emerson-Reynolds (1884) The synthesis of galena. *J. Chem. Soc.*, **45**, 162.
- [24] Nair, P. K., Parmananda, P., y Nair, M. T. S. (1999) Mathematical model simulating the growth of compound semiconductor thin films via chemical bath deposition. *J. of Cryst. Growth*, **206**, 68–74.
- [25] Savadogo, O. y Mandal, K. C. (1994) Low cost schottky barrier solar cells fabricated on CdSe and Sb_2S_3 films chemically deposited with silicotungstic acid. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2871–2877.

- [26] Savadogo, O. y Mandal, K. C. (1991) Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films. *Solar Energy Materials*, **26**, 117–136.
- [27] Savadogo, O. y Mandal, K. C. (1994) Fabrication of low-cost n-Sb₂S₃/p-Ge heterojunction solar cells. *Phys.D: Appl Phys*, **27**, 1070–1075.
- [28] Grozdanov, I. (1994) A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films. *Semicond. Sci. Technol.*, **9**, 1234–1244.
- [29] Deshmukh, L. P., Holikatti, S. G., Rane, B. P., More, B. M., y Hankare, P. P. (1994) Preparation and properties of Sb₂S₃ Thin Films for Photoelectrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc*, **141**, 1779–1783.
- [30] Rodríguez, Y., Nair, M. T. S., y Nair, P. K. (2001) CuSbS₂ thin films formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films. *Journal of Crystal Growth*, **223**, 399–406.
- [31] Mane, R. S., Sankapal, B. R., y Lokhande, C. D. (1999) Non-aqueous chemical bath deposition of Sb₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, **353**, 29–32.
- [32] Salem, A. M. y Soliman, M. S. (2001) Structure and optical properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films. *J. Phys. D: Appl Phys*, **34**, 12–17.
- [33] Rajpure, K. Y. y Bhosale, C. H. (2002) Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb₂S₃ and Pb₂Se₃ thin films using aqueous and non-aqueous media. *Mat. Chem. Phys.*, **73**, 6–12.
- [34] Lokhande, C. D., Sankapal, B. R., y Mane, R. S. (2002) XRD, SEM, AFM, HRTEM, EDAX, and RBS studies of chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂Se₃. *Appl. Surface Sci*, **193**, 1–10.
- [35] Mane, R. S. y Lokhande, C. D. (2003) Thickness-dependent properties of chemically deposited Sb₂S₃ thin films. *Mat. Chem. Phys.*, **82**, 347–54.
- [36] Mane, R. S. y Lokhande, C. D. (2002) Photoelectrochemical cells based on nanocrystalline Sb₂S₃ thin films. *Mat. Chem. Phys.*, **78**, 385–392.
- [37] Pankove, J. I. (1971) *Optical Processes in Semiconductors*, Dover Publication NREL (New York), p. 93.
- [38] Hodes, G. (2003) *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*. Marcel Dekker, Inc. (New York)
- [39] Su, H., Xie, Y., Wan, S., Li, B., y Qian, Y. (1999) A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS₂ and Ag₃SbS₃. *Solid State Ionics*, **123**, 319–324.
- [40] Chen, D., Shen, G., Tang, K., Jiang, X., Huang, L., Jin, Y., y Quian, Y. (2003) Polyol mediated synthesis of nanocrystalline M₃SbS₃ (M=Ag, Cu). *Materials Research Bulletin*, **38**, 509–513.

- [41] Rodríguez, Y., Nair, M. T. S., y Nair, P. K. (2001) CuSbS₂ thin films formed through annealing chemically deposited Sb₂S₂-CuS thin films. *J. of Crys. Growth*, **223**, 399–406.
- [42] Núñez-Rodríguez, A. (1998) *Estudio de factibilidad del uso de nuevos materiales absorbedores en celdas solares elaboradas por depósito químico*. Tesis de Maestría, CIE-UNAM.
- [43] Nair, M. T. S., Guerrero, L., y Nair, P. K. (1998) Conversión of chemically deposited CuS thin films to Cu_{1.8}S and Cu_{1.96}S by annealing. *Semicond. Sci. Technol.*, **13**, 1164–1169.
- [44] García, V. M., Nair, P. K., y Nair, M. T. S. (1999) Copper selenide thin films by chemically bath deposition. *J. of Crys. Growth*, **203**, 119–124.
- [45] García, V. M. (1998) *Películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas*. Ph.D. thesis, Facultad de Ciencias-UNAM.
- [46] Goetzberger, A., Hebling, C., y Shock, H. W. (2003) Photovoltaic materials, history, status and outlook. *Mat. Sci. Engineerig R.*, **40**, 1–46.
- [47] Nemeč, P., Nemeč, I., Nemečova, P., Trojaneč, F., y Maly, P. (2002) Ammonia-free method for preparation of CdS nanocrystalline films by chemical bath deposition technique. *Thin Solid Films*, **403-404**, 9–12.
- [48] Contreras, M. A., Romero, M. J., To, B., Hasoon, F., Noufi, R., y S. Ward, K. R. (2002) Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ based solar cell. *Thin Solid Films*, **403-404**, 204–211.
- [49] H. Metin, y R. Esen. (2003) Annealing studies on CBD grown CdS thin films. *J. Crys. Growth*, **258**, 141–148.
- [50] Maliki, H. E., Bernede, J., Marsillac, S., Pinel, J., Castel, X., y Pouzet, J. (2003) Study of the influence of annealing on the properties of CBD-CdS thin films. *Applied Surface Science*, **205**, 65–79.
- [51] Mane, R. S. y Lokhande, C. D. (2000) Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Mat. Chem. and Phys.*, **65**, 1–31.
- [52] Chaure, N. B., Bordas, S., Samantilleke, A. P., Chaure, S.Ñ., Haigh, J., y Dharmadasa, I. M. (2003) Investigation of electronic quality of chemical bath deposited cadmium sulphide layers used in thin film pv solar cells. *Thin Solid Films*, **437**, 10–17 .
- [53] Moutinho, H. R., Albin, D., y Yan, Y. (2003) Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. *Thin Solid Films*, **436**, 175–180.

- [54] Ximello, J. N., Contreras, G., Aguilar, J., Santana, G., y Arias, A. (2004) Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy materials and Solar Cells*, **82**, 263–268.
- [55] Cortes, A., Gómez, H., Marotti, R. E., Riveros, G., y Dalchiele, E. A. (2004) Grain size dependence of the bandgap in chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 21–34.
- [56] Soundeswaran, S., Kumar, O. S., y Dhanasekaran, R. (2004) Effect of ammonium sulphate on chemical bath deposition of CdS thin films. *Materials Letters*, **58**, 2381–2385.
- [57] Mendoza, R., Santana, G., Sastre, J., Morales, A., Arias, A., Vigil, O., y Contreras, G. (2005) Effects of thiourea concentration on CdS thin films grown by Chemical Bath Deposition for CdTe solar cells. *Thin Solid Films*, **480-481**, 173–176.
- [58] Nair, M. T. S., Nair, P. K., Zingaro, R. A., y Meyers, E. A. (1994) Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reactions. *J. Appl. Phys.*, **75**, 1557–1564.