

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

Posgrado en Ingeniería

Centro de Investigación en Energía

## **Celdas Solares en Película Delgada Policristalina con Calcogenuros de Antimonio como Absorbedor**

*Tesis*

que para obtener el Grado Académico de:  
Doctora en Ingeniería  
Area Energía - Opción Solar Fotovoltaica

Presenta: *Sarah Ruth Messina Fernández*

Director de tesis: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.

Mayo de 2009

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Mariano López de Haro

Secretario: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

Vocal: Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma

1er. Suplente: Dr. Arturo Morales Acevedo

2do. Suplente: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

Lugar donde se realizó la tesis: Centro de Investigación en Energía  
Temixco Morelos, México.

**TUTOR DE TESIS:**

Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

*Dedico esta tesis a mis padres:*

*Sahara Fernández y Humberto Messina*

*a mis hermanos: Diana y Ramón*

*a mi esposo: Sergio Nava*

---

# Agradecimientos

---

Agradezco profundamente al Dr. Karunakaran Nair y a la Dra. Santhamma Nair por sus enseñanzas, el compromiso y dedicación con que dirigieron este trabajo de tesis y por el apoyo que siempre han brindado.

A los integrantes del comité tutorial: Dr. Mariano López de Haro, Dr. Arturo Morales Acevedo y Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón les agradezco sus sugerencias, la paciencia y dedicación con que revisaron mi trabajo. También le agradezco al Dr. Aaron Sánchez sus sugerencias en varias etapas de este proyecto.

Agradezco la colaboración de la M. C. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD, de la M. C. Patricia Altuzar por las mediciones de XRF, al Ing. Oscar Gómez Daza por la asistencia en los experimentos y al M. C. José Campos por su apoyo en la caracterización de los materiales y dispositivos, por su ayuda en semiconductores, pero sobre todo por brindarme su amistad. A Ing. José Ortega Cruz y al Ing. Rogelio Morán por el apoyo en caracterización de las celdas solares.

Al Dr. Edgar Santoyo, Lourdes Araujo y Cristina Brito por su apoyo en todo lo relacionado con los trámites escolares. A Héctor Daniel Cortés, Alfredo Quiroz y Margarita Pedraza por todo lo relacionado con cómputo. A Patricia González, Bertha Cuevas y Carlos Ramírez por el apoyo con las búsquedas bibliográficas.

A mis amigas y amigos del CIE quienes hicieron tan agradables estos años: Paz Hernández, Tere Ruiz, Liliana Hechavarría, Bety de la Mora, Heidi Isabel, Corina Hernández, Yolanda Peña, Manuela Calixto, Rocío Castañeda, Cony Arenas; a mis amigos Jose Vidal, Hugo Cortina, Alejandro Ordaz, Amilcar Fuentes, Ulises Llamas, Guillermo Barrios y al Dr. Jorge Andaverde por su apoyo incondicional.

A David Avellaneda, Harumi Moreno, Enue Barrios y Jonathan Sayago por el compañerismo y el apoyo en todo el tiempo compartido en el laboratorio.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Investigación en Energía por las facilidades brindadas con las instalaciones y equipos para la realización de esta tesis. Al CONACyT, DGEP y DGAPA por la beca otorgada y el financiamiento para el proyecto de investigación.

---

# Contenido

---

<b>1. Antecedentes</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción . . . . .	1
1.2. Celdas solares en película delgada . . . . .	3
1.2.1. Celdas solares en película delgada de $\text{CuInSe}_2$ . . . . .	3
1.2.2. Celdas solares en película delgada de $\text{CdTe}$ . . . . .	4
1.2.3. Otros materiales para celdas solares en película delgada . . . . .	6
1.3. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	9
1.4. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . . . . .	10
1.5. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . . . . .	11
1.6. Ecuaciones básicas de semiconductores . . . . .	13
1.6.1. El modelo básico de heterounión . . . . .	13
1.6.2. Concentración de portadores . . . . .	14
1.6.3. Afinidad electrónica y función de trabajo . . . . .	16
1.7. Ecuaciones básicas de celdas solares . . . . .	17
1.7.1. Fotocorriente y eficiencia cuántica . . . . .	17
1.7.2. Corriente en oscuridad y bajo iluminación . . . . .	18
1.7.3. Eficiencia . . . . .	19
<b>2. Películas Delgadas de Calcogenuros de Antimonio</b>	<b>21</b>
2.1. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	22
2.1.1. Depósito químico de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	22
2.1.2. Crecimiento de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	23
2.1.3. Determinación de la composición por XRF . . . . .	26
2.1.4. Determinación de la Estructura Cristalina por XRD . . . . .	26
2.1.5. Caracterización óptica de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	30
2.1.6. Caracterización eléctrica de películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . . . . .	33

2.1.7.	Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de las películas de $Sb_2S_3$ . . . . .	34
2.2.	Películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . . . . .	36
2.2.1.	Preparación de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . . . . .	36
2.2.2.	Determinación de la composición por XRF . . . . .	37
2.2.3.	Determinación de la estructura cristalina por XRD . . . . .	38
2.2.4.	Caracterización óptica . . . . .	42
2.2.5.	Caracterización eléctrica . . . . .	45
2.2.6.	Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de la solución sólida . . . . .	47
2.3.	Películas delgadas de $Sb_2Se_3$ . . . . .	48
2.3.1.	Depósito químico de películas delgadas de $Sb_2Se_3$ . . . . .	48
2.3.2.	Determinación de la estructura cristalina por XRD . . . . .	48
2.3.3.	Caracterización óptica de las películas . . . . .	53
2.3.4.	Caracterización eléctrica de las películas . . . . .	54
2.3.5.	Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$ . . . . .	55
2.4.	El $Sb_2S_3$ y la necesidad de formar la solución sólida $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . . . . .	56
<b>3.</b>	<b>Celdas solares con calcogenuros de antimonio como absorbedor</b>	<b>61</b>
3.1.	Introducción . . . . .	61
3.2.	Metodología de preparación de las celdas solares . . . . .	62
3.3.	El CdS como capa ventana en las celdas solares . . . . .	63
3.3.1.	Depósito químico de películas delgadas CdS . . . . .	64
3.3.2.	Caracterización de las películas de CdS . . . . .	64
3.3.3.	Evaluación de la función de trabajo del CdS . . . . .	67
3.4.	El PbS en estructuras fotovoltaicas . . . . .	68
3.4.1.	Depósito químico de películas delgadas de PbS . . . . .	69
3.4.2.	Caracterización de las películas de PbS . . . . .	69
3.4.3.	Evaluación de la función de trabajo del PbS . . . . .	72
3.5.	Celdas Solares con $Sb_2S_3$ . . . . .	72
3.5.1.	Celdas solares con $Sb_2S_3$ (i) . . . . .	73
3.5.2.	Celdas solares con $Sb_2S_3$ (ii) . . . . .	79
3.6.	Celdas solares con $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . . . . .	85
3.6.1.	Celdas solares con CdS(cit) . . . . .	86
3.6.2.	Celdas solares con CdS(TEA) . . . . .	88
3.7.	Celdas solares con $Sb_2Se_3$ . . . . .	91
3.7.1.	Caracterización de las celdas con $Sb_2Se_3$ . . . . .	93
3.8.	Celdas solares con compuestos ternarios I-V-VI como absorbedor . . . . .	97

<b>4. Módulos fotovoltaicos de calcogenuros de antimonio como absorbedor</b>	<b>101</b>
4.1. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2S_3$ . . . . .	103
4.1.1. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2S_3(i)$ . . . . .	103
4.1.2. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2S_3(ii)$ . . . . .	106
4.2. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2Se_3$ . . . . .	109
4.3. Consideraciones hacia el mejoramiento de las celdas y los módulos	110
<b>Síntesis de los resultados, conclusiones y consideraciones para el trabajo futuro</b>	<b>113</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>119</b>

---

# Resumen

---

La tecnología de celdas solares en película delgada policristalina es una alternativa a las tecnologías fotovoltaicas basadas en silicio cristalino y policristalino debido a que se requiere muy poco material para la fabricación de las celdas, las eficiencias de conversión son altas (mayores al 15 %) y los costos de producción relativamente bajos comparados con los de las celdas de silicio. Es por ello que diversos grupos de investigación en celdas solares han enfocado sus esfuerzos hacia la búsqueda de nuevos materiales y técnicas de fabricación más sencillas.

El presente proyecto de tesis se planteó con el objetivo principal de desarrollar estructuras de celdas solares tipo:  $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2(\text{S/Se})_3/\text{PbS}$  por depósito químico. Consideraciones de costo, disponibilidad de materia prima, rendimiento del material semiconductor en los procesos y escalamiento de la producción de nivel laboratorio a nivel industrial fueron algunos de los criterios tomados en cuenta para el desarrollo de estas celdas.

El esfuerzo de este trabajo de investigación se enfoca en la optimización de los espesores de las películas semiconductoras, en la optimización de los tratamientos térmicos postdepósito, y de otros aspectos que permitan desarrollar celdas solares y prototipos de módulos con perspectivas de aplicación en área grande.

De la composición química de estos materiales semiconductores se estimó su electronegatividad y esto junto con sus parámetros optoelectrónicos permitió evaluar sus diagramas de niveles de energía. Se presenta también una primera aproximación para estimar el potencial *built in* de las heterouniones CdS/calco genuro de antimonio así como calcogenuro de antimonio/PbS.

Para el desarrollo de las estructuras de celdas solares se utilizaron sustratos comerciales de vidrio con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2\text{:F}$ .

Las celdas solares se desarrollaron por depósito secuencial de películas delgadas de: CdS de 100 nm de espesor con  $E_g$  entre 2.48 y 2.6 eV, como capa ventana; películas de calcogenuros de antimonio de 100 a 500 nm de espesor con conductividad del orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  como material absorbedor;

y películas de PbS de 200 nm de espesor con conductividad del orden de  $0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  como capa  $p^+$ . Como contactos posteriores se aplicaron electrodos de carbón en suspensión coloidal y pintura de plata sobre la película de PbS, por tener estabilidad relativamente buena.

Las mejores celdas solares mostraron voltajes de circuito abierto de 630 mV, densidad de corriente de corto circuito de  $4 \text{ mA/cm}^2$  y eficiencias de conversión de hasta 1 % bajo una intensidad de iluminación de  $1000 \text{ W/m}^2$  proporcionada por lámparas de tungsteno-halógeno o directamente de la radiación solar.

La ventaja del depósito químico para producir celdas solares es su fácil escalamiento para área grande lo cual se ilustra en este trabajo mediante la fabricación de módulos, construidos como prueba de concepto. Los módulos están formados de celdas de  $1.5$  a  $7 \text{ cm}^2$  área cada una conectadas en serie, con densidad de corriente de corto circuito de  $1 \text{ mA/cm}^2$  y voltaje de circuito abierto de 2 a 10 V, dependiendo del número de celdas.

En esta tesis se ha establecido que el depósito químico secuencial es un método adecuado para fabricar celdas solares y módulos de prueba que utilizan películas delgadas de calcogenuros de antimonio como absorbedor.

La mayor limitación de estas celdas es su alta resistencia en serie la cual restringe la densidad de corriente de corto circuito a  $4 \text{ mA/cm}^2$ , sin embargo, las evaluaciones teóricas mostraron que con los calcogenuros de antimonio se pueden alcanzar densidades de corriente mayores a  $20 \text{ mA/cm}^2$ . De la evaluación del potencial *built in* para las heterouniones involucradas en las celdas (hasta 800 mV) y de acuerdo con el voltaje de circuito abierto observado en las mismas (hasta 640 mV) se sugiere que éstas tienen posibilidades de mejorar con trabajos futuros orientados en la optimización de los espesores de las películas y de los tratamientos térmicos postdepósito y principalmente en la búsqueda de electrodos adecuados que no reaccionen con la película de PbS.

---

# Abstract

---

The technology of polycrystalline thin film solar cells is an alternative to photovoltaic technologies based on crystalline and polycrystalline silicon because it requires very little material for the manufacture of the cells. The conversion efficiencies of such cells are high (greater than 15 %) and they are of relatively low production costs compared with silicon solar cells. That is why several research groups in solar cells have focused their efforts towards finding new materials and easier manufacturing techniques in thin film solar cells.

The main aim in this doctoral thesis project was the development of solar cell structures:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}/\text{Se})_3/\text{PbS}$  by chemical deposition. Cost considerations, basic semiconductor parameters, availability of raw materials, easy scale-up for industrial production were some of the criteria taken into account in the development of these cells. The effort of this research focuses on optimizing the thickness of the semiconductor films, optimization of heat treatments, and choice of semiconductor material to develop prototypes of solar cells and modules with prospects for application in large area.

Using the chemical composition of semiconductor materials their electronegativity was evaluated; and the knowledge of their optoelectronic characteristics allowed us to evaluate their energy level diagrams. It also provides a first approach toward estimating the built-in voltage of the heterojunction  $\text{CdS}/\text{antimony chalcogenides}$  as well as of  $\text{antimony chalcogenides}/\text{PbS}$  junctions.

Development of all-chemically deposited solar cell structures involves the use of commercial  $\text{SnO}_2:\text{F}$  coated glass. The solar cells were developed by sequential deposition of thin films of:  $\text{CdS}$  of 100 nm in thickness with  $E_g$  between 2.48 and 2.6 eV, as a window layer; thin films of antimony chalcogenides 100 to 500 nm in thickness with electrical conductivity of about  $10^{-8}$  to  $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , as absorber material; and  $\text{PbS}$  thin films 200 nm in thickness with conductivity of about  $0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  as  $p^+$  layer. Subsequently carbon electrodes in a colloidal suspension and silver paint were applied on the  $\text{PbS}$  film, because such electrodes

were found to have relatively good stability.

The best solar cells of this type showed an open circuit voltage of 630 mV, short circuit current density of 4 mA/cm<sup>2</sup> and conversion efficiencies up to 1% under an intensity of illumination of 1000 W/m<sup>2</sup> from a tungsten-halogen lamp or under solar radiation.

The modules are composed of cells of area 1.5 to 7 cm<sup>2</sup> each, connected in series, with a short circuit current density of 1 mA/cm<sup>2</sup> and open circuit voltage of 2 to 10 V, depending on the number of cells.

In this thesis we have established that the sequential chemical deposition is a suitable method for manufacturing solar cells by developing proof-of-concept modules mentioned above using thin films of antimony chalcogenides as absorber.

The major limitation of these cells is their high series resistance, which restricts short circuit current density to 4 mA/cm<sup>2</sup>. However, theoretical evaluation showed that solar cells with antimony chalcogenides as absorber films can reach current densities greater than 20 mA/cm<sup>2</sup>. The evaluation of built-in voltage for the heterojunctions involved in the cells (up to 800 mV) and the open circuit voltage observed in the cells (up to 640 mV) suggests that there is much scope for improvement of cell characteristics in future work aimed at optimizing the thickness of the films, heat treatment and searching for a suitable electrode as a non-resistive, non-reacting back contact on PbS.

---

# Introducción

---

Existen varias tecnologías fotovoltaicas, la más importante hasta ahora por tener eficiencias mayores al 20 %, está basada en silicio cristalino. La tecnología de celdas solares en película delgada policristalina es una alternativa que ofrece grandes expectativas debido a que se requiere muy poco material para la fabricación de las celdas, las eficiencias de conversión son altas (mayores al 15 %) y los costos de producción son relativamente bajos comparados con los de las celdas de silicio cristalino. Estos aspectos atraen a los grupos de investigación en celdas solares a enfocar sus esfuerzos hacia la búsqueda de nuevos materiales y métodos de producción más sencillos. Los procesos de fabricación que utilicen técnicas consideradas sencillas, como es el depósito químico, el incremento en la eficiencia de conversión, el mejoramiento de los contactos entre los materiales involucrados, el aumento del tamaño de grano de los materiales y del grado de pureza así como la búsqueda de mejores contactos eléctricos, son aspectos a investigar para obtener celdas solares viables desde el punto de vista técnico y económico. La búsqueda de materiales semiconductores que sean abundantes, de bajo costo y poca toxicidad es importante para poder desarrollar celdas solares en película delgada que satisfagan los criterios antes mencionados para que puedan complementar a las tecnologías fotovoltaicas actuales.

De trabajos previos realizados en el CIE se ha establecido que las películas delgadas semiconductoras obtenidas por depósito químico pueden ser utilizadas en estructuras fotovoltaicas de tipo heterounión. El presente proyecto de tesis se planteó con el objetivo principal de desarrollar celdas solares en película delgada con calcogenuros de antimonio como componente absorbedor utilizando la técnica de depósito químico. Consideraciones de costo, disponibilidad de materia prima, rendimiento del material semiconductor en los procesos y escalamiento de la producción de nivel laboratorio a nivel industrial fueron algunos de los criterios tomados en cuenta para el desarrollo de las celdas solares. El esfuerzo de este trabajo de investigación se enfoca en la optimización de los espesores de las

películas semiconductoras, en la optimización de los tratamientos térmicos post-depósito y de otros aspectos que permitan desarrollar celdas con perspectivas de aplicación en área grande.

La técnica de depósito químico se seleccionó por ser una técnica sencilla, en la cual no se utilizan equipos sofisticados ni de alto vacío y, por lo tanto, el consumo de energía es mínimo. Además porque se puede controlar el espesor de las películas, se generan niveles de contaminación mínimos y porque es adecuada para la producción en área grande. Sin embargo, el depósito químico presenta también desventajas: los dispositivos fotovoltaicos en película delgada elaborados por esta técnica presentan baja eficiencia de conversión fotovoltaica, asociada a los materiales policristalinos cuyos tamaños de grano son de sólo decenas de nanómetros; y puede existir inestabilidad causada por reacciones químicas del material con el medio ambiente, provocando la degradación de los dispositivos. Estos aspectos son un reto de investigación en este trabajo y en trabajos futuros relacionados con el mejoramiento de las características de las celdas solares producidas por depósito químico.

En el capítulo 1 se presenta el estado del arte de las celdas solares en película delgada policristalina. Se establece que la importancia en la investigación de nuevos materiales semiconductores para aplicación en celdas solares obedece a consideraciones de abundancia y disponibilidad de los materiales, costo, toxicidad entre otras. Se destaca la importancia de las celdas solares en película delgada policristalina como una alternativa de menor costo a la tecnología fotovoltaica actual, basada principalmente en silicio. Se presentan los antecedentes sobre el desarrollo de películas de calcogenuros de antimonio, por su relevancia en este proyecto de investigación. Se presentan algunos de los aspectos teóricos importantes en semiconductores y las ecuaciones que describen el comportamiento de las celdas solares.

La aportación del presente trabajo ha sido en el mejoramiento de la técnica de depósito para obtener películas delgadas de calcogenuros de antimonio de buena calidad de espesor mayor a 500 nm en un depósito; al mejoramiento de sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales mediante procesos de horneado; y a la aplicación de los calcogenuros de antimonio como material absorbedor en celdas solares en película delgada. Los resultados sobre el depósito, el análisis de la composición química de las películas en función del espesor, así como de sus características estructurales, ópticas y eléctricas se presentan en el capítulo 2.

En el capítulo 3 se presenta el desarrollo y caracterización de estructuras de celdas solares en película delgada que utilizan como componente absorbedor a los calcogenuros de antimonio analizados en el capítulo 2. La caracterización de las estructuras fotovoltaicas se hizo a través de la medición de la curva  $J - V$ , mediante la cual se obtuvieron los parámetros básicos que definen las características de las celdas solares: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de

corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión ( $\eta$ ). La caracterización optoelectrónica y estructural de las películas delgadas de CdS utilizadas como capa ventana y de las películas delgadas de PbS utilizadas como capa p<sup>+</sup> se presenta también el capítulo 3.

En el capítulo 4 se describe el desarrollo y caracterización de pequeños módulos fotovoltaicos fabricados sobre sustratos comerciales de vidrio 3 mm con recubrimiento conductor transparente de SnO<sub>2</sub>:F. Los módulos se desarrollaron por depósito secuencial de películas de CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> o Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y PbS por depósito químico siguiendo la metodología de fabricación de las celdas del capítulo 3. Se presenta también el análisis de los niveles de energía de las distintas uniones involucradas en las estructuras desarrolladas. Se considera que esto sirve para mejorar las características logradas en el presente trabajo.

Por último se realiza una síntesis de los resultados y conclusiones importantes del trabajo que sirven como base para plantear trabajos futuros en este tema.

### **Contribución en el desarrollo de celdas solares**

La contribución de este trabajo en el desarrollo de celdas solares por depósito químico secuencial de películas delgadas semiconductoras se resume aquí:

Desarrollo de una metodología para el depósito químico de películas delgadas semiconductoras de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CdS, Se y PbS por configuración horizontal de los sustratos que resulta en espesores de las películas de hasta 600 nm a temperaturas de 1-60 °C.

Optimización del proceso de horneado de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidas por dos diferentes formulaciones químicas, optimización de horneado de películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en presencia de selenio para producir la solución sólida: Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> con diferentes valores de  $x$ , así como de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de vapor de selenio para obtener películas de características adecuadas para aplicación en celdas solares obtenidas por depósito químico.

Estimación de los niveles de bandas de energía para cada material a partir de la medición de sus propiedades ópticas y eléctricas.

Desarrollo de varias celdas fotovoltaicas por depósito químico secuencial y procesos de tratamiento térmico a temperaturas no mayores de 300 °C, con valores de  $V_{oc}$  entre 500 y 640 mV,  $J_{sc}$  de 1 a 4 mA/cm<sup>2</sup> y eficiencia de conversión de 0.4 - 1 % para intensidades de iluminación de 1000 W/m<sup>2</sup>.

Prueba de concepto para la producción de pequeños módulos fotovoltaicos de hasta 75 cm<sup>2</sup> de área, con  $V_{oc}$  de hasta 10 V e  $I_{sc}$  de 2 mA o de 4.5 V y 7 mA bajo radiación solar de 1000 W/m<sup>2</sup>, dependiendo de la configuración de interconexión de las celdas.

Desarrollo de diagramas de niveles de energía conceptuales de las uniones involucradas en las celdas, que ayudarán a dirigir investigaciones futuras enfocadas

al mejoramiento de las características de las celdas a través de la modificación y reubicación de las películas delgadas y a la búsqueda de opciones para seleccionar los materiales más adecuados para los electrodos de las celdas.

### **Publicación de resultados**

Parte de los resultados presentados en esta tesis se encuentra publicada en los siguientes artículos de investigación en revistas y memorias en extenso con arbitraje de congresos internacionales:

#### **En revistas**

Sarah Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2007) Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, *Thin Solid Films* **515** 5777.

Sarah Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2008) Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 095112.

Sarah Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2008) Solar cells with  $Sb_2S_3$  absorber films, *Thin Solid Films* **517** 2503.

Sarah Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2009) Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells, *J. Electrochem. Soc.* **156** (5) H327.

#### **En congresos**

M. T. S. Nair, D. Avellaneda, S. Messina, P. K. Nair (2006) Characteristics of chemically deposited thin film solar cells using SnS and  $Sb_2S_3$  absorbers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **974** 31.

Sarah Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2007) All-chemically Deposited Solar Cells with antimony sulfide-selenide/lead sulfide thin film absorbers, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **1012** Y12.

---

# Capítulo 1

## Antecedentes

---

En este capítulo se presenta el estado del arte de las celdas solares en película delgada policristalina y la importancia de la investigación en nuevos materiales semiconductores para aplicaciones relacionadas con el aprovechamiento de la energía solar. Se presentan también los antecedentes sobre las películas delgadas de calcogenuros de antimonio que dan la base fundamental para el desarrollo de las celdas solares en este trabajo de tesis. Se definen algunos conceptos básicos de semiconductores y las ecuaciones utilizadas para determinar las características de las celdas solares.

### 1.1. Introducción

Algunos estudios sobre las reservas de combustibles fósiles indican que ésta llegará a su límite en pocos años. Las búsquedas para encontrar nuevos yacimientos de petróleo han dado resultados desalentadores. De acuerdo al consumo energético actual las reservas de petróleo, a nivel mundial, se estiman para 15 años, mientras que para México sólo se tienen reservas probadas para 9 años. El incremento de la demanda energética de muchos países ha ocasionado el agotamiento de las reservas más apresuradamente a lo estimado, esto junto con la dificultad de encontrar nuevos yacimientos ha provocado una caída en la producción de combustibles fósiles [1]. Por otra parte, los problemas de contaminación y de efecto invernadero provocados por la combustión de los hidrocarburos hacen imprescindible la búsqueda de alternativas sustentables para generar energía. Las energías renovables como la solar, eólica, geotérmica, biomasa, entre otras son fuentes de energía que ofrecen una solución sustentable para resolver los proble-

mas energéticos y ambientales de la sociedad. Por lo tanto, la investigación en energías renovables es de gran pertinencia.

La principal energía renovable en el mundo es la solar. El potencial de energía solar en México es uno de los más altos a nivel mundial, aproximadamente tres cuartas partes del territorio nacional son zonas con insolación media del orden de los  $5 \text{ kWh/m}^2$ , equivalente a 5 h por día con intensidad de la radiación solar de  $1000 \text{ W/m}^2$  en promedio.

La conversión fotovoltaica de la energía solar es un proceso en el cual la energía luminosa se transforma en energía eléctrica. Las celdas solares son los dispositivos en donde se lleva a cabo la conversión de la energía solar en energía eléctrica. Su fabricación se basa en tecnología de semiconductores que mediante el efecto fotovoltaico convierte la energía de la radiación solar en electricidad. En los materiales semiconductores la energía de los fotones de la radiación solar es suficiente para generar pares electrón-hueco. En uniones p-n de semiconductores los pares electrón-hueco se separan debido al campo eléctrico interno; esto produce el efecto fotovoltaico, que es la base fundamental de las celdas solares fotovoltaicas.

La tecnología fotovoltaica actual está basada principalmente en celdas solares de silicio de tipo cristalino, policristalino y amorfo. Estas celdas presentan las mejores eficiencias de conversión reportadas hasta ahora. En las celdas de silicio cristalino  $\eta = 24.7 \%$  y del 16-18 % en los módulos de este tipo, para celdas de silicio policristalino  $\eta = 20.3 \%$  y del 12-15 % para módulos; también se están haciendo celdas de silicio policristalino en película delgada con  $\eta = 16.6 \%$  y celdas de silicio amorfo con  $\eta = 9.5 \%$ . Una de las desventajas de las tecnologías fotovoltaicas basadas en silicio es el gran consumo energético que se requiere para su fabricación, lo cual eleva el costo de esta tecnología. Por tal motivo, las celdas solares en película delgada son una alternativa de menor costo para la producción a gran escala, y se espera que el precio de la electricidad producida con celdas solares en película delgada sea competitivo con el de las fuentes convencionales de energía.

La venta de celdas solares en película delgada ha aumentado en los últimos años; en 2002 las ventas reportadas fueron de 48.3 MWp con el 74 % para las celdas de silicio amorfo, 11 % para CdTe, y 7 % para las celdas de  $\text{Cu(In/Ga)Se}_2$  (CIGS) [2]. Durante la última década la producción mundial de celdas solares se ha incrementado en 40 % en promedio por año, excediendo 1 GW en 2004. Si se mantiene esta tendencia de crecimiento se espera alcanzar los 3 GW en 2010 [3].

## 1.2. Celdas solares en película delgada

Tres décadas de investigación en materiales semiconductores en película delgada para aplicaciones fotovoltaicas han permitido descubrir nuevos materiales y dispositivos así como nuevos procesos de manufactura de celdas solares con técnicas menos costosas. Esto ha resultado en módulos y sistemas fotovoltaicos de menor costo y mayor eficiencia de conversión [4–6].

Los compuestos binarios del grupo III-V, II-VI y ternarios del grupo I-III-VI han sido los más investigados. Muchos de estos semiconductores tienen brecha de energía directa y coeficiente de absorción óptica relativamente mayor al del silicio. Los mejores resultados se han obtenido en celdas solares de CdTe, CuInGaSe<sub>2</sub> y silicio amorfo hidrogenado [4].

Materiales semiconductores con brecha de energía en el intervalo de 1-2 eV, alto coeficiente de absorción óptica, con características de abundancia y disponibilidad en la corteza terrestre, bajo nivel de toxicidad y estabilidad en el ambiente hacen que un material sea adecuado para aplicaciones fotovoltaicas.

### 1.2.1. Celdas solares en película delgada de CuInSe<sub>2</sub>

Las celdas solares en película delgada de CdS/Cu<sub>2</sub>S ocuparon un lugar prominente como dispositivos fotovoltaicos en décadas pasadas debido a su eficiencia de conversión de orden del 10 % [7]. Sin embargo, en estas celdas la difusión de Cu al CdS afecta fuertemente las propiedades de la unión, provocando la degradación de este tipo de celdas [8]. Esto hizo que diversos grupos de investigación en el mundo enfocaran sus esfuerzos en la búsqueda de materiales más estables y robustos para la fabricación de celdas solares en película delgada; la solución se ha encontrado en el sistema cobre-indio-galio-azufre-selenio (CIGS).

El diselenuro de cobre e indio (CuInSe<sub>2</sub>) es un semiconductor con brecha de energía ( $E_g$ )  $\approx$  1 eV y coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) mayor al del silicio ( $\alpha \approx 10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética). La fuerte absorción óptica de este material, así como la posibilidad de hacer éste de conductividad ( $\sigma$ ) tipo n o p lo convierten un material muy adecuado para aplicaciones fotovoltaicas en película delgada. Estos compuestos tienen estructura cristalina similar a la calcopirita, la conductividad p se debe a defectos o vacancias de indio y cobre principalmente y se puede controlar variando la razón Cu/In durante el crecimiento de la película. Las longitudes de difusión de electrones son similares al tamaño de grano, esto da como resultado que la eficiencia cuántica sea del orden del 90 %. Su forma policristalina consiste en tamaños de grano de  $\approx 1 \mu\text{m}$ . En celdas solares tipo homounión las eficiencias reportadas son de sólo 3-4 %. Los mejores resultados se han obtenido en celdas tipo heterounión utilizando como capa buffer al CdS tipo-n con  $E_g = 2.5 \text{ eV}$ .

La adición de galio en el  $\text{CuInSe}_2$  produjo la formación del  $\text{Cu(In/Ga)Se}_2$  (CIGS). Esto ha resultado en el mejoramiento de las características fotovoltaicas. Las películas de CIGS se pueden preparar por co-evaporación de los elementos constituyentes y procesos de selenización y sulfurización, por co-sputtering así como por técnicas que no impliquen procesos de vacío [6, 9]. La difusión de sodio (Na) relacionada con el uso de sustratos de vidrio *soda lime* sobre los que se fabrican estas celdas ha dado como resultado películas con mejor morfología y mayor conductividad [10].

Reportes sobre el estado del arte de celdas solares de  $\text{Cu(In/Ga)Se}_2$  indican eficiencias de conversión ( $\eta$ ) del 19.5 % a nivel laboratorio con  $V_{oc} = 0.697$  V y densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de 35 mA/cm<sup>2</sup>. Estos valores de eficiencia se asocian con valores de  $E_g$  del material absorbedor de 1.14 eV, lo que resulta en dispositivos con menor corriente de saturación inversa del diodo ( $J_o$ )  $\approx 3 \times 10^{-8}$  mA/cm<sup>2</sup> y factor de idealidad del diodo entre 1.30 a 1.35 [11].

Los cuatro aspectos más importantes que han permitido aumentar la eficiencia de este tipo de celdas son [12]:

1. La adición de Ga al compuesto  $\text{CuInSe}_2$  incrementa el valor de  $E_g$  del absorbedor, lo cual resulta en un incremento en el valor de  $V_{oc}$ .
2. La temperatura de crecimiento del material a 450 °C mejora la cristalinidad.
3. Los sustratos de vidrio duro o alumina se reemplazaron por sustratos de vidrio *soda lime* (SLG) con capa de molibdeno; esto resulta en una difusión de sodio hacia la película de  $\text{Cu(In/Ga)Se}_2$ .
4. La técnica de depósito químico sustituyó a la PVD (*Physical Vapor Deposition*) para el depósito de la capa ventana de CdS en las estructuras tipo ZnO/CdS/CIGS/Mo.

Los módulos fotovoltaicos con CIGS presentan baja eficiencia de conversión con respecto a los valores que se obtienen en las celdas, debido en parte a pérdidas por resistencia en serie, absorción de luz en la capa buffer de CdS y a la reducción del área activa por las interconexiones de celdas individuales [13].

Werner *et al.* establecieron que la eficiencia de las celdas de  $\text{Cu(In/Ga)Se}_2$  está limitada por la falta de homogeneidad electrónica, por lo que el mejoramiento de los parámetros de este tipo de celdas requiere un enfoque especial en la disminución de esta característica [14].

### 1.2.2. Celdas solares en película delgada de CdTe

El telurio de cadmio (CdTe) es un semiconductor del grupo II-VI, posee  $E_g$  directa de 1.45 eV, valor cercano al de la brecha de energía requerida para una

óptima eficiencia de conversión óptica. El valor de  $\alpha$  de la capa absorbidora es de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética, de manera que esta capa necesita tener sólo unas micras para absorber más del 90 % de los fotones con energía mayor a 1.45 eV. Su estructura cristalina es zinc blenda, como el GaAs, pero tiene propiedades de transporte de carga inferiores. También puede cristalizar en estructura würtzita.

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  $E_g$  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 y como resultado se tiene una baja eficiencia cuántica. El CdTe tiende a ser tipo-p, por esta razón es preferible usar una heterounión para mejorar la eficiencia e inducir una fuerte región de carga espacial. Una heterounión con un material con  $E_g$  amplia como la del CdS en la que se permita que la luz entre al CdTe por el llamado *efecto ventana* fue desarrollada en 1970 y los resultados superaron a los que se habían obtenido en las homouniones de CdTe, como se discute en [15]. Históricamente, el CdTe fue utilizado como material tipo-p para reemplazar al  $\text{Cu}_2\text{S}$  en la heterounión CdS- $\text{Cu}_2\text{S}$ , para evitar la difusión de Cu hacia el CdS.

El CdTe tiene alta densidad de defectos, como exceso de átomos de Te en las fronteras de grano. Esto incrementa los defectos de estados en la brecha de energía. Por lo tanto, debe ser impurificado como tipo-p de forma extrínseca, pero la alta densidad de defectos entre bandas produce un baja eficiencia de impurificamiento. El impurificamiento del CdTe con Cu en la interfase con el contacto trasero ha resultado en el mejoramiento de los dispositivos; sin embargo, la difusión de Cu incrementa la recombinación y provoca disminución en el valor del  $V_{oc}$  y del  $FF$ . Por lo tanto, el impurificamiento del material es importante para mejorar la eficiencia de las celdas de CdTe [16].

La activación mediante el horneado en  $\text{CdCl}_2$  es esencial para mejorar la calidad del material [17]. La activación también puede llevarse a cabo mediante procesos de horneado en presencia de HCl en fase gaseosa [18]. Los tratamientos para saturar las trampas han permitido el desarrollo de celdas solares con eficiencias de conversión mayores al 15 % a nivel laboratorio. El tamaño de grano puede aumentar y las características ópticas y eléctricas mejoran con dichos tratamientos. La técnica de preparación de películas de CdTe que ha dado mejores resultados es la de transporte de vapor en espacio cerrado, aunque la evaporación en fase gaseosa y rocío pirolítico son otras posibilidades.

El CdTe tiene alto valor de afinidad electrónica. Los metales como el Cu y Ag típicamente usados como contacto trasero no tienen función de trabajo suficientemente grande para asegurar un buen contacto óhmico y tienden a formar barreras Schottky. Por lo tanto, encontrar contactos traseros estables y de baja resistencia es un aspecto clave para esta tecnología, por lo que, diversos grupos

de investigación se han efocado en ello [19, 20].

Las eficiencias de conversión más altas reportadas para celdas solares de CdS-CdTe según datos disponibles a finales de 2006 son de 16.5 %, con  $V_{oc} = 0.845$  V y  $J_{sc} = 25.9$  mA/cm<sup>2</sup> [21].

### 1.2.3. Otros materiales para celdas solares en película delgada

La eficiencia de conversión de las celdas solares tiene un impacto directo sobre el costo de la potencia eléctrica producida, de ahí que los esfuerzos de investigación de muchos grupos se estén enfocando en mejorar la eficiencia de conversión y las características de las celdas. Se considera que para que éstas sean económicamente factibles deben alcanzar eficiencias de conversión mayores al 10 % para que los módulos tengan eficiencias cercanas a ese valor y se pueda abatir el costo fijo de los materiales utilizados en su producción, el cual es típicamente del 50 % del total [22, 23].

Otro aspecto importante es la disponibilidad de los materiales que constituyen los semiconductores involucrados. El silicio es un elemento abundante en la tierra, sin embargo, el gran consumo de energía requerido para la producción de las celdas sigue siendo un impedimento para abatir el costo por  $W_p$  en los módulos de este tipo. En el caso de celdas con CdTe, y Cu(In/Ga)Se<sub>2</sub>, una de las limitaciones para la producción masiva es que la reserva de los elementos en la tierra es escasa. Según un reporte del 2000 [24] las reservas mundiales de Cd, Te, Ga, In y Se estimadas en 1998 fueron: Cd, 600,000 ton; Te, 20,000 ton; Ga, 110,000 ton, In, 2,600 ton y Se, 70,000 ton. Esto sugiere que la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para aplicación en celdas solares debe continuar.

El Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) es uno de los candidatos prometedores para aplicación en celdas solares en película delgada como material absorbedor debido a su valor de  $E_g = 1.5$  eV y  $\alpha \approx 10^4$  cm<sup>-1</sup> en la región visible de la radiación electromagnética. El propósito de sintetizar el CZTS fue buscar una alternativa de menor costo al CuInSe<sub>2</sub> dado que es posible formar el CZTS reemplazando la mitad del In con átomos de Zn y la otra mitad con átomos de Sn en la estructura de la calcopirita [25].

Se han reportado diversas técnicas para preparar películas delgadas de CZTS con perspectivas de aplicación en celdas solares como material absorbedor: RF *magnetron sputtering* [25, 26], rocío pirolítico [27], electrodeposición [28] y *Sol-gel* [29]. En todas ellas, las películas obtenidas presentan conductividad tipo-p, valores de  $E_g$  del orden de 1.5 eV y  $\alpha \approx 10^4$  cm<sup>-1</sup>. Se ha demostrado por análisis de rayos X *in situ* que el proceso de formación del CZTS (Kesterita) empieza a temperatura de 300 °C [30].

Katagiri *et al.* reportaron la obtención de películas delgadas de  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  con  $E_g$  entre 1.4 y 1.6 eV,  $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , conductividad eléctrica tipo-p y resistividad del orden de  $10^3 \Omega \text{ cm}$  típicas de un buen absorbedor [25]. Posteriormente, con la integración de estas películas en estructuras de celdas solares de Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG, se obtuvieron eficiencias de conversión del 5.5 % y  $V_{oc} = 620 \text{ mV}$  [31]. Ese mismo grupo de investigación reportó en 2007 el desarrollo de celdas solares con CZTS fabricadas con tres fuentes de *RF co-sputtering* con un proceso de sulfurización en fase de vapor mediante un aparato de vacío en línea. En la mejor celda obtuvieron  $V_{oc} = 646 \text{ mV}$  y  $J_{sc} = 13.7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.60$  y  $\eta = 5.33 \%$ , con  $R_s$  y  $R_p$  6.41 y 424  $\Omega$ , respectivamente; el espesor del CZTS en esa celda fue 2.5  $\mu\text{m}$  [32]. En el trabajo más reciente de ese grupo reportan la preparación de películas de CZTS obtenidas por dos técnicas diferentes: *RF-sputtering* seguida de tratamiento térmico en atmósfera de azúfre y por evaporación térmica al vacío. La aplicación de éstas en celdas solares demuestra que se obtienen mejores características con películas de CZTS por *RF-sputtering*; en la mejor celda alcanzaron 6.77 % de eficiencia de conversión con  $V_{oc} = 610 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 17.9 \text{ mA/cm}^2$  y  $FF = 0.62$  [33].

Recientemente Tanaka *et al.* han reportado la obtención de celdas solares con CZTS como absorbedor, sin utilizar procesos de vacío. La estructura de la celda es similar a la de Katagiri *et al.*, Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo/SLG. Aquí la capa ventana (ZnO:Al) y la capa absorbidora (CZTS) fueron depositadas por la técnica de *sol-gel* y la capa buffer de CdS por depósito químico. En la mejor celda solar obtuvieron un  $V_{oc} = 390 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 7.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.33$  y  $\eta = 1.01 \%$  para la radiación AM 1.5 de  $100 \text{ mW/cm}^2$  [34].

Otros materiales novedosos para aplicación en celdas solares son los sulfosales, estos compuestos ternarios del grupo IV-V-VI han mostrado resultados prometedores para aplicaciones fotovoltaicas. Se ha reportado recientemente la preparación de películas delgadas de sulfosales de compuestos de Sn-Sb-S, Sn-Bi-S y Pb-Sb-S con valores de  $E_g$  entre 1.1 y 2.0 eV y  $\alpha$  entre  $10^4$  y  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética, así como el desarrollo de una celda solar obtenida siguiendo el proceso de fabricación de las celdas de CIGS. La estructura consiste en Mo-sulfosal(Sn-Sb-S)-CdS-ZnO. La característica  $J - V$  de esa celda medida con un simulador solar de  $100 \text{ mW/cm}^2$  de intensidad de iluminación muestra  $V_{oc} = 208.2 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 13.33 \text{ mA/cm}^2$ ,  $FF = 0.379$  y  $\eta = 1.05 \%$  [35].

El compuesto ternario  $\text{CuSbS}_2$  es otro material con buenas perspectivas de aplicación en celdas solares. Pertenece al grupo I-V-VI<sub>2</sub>, presenta conductividad eléctrica tipo-p y tiene la estructura cristalina de la calcopirita. Aquí el Sb ofrece una alternativa de menor costo y mayor disponibilidad para reemplazar al In en las celdas tipo CIGS. En el Departamento de Materiales Solares (DMS) del CIE se ha demostrado que al depositar sobre el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  una capa de CuS por depósito

químico y después de realizar un tratamiento térmico se obtiene la formación del compuesto ternario  $\text{CuSbS}_2$ , de conductividad eléctrica tipo-p con  $E_g = 1.52$  eV y  $\sigma = 0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , el cual por sus características optoelectrónicas ofrece perspectivas de aplicación en celdas solares como material absorbedor [36–38]. Manolache *et al.* [39] reportaron la formación de películas delgadas de  $\text{CuSbS}_2$  por la técnica de rocío pirolítico con tamaños de grano cristalino de 49 a 88 nm en función del incremento de la cantidad de antimonio en las soluciones precursoras. Recientemente Rabhi *et al.* [40] reportaron la formación de películas de  $\text{CuSbS}_2$  por evaporación térmica de los elementos Cu, Sb y S. Demostraron por XRD que son necesarios tratamientos térmicos a temperatura de 200 °C para tener las películas policristalinas. Las películas policristalinas presentaron valores de  $E_g$  en el intervalo de 1.30 a 1.79 eV, correspondiente al intervalo de valores entre la brecha de energía del  $\text{CuSbS}_2$  y del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La conductividad eléctrica de las películas policristalinas resultó tipo-p del orden de  $10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

Rodríguez *et al.* han reportado estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n que integran  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ - $\text{CuSbS}_2$  con valores de  $V_{oc} \approx 350$  mV y  $J_{sc} \approx 0.2$  mA/cm<sup>2</sup> [41]. En dicha estructura, sobre la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con capa previa de CdS se depositó una película de CuS y se le dió tratamiento térmico a 350 °C para permitir la formación del  $\text{CuSbS}_2$  [38].

El DMS-CIE-UNAM ha reportado también la formación del compuesto ternario  $\text{AgSbSe}_2$  obtenido por la reacción en presencia de vapor de Se de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por depósito químico y películas de Ag por evaporación térmica en vacío. El vapor de Se fue proporcionado por películas de Se obtenidas por depósito químico, con lo cual se evita el uso de  $\text{H}_2\text{Se}$ . El  $\text{AgSbSe}_2$  presenta  $E_g = 0.9$  eV y conductividad eléctrica tipo-p. Con la aplicación de estas películas en la estructura:  $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$  se obtiene un  $V_{oc} = 530$  mV [42]. En trabajo posterior se depositó  $\text{Ag}_2\text{Se}$  sobre la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , ambas por depósito químico y mediante el horneado a 200-300 °C se produjo la formación del compuesto  $\text{AgSbSe}_2$  de conductividad tipo-p. En la estructura  $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$  se obtiene  $V_{oc} > 500$  mV y  $J_{sc} \approx 2.3$  mA/cm<sup>2</sup> [43].

En cuanto a la disponibilidad de los materiales se sabe que la producción de Sb en México es 2,000 ton/año según datos reportados por INEGI. El requerimiento de los elementos en la tecnología fotovoltaica en películas delgadas es de 2-8 g/m<sup>2</sup> con 5 g/m<sup>2</sup> en promedio que a 10 % de eficiencia producen 100 Wp [24]. Así, 2000 ton/año de producción de Sb en México, pueden sostener una producción de módulos fotovoltaicos con películas delgadas de compuestos de Sb con Cu, Ag, S y Se superior a los 500 MWp en más de 20 plantas. Respecto al costo del metal Sb en el mercado mundial el promedio en los últimos años es 5-10 USD/kg [44]. El metal se extrae del mineral oro-estibinita. El uso principal (> 70 %) es como  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , un retardante de llamas. La demanda de este compuesto a nivel mundial es de más de 150,000 ton/año.

## 1.3. Películas delgadas de $Sb_2S_3$

El  $Sb_2S_3$  presenta estructura cristalina ortorrómbica y  $E_g$  directa de 1.88 eV [45]. Diversos grupos de investigación han reportado el depósito químico de películas delgadas de  $Sb_2S_3$  desde principios de los 90's [36, 46–48].

En 1990, Mandal y Mondal [49] reportaron la formación de películas delgadas de  $Sb_2S_3$  utilizando soluciones de tartrato de antimonio y potasio como fuente de Sb(III) y tioacetamida como fuente de  $S^{2-}$ . Mediante tratamientos térmicos posteriores al depósito se obtuvieron películas policristalinas con  $E_g = 1.7$  eV, resistividad de  $2.5 \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ , conductividad eléctrica tipo-n, movilidad de electrones de  $13.9 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$  y concentración de portadores de  $1.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . En trabajo posterior, Savadogo y Mandal adicionaron ácido silicotúngstico en el baño lo que produjo un aumento en la fotosensibilidad del material de casi cinco ordenes de magnitud, debido a la incorporación de  $WO_3$  en las películas, demostrado por difracción de rayos X (XRD) [50]. Ese mismo grupo ha demostrado el efecto fotovoltaico del sulfuro de antimonio en celdas solares tipo barrera Schottky y en celdas solares de tipo heterounión [50, 51].

En 1994 Grozdanov reportó el uso de tiosulfato como ligando para producir películas de sulfuros de metales. Para las películas de  $Sb_2S_3$  utilizó  $SbCl_3$  disuelto en ácido acético [47]. En 1998 Nair *et al.* modificaron el baño de Grozdanov sustituyendo el ácido acético por acetona para disolver el  $SbCl_3$  [36]. Los análisis de XRD demuestran que las películas sin hornear son amorfas, sin embargo, el horneado de éstas en atmósfera de  $N_2$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  produce la formación de la fase cristalina del material con estructura ortorrómbica similar a la del mineral estibinita. Las películas cristalinas son fotosensibles con  $E_g$  directa de 1.7 eV.

Cárdenas *et al.* utilizaron el baño modificado por Nair *et al.* para obtener películas delgadas de  $Sb_2S_3$ . Mediante la evaporación en vacío de una película delgada de carbón sobre la película de  $Sb_2S_3$  seguida de tratamiento térmico a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  lograron disminuir la alta resistividad de las películas, de  $10^8$  a  $10^2 \Omega \text{ cm}$ . La difusión térmica de carbón debida al tratamiento térmico modifica las propiedades eléctricas, mientras que las propiedades ópticas y estructurales permanecen semejantes a las de las películas sin impurificar con carbón [52]. Recientemente reportaron películas de  $Sb_2S_3:C$  tipo-p irradiadas con laser. En tales películas la difusión de C se llevó a cabo por la energía térmica generada por la absorción de la radiación del laser. La unión p-n formada por  $Sb_2S_3:C/CdS$  da un  $V_{oc} = 500 \text{ mV}$  y  $J_{sc} = 0.5 \text{ mA/cm}^2$  [53].

La técnica de rocío pirolítico para obtener películas delgadas de  $Sb_2S_3$  también ha sido reportada. En 1994 Deshmukh *et al.* obtuvieron películas de  $Sb_2S_3$  a partir de soluciones de tiourea y solución metanólica de  $Sb^{3+}$  de razón estequiométrica de (2:3). Las películas obtenidas presentan conductividad tipo-n,  $E_g$  directa de 1.2 a 1.8 eV y energía de activación de 0.8 eV [54]. Killedar *et al.* reportaron en

1997 la obtención de películas delgadas policristalinas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por medios no acuosos, con  $E_g$  directa de 1.8 eV y conductividad eléctrica tipo-n del orden de  $10^{-6}$  a  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  [55]. Los estudios de fotoconductividad transitoria de esas películas indican que el tiempo estimado de decaimiento de vida de los electrones es de 26 ns [56].

En 1999 Mane *et al.* reportaron la preparación de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por medios no-acuosos utilizando una solución 0.1 M de  $\text{SbCl}_3$  como fuente de Sb y tioacetamida como fuente de  $\text{S}^{2-}$  [57]. Posteriormente, el mismo grupo reportó la obtención de una celda fotoelectroquímica con películas delgadas nanocristalinas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  con tamaño de grano de 4 a 20 nm. Observaron que el comportamiento de la celda fotoelectroquímica mejora con el tamaño de grano de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  [58]. En trabajo posterior determinaron que las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tienen resistividad de  $10^7 \Omega \text{ cm}$  y que el valor de  $E_g$  disminuye de 2.16 a 1.86 eV cuando el espesor de la película aumenta de 77 a 206 nm [59, 60].

El  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es un material básico en el desarrollo de este proyecto de tesis. La necesidad de obtener películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de  $\approx 600$  nm de espesor obedece a que  $\alpha$  está en el orden de  $10^4$  a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética. Si se considera la ley de Bourger-Lambert que relaciona el espesor del material  $d$  con  $\alpha$  mediante la ecuación (1.1) [61, 62]:

$$I = I_o \exp(-\alpha d) \quad (1.1)$$

es necesario que la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tenga un espesor de  $3/\alpha \approx 0.6 \mu\text{m}$  (600 nm) para que absorba un 95 % de la radiación solar incidente, considerando  $\alpha \approx 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética.

La aplicación de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como material absorbedor en celdas solares ha sido reportada en celdas tipo heterounión [50] y barrera Schottky [51]; así como en estructuras fotovoltaicas tipo:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSbS}_2$  [41] y  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$  [42, 43].

## 1.4. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

La brecha de energía del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de 1.7 eV sugiere que su aplicación como material absorbedor es restringida, ya que absorbería sólo una cantidad limitada de los fotones de la radiación solar (como se discutirá en la sección 2.4) y que, como se mencionó antes  $E_g$  establece los valores de eficiencia de conversión que podría alcanzar una celda solar. Para reducir el valor de  $E_g$  en estas películas fue necesario preparar una solución sólida con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Se sabe de trabajos previos reportados en el grupo, que con el tratamiento térmico de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en contacto con películas de Se (ambas por depósito químico) se produce la formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , con una reducción

en  $E_g$  de 1.7 (para  $Sb_2S_3$ ) a 1.1 eV (para  $Sb_2Se_3$ ) debido a que el  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , cristalizan en estructura ortorrómbica y, por lo tanto,  $E_g$  puede variar en la solución sólida, dependiendo del valor de  $x$  [63].

## 1.5. Películas delgadas de $Sb_2Se_3$

El  $Sb_2Se_3$  cristalino posee  $E_g$  entre 1.0 y 1.13 eV [45]. Este valor de  $E_g$  es similar al del Si y CIGS que se utiliza las celdas solares más eficientes. Ese valor de  $E_g$  sugiere una eficiencia de conversión óptica de  $\approx 50\%$  para la radiación global AM 1.5 de  $1000\text{ W/m}^2$  y el valor de  $J_{sc}$  que se espera al utilizar al  $Sb_2Se_3$  como absorbedor en celdas solares es de  $\approx 43\text{ mA/cm}^2$ .

El depósito químico de películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  por diversas técnicas ha sido reportado desde principios de la década de los 80's.

En 1982 Pramanik y Bhattacharya reportaron el depósito químico de películas de  $Sb_2Se_3$  [64, 65]. Las películas que obtuvieron son amorfas y crecen con una fase coexistente de  $Sb_2O_3$ . Una explicación detallada de la presencia de la fase de óxido en las películas depositadas por baño químico debida a la solución alcalina que se forma entre la trietanolamina y amoníaco se da en [66]. Posteriormente, Rodríguez *et al.* reportaron el método de depósito químico para obtener películas delgadas policristalinas de  $Sb_2Se_3$  fotosensibles con  $E_g$  en el rango de 1.0 a 1.2 eV y conductividad eléctrica tipo-p del orden de  $10^{-6}\text{ }(\Omega\text{ cm})^{-1}$  obtenidas mediante el horneado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en vapor de Se [67]. Ahí se explica que la fase de óxido se puede convertir a  $Sb_2Se_3$  cristalino mediante el horneado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de vapor de Se con lo cual las películas de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  se convierten a  $Sb_3Se_3$  cristalino.

La utilización de las películas de  $Sb_2Se_3$  en celdas fotoelectroquímicas con valores de  $V_{oc} = 370\text{ mV}$  y  $J_{sc} = 0.45\text{ mA/cm}^2$  fue reportada por Bhattacharya y Pramanik [68]. Ellos analizaron la dependencia del espesor de las películas con el pH, la temperatura de depósito y la concentración y determinaron que la temperatura óptima de depósito es de  $30\text{ }^\circ\text{C}$  cuando el pH se mantiene a 11.6. También determinaron que el espesor de la película aumenta en función de la concentración de selenosulfato, de 10 a 30 ml, cuando la temperatura se mantiene a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Sin embargo, arriba de ciertas concentraciones la película no es uniforme debido a la precipitación de Se que se incrusta en la superficie.

La técnica de rocío pirolítico para obtener películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  fue reportada por Rajpure *et al.* Las películas preparadas por medio acuoso resultan amorfas con  $E_g$  directa de 1.88 eV, mientras que las preparadas por medios no acuosos son policristalinas con  $E_g = 1.73\text{ eV}$ . En ambos casos la resistividad de las películas fue de  $10^7\text{ } \Omega\text{ cm}$  [69]. Ese grupo de investigación reportó después la obtención de películas delgadas policristalinas  $Sb_2Se_3$  con  $E_g$  directa de 1.55

eV por la técnica de electrodeposición. Posteriormente, Fernández *et al.* también reportaron la preparación de películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  por electrodeposición, para aplicaciones fotovoltaicas [70]. El valor de  $E_g$  obtenido para tales películas es de 2 eV, el cual es mucho mayor al de 1 eV reportado para el material en bulto, esto los autores lo atribuyen a las fronteras de grano y discontinuidades en la película.

### Este trabajo

Las características ópticas y eléctricas de los calcogenuros de antimonio, mencionadas en las secciones anteriores, demuestran que estos materiales poseen características adecuadas para aplicación en dispositivos fotovoltaicos como material absorbedor. El presente trabajo de tesis se propuso con el objetivo principal de desarrollar celdas solares en película delgada policristalina con calcogenuros de antimonio como material absorbedor utilizando métodos de depósito considerados sencillos, es decir, que no utilicen equipos sofisticados ni de alto vacío y, por lo tanto, que el consumo de energía sea mínimo.

### Técnicas de depósito de películas delgadas

Un proceso de depósito de película delgada, involucra tres pasos:

1. Generación de especies atómicas, moleculares o iónicas
2. Transporte de estas especies a través de un medio
3. Condensación de las especies sobre un sustrato

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

1. Depósito de vapores por medios físicos
2. Depósito de vapores por medios químicos
3. Depósito químico
4. Depósito electroquímico

De estas técnicas, la que se utiliza en el presente trabajo de investigación es la de depósito químico. Ésta es adecuada para producir películas delgadas semiconductoras en área grande, para aplicaciones relacionadas con el aprovechamiento de la energía solar. En la referencia [71] se da una explicación amplia y detallada de dicha técnica.

## 1.6. Ecuaciones básicas de semiconductores

Los dispositivos semiconductores operan en condiciones fuera de equilibrio en las cuales la corriente de electrones y huecos fluye a través del semiconductor. La corriente en cualquier punto del dispositivo se puede calcular conociendo el campo eléctrico y el gradiente de concentración de los portadores en ese punto. En general, no se conocen estas cantidades y es necesario resolver dos relaciones adicionales para conocerlas. Estas son la ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad. Mediante la ecuación de Poisson que relaciona la densidad de carga eléctrica ( $\rho$ ) con el potencial eléctrico ( $V$ ) para una distribución de carga dada, se puede determinar el campo eléctrico ( $\varepsilon$ ). La ecuación de continuidad expresa el principio de conservación de la partícula, relacionando la tasa de cambio de los portadores en un volumen con el proceso que introduce o quita esos portadores.

### 1.6.1. El modelo básico de heterounión

Una heterounión se forma entre dos semiconductores distintos, con diferente valor de  $E_g$ , permitividad ( $\epsilon$ ), afinidad electrónica ( $\chi$ ) y función de trabajo ( $\Phi$ ). El modelo de bandas de energía de una heterounión abrupta ideal fue propuesto por Anderson basado en el trabajo previo de Shockley. 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 cuando se toman en cuenta casos no ideales como trampas interfaciales.

La función de trabajo y afinidades electrónicas se definen como las energías requeridas para enviar un electrón del nivel de energía de Fermi ( $E_F$ ) al nivel de vacío y de la banda de conducción ( $E_C$ ) al nivel de vacío, respectivamente. La diferencia en la energía la banda de conducción de los dos semiconductores se representa por  $\Delta E_C$  y de la banda de valencia por  $\Delta E_V$ .

El potencial total  $V_{bi}$  es igual a la suma de los 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 con permitividades  $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ , respectivamente.

La densidad de carga ( $\rho$ ), el campo eléctrico ( $\varepsilon$ ), el potencial eléctrico ( $V$ ) y el ancho de la zona desértica de la unión p-n se pueden obtener resolviendo la ecuación de Poisson.

$$\nabla^2 V = \frac{-\rho}{\epsilon_s} \quad (1.2)$$

Donde  $\rho$  la densidad de carga espacial es el producto de la carga elemental  $q$  por la suma de la concentración de huecos  $p$ , electrones  $n$ , y la concentración adicional de impurezas donadoras  $N_D^+$  y aceptoras  $N_A^-$  que son ionizadas a temperatura ambiente; y  $\epsilon_s$  es la permitividad relativa del semiconductor:

$$\rho = q.(p - n + N_D^+ - N_A^-) \quad (1.3)$$

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 ecuación (1.2) queda expresada como:

$$-\frac{d^2V}{dx^2} \equiv \frac{d\varepsilon(x)}{dx} = \frac{-q}{\epsilon_s} [p(x) - n(x) + N_D^+(x) - N_A^-(x)] \quad (1.4)$$

La solución de la ecuación de Poisson está dada por distintos autores en las referencias [72–75].

### 1.6.2. Concentración de portadores

Los modelos exactos para calcular la concentración de portadores en dispositivos semiconductores son necesarios para obtener resultados cualitativos y cuantitativos correctos. La densidad de estados efectivos en la banda de conducción y de valencia se denotan como  $N_c$  y  $N_v$ , respectivamente y están dadas por las masas efectivas de electrones ( $m_n^*$ ) y de huecos ( $m_p^*$ ) y por la temperatura [73].

$$N_c = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_n^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.5)$$

$$N_v = 2 \left( \frac{2\pi k_B T m_p^*}{h^2} \right)^{3/2} \quad (1.6)$$

Las expresiones para calcular la concentración de portadores de forma más exacta (con estadística de Fermi y estadística de Boltzmann) incluyen los bordes de las bandas de conducción y de valencia  $E_c$ ,  $E_v$  y la energía de Fermi  $E_F$ .

$$n = N_c \exp \left( -\frac{E_c - E_F}{k_B T} \right) \quad (1.7)$$

y

$$p = N_v \exp \left( -\frac{E_F - E_v}{k_B T} \right) \quad (1.8)$$

donde  $E_c$  y  $E_v$  son los bordes de la banda de conducción y de valencia, respectivamente, su diferencia da el valor de la brecha de energía ( $E_g$ ).

$$E_g = E_c - E_v \quad (1.9)$$

El nivel de energía de Fermi de un semiconductor intrínseco ( $E_{Fi}$ ) se ubica muy cerca de la mitad de  $E_g$ , es decir,  $E_{Fi} \simeq E_g/2$ .

La densidad de portadores intrínseca se puede obtener de las ecuaciones (1.7) y (1.8) dado que  $np=n_i^2$

$$np = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{k_B T}\right) \quad (1.10)$$

despejando  $n_i$  se tiene:

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad (1.11)$$

Al añadir átomos de impurezas, el producto  $np$  sigue definido por la ecuación (1.10), llamada ley de acción de masas. A temperaturas relativamente altas, la mayoría de las impurezas donadoras y aceptoras están ionizadas, así que para conservar la neutralidad de carga es válida la siguiente aproximación:

$$n + N_A = p + N_D \quad (1.12)$$

Para un semiconductor tipo-n los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son minoritarios, por lo tanto,  $N_D \gg N_A$ , y la concentración de electrones y huecos está dada por:

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \simeq \frac{n_i^2}{N_D} \quad (1.13)$$

La conductividad eléctrica de un material tipo-n se puede determinar de la ecuación (1.14)

$$\sigma_n = q\mu_n n_n \quad (1.14)$$

donde  $q$  es la carga eléctrica y  $\mu_n$  la movilidad de los electrones.

El nivel de energía de Fermi del material tipo-n es:

$$E_{Fn} = \frac{E_g}{2} + k_B T \ln \frac{n_n}{n_i} \quad (1.15)$$

De manera inversa, en un semiconductor tipo-p,  $N_A \gg N_D$  porque la concentración de huecos es mayor que la de electrones, así la concentración de electrones y huecos en un semiconductor tipo-p es:

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \simeq \frac{n_i^2}{N_A} \quad (1.16)$$

La conductividad eléctrica para el material tipo-p se puede obtener de la ecuación (1.17)

$$\sigma_p = q\mu_p p_p \quad (1.17)$$

El nivel de energía de Fermi del material tipo-p está dado por:

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - k_B T \ln \frac{p_p}{n_i} \quad (1.18)$$

### 1.6.3. Afinidad electrónica y función de trabajo

La afinidad electrónica (AE) es la cantidad de energía liberada por un ión con carga negativa sencilla para convertirse en átomo eléctricamente neutro.



En el caso de la ionización del átomo neutro a un ión sencillo, la energía mínima que hay que suministrar a un átomo neutro para arrancarle un electrón es la energía de ionización (EI).

La electronegatividad del átomo según la definición de Mulliken, es la media aritmética de la energía de ionización y la afinidad electrónica de un átomo:

$$EN = \frac{1}{2}(EI + AE) \quad (1.20)$$

Y la electronegatividad de compuestos ( $M_x N_y$ ), se obtiene del promedio geométrico de los átomos que forman el compuesto [76]:

$$EN = [(EN)_M^x (EN)_N^y]^{1/(x+y)} \quad (1.21)$$

En el caso de semiconductores la electronegatividad corresponde al nivel de Fermi sin impurificar es decir, a la mitad de  $E_g$ . De ahí que la afinidad electrónica de compuestos semiconductores está dada por la ecuación (1.22):

$$AE = EN - E_g/2 \quad (1.22)$$

En la tabla 1.1 se muestran los valores de afinidad electrónica (AE) o ( $\chi$ ), energía de ionización (EI) y electronegatividad (EN) de los átomos relevantes a este trabajo [77]. También se dan los valores calculados de (AE) de los compuestos semiconductores utilizados en este trabajo de tesis [76, 78].

La función de trabajo ( $\Phi$ ) de un semiconductor está dada por:

$$\Phi = \chi + (E_g - E_F) \quad (1.23)$$

donde la  $\chi$  está referida al nivel de vacío y  $E_g$  y  $E_F$  a la banda de valencia.

En la figura 1.1 se muestra el diagrama esquemático de bandas de energía de los materiales CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y PbS de las celdas solares desarrolladas en este trabajo. Para este diagrama se utilizaron valores de  $E_{Fn}$  y  $E_{Fp}$  que son resultado de este trabajo.

Tabla 1.1: Valores de Afinidad Electrónica, Energía de Ionización y Electronegatividad de los átomos y compuestos relevantes a este trabajo

Atomo	AE (eV)	EI (eV)	EN (eV)	Compuesto	EN (eV)	$E_g$ (eV)	AE (eV)
O	1.46	13.61	7.54	CdS	-	2.6 [79]	4.80
S	2.077	10.36	6.22	PbS	4.91	0.6 [80]	4.61
Se	2.02	9.75	5.89	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.32	3.5 [81]	4.57
Sb	1.05	8.64	4.85	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	5.63	1.7 [36]	4.78
Cd	-	8.99	4.5	Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub>	5.56	1.4 [63]	4.86
Pb	0.36	7.41	3.89	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	5.45	1.1 [67]	4.90

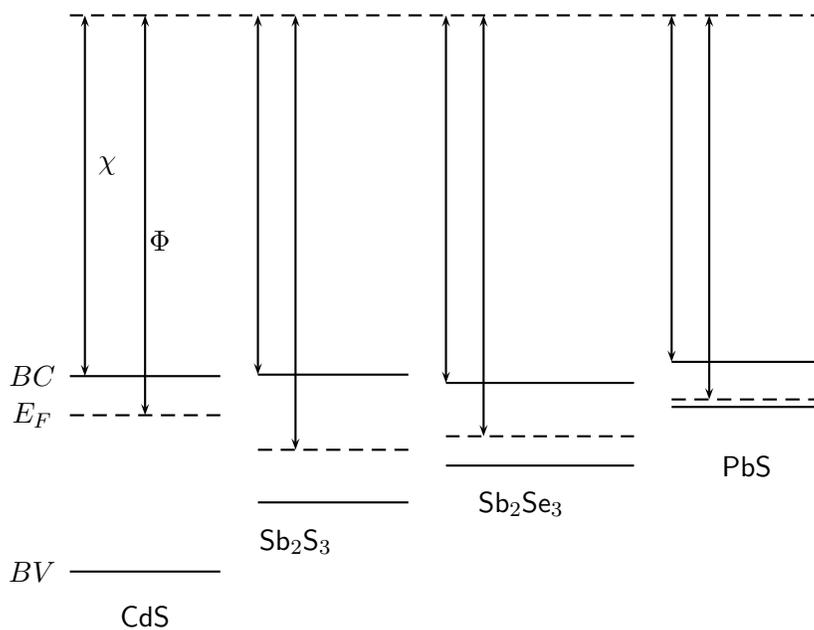


Figura 1.1: Diagrama de bandas de energía de los semiconductores utilizados en este trabajo

## 1.7. Ecuaciones básicas de celdas solares

### 1.7.1. Fotocorriente y eficiencia cuántica

La fotocorriente generada por una celda solar bajo iluminación en condiciones de corto circuito depende de la luz incidente. Para relacionar la densidad de fotocorriente generada por la radiación ( $J_L$ ) con el espectro de luz incidente se necesita la eficiencia cuántica de la celda ( $QE$ ). La  $QE(E)$  es la probabilidad

de que un fotón incidente con energía  $E$  libere un electrón al circuito externo.

$$J_L = q \int b_s(E)QE(E)dE \quad (1.24)$$

donde  $b_s(E)$  es la densidad de flujo de fotones del haz incidente,  $QE$  depende del coeficiente de absorción del material de la celda solar, de la eficiencia de separación de carga y de la eficiencia de colección de carga en el dispositivo.

Así,  $QE$  describe el comportamiento de la celda solar bajo diferentes condiciones y se puede determinar usando la relación:

$$Q(\lambda) = \frac{1240J_{sc}}{P_\lambda(\lambda)} \quad (1.25)$$

donde  $J_{sc}$  está expresada en mA/cm<sup>2</sup>,  $P_\lambda$  dada en mW/cm<sup>2</sup> es la intensidad de iluminación para la radiación de longitud de onda  $\lambda$  en nm que incide sobre la celda.

La eficiencia cuántica y el espectro de la radiación incidente se pueden expresar en función de la energía del fotón  $E$  o de la longitud de onda  $\lambda$ . La relación entre  $E$  y  $\lambda$  se define por:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.26)$$

Donde  $h$  es la constante de Planck y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. Para  $\lambda$  en nm, la energía en eV es:

$$E = 1240/\lambda$$

### 1.7.2. Corriente en oscuridad y bajo iluminación

Cuando está presente una carga eléctrica, se crea una diferencia de potencial en las terminales de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la fotocorriente. La corriente inversa fluye a través del dispositivo bajo un voltaje aplicado en la oscuridad. La mayoría de las celdas se comportan como un diodo bajo condiciones de oscuridad, admitiendo una corriente mucho mayor bajo polarización directa ( $V > 0$ ) que bajo polarización inversa ( $V < 0$ ). Este comportamiento rectificador es característico de los dispositivos fotovoltaicos.

Para un diodo ideal la densidad de corriente en oscuridad se expresa como:

$$J(V) = J_o(\exp^{qV/k_B T} - 1) \quad (1.27)$$

donde  $J_o$  es la corriente de saturación inversa del diodo y está dada por la ecuación (1.28):

$$J_o = \frac{qD_p p_n}{L_p} + \frac{qD_n n_p}{L_n} \quad (1.28)$$

donde  $D_n$  y  $D_p$  son los coeficientes de difusión de electrones y huecos;  $p_n$  y  $n_p$  la concentración de portadores minoritarios (electrones en el lado p y huecos en el lado n) y  $L_n$  y  $L_p$  son las longitudes de difusión de electrones y huecos, respectivamente.

Bajo condiciones de iluminación la densidad de corriente se expresa como:

$$J(V) = J_o(\exp^{qV/k_B T} - 1) - J_L \quad (1.29)$$

Para  $V = 0$  la unión está en corto circuito (sc) y  $J_{sc} = J_L$ .

Cuando  $J(V) = 0$  la unión está en circuito abierto (oc) y el voltaje de la unión es  $V_{oc}$ :

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left( \frac{J_L}{J_o} + 1 \right) \quad (1.30)$$

### 1.7.3. Eficiencia

El régimen de operación de la celda solar está en el rango de 0 a  $V_{oc}$ , en el cual la celda entrega potencia. La densidad de potencia de la celda solar está dada por la ecuación (1.31):

$$P = JV \quad (1.31)$$

$P$  alcanza su valor máximo en el *punto de máxima potencia*, éste ocurre en algún voltaje  $V_m$  con una correspondiente densidad de corriente  $J_m$ .

El factor de llenado ( $FF$ ) se define como la razón

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.32)$$

La eficiencia de la celda  $\eta$  es la potencia liberada en el punto de máxima potencia en función de la densidad de potencia de la luz incidente  $P_i$ .

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_i} \quad (1.33)$$

También se puede expresar como

$$\eta = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_i} \quad (1.34)$$

Estas cuatro cantidades ( $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $\eta$ ) son importantes para conocer la característica de una celda solar y están definidas para una condición particular

de iluminación. Las condiciones de prueba estándar de una celda solar son: - irradiancia =  $1000 \text{ W/m}^2$ , espectro AM 1.5 y temperatura de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  [82]. Esto implica que es necesario enfriar la celda durante el proceso de medición debido a que la intensidad de iluminación durante la medición incrementa la temperatura de la celda.

En una celda solar ideal, la curva  $J - V$  es igual a la curva característica de un diodo formado por una unión p-n en donde la corriente fotogenerada  $J_L \approx J_{sc}$ . Sin embargo, la aplicación de esta ecuación en celdas solares en película delgada requiere que se incluyan las pérdidas por efectos de resistencia en serie ( $R_s$ ) y paralelo ( $R_p$ ), por lo tanto, la ecuación (1.29) se debe expresar como:

$$J(V) = J_o \left[ \exp \frac{q(V - R_s J)}{Mk_B T} - 1 \right] + \left[ \frac{V - R_s J}{R_p} \right] - J_L \quad (1.35)$$

donde  $M$  es el factor de idealidad del diodo y  $R_s$  y  $R_p$  son resistencias específicas dadas en  $\Omega \text{ cm}^2$ .

Del análisis de la curva  $J - V$  con el procedimiento sugerido por Hegedus y Shafarman [83] se pueden encontrar no sólo los parámetros básicos de las celdas solares como son  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF y  $\eta$ , sino también el factor de idealidad del diodo  $M$ , la corriente de saturación inversa  $J_o$  y los valores de  $R_s$  y  $R_p$ .

---

## Capítulo 2

# Películas Delgadas de Calcogenuros de Antimonio

---

En este capítulo se presenta la técnica de depósito químico de películas de sulfuro y selenuro de antimonio que se utilizan en las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en este trabajo. Se analiza la tasa de crecimiento del espesor de las películas con la composición química de los baños y la temperatura de depósito. Se presentan los resultados de la caracterización óptica, eléctrica y estructural de las películas delgadas de calcogenuros de antimonio, la importancia del tratamiento térmico para obtener las propiedades adecuadas para aplicaciones fotovoltaicas y su relevancia en la conversión fotovoltaica de la energía solar.

Los calcogenuros de antimonio,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , son compuestos semiconductores de composición  $\text{V}_2\text{VI}_3$  con posibilidades de aplicación en dispositivos optoelectrónicos, termoeléctricos, etc. Los compuestos  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tienen estructura cristalina ortorrómbica con  $E_g$  de 1.1 eV y 1.88 eV, respectivamente, lo que indica que estos compuestos pueden ser utilizados como material absorbedor en celdas solares en película delgada. El valor de  $E_g$  se puede modificar si se reemplaza el sulfuro por el selenuro en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , lo cual permite la formación de soluciones sólidas con  $E_g$  variable a través del material. La conductividad eléctrica se puede seleccionar controlando la estequiometría desde el depósito químico; con un exceso de metal se obtienen películas de conductividad tipo-n, mientras que con el exceso de calcogenuro la conductividad es tipo-p.

## 2.1. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

### 2.1.1. Depósito químico de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

En este trabajo de tesis se utilizaron dos diferentes formulaciones para preparar el baño químico para obtener películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

El primer baño (*baño i*), propuesto originalmente por Grozdanov [47] y modificado por nuestro grupo, contiene  $\text{SbCl}_3$  como fuente de Sb(III) y tiosulfato de sodio como fuente de iones sulfuro. El baño se prepara con  $\text{SbCl}_3$  disuelto en acetona, tiosulfato de sodio y agua para completar un volumen de 100 ml [36]. Las cantidades de cada reactivo y la molaridad se indican en la tabla 2.1. La temperatura de depósito de este baño puede variar de  $-3$  a  $10$  °C.

Tabla 2.1: Composición del baño químico (i) de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Reactivo	Molaridad	Cantidad	Peso Fórmula	Proveedor
$\text{SbCl}_3$		650 mg	228.11	Aldrich
$(\text{CH}_2)_2\text{CO}$		2.5 ml	58.08	J.T. Baker
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1 M	25 ml	248.18	J. T. Baker

La segunda formulación (*baño ii*) contiene tartrato de antimonio y potasio como fuente de Sb(III) y tioacetamida como fuente de iones sulfuro [46]. La preparación consiste en mezclar tartrato de antimonio y potasio, trietanolamina (TEA 50 %) y amoniaco. La mezcla se mantiene en agitación durante 10 min. Posteriormente, se agrega tioacetamida, ácido silicotungstico y agua para completar un volumen de 80 ml. La cantidad y la molaridad de cada reactivo se indican en la tabla 2.2. La temperatura de depósito de este baño es de  $40$  °C.

Tabla 2.2: Composición del baño químico (ii) de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Reactivo	Molaridad	Cantidad	Peso Fórmula	Proveedor
$\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1 M	25 ml	667.85	J.T. Baker
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.7 M	10 ml	149.19	J.T. Baker
$\text{NH}_4\text{OH}$	16 M	3 ml	35.05	J.T. Baker
$\text{CH}_3\text{CSNH}_2(\text{TA})$	0.1 M	25 ml	75.12	Monterrey
$\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})$	$10^{-5}$ M	5 ml		J. T. Baker

Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  obtenidas con cualquiera de las dos formulaciones presentaron características ópticas, eléctricas y estructurales similares.

Ambas se utilizaron en estructuras de celdas solares como material absorbedor dando resultados semejantes como se presenta en el capítulo 3.

### 2.1.2. Crecimiento de las películas de $Sb_2S_3$

Para obtener las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  del baño (i), la solución se transfirió a una charola de acero inoxidable y los sustratos se colocaron en posición horizontal dentro del baño, mediante soportes de hule de 3 mm de espesor, como se ilustra en la figura 2.1. Con este arreglo se evitaban gradientes de concentración y de temperatura durante el crecimiento de la película. De esta manera también se evita que el precipitado del material que usualmente se forma por la técnica de depósito químico se adhiera a la película en forma de polvo. Las películas obtenidas bajo esta metodología presentaron superficie uniforme y especularmente reflectiva.

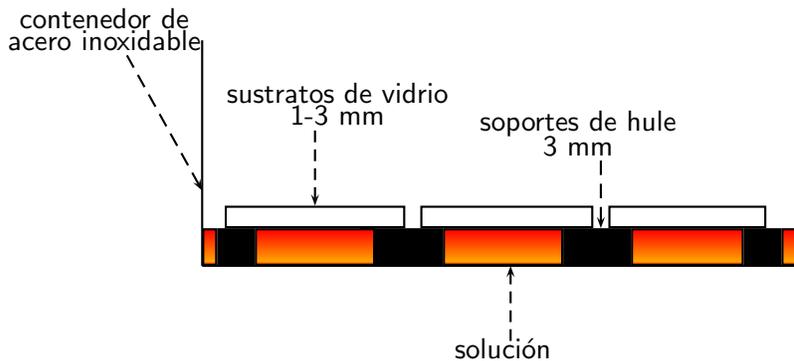


Figura 2.1: Configuración horizontal para el depósito químico de películas delgadas de  $Sb_2S_3$

La temperatura óptima de depósito, se determinó experimentalmente depositando películas a diferentes temperaturas:  $-3$ ,  $1$ ,  $5$  y  $10$  °C. Cada baño se mantuvo a la temperatura dada durante 9 horas. En la figura 2.2 se muestra el espesor de las películas (en nanómetros) en función de la duración de depósito (en horas).

Las ecuaciones de las curvas de tendencia que se presentan en la tabla 2.3; se obtuvieron mediante una aproximación no-lineal aplicando el modelo de crecimiento monomolecular:

$$d(t) = d_f [1 - e^{-k(t-t_c)}] \quad (2.1)$$

Este modelo es una simplificación del modelo de crecimiento propuesto por Nair *et al.* [84] donde  $d_f$  es el espesor final de la muestra en nm,  $t$  es la duración en horas a partir de la preparación del baño y  $t_c$  es el tiempo en horas que

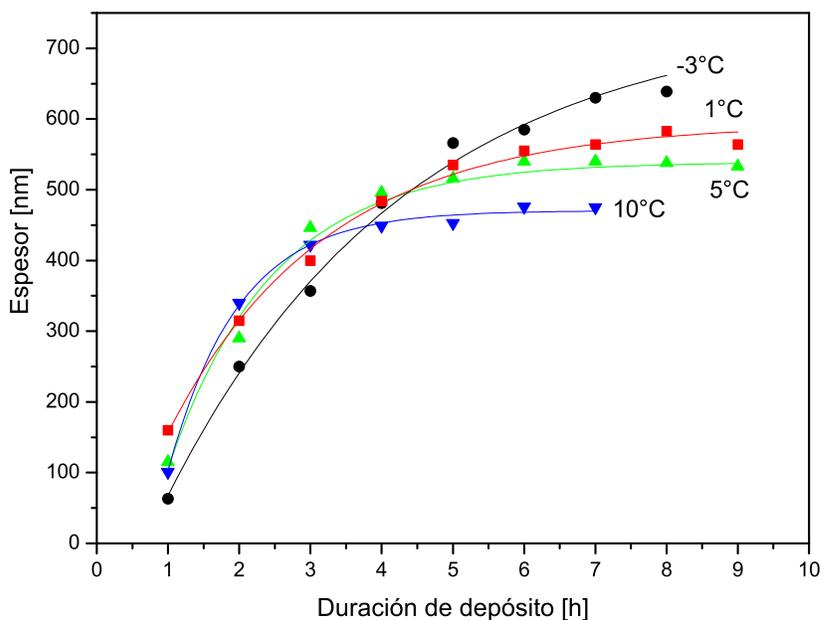


Figura 2.2: Crecimiento del espesor de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) a diferentes temperaturas de depósito

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. La constante  $k$ , dada en  $\text{h}^{-1}$ , está relacionada con la rapidez de la reacción. Este modelo, conocido como modelo de crecimiento monomolecular es válido si se considera que los complejos de metal son cuasi-estables, no se considera la formación de precipitado y no se toma en cuenta la variación del depósito con la concentración ni con la temperatura.

En la figura 2.2 y en la tabla 2.3 se observa que a menor temperatura el espesor final de la película es mayor. Con 8 horas de depósito a  $1^\circ\text{C}$  se obtuvieron espesores de  $\approx 590$  nm, mientras que a  $10^\circ\text{C}$  el espesor máximo fue de 470 nm. A  $-3$  y  $1^\circ\text{C}$  se generó muy poco precipitado en el baño químico, lo que produjo películas de superficie especular. Debido a que los espesores a  $-3^\circ\text{C}$  y  $1^\circ\text{C}$  son semejantes, se escogió  $1^\circ\text{C}$  como la temperatura óptima de depósito de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Pero para espesores menores a 400 nm se prefiere que el depósito sea a  $10^\circ\text{C}$ .

En la figura 2.3 se muestra la curva de crecimiento del espesor de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (ii) a  $40^\circ\text{C}$  en función de la duración de depósito. Las películas

Tabla 2.3: Ecuaciones de tendencia del crecimiento de las películas delgadas de  $Sb_2S_3$ (i) obtenidas a distintas temperaturas de depósito

Temperatura de depósito	$d(t) = d_f[1-\exp(-k(t-t_c))]$
-3 °C	$d = 748[1-\exp(-0.29(t-0.68))]$
1 °C	$d = 593[1-\exp(-0.45(t-0.32))]$
5 °C	$d = 538[1-\exp(-0.68(t-0.67))]$
10 °C	$d = 470[1-\exp(-1.01(t-0.76))]$

de  $Sb_2S_3$ (ii) se obtuvieron sobre sustratos de vidrio con capa previa de ZnS de  $\approx 80$  nm de espesor. La ecuación de tendencia se generó aplicando el mismo modelo de crecimiento utilizado para las películas del baño (i) y considerando los mismos criterios. Así se determinó que el espesor de la película (en nanómetros) está dado por la ecuación:  $d(t) = 314[1-\exp(-0.24(t-0.73))]$ , como se indica en la figura 2.3. Aquí se restó el espesor de 80 nm de la película de ZnS para obtener el espesor de la película de  $Sb_2S_3$ .

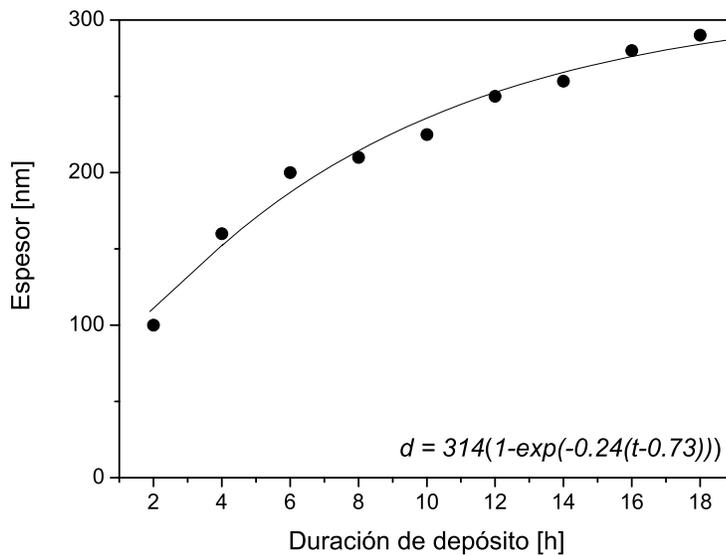


Figura 2.3: Crecimiento del espesor de las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  del baño (ii) obtenidas a temperatura de depósito de 40 °C

### 2.1.3. Determinación de la composición por XRF

Los análisis de Fluorescencia de rayos X (XRF) de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se realizaron utilizando un equipo Philips Magi-X PRO con cristal analizador de pentaeritrita (002) para la radiación  $L_\beta$  del Sb y  $K_\alpha$  del S.

Para determinar si existe pérdida de material durante el proceso de horneado de la película se analizó por XRF la composición elemental del material. En la tabla 2.4 se indica la intensidad de los picos de Sb- $L_\beta$  y S- $K_\alpha$  en el espectro de XRF de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$  de  $\approx 550$  nm de espesor sin hornear y horneadas en durante 30 min en aire a 250 °C y en  $\text{N}_2$  a 300 °C y 300 mTorr. Estos datos no fueron corregidos por factores de sensibilidad. Se observa que la pérdida relativa de los elementos durante el proceso de horneado es  $\approx 9$  % de S o Sb.

Tabla 2.4: Intensidad de los picos de XRF de películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$  sin hornear, horneadas en aire a 250 °C o en  $\text{N}_2$  a 300 °C

Muestra	Sb (cps)	S (cps)
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ sin hornear	14219	21328
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ horneado en aire	13023	19534
$\text{Sb}_2\text{S}_3$ horneado en $\text{N}_2$	12941	19411

### 2.1.4. Determinación de la Estructura Cristalina por XRD

El análisis de la estructura cristalina de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  por difracción de rayos-X (XRD) se hizo en un difractómetro Rigaku D-Max 2000 usando la radiación Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406$  Å) en modo estándar ( $\theta$ - $2\theta$ ) y para ángulo de incidencia rasante ( $\delta$ ) de 0.5° y 1.5°. El modo de medición en haz rasante es conveniente para la caracterización estructural de películas delgadas policristalinas, como se menciona en [85]. En la figura 2.4 se muestra el patrón de XRD en el modo estándar ( $\theta - 2\theta$ ) de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) de 600 nm sin hornear y el de las películas de diferentes espesores horneadas en  $\text{N}_2$  durante 30 min a 300 °C y 300 mTorr.

En el patrón de XRD de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$  de 600 nm sin hornear (figura 2.4) se ven indicaciones de picos correspondientes al mineral estibinita, pero la intensidad es poco significativa comparada con la de las películas horneadas, lo que indica que no se ha formado la fase cristalina del material. Por esa razón se clasificó al material sin hornear como amorfo. Estos resultados son consistentes con lo reportado previamente en [36]. Sin embargo, el horneado en aire o  $\text{N}_2$  a temperatura mayor a 250 °C favorece la cristalinidad de las películas. Esto

se observa por la formación de picos de XRD correspondientes a los del patrón estándar del mineral estibinita (PDF 42-1393) (figura 2.4).

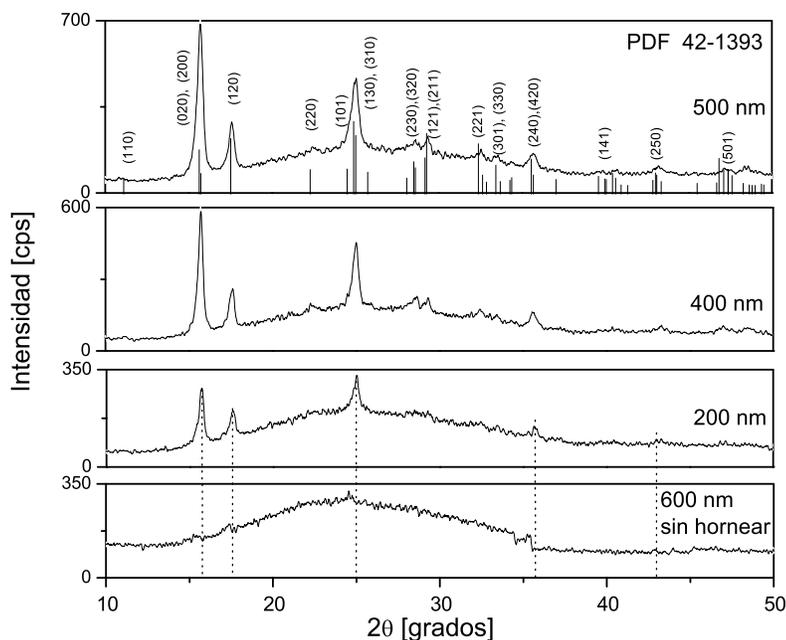


Figura 2.4: Patrón de XRD de películas delgadas de  $Sb_2S_3(i)$  de 600 nm sin hornear y de diferentes espesores horneadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  a 300 mTorr

Los patrones de XRD de las películas con espesores de 200, 400 y 500 nm horneadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  son semejantes y muestran que la intensidad de los picos cristalinos aumenta según el espesor de la película. El tamaño de grano cristalino de las películas horneadas varió de 18 nm en la película de 100 nm de espesor a 24 nm para la de 500 nm como se observa en la tabla 2.5. Éste se evaluó del pico de XRD correspondiente al plano (120) por no traslaparse con otros picos de XRD.

Los parámetros de red se calcularon para la película cristalina de 500 nm utilizando los valores de  $2\theta$  de los planos (020), (120) y (221). Los valores de  $a$ ,  $b$ , y  $c$  de la película de 500 nm son:  $a = 11.2386$ ,  $b = 11.2798$  y  $c = 3.8020$ . Así el volumen de la celda de  $481.2\text{ \AA}^3$  estimado para la muestra de 500 nm tiene una desviación del 1.5 % (tabla 2.5) con respecto al valor estándar del volumen de la celda. En el patrón estándar (PDF 42-1393)  $a$ ,  $b$  y  $c$  son:  $a = 11.239\text{ \AA}$ ,  $b = 11.313\text{ \AA}$  y  $c = 3.8411\text{ \AA}$  y el volumen de la celda es  $488.38\text{ \AA}^3$ . En este trabajo no se realizó un análisis estadístico utilizando un mayor número de mediciones.

Tabla 2.5: Comparación de los parámetros de red de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  de diferentes espesores ( $d$ ) horneadas en  $\text{N}_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ mTorr}$  con el patrón estándar PDF 42-1393

$d$ (nm)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å) <sup>3</sup>
200	11.295	11.265	3.813	485.2
400	11.169	11.265	3.837	482.8
500	11.238	11.279	3.802	481.2
PDF 42-1393	11.239	11.313	3.841	488.38

El grado de orientación preferencial hacia un determinado plano cristalino se representa por el coeficiente de textura cristalográfica ( $TC$ ), éste se calcula utilizando la ecuación (2.2) [86].

$$TC_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{o(hkl)}}}{(1/N) \sum_N \left( \frac{I_{hkl}}{I_{o(hkl)}} \right)} \quad (2.2)$$

donde  $I_{hkl}$  es la intensidad de la muestra en la dirección  $hkl$ ,  $I_o$  la intensidad del patrón estándar la dirección  $hkl$  y  $N$  el número de planos a analizar.

En la tabla 2.6 se muestran los valores estimados de  $TC$  de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  de  $500\text{ nm}$  de espesor horneada (figura 2.4). Las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  tienen orientación preferencial hacia el plano (020) debido a que el  $TC$  resultó mayor a 1 en ese plano, como se demuestra en la tabla 2.6.

Tabla 2.6: Intensidad relativa del patrón de XRD y coeficientes de textura cristalográfica ( $TC$ ) de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  de  $500\text{ nm}$  de espesor horneadas en  $\text{N}_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ mTorr}$

Planos	$2\theta_{std}$ (grad)	$I_{std}$ (%)	$2\theta_{med}$ (grad)	$I_{med}$ (%)	$TC$
(020)	15.644	57	15.72	100	3.4
(200)	15.741	21			
(120)	17.523	74	17.58	30.5	0.3
(130)	24.885	100			
(310)	25.013	79	25.02	46.7	0.49
(211)	29.247	82	29.35	9	0.07

En la figura 2.5, se muestra el patrón de XRD en modo de haz rasante ( $\delta = 1.5^\circ$ ) de las películas de  $Sb_2S_3$ (ii) de diferentes espesores depositadas a  $40^\circ C$  durante 6, 10, 14 y 18 h y subsecuentemente horneadas durante 30 min en  $N_2$  a  $300^\circ C$  y 300 mTorr.

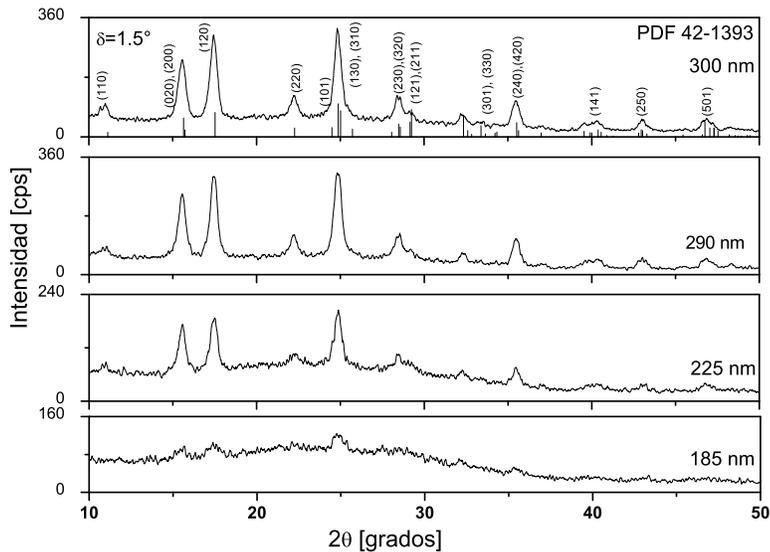


Figura 2.5: Patrón de XRD de películas delgadas de  $Sb_2S_3$ (ii) de diferentes espesores horneadas a  $300^\circ C$  en  $N_2$  a 300 mTorr

La formación de la fase cristalina de las películas de  $Sb_2S_3$ (ii) ocurrió sólo después del horneado a temperatura mayor a  $250^\circ C$ . Las películas sin hornear no presentaron picos de XRD, por lo tanto, se consideran amorfas y no se muestran en la figura 2.5. Los patrones de XRD indican que los picos cristalinos corresponden a los del patrón estándar del mineral estibinita (PDF 42-1393). La intensidad de los picos aumentó según el espesor de la película. El tamaño de grano cristalino evaluado en el pico (120) varió de 14 nm en la película de 185 nm de espesor a 18 nm para la de 300 nm. Los parámetros de red de la película de  $Sb_2S_3$ (ii) de 300 nm se evaluaron utilizando los valores de  $2\theta$  de los picos debidos a los planos (020), (120) y (221) resultando  $a = 11.3419 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.3662 \text{ \AA}$  y  $c = 3.8520 \text{ \AA}$  (tabla 2.7). Se observa otra vez que la desviación del volumen de la celda es de  $\approx 1.5 \%$  para la película de 300 nm de espesor.

Las películas de  $Sb_2S_3$ (ii) no mostraron orientación preferencial, los cálculos de  $TC$  indican que el material es policristalino. En la tabla 2.8 se muestran los valores de  $TC$  de la película de  $Sb_2S_3$ (ii) de 300 nm de espesor horneada a  $300^\circ C$  en  $N_2$  a 300 mTorr (figura 2.5).

Tabla 2.7: Comparación de los parámetros de red de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (ii) de diferentes espesores horneadas en  $\text{N}_2$  a 300 °C y 300 mTorr con el patrón estándar PDF 42-1393

$d$ (nm)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å) <sup>3</sup>
185	11.856	11.294	3.815	510.89
225	11.153	11.366	3.859	489.33
300	11.342	11.366	3.852	496.57
PDF 42-1393	11.239	11.313	3.841	488.38

Tabla 2.8: Intensidad relativa del patrón de XRD y coeficientes de textura cristalográfica ( $TC$ ) de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (ii) de 300 nm de espesor horneadas en  $\text{N}_2$  a 300 °C y 300 mTorr

Planos	$2\theta_{std}$ (grad)	$I_{std}$ (%)	$2\theta_{med}$ (grad)	$I_{med}$ (%)	$TC$
(020)	15.644	57	15.54	74.2	1.55
(120)	17.523	74	17.44	99.6	1.61
(130)	24.885	100	24.86	100	1.19
(221)	32.351	66	32.39	10.5	0.19

### 2.1.5. Caracterización óptica de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Para la medición de las propiedades ópticas como son la transmitancia óptica ( $T$ ) y reflectancia especular ( $R$ ) se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 PC en el rango de longitud de onda de 250 a 2500 nm. Los espectros de  $T$  y  $R$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (i) de distintos espesores y horneadas a 300 °C en  $\text{N}_2$  a 300 mTorr se muestran en la figura 2.6.

Se observa que en función del espesor de la película se produce un corrimiento en el borde de absorción hacia longitudes de onda mayores, que corresponde a energías menores, por lo tanto, se espera una disminución de  $E_g$  con el espesor de la película.

De los datos de  $T$ ,  $R$  y del espesor ( $d$ ) de las películas se determinó el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) mediante la ecuación (2.3) [61, 62]:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left\{ \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right\} \quad (2.3)$$

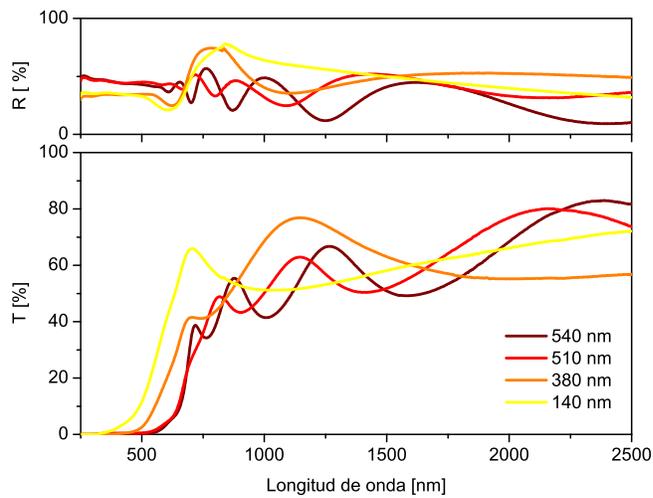


Figura 2.6: Espectros de transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) de las películas de  $Sb_2S_3(i)$  de diferentes espesores horneadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  a  $300\text{ mTorr}$

donde  $T$  y  $R$  son los valores en fracción de la transmitancia y reflectancia.

En la figura 2.7 se muestran las gráficas  $\alpha$  vs.  $h\nu$  para las películas de  $Sb_2S_3(i)$  horneadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  a  $300\text{ mTorr}$ .

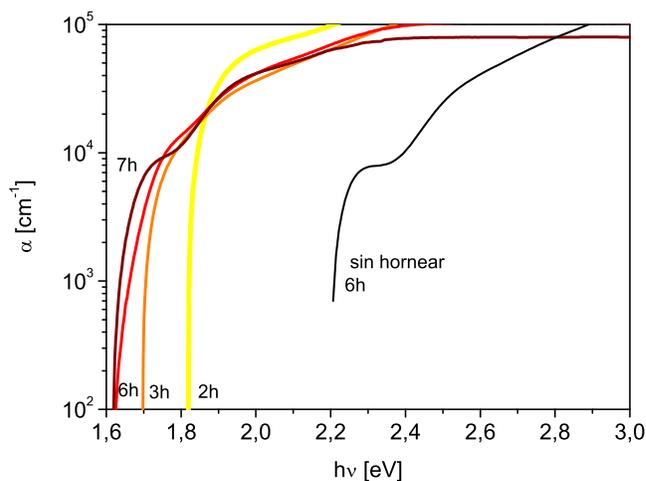


Figura 2.7: Coeficiente de absorción óptica de las películas de  $Sb_2S_3(i)$  de diferentes espesores horneadas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$

En la figura 2.8 se indican los valores de  $E_g$  de estas películas. Estos valores se determinaron de la gráfica  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$ , debido a que la potencia  $2/3$  fue la que mejor correlacionó con una línea recta (en todos los casos el factor de correlación resultó mayor a 0.999). Por lo tanto,  $E_g$  es directa pero involucra transiciones prohibidas. El punto de intersección de la línea recta con el eje horizontal es el valor de  $E_g$ . Como se esperaba, el valor de  $E_g$  disminuyó en función del espesor de la película (figura 2.8). Para la película de 140 nm el valor de  $E_g$  es 1.87 eV, y disminuye a 1.7 eV para la película de 540 nm. Estos valores son consistentes con lo reportado en la literatura para este material [45].

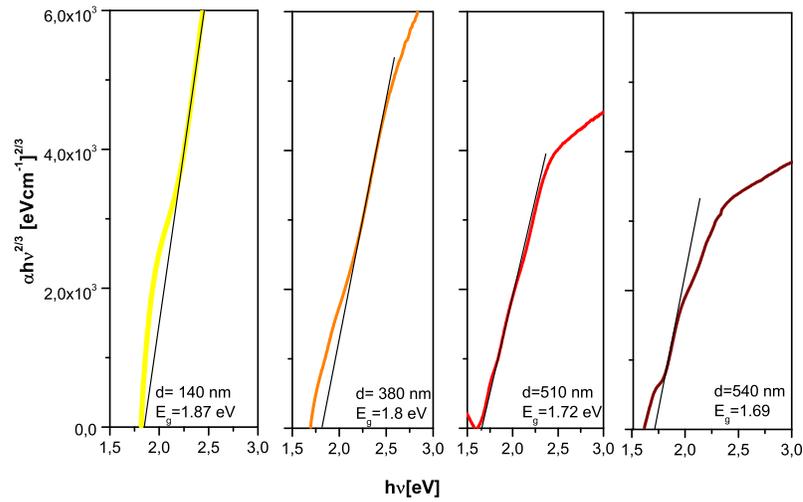


Figura 2.8: Brecha de energía óptica de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  horneadas a 300 °C en  $\text{N}_2$  a 300 mTorr

Existe una correlación entre el tamaño de grano cristalino ( $D$ ) de la película delgada semiconductor y  $E_g$ , que está dada por la ecuación (2.4) [87]; válida para materiales con radio de Bohr ( $r_B$ ) mayor que el radio del nanocrystal. En el presente caso el  $r_B$  del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es: 9 nm; así  $r_B \sim R$ . En la tabla 2.9 se muestran estos valores para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i).

$$E_g(PC) = E_g(C) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (2.4)$$

Donde  $\hbar$  es la constante reducida de Planck ( $h/2\pi$ ),  $R = D/2$  es el radio de grano cristalino y  $m_e = 0.1m_o$  y  $m_h = 0.5m_o$ , valores típicos en semiconductores [74] son las masas efectivas de electrones y huecos, respectivamente.

Tabla 2.9: Variación de  $E_g$  en función del tamaño del grano cristalino de las películas de  $Sb_2S_3$  del baño (i)

Espesor	D[nm]	$E_g$ [eV] (calculado)	$E_g$ [eV] (medido)
140	18	1.755	1.87
380	22	1.737	1.80
510	24	1.731	1.72
540	25	1.728	1.69

Se observa en la tabla 2.9 que el valor de  $E_g$  estimado de la ecuación (2.4) muestra la tendencia de disminución de  $E_g$  con el espesor de la película, estimado de la caracterización óptica. La variación de  $E_g$  con el espesor de la película de  $Sb_2S_3$  también ha sido reportada en [59]. Al determinar el valor de  $E_g$  se pueden establecer los límites de la eficiencia de conversión de una celda solar. Los materiales con  $E_g$  grande sólo absorben fotones de alta energía (longitudes de onda cortas), por lo tanto, el dispositivo estará limitado a una pequeña fotocorriente. Los materiales con  $E_g$  pequeña pueden producir una fotocorriente alta pero el voltaje del dispositivo será menor, por lo tanto, habrá una eficiencia de conversión baja [82].

### 2.1.6. Caracterización eléctrica de películas de $Sb_2S_3$

Para la caracterización eléctrica se pintaron en la superficie de la película electrodos de pintura de plata de 5 mm de longitud por 5 mm de separación. Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno (tung- hal) de  $1000 \text{ W/m}^2$  de intensidad sobre el plano de la muestra. Después de estabilizar las muestras en oscuridad se aplicaron 50 V a través de los electrodos usando una fuente de voltaje Keithley modelo 230; la corriente se midió con un multímetro Keithley modelo 619 conectado a una computadora a través del puerto paralelo. En las figura 2.9 y 2.10 se muestra la fotorrespuesta de las películas de  $Sb_2S_3$  de diferentes espesores obtenidas del baño (i) y (ii), respectivamente.

Las películas fueron horneadas a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  a 300 mTorr. Para las películas del baño (i) la conductividad eléctrica en oscuridad ( $\sigma_d$ ) resultó del orden de  $10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , esto indica que  $\sigma_d$  no cambia significativamente con el espesor. Para las películas del baño (ii) el valor de  $\sigma_d$  está en el orden de  $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , como se indica en la figura 2.10.

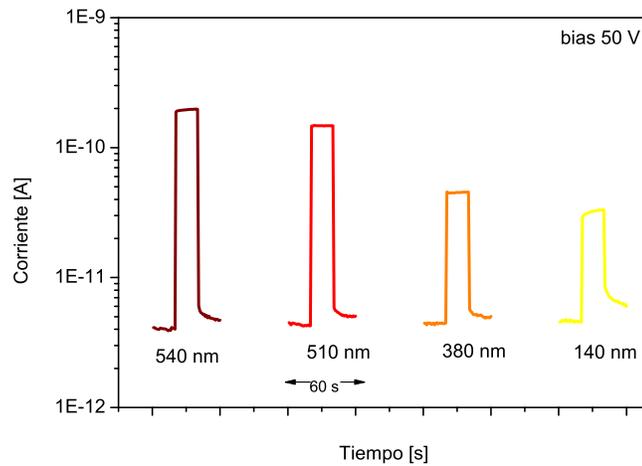


Figura 2.9: Fotorrespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  de diferentes espesores horneadas en  $\text{N}_2$  durante 30 min a  $300^\circ\text{C}$  y 300 mTorr

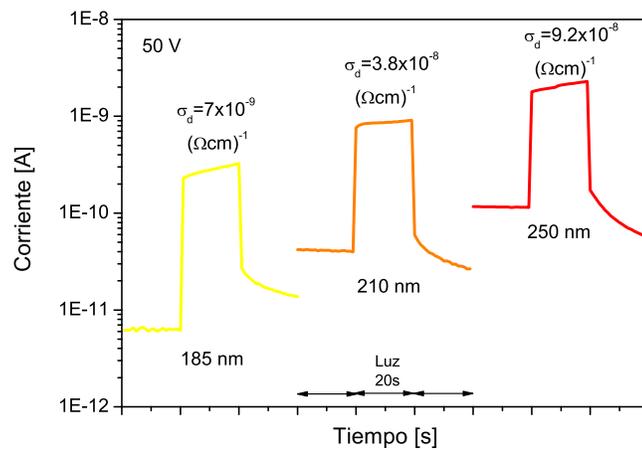


Figura 2.10: Fotorrespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$  de diferentes espesores horneadas en  $\text{N}_2$  durante 30 min a  $300^\circ\text{C}$  y 300 mTorr

### 2.1.7. Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$

Con base en los resultados de afinidad electrónica de los semiconductores (tabla 1.1), así como de las características optoelectrónicas de las películas de

$Sb_2S_3$  como son  $E_g$  y  $\sigma$ , se puede evaluar la función de trabajo ( $\Phi$ ) de las películas cristalinas de  $Sb_2S_3$  del baño (i) y (ii) como se muestra en la tabla 2.10.

Tabla 2.10: Evaluación de la función de trabajo  $\Phi$  de las películas  $Sb_2S_3$  (i) y (ii)

Parámetro	$\sigma$	$p_p$	$n_i$	$E_{Fp}$	$E_g$	$\chi$	$\Phi$
	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	$(\text{m}^{-3})$	$(\text{m}^{-3})$	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
$Sb_2S_3$ (i)	$1 \times 10^{-9}$	$6.25 \times 10^{13}$	$1.62 \times 10^{10}$	0.63	1.7	4.78	5.84
$Sb_2S_3$ (ii)	$9.2 \times 10^{-8}$	$5.75 \times 10^{15}$	$1.62 \times 10^{10}$	0.49	1.7	4.78	5.98

Para el cálculo de  $N_c$  y  $N_v$  necesarios para obtener  $n_i$  se supuso una movilidad de huecos  $\mu_p = 45 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , un orden de magnitud menor a la del silicio. Las masas efectivas de electrones y huecos se consideraron como  $m_e = 0.13m_0$  y  $m_h = 0.45m_0$ , respectivamente, valores típicos en semiconductores [74].

De los parámetros presentados en la tabla 2.10 se propone el diagrama de niveles de energía en eV en la figura 2.11.

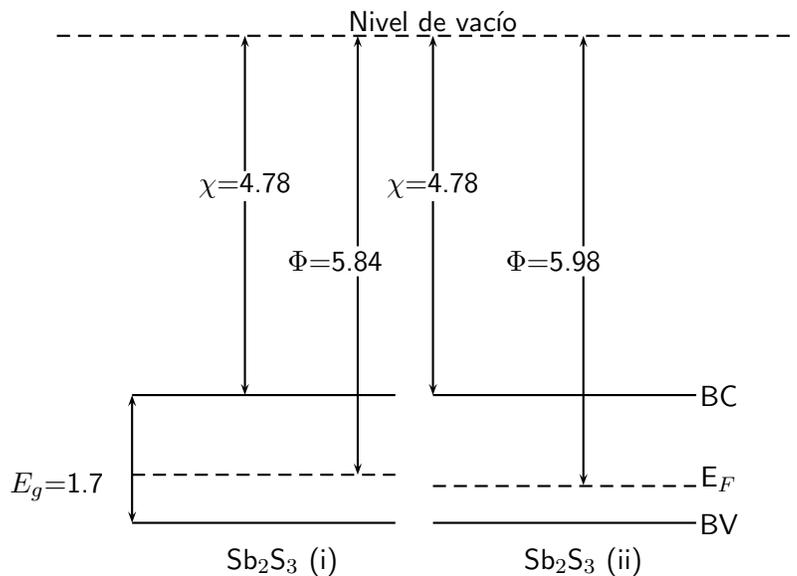


Figura 2.11: Diagrama de niveles de energía en eV de  $Sb_2S_3$  (i) y (ii)

## 2.2. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

La brecha de energía del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de 1.7 eV sugiere que su aplicación como material absorbedor es restringida, ya que absorbería sólo una cantidad limitada de los fotones de la radiación solar (como se discutirá en la sección 2.4) y que, como se mencionó antes,  $E_g$  establece los valores de eficiencia de conversión que podría alcanzar una celda solar. Para reducir el valor de  $E_g$  en estas películas fue necesario preparar una solución sólida entre  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Se sabe de trabajos previos reportados en el grupo, que con el tratamiento térmico de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  en contacto con películas de Se (ambas por depósito químico) se produce la formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , con una reducción en  $E_g$  de 1.7 (para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a 1.1 eV (para  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) debido a que el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , cristalizan en estructura ortorrómbica y, por lo tanto,  $E_g$  puede variar en la solución sólida, dependiendo del valor de  $x$  [63].

### 2.2.1. Preparación de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

Para la obtención de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  se prepararon por separado películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de diferentes espesores, como se describió en la sección 2.1.1 y películas de Se sobre sustratos de vidrio con capa previa de ZnS, según el procedimiento reportado en [88], ambas por depósito químico.

El baño químico para obtener las películas de Se utiliza una solución de selenosulfato de sodio (preparada en el laboratorio) diluida en agua fría ( $\approx 10$  °C) y ácido acético. En la tabla 2.11 se indican la molaridad y la cantidad de cada reactivo. En 8 horas de depósito a 10 °C se obtuvieron películas de Se de  $\approx 300$  nm de espesor.

Tabla 2.11: Composición del baño químico de películas delgadas de Selenio

Reactivo	Molaridad	Cantidad	Proveedor
Agua		70 ml	
$\text{CH}_3\text{COOH}$	4.4 M	2.5 ml	J.T. Baker
$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$	0.1 M	10 ml	Prep. Lab.

Para formar la solución sólida las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se hornearon en contacto con las películas de Se a temperatura mayor a 200 °C en aire o en  $\text{N}_2$ . En la figura 2.12 se muestra el espesor de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  obtenidas por horneado en  $\text{N}_2$  a 300 °C y 300 mTorr.

Para controlar la evolución del vapor de Se durante el proceso de horneado se depositó sobre la película de ZnS-Se otra película de ZnS como se sugiere en [89].

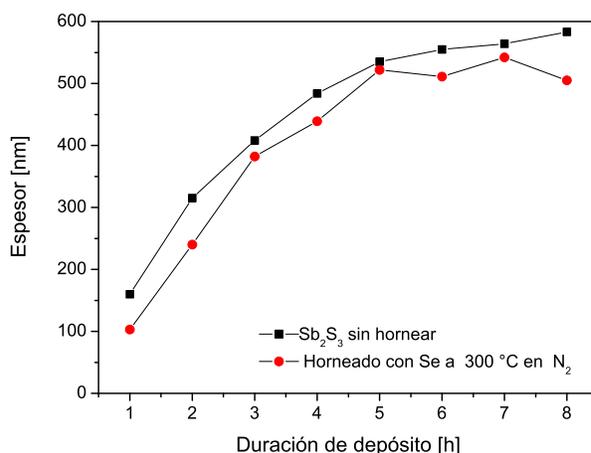


Figura 2.12: Espesor de las películas delgadas de  $Sb_2S_3$  sin hornear y horneadas a 300 °C en  $N_2$  en presencia de Se

El espesor de las películas de  $Sb_2S_3$  sin hornear se presenta para comparación de los resultados. De la figura 2.12 se observó en general una disminución de  $\approx 50$  nm de espesor en la película horneada con respecto a la película sin hornear.

### 2.2.2. Determinación de la composición por XRF

Los espectros de fluorescencia de rayos X (XRF) de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formadas de  $Sb_2S_3$  del baño (i) por horneado en presencia de Se fueron obtenidos de igual manera que los de la sección 2.1.3. En este caso se utilizó además un cristal analizador PX1 para la emisión  $L_\alpha$  del Se.

En la figura 2.13 se indica la intensidad de los picos de  $Sb-L_\beta$  y  $S-K_\alpha$  en el espectro de XRF de las películas de  $Sb_2S_3$  de  $\approx 550$  nm de espesor sin hornear y horneadas en aire a 250 °C y en  $N_2$  a 300 °C durante 30 min en presencia de vapor de Se proporcionado por una película de Se. Las intensidades de Sb y S de las películas horneadas en aire y  $N_2$  se muestran sólo para comparación.

Se observó que al hornear las películas de  $Sb_2S_3$  en presencia de vapor de Se proveniente de la película de ZnS-Se-ZnS la intensidad de los picos de XRF del Sb bajó  $\approx 9-10$  % y la intensidad de los picos de S bajó  $\approx 20$  %, ambas comparadas con la muestra sin hornear. Esto indica la incorporación de Se en la película.

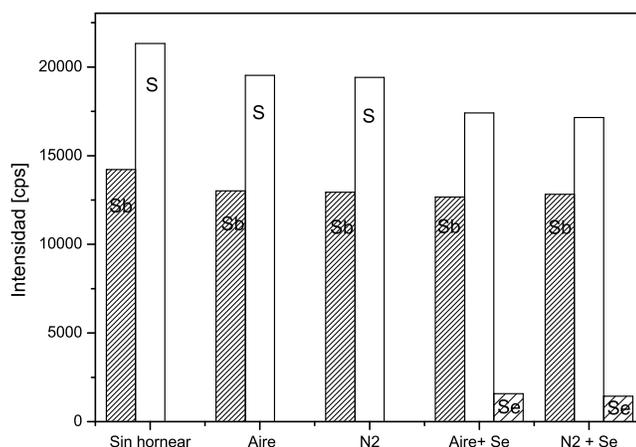


Figura 2.13: Intensidad en cps de los picos para los elementos Sb, S y Se en los espectros de XRF de películas delgadas de  $Sb_2S_3(i)$  sin hornear y horneadas a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  en aire y a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  a 300 mTorr en presencia de Se

### 2.2.3. Determinación de la estructura cristalina por XRD

Los análisis de XRD de películas de  $Sb_2S_3$  horneadas en presencia de Se ya sea en aire o en  $N_2$  muestran que durante el proceso de horneado se lleva a cabo la formación de la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . Para ilustrar la formación de la solución sólida los patrones de XRD se obtuvieron para ángulo de incidencia rasante de  $\delta = 1.5^\circ$  y  $\delta = 0.5^\circ$ , como se mencionó en la sección 2.1.4.

En la figura 2.14 a) se muestra el patrón de XRD en medido en modo estándar de la película de  $Sb_2S_3(i)$  horneada sin Se y en 2.14 b) el de la película horneada en presencia de Se. En la figura 2.14 b) el patrón estándar del  $Sb_2Se_3$  (PDF 15-0861) está dado para comparación.

Los parámetros de red de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenidas por horneado en  $N_2$  en presencia de Se se evaluaron de los valores de  $2\theta$  de difracción por los planos (020), (120) y (221) debido a que los picos cristalinos correspondientes a éstos no tienen contribución de ningún otro plano. El valor de  $x$  se estimó de la ecuación (2.5). Los resultados se presentan en la tabla 2.12.

$$x = 3 * \left( \frac{V_{Sb_2Se_3} - V_{muestra}}{V_{Sb_2Se_3} - V_{Sb_2S_3}} \right) \quad (2.5)$$

Donde  $V_{Sb_2Se_3}$  y  $V_{Sb_2S_3}$  son el volumen en  $(\text{Å})^3$  del patrón estándar del  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_3$ , respectivamente.

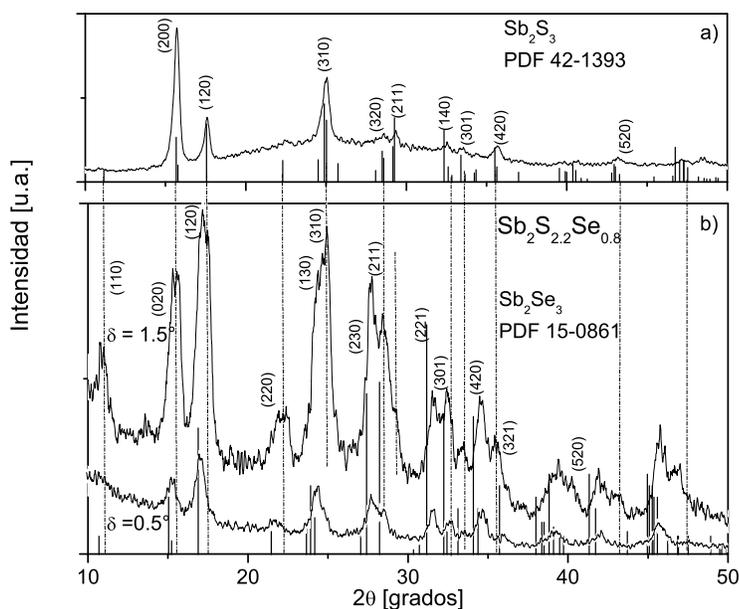


Figura 2.14: Patrón de XRD de: a) Película delgada de  $Sb_2S_3$  horneada a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $N_2$  medida en modo estándar ( $\theta - 2\theta$ ); b) Película delgada de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenido en haz rasante ( $\delta = 0.5^\circ$  y  $1.5^\circ$ )

Tabla 2.12: Parámetros de red y valor de  $x$  de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formado de  $Sb_2S_3$  (i) por horneado en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de Se

Parámetro	$Sb_2S_3$	$Sb_2Se_3$	$\delta = 1.5^\circ$	$\delta = 0.5^\circ$
$a$ (Å)	11.239	11.633	11.813	12.0769
$b$ (Å)	11.312	11.780	11.479	11.5494
$c$ (Å)	3.841	3.985	3.7139	3.8390
$V$ (Å) <sup>3</sup>	488.383	546.091	503.640	535.4729
$x$	3	0	2.2	0.55

Se observa en el patrón obtenido con  $\delta = 0.5^\circ$ , que la superficie se ha convertido en la solución sólida, con valor de  $x = 0.55$ , lo que indica que la superficie está enriquecida en Se, dado que la posición  $2\theta$  de los picos de XRD está más cerca del  $Sb_2Se_3$ . Para  $\delta = 1.5^\circ$  la profundidad de penetración hacia el interior del material es mayor y el valor de  $x = 2.2$ . Esto se debe a un continuo incremento de  $x$  hacia el interior de la película. Así, el compuesto formado mediante

esta condición de horneado es  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$ . Se ha reportado que el horneado a mayor temperatura o por más tiempo, permite la formación del  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con un valor constante de  $x$  a través del espesor de la película [63]. Sin embargo, para aplicaciones fotovoltaicas, una película con composición y brecha de energía gradual, es más deseable.

La ecuación (2.5) es válida para materiales cristalinos. Los valores estimados de  $x$  de la solución sólida presentados en la tabla 2.12 y en las siguientes tablas de esta sección puede variar de un 2 - 4 % debido a la naturaleza policristalina de las películas.

En la figura 2.15 se muestran los patrones de XRD de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  obtenidas mediante el horneado en aire a 300 °C.

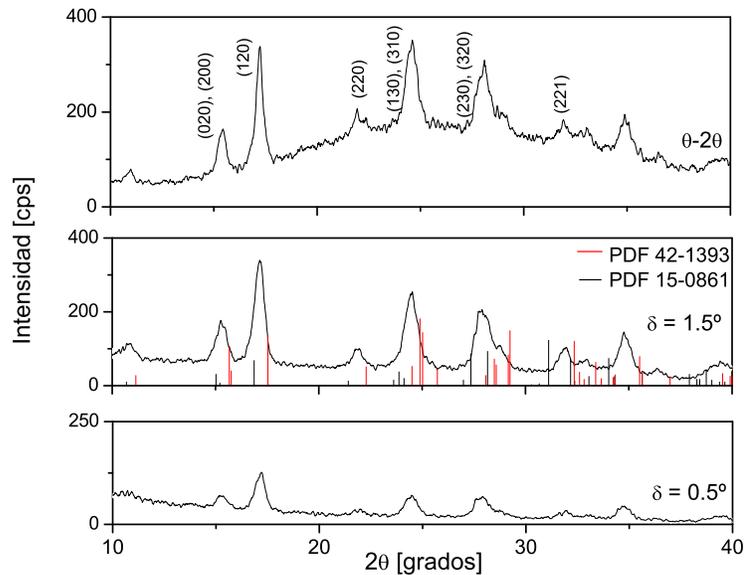


Figura 2.15: Patron de XRD de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}$  obtenidas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$  por horneado en aire a 300 °C en presencia de Se

El análisis de XRD de éstas se hizo en modo estándar y para ángulo de incidencia rasante de  $\delta = 1.5^\circ$  y  $\delta = 0.5^\circ$  para ilustrar la formación de la solución sólida. Los parámetros de red de las películas obtenidas del horneado en aire también se evaluaron de los valores de  $2\theta$  de la difracción por los planos (020), (120) y (221). De igual manera se estimó el valor de  $x$  y resultó  $x=2.25$  en la superficie de la película ( $\delta = 0.5^\circ$ ) lo que significa que la composición en la superficie es  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.25}\text{Se}_{0.75}$ . Para  $\delta = 1.5^\circ$  el valor de  $x$  resultó  $x = 2$ , es decir

que el compuesto formado es  $Sb_2S_2Se$ . Estos resultados sugieren que el horneado en aire produce la formación de la solución sólida con valor de  $x$  más uniforme a través del espesor de la película. Los valores estimados de  $x$  se resumen en la tabla 2.13.

Tabla 2.13: Parámetros de red y valor de  $x$  de la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formada del  $Sb_2S_3$ (i) por horneado en aire a  $300^\circ C$ .

Parámetro	$Sb_2S_3$	$Sb_2Se_3$	$\theta - 2\theta$	$\delta=1.5^\circ$	$\delta=0.5^\circ$
$a$ (Å)	11.239	11.633	11.5907	11.2789	11.0750
$b$ (Å)	11.312	11.780	11.4683	11.6179	11.6357
$c$ (Å)	3.841	3.985	3.8168	3.8820	3.9016
$V$ (Å) <sup>3</sup>	488.383	546.091	507.350	508.686	502.781
$x$	3	0	2	2	2.25

En la figura 2.16 se muestran los patrones de XRD de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formadas de  $Sb_2S_3$ (ii) por horneado en aire a  $250^\circ C$  en presencia de Se. Para ilustrar la formación de la solución sólida los patrones XRD se obtuvieron en modo de haz rasante ( $\delta = 1.5^\circ$  y  $\delta = 0.5^\circ$ ). La posición de los picos de XRD cae entre las posiciones de los picos del patrón estándar del  $Sb_2S_3$  (PDF 42-1393) y del  $Sb_2Se_3$  (PDF 15-0861), por lo tanto, la formación de la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  también se observa con las películas de  $Sb_2S_3$ (ii). Los parámetros de red y el valor estimado de  $x$  se muestran en la tabla 2.14.

Tabla 2.14: Parámetros de red y valor de  $x$  de la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formada de  $Sb_2S_3$ (ii) por horneado en aire a  $250^\circ C$  en presencia de Se.

Parámetro	$Sb_2S_3$	$Sb_2Se_3$	$\delta = 1.5^\circ$	$\delta = 0.5^\circ$
$a$ (Å)	11.239	11.633	11.4491	11.3691
$b$ (Å)	11.312	11.780	11.5759	11.5402
$c$ (Å)	3.841	3.985	3.8901	3.8796
$V$ (Å) <sup>3</sup>	488.383	546.091	517.82	509.01
$x$	3	0	1.47	1.92

De estos resultados se establece que con las dos formulaciones de  $Sb_2S_3$  (baño i o ii) se pueden producir películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  mediante procesos de horneado en presencia de Se ya sea en aire o  $N_2$ . La formación de tal solución sólida provoca cambios significativos en las características ópticas y eléctricas de las estructuras fotovoltaicas presentadas en el capítulo 3.

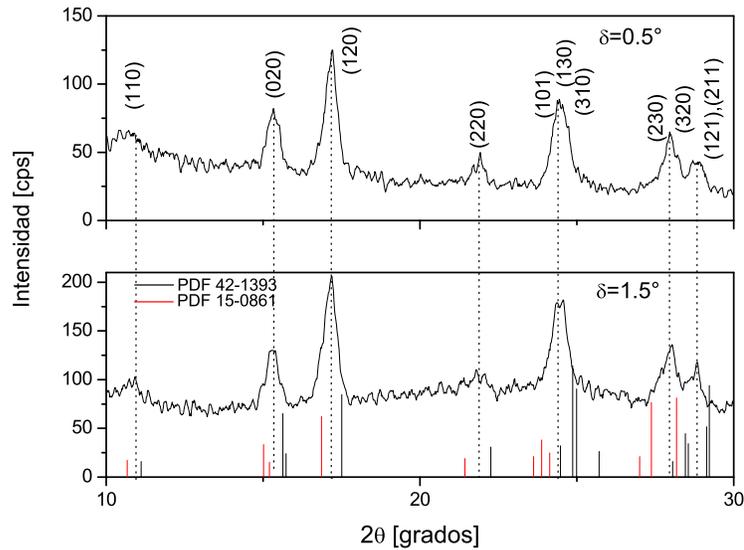


Figura 2.16: Patrón de XRD de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  obtenidas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (ii) por horneado en aire a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de Se

#### 2.2.4. Caracterización óptica

En la figura 2.17 se muestran los espectros de transmitancia óptica de las películas de: a)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , a')  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con  $x = 2.2$  obtenidas por horneado en  $\text{N}_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  y  $300\text{ mTorr}$  en presencia de Se; b) y b') son los espectros de reflectancia especular de estas mismas películas.

Se observa un corrimiento del borde de absorción hacia longitudes de onda mayores en la película de la solución sólida con respecto a la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (dada para comparación). Por lo tanto, se espera que el valor de  $E_g$  de la solución sólida disminuya.

En la figura 2.18 se muestran los espectros de transmitancia óptica de las películas de: a)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , a')  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con  $x = 2$  obtenidas por horneado en aire a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en presencia de Se; b) y b') son los espectros de reflectancia especular de estas mismas películas. En este caso también se observa el mismo fenómeno de corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda en la película de la solución sólida con respecto a la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

En la figura 2.19 se muestra la gráfica  $\alpha$  vs.  $h\nu$  de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$ ;  $\alpha$  se obtuvo de las mediciones  $T$  y  $R$  y del espesor de la película  $d$ . Se observa en la figura 2.19 que en la región visible de la radiación electromagnética  $\alpha \approx 5 \times 10^4\text{ cm}^{-1}$ , este valor es consistente con lo reportado previamente en el grupo [63].

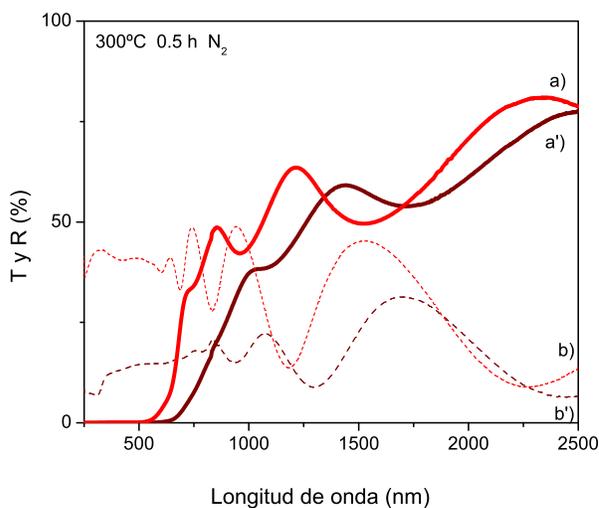


Figura 2.17: Transmitancia óptica de las películas de: a)  $Sb_2S_3$ , a')  $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$  y reflectancia de: b)  $Sb_2S_3$  y b')  $Sb_2S_{2.2}Se_{0.8}$  obtenidas del baño (i) por hornado a  $300^\circ C$  en  $N_2$  en presencia de Se

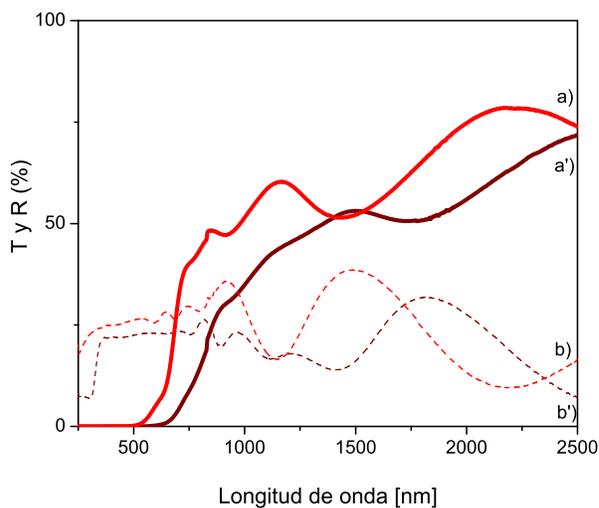


Figura 2.18: Transmitancia óptica de las películas de: a)  $Sb_2S_3$ , a')  $Sb_2S_2Se$  y reflectancia de: b)  $Sb_2S_3$  y b')  $Sb_2S_2Se$  obtenidas del baño (i) por hornado en aire a  $300^\circ C$  en presencia de Se

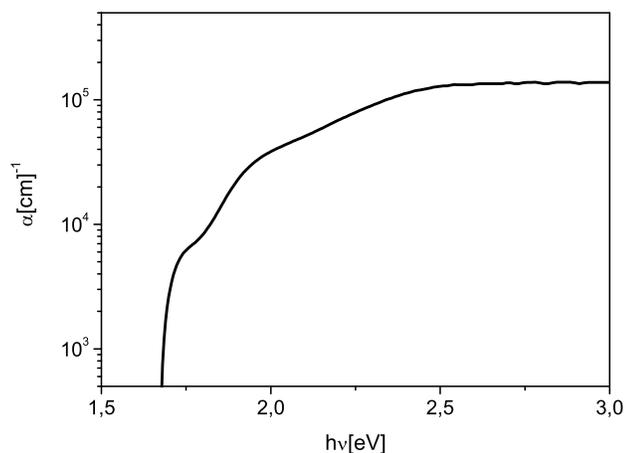


Figura 2.19: Coeficiente de absorción óptica de  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.2}\text{Se}_{0.8}$  obtenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (i) por horneado en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  y 300 mTorr

En las figuras 2.20 y 2.21 se muestran las gráficas de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$  de las cuales se determinó el valor de  $E_g$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  formadas del baño (i) mediante el horneado de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a  $300^\circ\text{C}$  en presencia de Se en aire y  $\text{N}_2$ , respectivamente.

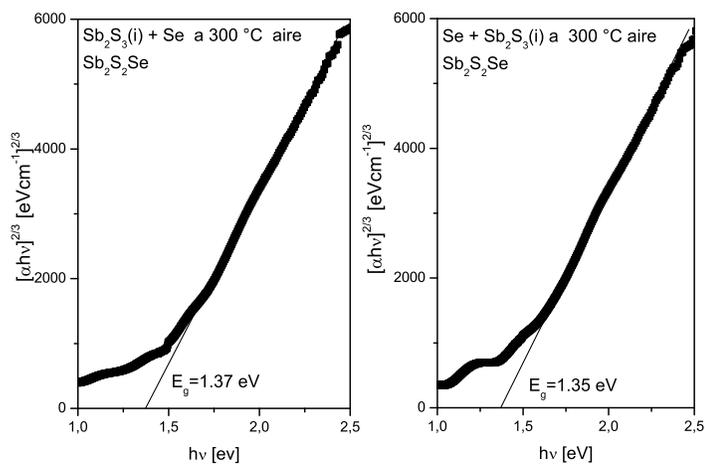


Figura 2.20: Brecha de energía óptica de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  obtenido de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (i) por horneado en aire a  $300^\circ\text{C}$

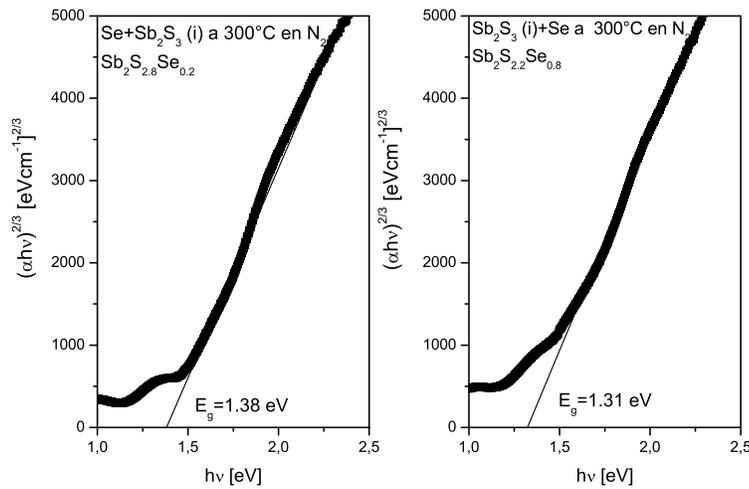


Figura 2.21: Brecha de energía óptica de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenido de  $Sb_2S_3(i)$  por horneado en  $N_2$  a  $300^\circ\text{C}$  y  $300 \text{ mTorr}$

El valor de  $E_g$  se determinó de la gráfica  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$ , dado que con la potencia  $\frac{2}{3}$  se obtuvo la mejor correlación con una línea recta ( $R = 0.999$ ); de aquí se concluye que  $E_g$  es directa pero involucra transiciones prohibidas.

En ambos casos la formación de la solución sólida se llevó a cabo de dos maneras: a) por el horneado con una película de selenio depositada previamente sobre el sustrato donde se depositó la película de  $Sb_2S_3$  y b) por el horneado de una película de selenio proveniente de otro sustrato puesto en contacto con el de la película de  $Sb_2S_3$ . Estas dos condiciones de horneado produjeron la disminución del valor de  $E_g$  (de  $1.7 \text{ eV}$  para el  $Sb_2S_3$ ) a  $1.3 - 1.4 \text{ eV}$ . Esta disminución en el valor de  $E_g$  era esperada de acuerdo con los espectros de  $T$  y  $R$  de las películas de la solución sólida mostrados en las figuras 2.17 y 2.18.

### 2.2.5. Caracterización eléctrica

En la figura 2.22 se muestra la fotorrespuesta de las películas de  $Sb_2S_3(i)$  horneadas en  $N_2$  a  $300^\circ\text{C}$  o en aire a  $200^\circ\text{C}$  con y sin vapor de Se.

Las películas horneadas en  $N_2$  mostraron el mismo orden de fotorrespuesta y  $\sigma_d = 2 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , como se indica en la figura 2.22. En las películas horneadas en aire el vapor de Se proveniente de la película de  $ZnS\text{-}Se\text{-}ZnS$ , favorece el aumento de la conductividad, la cual aumenta cerca de dos órdenes de magnitud con respecto a la película de  $Sb_2S_3(i)$  sujeta a la misma temperatura de horneado sin la presencia de Se.

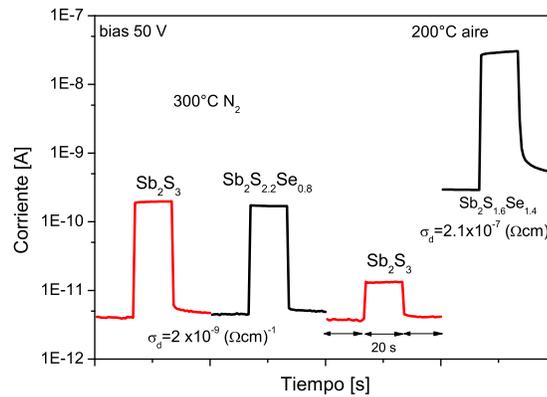


Figura 2.22: Fotorrespuesta de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  del baño (i) preparadas por diferentes condiciones de horneado

En la figura 2.23 se muestra la fotorrespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ii), horneadas en aire a  $250^\circ\text{C}$  o en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  en presencia de Se. La fotorrespuesta de las películas horneadas sin Se, se muestra para comparación. Los valores de  $\sigma_d$  en  $(\Omega\text{ cm})^{-1}$  de estas películas se indican dentro de la figura 2.23.

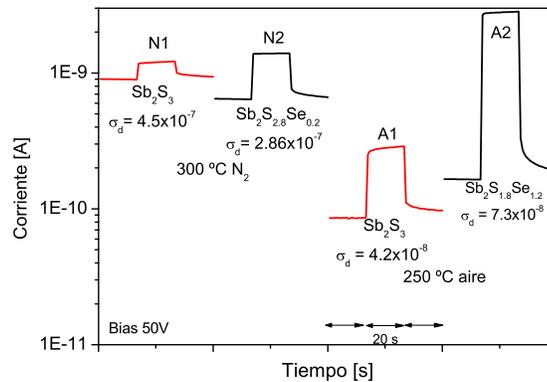


Figura 2.23: Fotorrespuesta de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  del baño (ii) preparadas por diferentes condiciones de horneado

El aumento en la fotorrespuesta de las películas horneadas en aire en presencia de Se se atribuye a la presión atmosférica que ayuda a la incorporación de Se disminuyendo las pérdidas de Se por sublimación y a evitar la inercia térmica del horno, involucrada en el proceso de horneado en  $\text{N}_2$ .

### 2.2.6. Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de la solución sólida

De los valores de afinidad electrónica, presentados en la tabla 1.1, así como de  $E_g$  y  $\sigma_d$  de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formadas del baño (i) y (ii) con  $x = 1.6$  y  $x = 1.8$ , respectivamente, se estimó el valor de  $\Phi$ . Los resultados se indican en la tabla 2.15 y el diagrama de niveles de energía en eV en la figura 2.24. Para este cálculo se supuso  $\mu_h = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $m_e = 0.1m_0$  y  $m_h = 0.5m_0$  [74].

Tabla 2.15: Evaluación del valor de  $\Phi$  de  $Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$  y  $Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$  obtenidas de los baños (i) y (ii) por horneado en aire a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$

Parámetro	$\sigma$	$p_p$	$n_i$	$E_{Fp}$	$E_g$	$\chi$	$\Phi$
	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	$(\text{m}^{-3})$	$(\text{m}^{-3})$	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
$Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$ (i)	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.31 \times 10^{16}$	$4.7 \times 10^{12}$	0.49	1.4	4.84	5.74
$Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$ (ii)	$7.3 \times 10^{-8}$	$4.56 \times 10^{15}$	$4.7 \times 10^{12}$	0.52	1.4	4.85	5.72

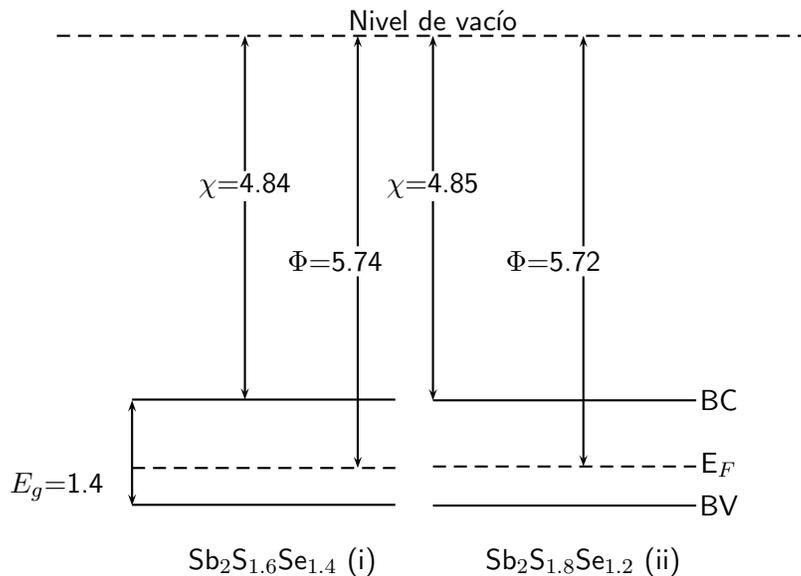


Figura 2.24: Diagrama de niveles de energía en eV de las películas de  $Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$  y  $Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$  obtenidas de los baños (i) y (ii) por horneado en aire a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$

## 2.3. Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

### 2.3.1. Depósito químico de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

La composición del baño químico, desarrollada originalmente por Pramanik y Bhattacharya [65] y modificada por Rodríguez *et al.* consiste en mezclar una solución de tartrato de antimonio y potasio con trietanolamina (TEA 50 %). Esto se mantiene en agitación constante, enseguida se agrega amoniaco, selenosulfato de sodio, y agua para completar un volumen de 100 ml. La cantidad y molaridad de cada reactivo se indican en la tabla 2.16.

Tabla 2.16: Composición del baño químico de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$

Reactivo	Molaridad	Cantidad	Peso Fórmula	Proveedor
$\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.1 M	15 ml	667.85	J.T. Baker
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.7 M	2.5 ml	149.19	J.T. Baker
$\text{NH}_4\text{OH}$	16 M	15 ml	36.05	J.T. Baker
$\text{Na}_2\text{SeSO}_3$	0.4 M	6.5 ml		Prep. Lab.

El depósito de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se llevó a cabo siguiendo la metodología de depósito presentada en la sección 3.1. Los sustratos se mantuvieron en el baño de circulación a 30 °C durante 4 h después de las cuales se obtienen películas de 280 nm de espesor. Para incrementar el espesor fue necesario hacer una nueva inmersión en un baño recién preparado, ya que si se dejan los sustratos por más de 4 h en un mismo baño ocurre el depósito de partículas sobre la superficie que afectan negativamente los parámetros de las celdas solares. De esta manera se obtuvieron películas de 420 nm de espesor en dos depósitos.

### 2.3.2. Determinación de la estructura cristalina por XRD

Los patrones de XRD se obtuvieron en el difractómetro Rigaku D-Max 2000 usando la radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) en modo de haz rasante ( $\delta = 1^\circ$ ). Las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  que se obtienen por depósito químico sin hornear son amorfas, sin embargo, después de hornear a 300 °C en  $\text{N}_2$  en presencia de Se se presentan los picos cristalinos correspondientes al  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF 15-0861) [67]. En la figura 2.25 se muestran los patrones de XRD de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin hornear y horneadas a 300 °C en  $\text{N}_2$  a 10000 mTorr en presencia de Se.

De la figura 2.25 a) se observa que en la película sin hornear no se definen los picos de XRD, sin embargo se empieza a notar la formación de éstos en las posiciones de  $2\theta$  en las que el patrón estándar presenta los picos más intensos.

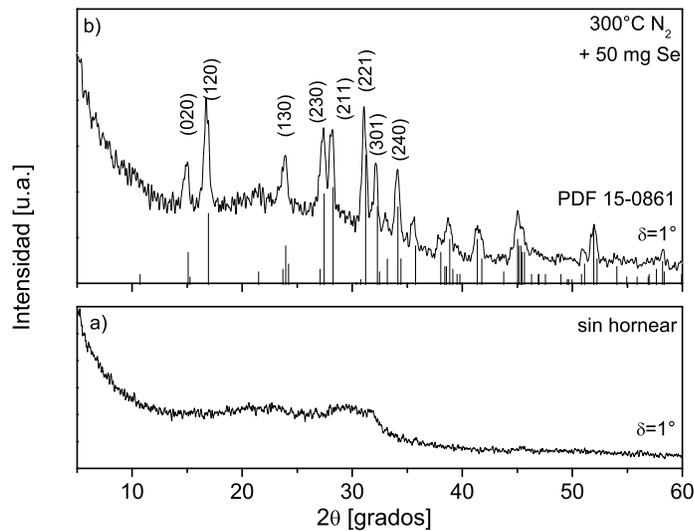


Figura 2.25: Patrón de XRD de las películas de: a)  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  de 400 nm sin hornear y b)  $Sb_2Se_3$  horneado en  $N_2$  a 300 °C y 10000 mTorr en presencia de Se

Por lo tanto, la película sin hornear se considera amorfa. Los picos bien definidos del patrón de  $Sb_2Se_3$  (PDF 15-0861) aparecen sólo después del horneado de la película a 300 °C en atmósfera de  $N_2$  en presencia de vapor de Se proporcionado por 50 mg de Se en polvo para asegurar la conversión de la película a la fase cristalina del  $Sb_2Se_3$ , como se observa en la figura 2.25 b).

El tamaño promedio del grano cristalino en las películas horneadas con Se es de 22 nm y fue evaluado usando la fórmula de Scherrer aplicada al pico (221) ubicado en la posición  $2\theta = 31.158^\circ$  por no traslaparse con otros picos y por tener el 100 % de la intensidad relativa. Sin embargo, durante el desarrollo de este trabajo, se observó que el horneado de la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  en presencia de Se causa una pérdida parcial de su espesor por sublimación. Por lo tanto, para evitar dicha pérdida de espesor se depositó una película de  $Sb_2S_3$  de 100 nm de espesor sobre la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  y se horneó a 250 °C en aire o a 300 °C en  $N_2$ . Esto resultó en la formación de una solución sólida tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  con la fase coexistente de  $Sb_2O_3$  pero sin pérdida de material por sublimación, que se llamará en este trabajo de tesis  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$ .

Los patrones de XRD de tales películas depositadas sobre sustratos de vidrio comercial con recubrimiento conductor transparente de  $SnO_2:F$  y capa previa de CdS, como se requiere para celdas solares, se muestran en la figura 2.26. Con la finalidad de agregar una fuente de Se para la conversión de  $Sb_3Se_3:Sb_2O_3$

a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  también se depositó una película de Se sobre la película de CdS ( $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Se/Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3\text{/Sb}_3\text{S}_3$ ). En la figura 2.26 a) se muestra el patrón estándar del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF 42-1393); en la figura 2.26 b) el patrón estándar del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF 15-0861). En las figuras 2.26 c) y d) se muestran los patrones de XRD en modo de haz rasante ( $\delta = 1.5^\circ$  y  $\delta = 0.5^\circ$ ) de la solución sólida que se forma al hornear las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$  a  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$ .

El valor de  $x$  de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  formada por el horneado a  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  de las películas enumeradas a continuación se estimó de manera similar a los casos anteriores. Los resultados se presentan en la tabla 2.17 para la medición realizada en haz rasante  $\delta = 0.5^\circ$  y en la tabla 2.18 para  $\delta = 1.5^\circ$ . En la figura 2.26 sólo se dan los difractogramas de los casos I y II (difractogramas d) y e) de la figura 2.26) debido a que son los que corresponden con las estructuras fotovoltaicas que se presentan en el capítulo 3. Las celdas que integran a la solución sólida formada de las películas tipo III y IV no produjeron mejores características fotovoltaicas.

- I)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$
- II)  $\text{Se}/(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$
- III)  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(300\text{nm})$
- IV)  $\text{Se}/(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(300\text{nm})$

Tabla 2.17: Parámetros de red y valor de  $x$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  formadas por horneado en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  y  $10^4$  mTorr de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (i) medidas en haz rasante para  $\delta = 0.5^\circ$

Parámetro	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	I)	II)	III)	IV)
$a$ [Å]	11.239	11.633	12.4619	11.8895	11.9253	11.4163
$b$ [Å]	11.312	11.780	11.4098	11.5131	11.588	11.528
$c$ [Å]	3.841	3.985	3.7422	3.8608	3.7226	3.8740
$V$ [Å] <sup>3</sup>	488.383	546.091	532.09	528.48	514.43	509.84
$x$	3	0	0.7	0.9	1.6	1.9

La profundidad de penetración de los rayos X para el análisis en modo de haz rasante se puede evaluar utilizando el coeficiente de absorción másico del material [90] y el ángulo del haz rasante. Para la radiación  $\text{Cu-K}_\alpha$   $\lambda = 1.5406$  Å y la energía es  $0.008$  MeV. Suponiendo un índice de refracción  $\approx 1$ , la profundidad de penetración obtenida del coeficiente de absorción másico es  $9.75$   $\mu\text{m}$ . Para

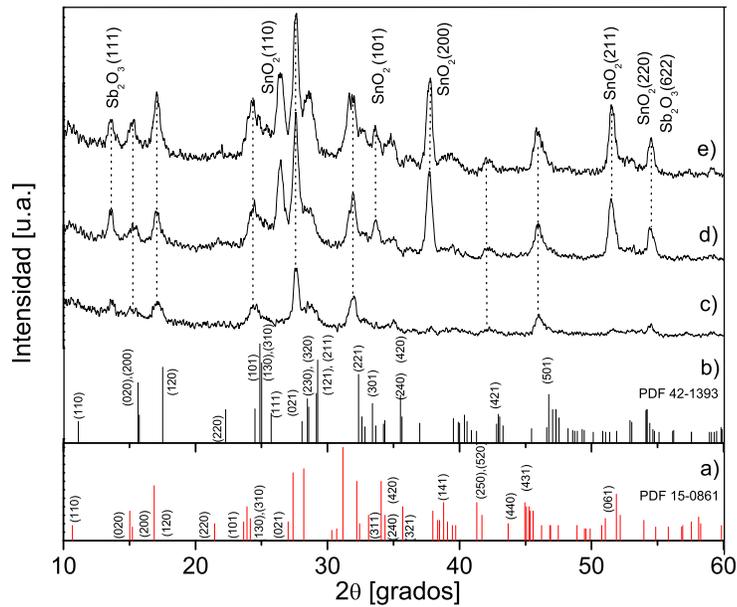


Figura 2.26: Patrón de XRD de las películas de  $SnO_2:F/CdS/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/Sb_3S_3$  después del horneado en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ C$  y 10 Torr para  $\delta = 0.5^\circ$  y  $1.5^\circ$  (difractogramas c y d, respectivamente) y para la multicapa  $SnO_2:F/CdS/Se/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/Sb_3S_3$  obtenida para  $\delta = 1.5^\circ$  (difractograma e). Los patrones estándar para el  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_3$  se dan en a) y b), respectivamente

Tabla 2.18: Parámetros de red y valor de  $x$  de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formadas por horneado en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ C$  y  $10^4$  mTorr de las películas de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  y  $Sb_2S_3(i)$  medidas en modo de haz rasante para  $\delta = 1.5^\circ$

Parámetro	$Sb_2S_3$	$Sb_2Se_3$	I)	II)	III)	IV)
$a$ [Å]	11.239	11.633	11.8033	12.0374	12.0772	11.4231
$b$ [Å]	11.312	11.780	11.6334	11.5131	11.4391	11.5429
$c$ [Å]	3.841	3.985	3.7942	3.6443	3.7615	3.8527
$V$ [Å] <sup>3</sup>	488.383	546.091	521.991	505.055	519.659	508.00
$x$	3	0	1.3	2.1	1.3	1.9

estas películas, la profundidad del muestreo con  $\delta = 0.5^\circ$  es 75 nm y 230 nm para  $\delta = 1.5^\circ$  [91].

De los resultados de la figura 2.26 se establece que:

- En ausencia de una fuente abundante de Se para la conversión de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  persiste la fase de óxido en las películas horneadas; el pico de XRD correspondiente al plano (111) en  $2\theta = 13.74^\circ$  es una clara indicación de la presencia de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (PDF 05-0534).
- Del horneado de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$  se produce la formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$  con  $x \approx 1$ . Aquí el valor de  $x$  se evaluó de las posiciones de los picos correspondientes a los planos (020), (120) y (221) con referencia a las posiciones de estos picos en el patrón estándar del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Suponiendo una variación lineal del volumen de la celda con el valor de  $x$ , la composición de la solución sólida en este caso se puede establecer como  $\text{Sb}_2\text{SSe}_2$ . En la tabla 2.18 se dan los detalles de este cálculo.
- Las posiciones de los picos de XRD en la solución sólida no varían cuando el ángulo de incidencia incrementa de  $0.5^\circ$  a  $1.5^\circ$ , de manera que, al incrementar profundidad de penetración en la muestra, los valores de  $x$  en la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  permanecen constantes ( $x \approx 1$ ). La intensidad relativa del pico (111) del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  con respecto al pico (120) de la solución sólida permanece constante cuando varía la penetración de los rayos-X. Así, la fase de óxido es uniformemente distribuida a través del espesor de la película de la solución sólida. De ahí que el material formado es  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ .
- Para  $\delta = 1.5^\circ$ , las intensidades relativas de los picos de  $\text{SnO}_2$  correspondientes a la capa de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  del sustrato conductor transparente aumentan, como se observa en la figura 2.26 d); los picos de XRD debidos a los planos (110) a  $2\theta = 26.61^\circ$ , (200) a  $2\theta = 37.94^\circ$ , y (211) a  $2\theta = 51.78^\circ$  se hacen evidentes. El pico de CdS correspondiente al plano (002) de la fase hexagonal (PDF 41-1049) en  $2\theta = 26.51^\circ$  se traslapa a la reflexión del plano (110) del  $\text{SnO}_2$  en  $2\theta = 26.611^\circ$  (PDF 41-1445) y por eso no se distingue en el patrón de XRD.

En la figura 2.26 e) se muestra el patrón de XRD de las películas delgadas de:  $\text{Se}(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$  después de hornear en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  para formar la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Se observa que la cantidad de Se proveniente de la película de selenio depositada previamente sobre el sustrato de  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$  no es suficiente para convertir la fase de óxido de manera significativa en la fase selenuro. La intensidad del pico (111) del  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  es relativamente menor a la de los picos (020)/(200) y (120) de la solución sólida

comparada con la del patrón estándar de la figura 2.26 d) grabada bajo el mismo ángulo de incidencia de  $1.5^\circ$ . La conversión parcial de la fase de óxido a la fase selenuro se observa por el incremento en la intensidad de los picos de XRD en la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  comparados con los de la figura 2.26 d). Sin embargo, el valor de  $x$  en la solución sólida es el mismo,  $x \approx 1$  en la superficie y  $x \approx 2$  en el interior del material como se presenta en las tablas 2.17 y 2.18, respectivamente.

### 2.3.3. Caracterización óptica de las películas

Los espectros de  $T$  y  $R$  se midieron en el espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 1600 PC en el intervalo de longitudes de onda de 250 a 1100 nm. De las mediciones de  $T$  y  $R$  y del espesor de las películas  $d$  se evaluó  $\alpha$  mediante la ecuación (2.3). En la figura 2.27 (i) se presentan los valores  $\alpha$  para las películas sin hornear (curva-a) y las películas de  $Sb_2Se_3$  cristalinas que se obtienen mediante el horneado a  $300^\circ C$  en presencia de vapor de Se (curva-b).

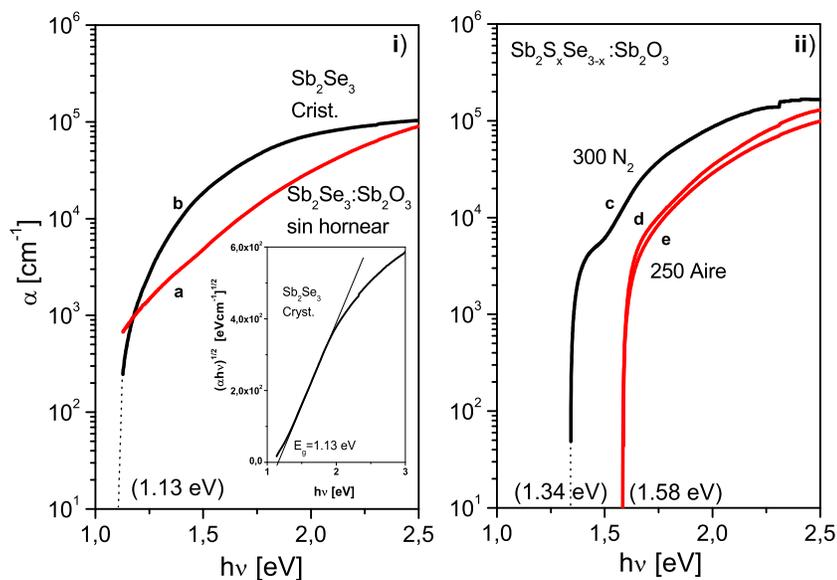


Figura 2.27: (i) Coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  vs.  $h\nu$  de las películas de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  sin hornear y  $Sb_2Se_3$  cristalinas y (ii) coeficiente de absorción óptica de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$  producidas mediante horneado en aire a  $250^\circ C$  o en  $N_2$  a  $300^\circ C$

Para fotones de energía cercana a 2.5 eV,  $\alpha$  es del orden de  $10^5$   $cm^{-1}$  en la película de  $Sb_2Se_3$  cristalina, esto implica que para absorber el 95 % de la

radiación solar son necesarios 300 nm, de acuerdo con la ecuación (1.1) el espesor requerido es  $3/\alpha$ . El valor de  $E_g$  de la película de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalina se obtuvo de la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$ , como se indica en la figura insertada en la figura 2.27 (i). Para la potencia (1/2) se obtuvo la mejor correlación con una línea recta y, por lo tanto,  $E_g$  es indirecta. El valor de  $E_g$  fue de 1.13 eV, el cual es consistente con lo reportado en la literatura para este material [45]. Este valor también se puede obtener extrapolando la curva de  $\alpha$  hacia valores cercanos a cero, como indica la línea punteada en la curva-b. La presencia de las fases amorfas de óxido y selenuro del material sin hornear no permiten evaluar el valor de  $E_g$  de la película sin hornear, por ese motivo no se da el valor de  $E_g$  de tales películas.

En la figura 2.27 (ii) se muestran los valores  $\alpha$  de la solución sólida formada por el horneado de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$  en  $\text{N}_2$  a 300 °C (curva-c) o en aire a 250 °C (curva-d). La curva-e corresponde a la película de la solución sólida formada mediante el horneado de las capas de  $\text{Se}(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$  en aire a 250 °C. La brecha de energía óptica de la solución sólida formada a 300 °C es 1.34 eV con o sin la película de Se depositada previamente y para la solución sólida formada a 250 °C en aire, el valor de  $E_g$  es 1.58 eV.

El horneado a mayor temperatura permite una mejor cristalización del material, por lo que el confinamiento cuántico disminuye, en consecuencia  $E_g$  también disminuye. Estos valores de  $E_g$  intermedios a los valores de 1.78 eV para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y 1.13 eV para el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  que se obtienen de la solución sólida son consistentes con los valores de  $E_g$  para películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  reportados previamente por este grupo [63].

### 2.3.4. Caracterización eléctrica de las películas

En la figura 2.28 se muestra la gráfica de la fotorrespuesta de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  de 420 nm de espesor sin hornear (curva-a) y de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalinas formadas por el horneado en  $\text{N}_2$  a 300 °C en presencia de Se (curva-b). El valor de  $\sigma_d$  de la película sin hornear es del orden de  $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  la cual aumenta por más de dos ordenes de magnitud bajo iluminación.

Para las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalinas  $\sigma_d$  es  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ; ésta incrementa por dos ordenes de magnitud bajo iluminación. Este valor corresponde con lo reportado por Rajpure *et al.* para las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tipo-p preparadas por la técnica de rocío pirolítico [69].

La fotorrespuesta de la película de la solución sólida de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$  producida por el horneado en aire a 250 °C de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})$  se muestra en la curva-c, en este caso  $\sigma_d = 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , similar al de la película de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin hornear. Sin embargo, el mejoramiento en el coeficiente de absorción óptica permitió una mayor fotocon-

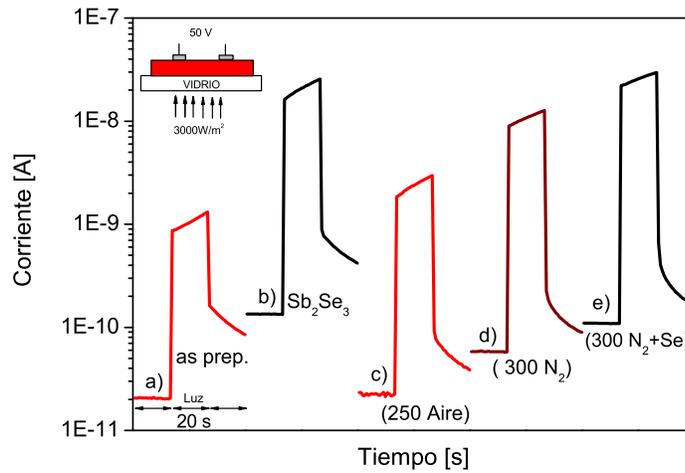


Figura 2.28: Fotorrespuesta de las películas delgadas de (a)  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  sin hornear, (b)  $Sb_2Se_3$  cristalino y de la solución sólida formada: (c) mediante horneado en aire a 250 °C, (d) mediante horneado en  $N_2$  a 300 °C y (e) mediante horneado en  $N_2$  a 300 °C con fuente de Se

ductividad ( $\sigma_p$ ),  $\sigma_p = 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . Si la solución sólida se produce por horneado en  $N_2$  a 300 °C (curva-d),  $\sigma_d = 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  y  $\sigma_p = 5 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ . En la película formada por horneado en  $N_2$  a 300 °C de las capas de: Se(80nm)/ $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$ (280nm)/ $Sb_2S_3$ (100nm),  $\sigma_d = 6 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  y  $\sigma_p = 1.2 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  cercano al de la película de  $Sb_2Se_3$  cristalina (curva-b).

### 2.3.5. Función de trabajo y diagrama de niveles de energía de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$

En la tabla 2.19 se muestran los parámetros optoelectrónicos que permitieron evaluar la función de trabajo  $\Phi$  de las películas de  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$  ( $x = 1$ ) obtenidas por horneado en aire y  $N_2$ . Para el cálculo de  $N_c$  y  $N_v$  se supuso  $\mu_h = 100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $m_e = 0.1m_0$  y  $m_h = 0.5m_0$ , valores típicos en semiconductores [74]. De los valores de la tabla 2.19 se propone el diagrama de niveles de energía en la figura 2.29.

Tabla 2.19: Evaluación de la función de trabajo  $\Phi$  de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$

Parámetro	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$\text{Sb}_2\text{SSe}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ ( $\text{N}_2$ )	$\text{Sb}_2\text{SSe}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ (aire)
$\sigma_d$ ( $\Omega \text{ cm}$ ) <sup>-1</sup>	$1 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-8}$	$1 \times 10^{-8}$
$p_p$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$6.25 \times 10^{15}$	$6.25 \times 10^{14}$	$6.25 \times 10^{14}$
$n_i$ ( $\text{m}^{-3}$ )	$8.47 \times 10^{14}$	$1.51 \times 10^{13}$	$1.46 \times 10^{11}$
$E_F$ (eV)	0.513	0.573	0.572
$E_g$ (eV)	1.13	1.34	1.58
$\Phi$ (eV)	5.49	5.59	5.71
$\chi$ (eV)	4.88	4.83	4.71

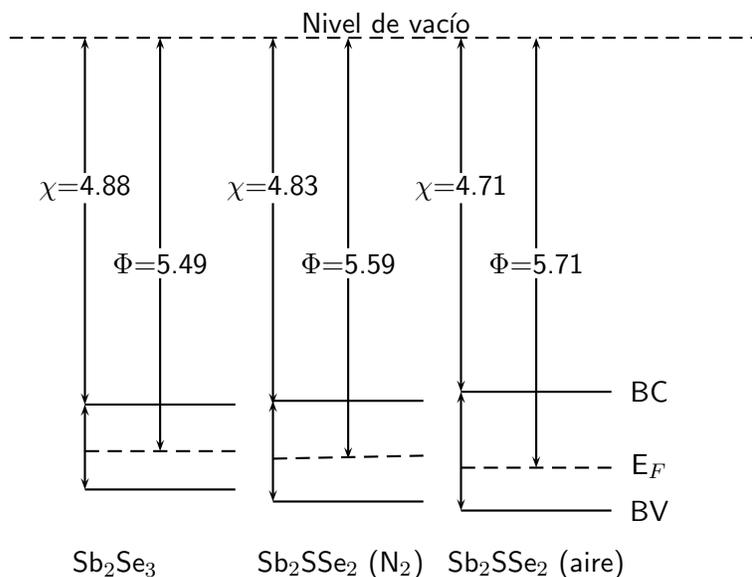


Figura 2.29: Diagrama de bandas de energía de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{SSe}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$  obtenida por horneado a  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  y  $250^\circ\text{C}$  en aire, respectivamente

## 2.4. El $\text{Sb}_2\text{S}_3$ y la necesidad de formar la solución sólida $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

Para estimar la eficiencia de conversión óptica de un material en función de su brecha de energía se utiliza la distribución espectral de flujo de fotones

de la radiación solar AM 1.5 con intensidad de  $1000 \text{ W/m}^2$ . En la figura 2.30 se muestra la distribución de la radiación espectral del flujo de fotones para el espectro AM 1.5.

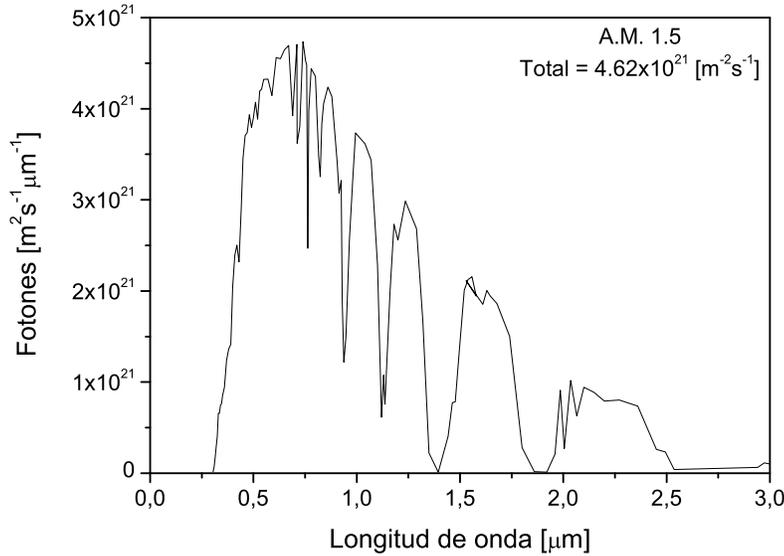


Figura 2.30: Número de fotones del espectro de la radiación solar AM 1.5 en función de la longitud de onda ( $\mu\text{m}$ )

Los fotones disponibles de la radiación solar se pueden obtener al integrar la distribución espectral de la radiación solar, así los fotones disponibles del espectro AM 1.5 son  $\approx 4.62 \times 10^{21} \text{ (m}^{-2}\text{s}^{-1}\text{)}$

Para un semiconductor con  $E_g(\text{eV}) = 1.24/\lambda_g$  ( $\lambda$  dada en micras) la energía utilizada para la generación de pares electrón - hueco (e-h) que contribuye a la potencia fotovoltaica se puede evaluar de la ecuación (2.6):

$$qE_g \int_0^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) d\lambda \quad (2.6)$$

y la eficiencia de conversión óptica a pares e-h de la radiación AM 1.5 es:

$$\eta_{opt} = \frac{E_g(\text{eV}) * 1.60219 * 10^{-19} \left(\frac{J}{eV}\right) \int_0^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) d\lambda}{1000[\text{W/m}^2]} \quad (2.7)$$

Para un material como el  $Sb_2S_3$  con  $E_g = 1.7 \text{ eV}$  y espesor mucho mayor que  $1 \mu\text{m}$  se absorben  $1.45 \times 10^{21}$  fotones  $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  de los  $4.62 \times 10^{21} \text{ m}^{-2}\text{s}^{-1}$  del

espectro AM 1.5, debido a que sólo la radiación de longitud de onda  $\lambda \leq \lambda_g = \frac{1.24}{1.7} = 0.729 \mu m$  está absorbida.

La energía útil para la producción de pares e-h en  $W/m^2$  es:

$$(1.4568 * 10^{21})(1.7)(1.6 * 10^{-19}) \approx 396$$

debido a que la energía mayor a 1.7 eV se disipa como calor. Por lo tanto, la eficiencia de conversión óptica es  $\approx 39.67 \%$ .

En la figura 2.31 se indica la eficiencia de conversión óptica  $\eta_{opt}$  vs.  $h\nu$  evaluada para algunos de los semiconductores y para los semiconductores relevantes a este trabajo de acuerdo a su valor de  $E_g$ . Los resultados sugieren que es necesario formar compuestos ternarios con el  $Sb_2S_3$  o la solución sólida, con el propósito de reducir el valor de  $E_g$  a valores entre 1.1 y 1.5 eV dado que los materiales con  $E_g$  en ese intervalo de valores alcanzan mayores eficiencias de conversión en dispositivos fotovoltaicos y fotocorrientes más altas.

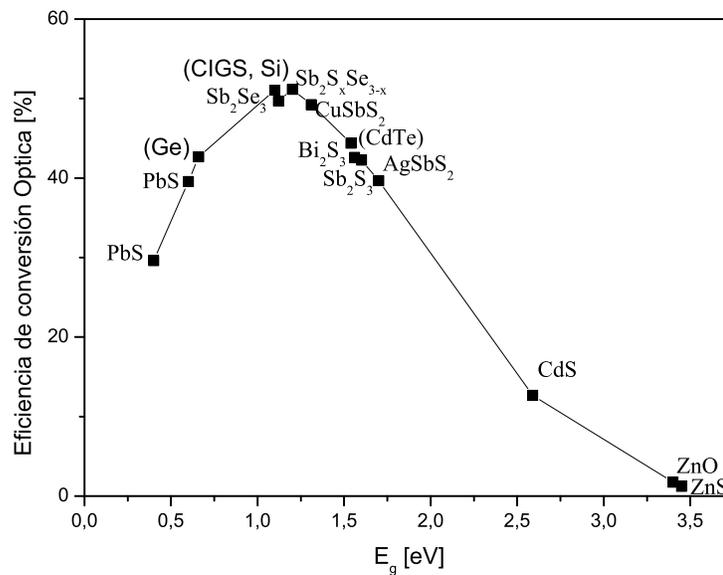


Figura 2.31: Eficiencia de conversión óptica de los semiconductores a 300 K en función de  $E_g$  (eV)

El valor máximo teórico de  $J_{sc}$  en semiconductores, se puede obtener estimando la generación de pares  $e - h$  en función de la energía de los fotones  $h\nu > E_g$ . Si se considera eficiencia cuántica igual a uno, la generación de  $1.45 \times 10^{21}$  fotones  $m^{-2}s^{-1}$  sugiere la generación de fotocorriente de  $\approx 22 \text{ mA/cm}^2$  para

$Sb_2S_3$ , mientras que para el  $Sb_2Se_3$  ( $E_g = 1.13$  eV) este valor es de  $43$  mA/cm<sup>2</sup>, similar al del silicio o CIGS. La idea de buscar la formación de una solución sólida tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se originó por el hecho de que ambos, el  $Sb_2S_3$  y el  $Sb_2Se_3$  cristalizan en estructura ortorrómbica y de ahí que el valor de  $E_g$  de la solución sólida pueda variar entre  $1.7$  eV ( $Sb_2S_3$ ) y  $1.1$  eV ( $Sb_2Se_3$ ).

En la figura 2.32 se muestra el valor máximo de  $J_L = J_{sc}$  esperada en semiconductores en función de  $E_g$ .

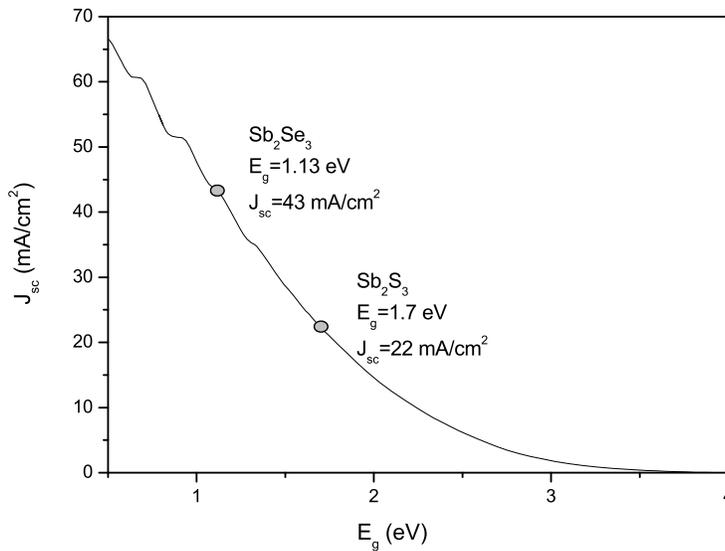


Figura 2.32:  $J_{sc}$  vs.  $E_g$  de semiconductores absorbentes en celdas solares, evaluada para la radiación solar AM 1.5 ( $1000$  W/m<sup>2</sup>)

Los valores estimados de eficiencia de conversión óptica y corriente fotogenerada para  $Sb_2S_3$  de  $\approx 39$  % y  $22$  mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, son muy bajos con respecto a los de las celdas solares de mayor eficiencia reportada hasta ahora. En tales celdas como las de Si y CIGS  $E_g \approx 1.1$  eV la eficiencia de conversión óptica es  $\approx 50$  % y la fotocorriente  $\approx 45$  mA/cm<sup>2</sup> que reditúa en eficiencias de conversión mayores al  $20$  % y  $J_{sc} \approx 40$  mA/cm<sup>2</sup>, de acuerdo con el balance detallado de eficiencia límite de Shockley-Queisser [92].

El valor de  $J_{sc}$  en función del espesor de un material se puede determinar de las ecuaciones (2.6) y (2.7) si se supone que sólo una parte de la radiación incidente es absorbida y que otra parte se pierde por transmisión. Dicha pérdida por transmisión se estima mediante el coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  en la longitud de onda correspondiente y el espesor de la capa absorbente ( $d$ ).

Así la ecuación (2.6) queda expresada como:

$$qE_g \int N_{ph}(\lambda)(1 - \exp^{-\alpha d})d\lambda \quad (2.8)$$

El valor de  $J_{sc}$  en función del espesor se estimó para las películas delgadas de  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  y la solución sólida en un intervalo de espesores desde 100 a 500 nm utilizando el espectro de la radiación solar AM 1.5 [71].

En la figura 2.33 se indican los valores máximos estimados de  $J_{sc}$  esperados para el  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  y para la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , en función del espesor de la película cuando éstos funcionan como absorbedores en celdas solares. Si se compara con los valores de  $J_{sc}$  de espesores altos (figura 2.32) se obtiene que para el  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  y la solución sólida se logra un 90 % de  $J_{sc}$  máxima con  $\approx 400$  nm de espesor.

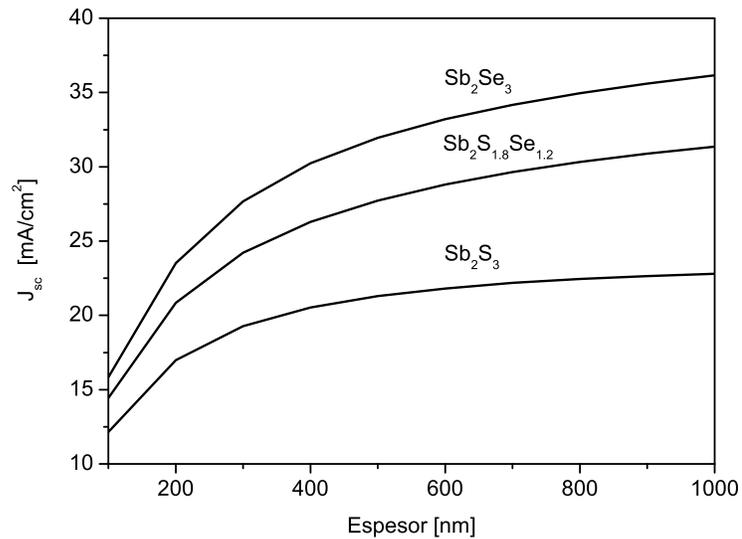


Figura 2.33: Valores estimados de  $J_{sc}$  para diferentes absorbedores de calcogenuros de antimonio en función del espesor

---

## Capítulo 3

# Celdas solares con calcogenuros de antimonio como absorbedor

---

La metodología para el depósito de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  presentadas en el capítulo 2 y la determinación de sus características ópticas y eléctricas dan la base fundamental para la formación de las estructuras de celdas solares.

En este capítulo se propone la metodología de preparación de las celdas solares por depósito químico utilizando calcogenuros de antimonio como absorbedor. Las celdas se obtuvieron por el depósito químico secuencial de diferentes películas delgadas semiconductoras. Se presenta además la caracterización optoelectrónica y estructural de las películas delgadas de CdS y de PbS, utilizadas como capa ventana y capa  $p^+$ , en las celdas solares desarrolladas en este trabajo.

La caracterización de las celdas solares se hizo mediante la medición de las curvas  $J - V$  en condiciones de oscuridad y de iluminación.

Se analizan las implicaciones que tiene en los parámetros de las celdas el uso de dos diferentes baños químicos para preparar las películas de CdS y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

### 3.1. Introducción

El efecto fotovoltaico del sulfuro de antimonio ha sido demostrado en celdas solares tipo barrera Schottky y en celdas solares de tipo heterounión [50, 51].

El desarrollo de estructuras fotovoltaicas tipo p-i-n que integran al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y al  $\text{CuSbS}_2$  como absorbedor, con valores de  $V_{oc} \approx 350$  mV y  $J_{sc} \approx 0.2$  mA/cm<sup>2</sup> ha sido reportado en trabajo previo de este grupo [41].

La aplicación de películas delgadas de  $\text{AgSbSe}_2$  como material absorbedor en estructuras fotovoltaicas tipo:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$  mostró valores de  $V_{oc} > 500 \text{ mV}$  y  $J_{sc} \approx 2 \text{ mA/cm}^2$  [42, 43].

Así, el alcance del presente trabajo será superar algunos de estos parámetros. La metodología propuesta para la obtención de las celdas solares que son el objetivo principal de esta tesis se expone a continuación:

## 3.2. Metodología de preparación de las celdas solares

Para el desarrollo de las celdas solares presentadas en este trabajo de tesis se utilizaron sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de la marca Pilkington (Toledo) de  $2.5 \text{ cm} \times 7.5 \text{ cm}$  de área. Las estructuras se desarrollaron completamente por depósito químico secuencial de películas semiconductoras. En la figura 3.1 se muestra en forma general el proceso de preparación de las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en este trabajo.

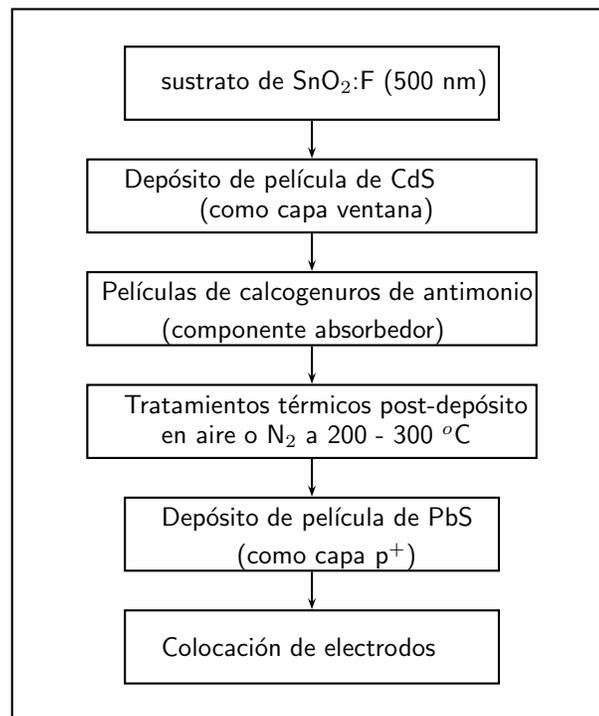


Figura 3.1: Proceso de preparación de las celdas solares desarrolladas en este trabajo de tesis

Las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (i) o (ii),  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  o de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  se depositaron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  y capa previa de CdS (100 nm). Como se demostró en el capítulo 2, la cristalinidad de las películas de calcogenuros de antimonio sin hornear es pobre. Por lo tanto, se requieren tratamientos térmicos posteriores al depósito para obtener la fase cristalina de los materiales. Los tratamientos térmicos se hicieron en aire o  $\text{N}_2$  a temperatura de 200 - 300 °C. Posteriormente, se depositaron películas de PbS como capa  $p^+$ , debido a que la conductividad de éstas es relativamente mayor a la conductividad de los calcogenuros de antimonio.

La caracterización de las celdas se hizo a través de la medición de la curva  $J - V$ , mediante la cual se obtienen los parámetros básicos que definen las características de las celdas como son:  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$ . Para la caracterización se colocaron electrodos de carbón (C) en suspensión coloidal sobre la película de PbS, y subsecuentemente se aplicaron electrodos de pintura de plata (Ag). El electrodo de C se colocó para inhibir la reacción entre la pintura de Ag y el PbS. Según lo reportado para celdas de CdTe/CdS, el uso de electrodos de C impide la reacción de la película semiconductor y el electrodo, por lo que se obtienen contactos más estables y se mejoran el  $FF$  y  $\eta$  en los dispositivos [20].

### 3.3. El CdS como capa ventana en las celdas solares

El sulfuro de cadmio (CdS) es un compuesto II-VI; su forma cristalina se presenta en dos estructuras: hexagonal similar a la del mineral wurtzita o cúbica correspondiente a la estructura zinc blenda. Para la fase hexagonal los parámetros de red son:  $a = 4.136 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.714 \text{ \AA}$ ,  $E_g$  es directa entre 2.485 y 2.554 eV a 300 K. Las movilidades de electrones y huecos son  $\mu_n = 300$  y  $\mu_p = 6$  a 48  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ , respectivamente. Para la fase cúbica el parámetro de red es  $a = 5.825 \text{ \AA}$  y  $E_g$  es directa de  $\approx 2.5 \text{ eV}$  [45].

Las películas de CdS por depósito químico normalmente se obtienen por medio acuoso, aunque también se han reportado soluciones no acuosas, ácidas y alcalinas [48]. En las celdas solares en película delgada con eficiencias de conversión más alta reportadas hasta ahora con CIGS y CdTe como componente absorbedor se utiliza el CdS por depósito químico como capa buffer [12,93,94]. El espesor del CdS es un parámetro importante para obtener valores altos de  $V_{oc}$  y  $FF$  debido a que la luz absorbida en la capa de CdS disminuye la eficiencia cuántica en la región azul del espectro, lo cual se debe evitar. Para minimizar esas pérdidas la capa de CdS debe ser lo más delgada posible [95, 96]. La técnica de depósito químico permite depositar películas de muy poco espesor ( $\approx 50 \text{ nm}$ ).

### 3.3.1. Depósito químico de películas delgadas CdS

Las películas de CdS se obtuvieron a partir de dos formulaciones distintas: usando citrato de sodio [79] o trietanolamina [97] como agente acomplejante. Los reactivos para preparar el baño químico que contiene citrato de sodio (CdS(cit)) se indican en la tabla 3.1 y en la tabla 3.2 se indican los reactivos del baño que utiliza trietanolamina (CdS(TEA)).

Tabla 3.1: Composición del baño químico de CdS preparado con citrato de sodio

Reactivo	Molaridad	Cantidad
CdNO <sub>3</sub>	0.1 M	25 ml
Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> (cit)	1 M	15 ml
NH <sub>4</sub> OH	15 M	2 ml
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS (TU)	0.1 M	5 ml
H <sub>2</sub> O		53 ml

Tabla 3.2: Composición del baño químico de CdS preparado con trietanolamina

Reactivo	Molaridad	Cantidad
CdNO <sub>3</sub>	0.1 M	5 ml
(HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N (TEA)	3.7 M	5 ml
NH <sub>4</sub> OH	15 M	5 ml
(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CS (TU)	0.1 M	5 ml
H <sub>2</sub> O		80 ml

La condición de depósito para obtener películas de CdS usando el baño que contiene citrato de sodio fue 60 °C por 3 h y para el baño de trietanolamina las películas se depositaron a 80 °C durante 1 h. En ambos casos, se alcanzó un espesor de  $\approx 100$  nm.

### 3.3.2. Caracterización de las películas de CdS

#### Estructura cristalina por XRD

En las figuras 3.2 y 3.3 se muestran los patrones de XRD de películas de CdS de las dos formulaciones medidos en modo de haz rasante para  $\delta = 0.5^\circ$ .

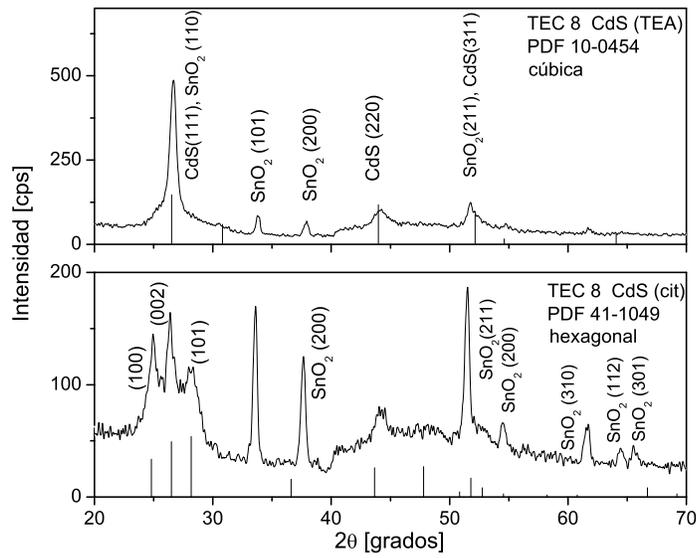


Figura 3.2: XRD de las películas de CdS obtenidas del baño con TEA, CdS(TEA) y del baño con citrato de sodio, CdS(cit) depositadas sobre TEC 8

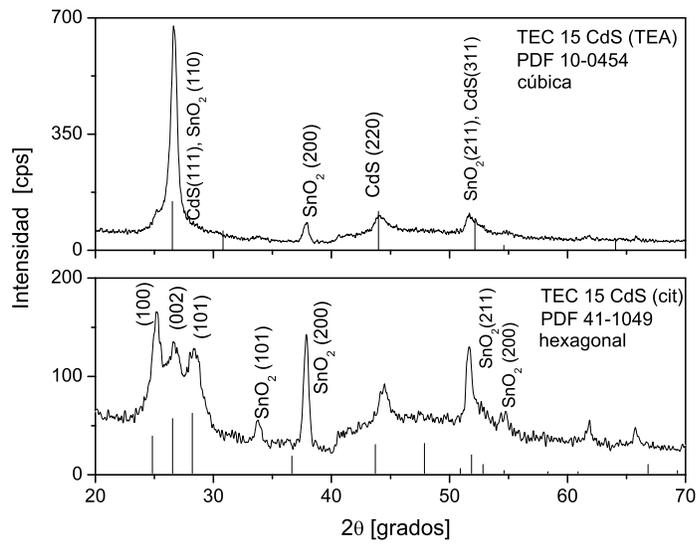


Figura 3.3: XRD de las películas de CdS obtenidas del baño con TEA, CdS(TEA) y del baño con citrato de sodio, CdS(cit) depositadas sobre TEC 15

Las películas de CdS se depositaron sobre dos diferentes tipos de sustratos con recubrimiento conductor transparente de SnO<sub>2</sub>:F, TEC 8 y TEC 15, de la marca Pilkington (Toledo) con resistencia de cuadro de 8 y 15 Ω, respectivamente. Se observa que las películas de CdS obtenidas con citrato CdS(cit) cristalizan en la fase hexagonal del CdS (PDF 41-1049) y las que se obtienen con trietanolamina CdS(TEA) presentan estructura cúbica (PDF 10-0454). Sin embargo, debido a que el pico correspondiente al plano (111) del CdS cúbico se traslapa con el del (002) de la fase hexagonal y con el del plano (110) del sustrato de SnO<sub>2</sub>:F, no es posible descartar la presencia de la fase cúbica como componente menor en el CdS(cit) y viceversa en el CdS(TEA).

### Propiedades ópticas de las películas CdS

En la figura 3.4 se presenta el espectro de  $T$  y  $R$  de película de CdS(cit) de  $\approx 100$  nm de espesor, mediante el cual se evaluó  $\alpha$  utilizando la ecuación (2.3). El valor de  $E_g$  se determinó de la gráfica de  $(\alpha h\nu)^2$  vs.  $h\nu$  debido a que con la potencia 2 se observó la mejor correlación con una línea recta, y por lo tanto,  $E_g$  es directa. Los valores de  $T$  del orden del 80 % para  $\lambda > 500$  nm y  $E_g = 2.59$  eV son características típicas y adecuadas de materiales para aplicación como ventana en celdas solares en película delgada.

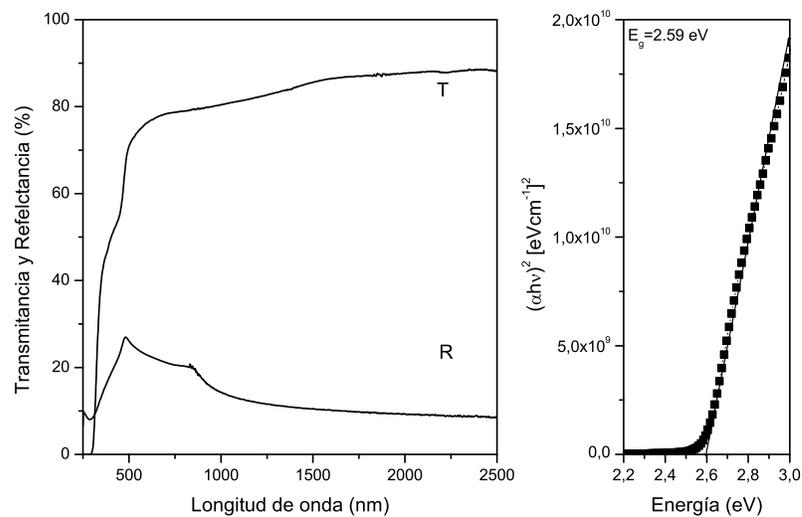


Figura 3.4: Espectros de  $T$  y  $R$  y  $E_g$  de la película de CdS de 100 nm de espesor obtenida usando citrato de sodio

### Propiedades eléctricas de las películas de CdS

Las películas de CdS de ambas formulaciones son fotosensibles, la razón entre las corrientes de oscuridad e iluminación es de  $10^5$  a  $10^6$  veces en las películas obtenidas via trietanolamina y de  $\approx 10^5$  veces en las que se obtienen via citrato, como se observa en la figura 3.5. Los valores de  $\sigma_d$  están indicados en la figura 3.5. La alta fotosensibilidad de las películas de CdS obtenidas por depósito químico ha sido reportada previamente [79]. El tiempo de decaimiento de la fotocorriente sugiere que las películas podrían tener mayor  $\sigma_d$  residual después de ser iluminadas que antes de la iluminación.

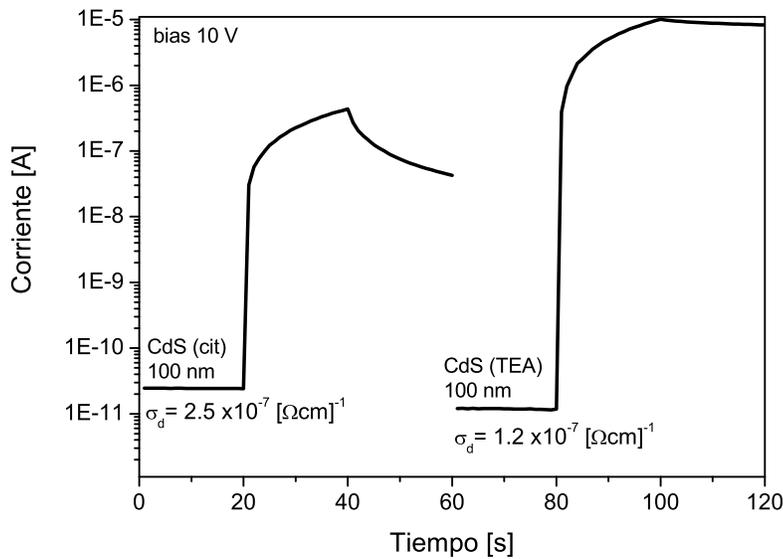


Figura 3.5: Fotorrespuesta de las películas de CdS(cit) y CdS(TEA)

#### 3.3.3. Evaluación de la función de trabajo del CdS

En la tabla 3.3 se presentan los parámetros mediante los cuales se calculó la función de trabajo  $\Phi$  de las películas de CdS de los dos diferentes baños químicos.

El valor de  $\Phi$  de las películas de CdS(cit) y CdS(TEA) se estimó para condiciones de oscuridad e iluminación. Para el cálculo de  $N_c$  y  $N_v$  necesarios para obtener  $n_i$  se supuso  $\mu_n = 300 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ,  $m_e = 0.21m_0$  y  $m_h = 0.8m_0$  [74].

Tabla 3.3: Parámetros optoelectrónicos y función de trabajo  $\Phi$  de las películas de CdS(cit) y CdS(TEA) estimados bajo condiciones de oscuridad (CdS<sub>d</sub>) e iluminación (CdS<sub>p</sub>)

Parámetro	CdS <sub>d</sub> (cit)	CdS <sub>p</sub> (cit)	CdS <sub>d</sub> (TEA)	CdS <sub>p</sub> (TEA)
$\sigma$ ( $\Omega$ cm) <sup>-1</sup>	$2.5 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-2}$
$n_n$ (m <sup>-3</sup> )	$5.2 \times 10^{15}$	$1.0 \times 10^9$	$2.5 \times 10^{15}$	$2 \times 10^{20}$
$n_i$ (m <sup>-3</sup> )	$1.2 \times 10^3$	$1.2 \times 10^3$	$1.8 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$
$E_F$ (eV)	2.05	2.24	1.89	2.18
$E_g$ (eV)	2.59	2.59	2.45	2.45
$\chi$ (eV)	4.8	4.8	4.8	4.8
$\Phi$ (eV)	5.33	5.14	5.35	5.06

### 3.4. El PbS en estructuras fotovoltaicas

La utilización de las películas de PbS en las celdas solares de este trabajo de tesis se hizo en un principio para evitar el uso de películas de CuS (utilizadas para formar el compuesto ternario CuSbS<sub>2</sub> o para servir como capa p<sup>+</sup>) dado que en los experimentos iniciales de este trabajo se observaron problemas de disolución del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en el baño subsecuente de CuS. El depósito de CuS no podía realizarse sobre CdS, debido que la película de CuS quedaría en contacto con la de CdS y se ha reportado antes que este tipo de heterouniones (CdS/CuS) presentan serios problemas de degradación, por a la difusión de Cu hacia el CdS, como se menciona en [8]. Por lo tanto, fue necesario encontrar un baño químico que no disolviera al Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y con el cual se pudieran depositar películas tipo-p de conductividad mayor a la del Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y brecha de energía menor. La respuesta se encontró en el PbS.

En el transcurso del proyecto se observó que el PbS funciona no sólo como capa p<sup>+</sup> de conductividad relativamente mayor a la de los calcogenuros utilizados como absorbedor, sino que también participa en la absorción de la luz, incrementando la fotogeneración de corriente.

El primer trabajo sobre depósito químico fue reportado por Emerson Reynolds, data de 1884 y trata la síntesis de la galena (PbS) [98]. Sin embargo, la aplicación de películas de PbS en el contexto de la energía solar se reportó hasta 1969 por Watanabe y Mita en heterouniones fotovoltaicas [99, 100], con la heterounión: CdS-PbS con  $V_{oc} = 400$  mV. Posteriormente, se reportaron las heterouniones Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S-PbS con  $V_{oc} = 510$  mV e  $I_{sc} = 70$   $\mu$ A, así como la heterounión CdS-PbS con  $V_{oc} = 400$  mV e  $I_{sc} = 50$   $\mu$ A [101]. En 1980 Rahnamai *et al.* reportaron la heterounión PbS-Si y analizaron el crecimiento y estructura de las películas de

PbS sobre sustratos de silicio observando una fuerte orientación en la dirección  $\langle 111 \rangle$  [102]. Analizaron las propiedades eléctricas [102] y ópticas [103] de esta heterounión y utilizaron el modelo de Anderson para estudiar las características  $I - V$  y  $C - V$ . Mediante ese análisis obtuvieron el valor de  $\Delta E_c = 0.75$  eV y  $\Delta E_v = 0.01$  eV a 300 K para tal heterounión. Basu *et al.* reportaron la obtención de películas delgadas de PbS por métodos químicos con espesores de 0.3 a 1  $\mu\text{m}$ , conductividad eléctrica tipo-p y concentración de portadores de  $\approx 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  [104].

La técnica de depósito químico es una de las más convenientes para la obtención de películas delgadas de PbS. Se ha encontrado que las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas y estructurales de las películas de PbS dependen fuertemente de las condiciones del depósito, de la concentración de los diferentes precursores y de la temperatura y la duración de depósito [105–107].

### 3.4.1. Depósito químico de películas delgadas de PbS

La formulación del baño químico para obtener las películas delgadas de PbS utilizadas en este trabajo fue reportada por Nair *et al.* desde 1990 [108, 109]. En la tabla 3.4 se muestra la composición del baño químico para las películas de PbS. Durante 2 h a 40 °C, se obtienen películas de PbS de  $\approx 200$  nm de espesor.

Tabla 3.4: Composición del baño químico de PbS

Reactivo	Molaridad	Cantidad
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1 M	5 ml
NaOH	1 M	20 ml
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (TU)	1 M	6 ml
$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ (TEA)	1 M	4 ml
$\text{H}_2\text{O}$		65 ml

### 3.4.2. Caracterización de las películas de PbS

#### Estructura cristalina por XRD

En la figura 3.6 se muestra el patrón de XRD de la película de PbS de 200 nm sin hornear, depositada sobre un sustrato de vidrio conductor TEC 15. La medición se realizó en modo de haz rasante con  $\delta = 0.5^\circ$ .

El PbS cristaliza en estructura cúbica, los picos de XRD son similares a los del patrón estándar del mineral galena (PDF 05-0592).

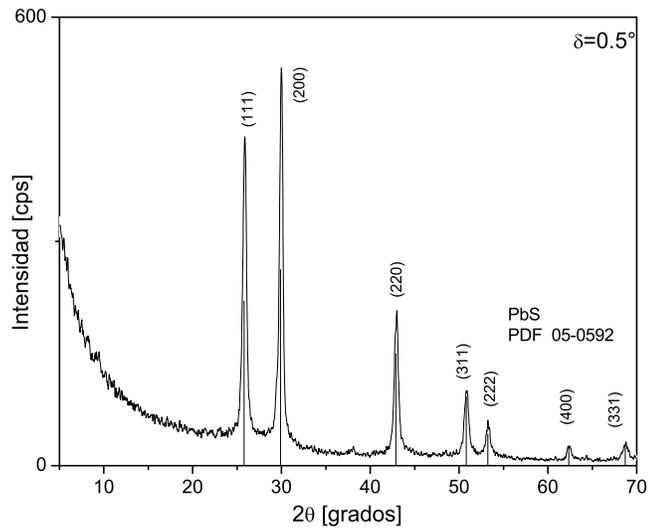


Figura 3.6: Patron de XRD de películas delgadas de PbS sin hornear

### Propiedades ópticas

En la figura 3.7 se muestra la gráfica de  $\alpha$  vs.  $h\nu$  de la película de PbS de  $\approx 200$  nm de espesor.

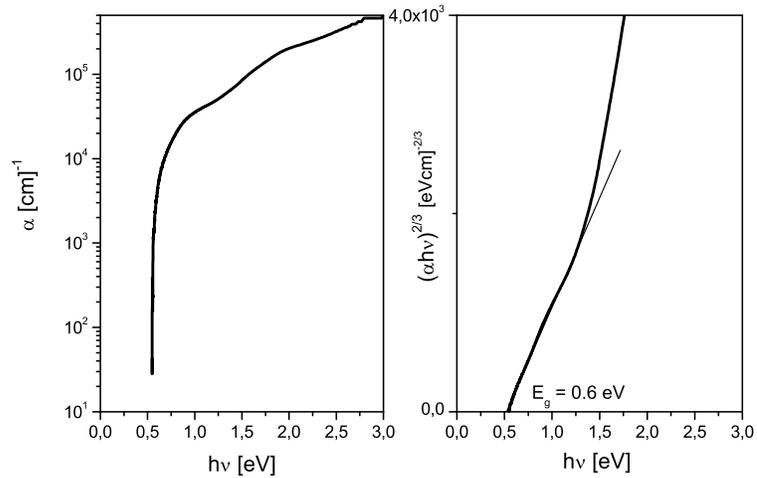


Figura 3.7: Valores de  $\alpha$  y  $E_g$  de la película delgada de PbS de 200 nm

El valor de  $E_g$  se evaluó por la gráfica de  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$ , por lo tanto,  $E_g$  es directa con transiciones prohibidas. Para energías de fotones de 2 eV,  $\alpha = 2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ; lo cual indica que el espesor de la película que se requiere para absorber el 95% de la radiación solar es  $3/\alpha = 150 \text{ nm}$ . Las condiciones de depósito para las películas de PbS dan espesores de 200 nm, con lo que se garantiza el espesor requerido para una buena absorción óptica.

### Propiedades eléctricas

En la figura 3.8 se muestra la fotorrespuesta de las películas de PbS en función del espesor. Se utilizaron dos condiciones de depósito: durante 2 h a 40 °C y 15 h a 27 °C.

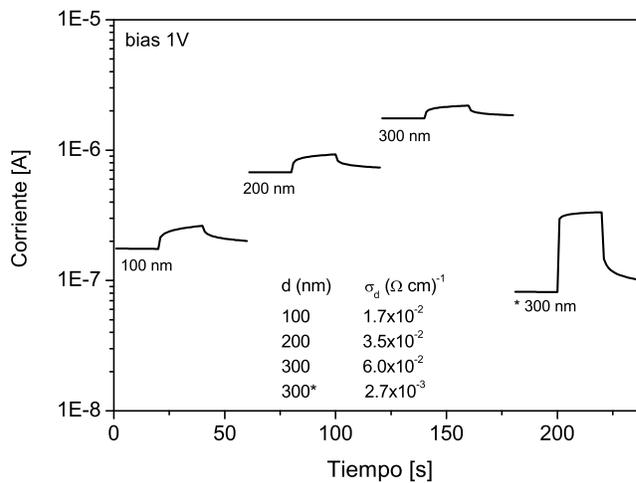


Figura 3.8: Fotorrespuesta de las películas delgadas de PbS obtenidas a diferentes condiciones de depósito

Las películas de PbS son fotoconductoras. Como se mencionó antes, la utilización de éstas en las estructuras de celdas solares desarrolladas en este trabajo de tesis es para servir como una capa tipo-p de conductividad eléctrica relativamente mayor ( $10^{-3}$  a  $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ) a la del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  o  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ( $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ ) para facilitar la generación del  $V_{bi}$  necesario para la separación de cargas en la celda solar. Aunque el depósito a 27 °C presenta mayor fotosensibilidad, dado que la corriente en iluminación cambia por un factor de 3 con respecto a la oscuridad, las películas depositadas a 40 °C durante 2 o 3 horas son más conductoras que aquéllas depositadas a 27 °C, esto resulta en celdas solares con mejores características, como se demostrará más adelante en este capítulo.

### 3.4.3. Evaluación de la función de trabajo del PbS

Con base en los valores de  $E_g = 0.6$  eV y  $\sigma_d = 3.5 \times 10^{-2}$  ( $\Omega$  cm) $^{-1}$  para la película delgada de PbS depositada durante 2 h a 40 °C se evaluó la función de trabajo  $\Phi$ . Los resultados se presentan en la tabla 3.5. Para el cálculo de  $N_c$  y  $N_v$  para obtener  $n_i$  se consideró  $\mu_p = 700$  cm $^2$ /Vs,  $m_e = 0.25m_0$  y  $m_h = 0.25m_0$  [74].

Tabla 3.5: Evaluación de la función de trabajo  $\Phi$  de las películas de PbS de diferentes condiciones de depósito

Parámetro	PbS (40 °C 2 h)	PbS (27 °C 15 h)
$\sigma_d$ ( $\Omega$ cm) $^{-1}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$2.7 \times 10^{-3}$
$p_p$ (m $^{-3}$ )	$3.125 \times 10^{20}$	$2.4 \times 10^{19}$
$n_i$ (m $^{-3}$ )	$2.9 \times 10^{19}$	$2.9 \times 10^{19}$
$E_{Fp}$ (eV)	0.23	0.3
$E_g$ (eV)	0.6	0.6
$\Phi$ (eV)	4.97	4.9
$\chi$ (eV)	4.61	4.61

## 3.5. Celdas Solares con Sb $_2$ S $_3$

En esta sección se presenta el desarrollo y caracterización de celdas solares en película delgada policristalina con Sb $_2$ S $_3$  como absorbedor. Se discute el efecto que tienen las dos diferentes formulaciones del baño de Sb $_2$ S $_3$  y CdS en los parámetros de las celdas.

Las celdas se prepararon según el procedimiento indicado en la figura 3.9. Las películas de Sb $_2$ S $_3$  (i) o (ii) se depositaron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de SnO $_2$ :F y capa previa de CdS (100 nm). Las películas de Sb $_2$ S $_3$  presentan muy poca cristalinidad en su forma sin hornear, por lo se requieren tratamientos térmicos posteriores al depósito para obtener la fase cristalina del material y con ello la disminución de  $E_g$  de 2.2 eV a 1.7 eV. Los tratamientos térmicos se hicieron en aire o N $_2$  a temperaturas de 200-300 °C. Para completar las estructuras fotovoltaicas se depositaron películas delgadas de PbS como capa p $^+$ .

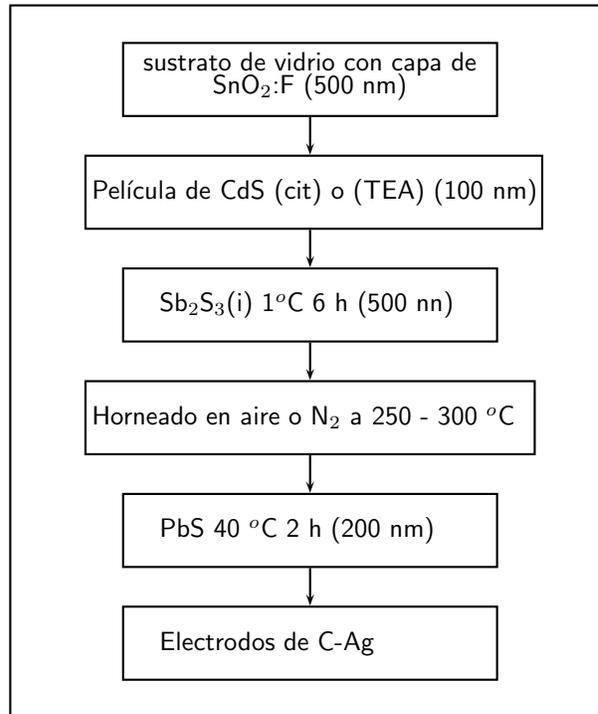


Figura 3.9: Proceso de preparación de celdas tipo:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3(i)/PbS$

### 3.5.1. Celdas solares con $Sb_2S_3(i)$

#### Característica $J - V$ de celdas solares con $CdS(cit)$

Las estructuras de celdas solares:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/PbS$  que se presentan a continuación mostraron valores de  $V_{oc}$  de hasta 640 mV y  $J_{sc} \approx 1 \text{ mA/cm}^2$  bajo  $1 \text{ kW/m}^2$  de intensidad de iluminación.

#### Efecto de la intensidad de iluminación

En la figura 3.10 se muestran las curvas de la característica  $J - V$  de la estructura de celda solar:  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3/PbS$  medida bajo diferentes intensidades de iluminación proveniente de una lámpara de tung-hal. Esta celda se preparó según el procedimiento descrito en la figura 3.9 utilizando  $CdS(cit)$ . El horneado se llevó a cabo durante 30 min en  $N_2$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  y 10 Torr de presión.

En la tabla insertada dentro de la figura 3.10 se muestra cómo varían los parámetros de la celda solar con la intensidad de iluminación incidente. Para la iluminación de  $3 \text{ kW/m}^2$ , el  $V_{oc}$  de la celda resultó de 640 mV y  $J_{sc} = 3.75 \text{ mA/cm}^2$ ; así  $FF = 0.30$  y  $\eta = 0.4 \%$ . La disminución de  $J_{sc}$  en la celda de  $3.75 \text{ mA/cm}^2$  para la iluminación de  $3 \text{ kW/m}^2$  a  $0.37 \text{ mA/cm}^2$  para la iluminación de

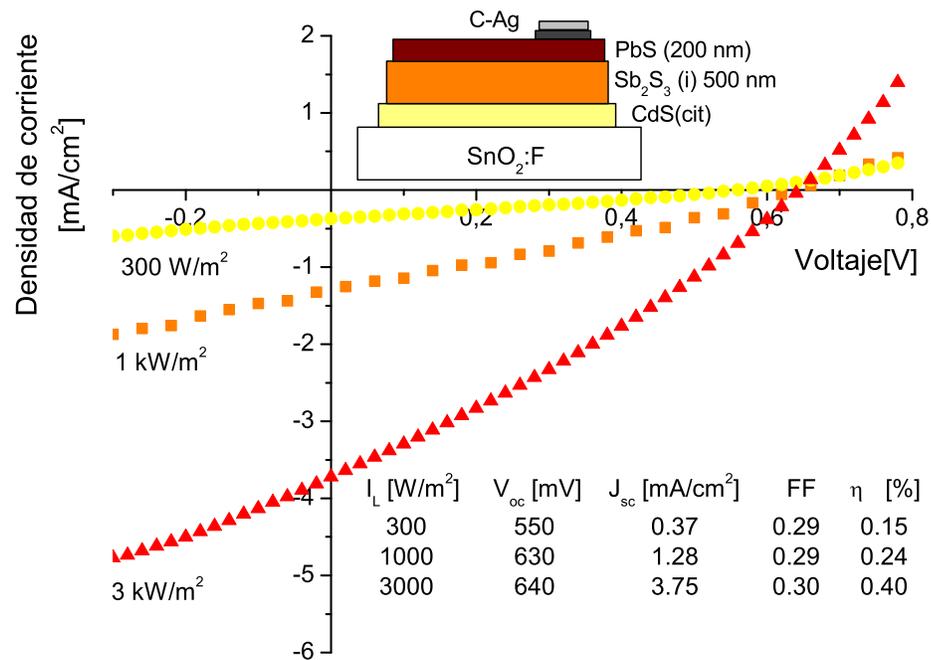


Figura 3.10: Curva  $J - V$  de la celda solar  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(i)/PbS$  con  $Sb_2S_3(i)$  horneada por 30 min en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ C$  y 10 Torr de presión medida para diferentes intensidades de iluminación (tung-hal)

$300\text{ W}/m^2$  es casi proporcional a la disminución en la intensidad de iluminación. El valor de  $V_{oc}$  disminuyó proporcionalmente a  $\ln(J_{sc})$ , como se espera en general en una unión fotovoltaica de acuerdo con la ecuación (1.30).

### Efecto de la variación de espesor del $Sb_2S_3(i)$

Las curvas  $J - V$  de la figura 3.11 corresponden a las estructuras de celdas solares:  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(i)/PbS$ , con la película de  $Sb_2S_3(i)$  horneada en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ C$  y 10 Torr durante 30 min antes de depositar el PbS. En estas celdas el espesor de la película de  $Sb_2S_3(i)$  se varió de 40 hasta 200 nm para analizar el cambio de los parámetros de la celda en función del espesor de la capa absorbidora. La medición de la curva  $J - V$  se hizo para una intensidad de iluminación de  $1\text{ kW}/m^2$  proporcionada por una lámpara de tung-hal.

La variación de los parámetros de la celda en función del espesor de la capa de  $Sb_2S_3(i)$  se resumen en la tabla insertada dentro de la figura 3.11. De los resultados se establece que sólo se requieren 100 nm de espesor de la película de

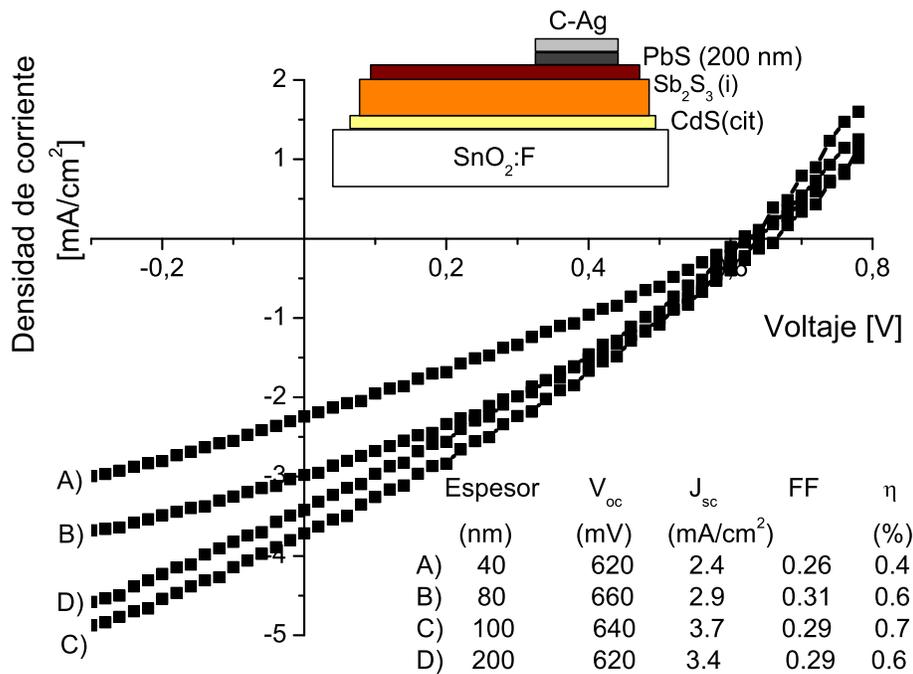


Figura 3.11: Curva  $J - V$  de la celda solar  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(i)/PbS$  en función de la variación del espesor del  $Sb_2S_3(i)$  con iluminación de  $1 \text{ kW/m}^2$

$Sb_2S_3$ , debido a que con este espesor se obtuvieron mejores características,  $J_{sc} = 3.7 \text{ mA/cm}^2$  y  $\eta = 0.7 \%$ . La disminución del espesor del  $Sb_2S_3(i)$  permite que la película de  $PbS$  participe en la fotogeneración de portadores y, en consecuencia, que la corriente fotogenerada aumente. Espesores mayores a  $100 \text{ nm}$  hacen que los valores de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$  se saturen e inducen efectos de resistencia en serie que se reflejan en la disminución del  $FF$ .

El análisis de los parámetros de la celda solar en función del espesor de la capa absorbadora ha sido estudiado en diversos tipos de celdas solares. En el caso de las celdas de CZTS se ha reportado para la estructura:  $Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-SLG$  que la eficiencia aumenta de  $0.214$  a  $1.46 \%$  cuando el espesor de la capa absorbadora disminuye de  $1.63$  a  $0.95 \mu\text{m}$  mientras que  $V_{oc}$  disminuye. El incremento en los valores de  $I_{sc}$  y  $FF$  con la disminución del espesor en esa celda se debe a la alta resistencia en serie que se genera con el espesor del CZTS [25].

### Característica $J - V$ de las celdas solares con CdS(TEA)

Las estructuras que se muestran en esta sección se prepararon siguiendo el procedimiento de la figura 3.9. En este caso la película de CdS se depositó utilizando el baño que contiene TEA. De acuerdo con las características de la película de CdS obtenidas con el baño de TEA,  $E_g = 2.45$  [110] y  $\Phi_{photo} = 5.06$  eV (tabla 3.3). Así, el diagrama de bandas de energía se modifica y, por lo tanto, se esperan valores de  $V_{bi}$  diferentes a los que se obtienen al utilizar el CdS de la formulación que contiene citrato de sodio, como se mostrará en esta sección.

### Efecto del horneado en aire

En la estructura de celda fotovoltaica  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{TEA})/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ , que se muestra en la figura 3.12 la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  fue horneada a  $200^\circ\text{C}$  en aire antes de depositar la película de PbS. Con este tratamiento térmico se obtuvo un  $V_{oc} = 630$  mV y  $J_{sc} = 0.2$  mA/cm<sup>2</sup>, como se indica dentro de la figura 3.12.

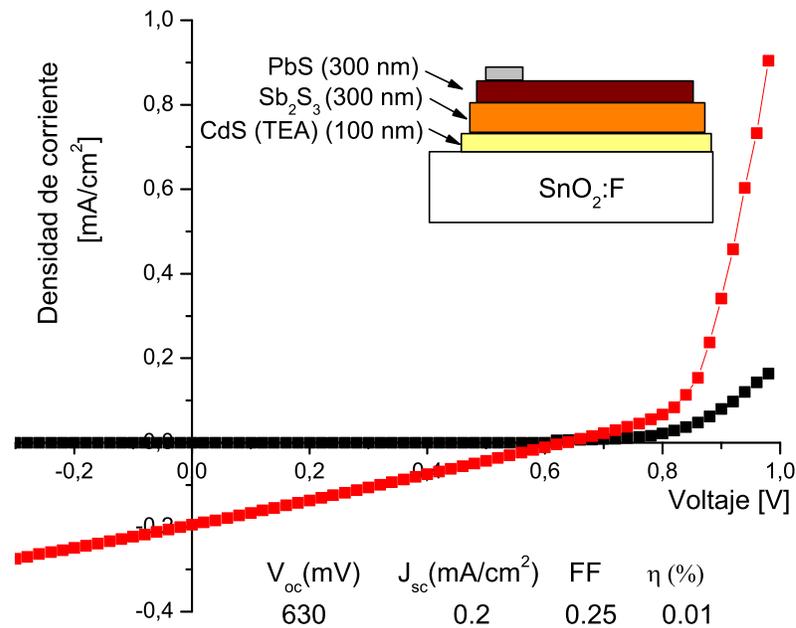


Figura 3.12: Curva  $J - V$  de la celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{TEA})/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$  con  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$  horneado en aire a  $200^\circ\text{C}$  con iluminación de  $3\text{ kW}/\text{m}^2$

En estructuras fotovoltaicas de este tipo pero con la capa de  $Sb_2S_3$  sin hornear, se obtuvieron valores de  $V_{oc}$  mayores a 600 mV. Sin embargo, no fue posible caracterizar dichas celdas debido al valor de  $J_{sc}$  del orden de los nanoamperes. Se observó en una estructura similar a la de la figura 3.12 horneada a 250 °C en aire que  $J_{sc}$  aumentó de 0.2 a 0.3 mA/cm<sup>2</sup>. Por lo tanto, se espera que el horneado en  $N_2$  a mayor temperatura produzca un aumento significativo en  $J_{sc}$ .

### Efecto del horneado en $N_2$ y la conductividad del PbS

Con el horneado de la película de  $Sb_2S_3(i)$  a 300 °C en  $N_2$  como se muestra en la figura 3.13 se produjo un incremento de un orden de magnitud en  $J_{sc}$  y  $\eta$  con respecto a las celdas horneadas en aire a 200 °C (figura 3.12).

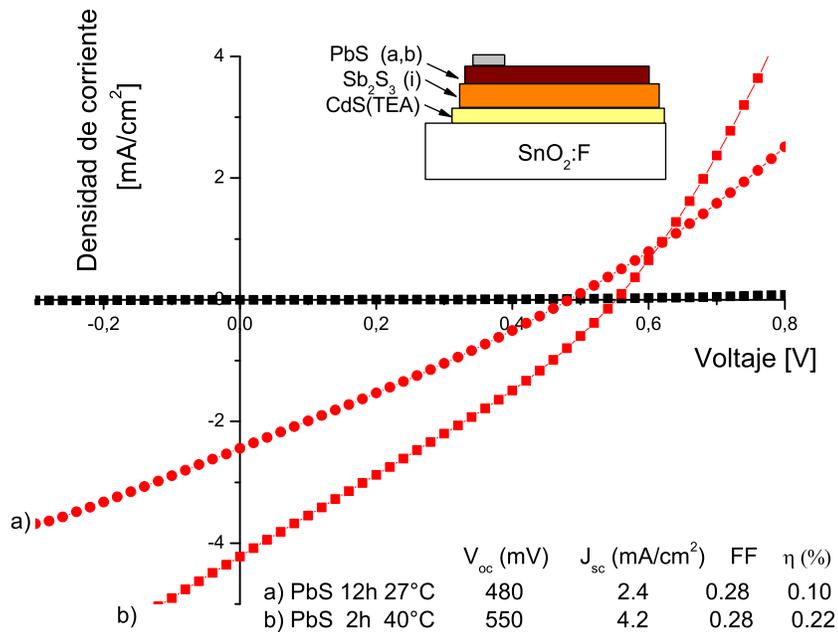


Figura 3.13: Curva  $J-V$  de la celda solar  $SnO_2:F/CdS(TEA)/Sb_2S_3(i)/PbS$  con  $Sb_2S_3(i)$  horneado a 300 °C en  $N_2$  y PbS depositado a: (a) 12 h a temperatura ambiente y (b) 2 h a 40 °C con iluminación de 1 kW/m<sup>2</sup>

Se observa en la figura 3.13 que en ambos casos el valor de  $V_{oc}$  de 480 mV para la curva (a) y 550 mV para la curva (b) es menor con respecto al de la celda horneada a 200 °C (figura 3.12). Esto se debe a la disminución de  $E_g$  de

2.2 eV a 1.7 eV (figura 2.7) que ocurre con el tratamiento térmico a 300 °C en N<sub>2</sub>, por lo que la disminución en el valor de  $V_{oc}$  era esperada. El aumento en  $J_{sc}$  y en la eficiencia de conversión de la celda horneada en N<sub>2</sub> es significativo y se debe al aumento de la fotorrespuesta que ocurre con el tratamiento térmico de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, que promueve la cristalización del material. En las estructura fotovoltaicas de la figura 3.13 la película de PbS se depósito para dos diferentes condiciones: (a) 12 h a temperatura ambiente y (b) 2 h a 40 °C.

El aumento de casi el doble en el valor de  $J_{sc}$  de la celda (b), con PbS depositado a 40 °C 2 h (200 nm), con respecto al de la celda (a) con PbS depositado a temperatura ambiente durante 12 h (300 nm) se debe a que la fotoconductividad es mayor en las películas depositadas a 40 °C (figura 3.8).

#### De estos resultados se concluye lo siguiente:

- En las estructuras SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS el uso de CdS de 100 nm que se obtiene utilizando la formulación con citrato de sodio ofrece un  $V_{oc}$  mayor por 100 mV con respecto a las estructuras con CdS(TEA).
- Con un espesor fijo de 500 nm para la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(i)  $J_{sc}$  varía proporcionalmente con la intensidad de iluminación.
- El espesor de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de 100-200 nm con PbS de 200 nm proporciona  $V_{oc} \approx 650$  mV y  $J_{sc} \approx 3.5$  mA/cm<sup>2</sup>, lo que demuestra la participación del PbS en la generación de portadores fotogenerados. Con tales espesores de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se permite que la iluminación penetre hasta la película de PbS.
- El horneado de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> en aire a 250 °C o en N<sub>2</sub> a 250 - 300 °C es una etapa importante en el proceso de fabricación de las celdas para aumentar el valor de  $J_{sc}$ , con  $V_{oc} > 600$  mV. Sin esta etapa el valor de  $J_{sc}$  resulta en el orden de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  - nA/cm<sup>2</sup>.
- El uso de películas de PbS de mayor conductividad obtenidas por el depósito a 40 °C durante 2 h ofrece en general un aumento en  $V_{oc}$  de  $\approx 100$  mV comparado el PbS depositado a temperatura ambiente.

### 3.5.2. Celdas solares con $Sb_2S_3(ii)$

Las celdas solares con  $Sb_2S_3$  del baño (ii) como absorbedor se prepararon siguiendo el procedimiento de la figura 3.14. La finalidad de desarrollar celdas solares con  $Sb_2S_3(ii)$  fue aumentar el valor de  $J_{sc}$ , debido a que la conductividad de estas películas es un orden de magnitud mayor que las de  $Sb_2S_3(i)$ . Así como por la alta fotosensibilidad reportada para estas películas [50].

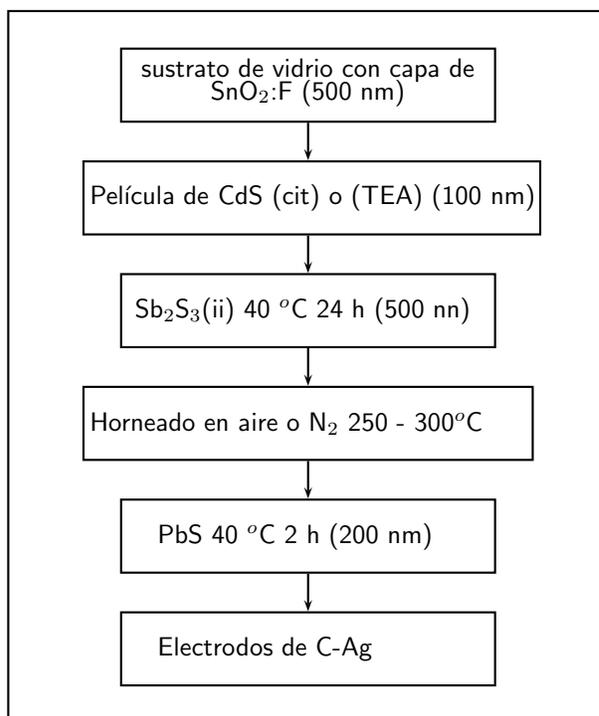


Figura 3.14: Proceso de preparación de celdas tipo:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3(ii)/PbS$

#### Característica $J - V$ de las estructuras fotovoltaicas con $CdS(cit)$

#### Efecto de la intensidad de iluminación y del tratamiento térmico

En la figura 3.15 se muestran las curvas  $J - V$  de la estructura de celda solar  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(ii)/PbS$  elaborada siguiendo el procedimiento de la figura 3.9 y medida bajo diferentes intensidades de iluminación (tung-hal). Aquí la película de  $Sb_2S_3(ii)$  se depositó a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  durante 40 h sobre la película de  $CdS(cit)$ , con lo cual se obtuvo un espesor de  $\approx 500\text{ nm}$ . Posteriormente, se

horneó esta capa a 250 °C en N<sub>2</sub> a 10 Torr. La película de PbS se depositó a 40 °C durante 2 h.

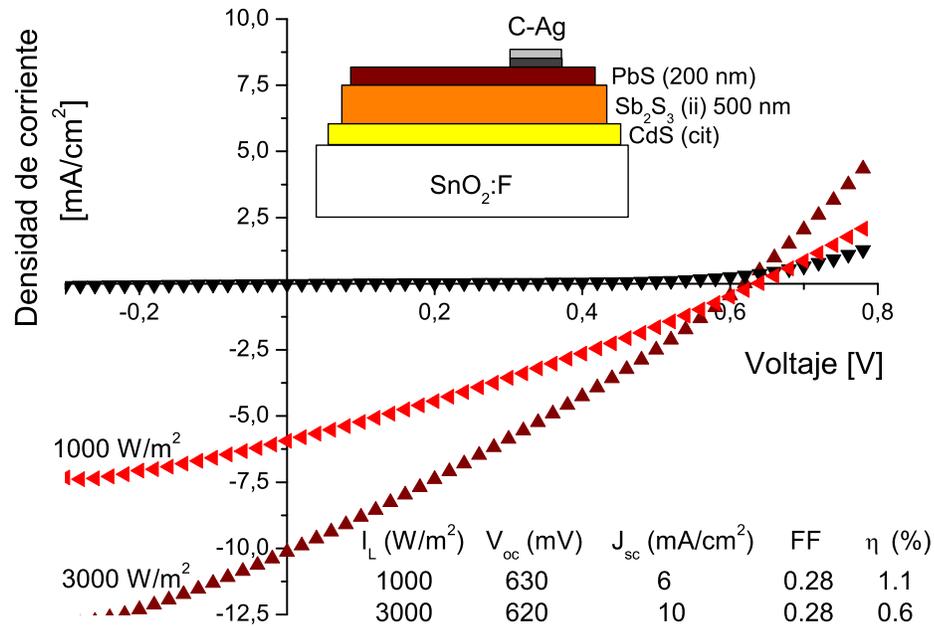


Figura 3.15: Curva  $J - V$  de la celda solar SnO<sub>2</sub>:F/CdS(cit)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS, con la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii) horneada en N<sub>2</sub> a 250 °C medida para diferentes intensidades de iluminación (tung-hal)

En la tabla insertada en la figura 3.15 se muestra la variación de los parámetros de la celda en función de la intensidad de iluminación. El  $V_{oc}$  de las celdas solares CdS(cit) mostró valores mayores a 600 mV, independientemente de que la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> se obtenga con el baño (i) o (ii). Esto se debe a que el valor de  $E_g$  de la película obtenida con ámbas formulaciones es semejante.

### Importancia del tratamiento térmico

En la figura 3.16 se demuestra la importancia del tratamiento térmico a temperatura de 250 °C o mayor en las celdas con Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii).

La absorción óptica de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sin hornear empieza en 560 nm ( $E_g = 2.2$  eV, figura 2.7); la fotoconductividad en éstas también es menor, debido a la naturaleza amorfa del material sin hornear. Así, la celda solar de la

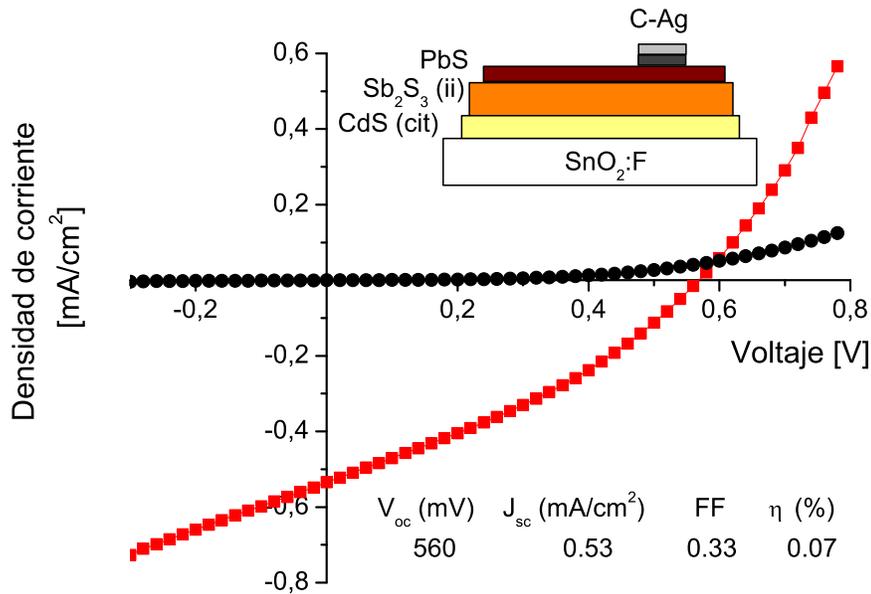


Figura 3.16: Curva  $J - V$  de la celda  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(ii)/PbS$  sin tratamiento térmico de la película de  $Sb_2S_3(ii)$  medida con  $3 \text{ kW/m}^2$  tung-hal

figura 3.16 con la película de  $Sb_2S_3$  sin hornear, presenta  $V_{oc} = 560 \text{ mV}$  y  $J_{sc} = 0.55 \text{ mA/cm}^2$  bajo una iluminación de  $3 \text{ kW/m}^2$  (tung-hal).

Mientras que el valor de  $V_{oc}$  es comparable con el de la celda horneada,  $J_{sc}$  resultó 20 veces menor, por lo tanto, la eficiencia de la celda disminuyó a  $0.07\%$ .

### Efecto del horneado en aire

En la figura 3.17 se muestra la curva característica  $J - V$  de la estructura fotovoltaica:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/PbS$ , en la cual la capa de  $Sb_2S_3(ii)$  se horneó en aire a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 min previo al depósito de PbS.

La curva  $J - V$  se midió en oscuridad y bajo una iluminación de  $3 \text{ kW/m}^2$  (tung-hal). El  $V_{oc}$  de esta celda es  $540 \text{ mV}$  con  $J_{sc} \approx 2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\eta = 0.11\%$  y  $FF = 0.28$ .

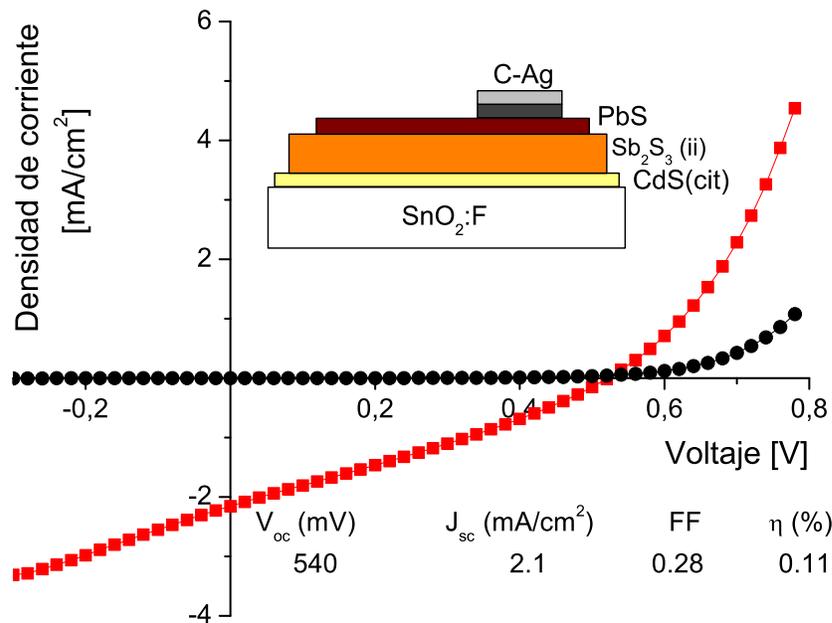


Figura 3.17: Curva  $J - V$  de la celda SnO<sub>2</sub>:F/CdS(cit)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS con Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> horneado en aire a 250 °C con iluminación de 3 kW/m<sup>2</sup> tung-hal

### Característica $J - V$ de las celdas con CdS(TEA)

#### Efecto del tipo de horneado de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)

En la figura 3.18 se muestra la curva característica  $J - V$  de la estructura fotovoltaica SnO<sub>2</sub>:F/CdS(TEA)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS, en la cual la capa de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii) se sometió a diferentes tratamientos térmicos previos al depósito de PbS: a) 250 °C en aire durante 30 min, b) 300 °C en aire y c) 300 °C en N<sub>2</sub>. La curva  $J - V$  se midió con una lámpara de tung-hal de 1 kW/m<sup>2</sup> de intensidad de iluminación. En la tabla insertada en la figura 3.18 se indican los parámetros de la celda solar para las diferentes condiciones de horneado. De los resultados se establece que con horneado de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii) a 300 °C en N<sub>2</sub> se produce un incremento de un orden de magnitud en  $J_{sc}$  y  $\eta$  con respecto a la celda horneada en aire a 250 °C, debido a la mejor cristalización del material absorbedor lo que garantiza una mejor absorción óptica. Sin embargo, se observa también una disminución en el valor de  $V_{oc}$ , de 600 mV en la muestra horneada en aire a 250 °C con respecto a los 440 mV de la celda horneada a 300 °C en N<sub>2</sub> y 460 mV para celda horneada en aire. Este comportamiento era esperado debido a que  $E_g$  disminuye

con el tratamiento térmico, por lo tanto,  $V_{oc}$  también disminuye. Sin embargo, el aumento en el valor de  $J_{sc}$  con el tratamiento térmico es un aspecto importante en estas celdas.

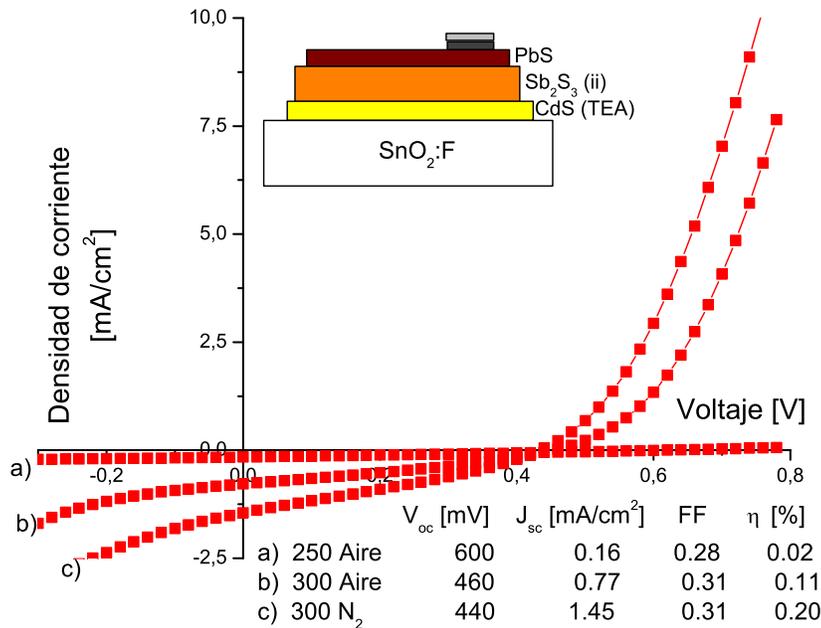


Figura 3.18: Curva  $J - V$  de la celda  $SnO_2:F/CdS(TEA)/Sb_2S_3(ii)/PbS$  con diferentes tratamientos térmicos de la capa de  $Sb_2S_3(ii)$ : a) 250 °C durante 30 min, b) 300 °C en aire y c) 300 °C en  $N_2$  con iluminación de 1 kW/m<sup>2</sup> tung-hal

### Evolución de la absorción óptica en la celda:

En la figura 3.19 se muestran la evolución de las propiedades ópticas de una de las estructuras fotovoltaicas típicas desarrolladas en este trabajo. En la figura 3.19 (A) se muestra la variación de la transmitancia óptica del sustrato de  $SnO_2:F$  conforme se fueron añadiendo las capas que integran la estructura de la celda solar. La transmitancia de las capas de  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3(i \text{ o } ii)$  se muestra antes del horneado en  $N_2$  a 250 °C.

Como se demostró en las secciones anteriores de este capítulo, el proceso de horneado mejora la absorción óptica del dispositivo. Para longitudes de onda menores a 690 nm ( $h\nu > E_g$  1.78 eV), la transmitancia óptica de las capas

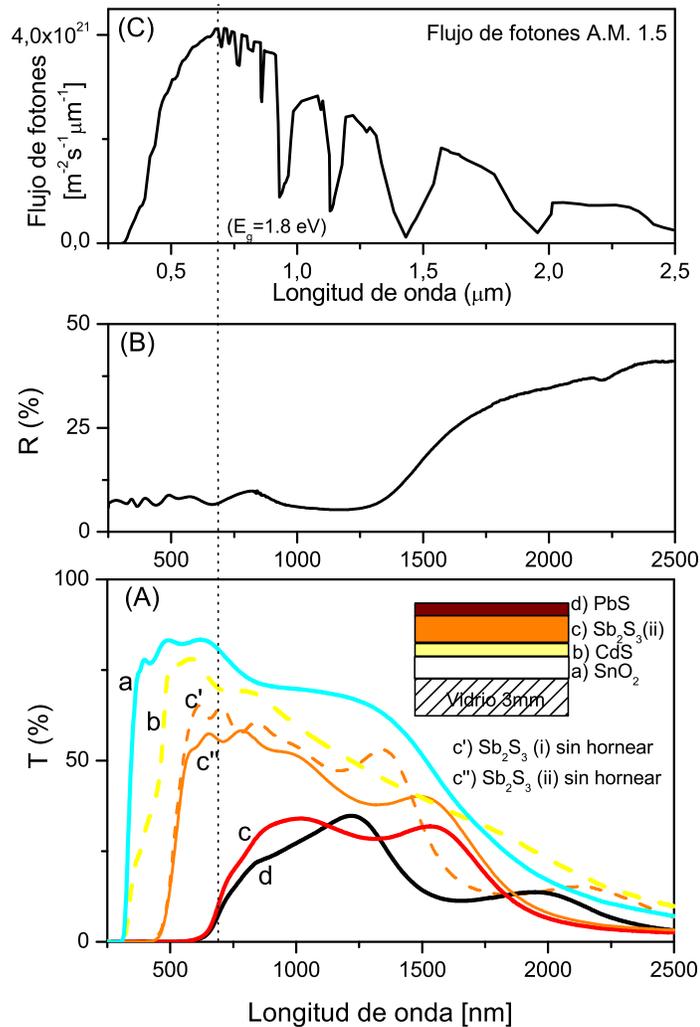


Figura 3.19: (A) Transmittancia de las películas que conforman la estructura fotovoltaica fabricada sobre sustrato de SnO<sub>2</sub>:F, (B) Reflectancia de la estructura fotovoltaica completa (C) Distribución espectral del flujo de fotones AM 1.5 1000 W/m<sup>2</sup>

que conforman la celda (figura 3.19 (A) curva-c) y la reflectancia (figura 3.19 (B)) son menores al 7% cada una, lo que sugiere una absorción óptica mayor al 80% en el dispositivo. Esta región corresponde con la región espectral de alto flujo de fotones para la radiación AM 1.5, como se observa en la figura 3.19 (C) (evaluada de la radiación solar AM 1.5 [71]).

Una posibilidad para mejorar las características de las celdas es a través de la formación de la solución sólida de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  que resultará mediante el horneado de películas de  $Sb_2S_3$  en la presencia de Se. Esto permite una disminución del valor de  $E_g$ , como se demostró en un trabajo anterior de este grupo [63]. La brecha de energía del  $Sb_2S_3$  de 1.7 eV ofrece una absorción óptica restringida. Los materiales absorbedores utilizados en las celdas solares más eficientes presentan valores de  $E_g$  en el intervalo de 1.1 a 1.5 eV (figuras 2.31 y 2.32) [82]. Por lo tanto, se espera que al disminuir el valor de  $E_g$  del  $Sb_2S_3$  se obtengan celdas con eficiencias de conversión más altas y con mayor  $J_{sc}$ .

### 3.6. Celdas solares con $Sb_2S_xSe_{3-x}$

En esta sección se presentan estructuras de celdas solares que incluyen la solución sólida tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  como componente absorbedor. La formación de la solución sólida se llevó a cabo mediante el horneado de películas de  $Sb_2S_3$  en presencia de vapor de Se, en aire o  $N_2$  a temperaturas de 200 a 300 °C, como se describió en el capítulo 2. Las celdas solares se desarrollaron siguiendo el procedimiento descrito en la figura 3.20.

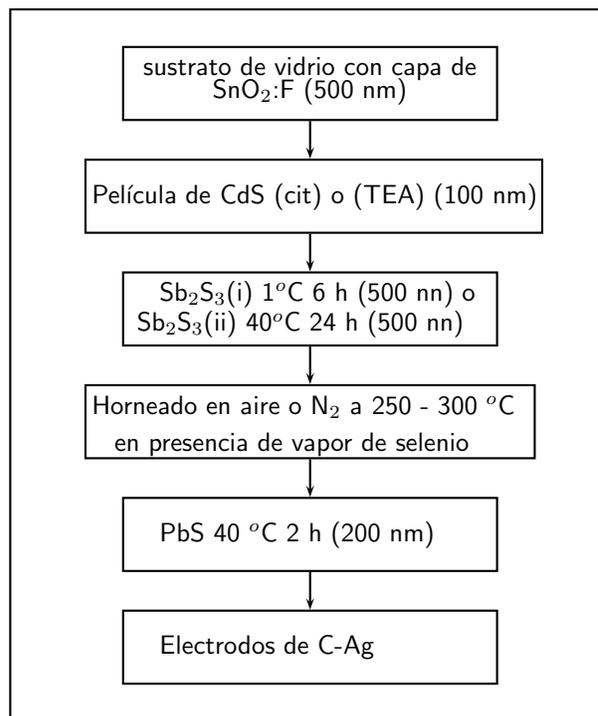


Figura 3.20: Proceso de preparación de celdas:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}/PbS$

Las estructuras de celdas solares con  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  como absorbedor que se presentan en esta sección se obtuvieron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  con capa previa de CdS. Las películas de CdS de 100 nm de espesor obtenidas del baño que contiene citrato de sodio o trietanolamina, se utilizan como capa ventana en estas estructuras. La solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$  se preparó mediante el horneado de películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) o (ii) de hasta 500 nm de espesor en presencia de vapor de Se proveniente de películas de Se obtenidas también por depósito químico. Para completar las estructuras fotovoltaicas se depositó una película de PbS para servir como capa  $p^+$ . Finalmente, para la caracterización de las celdas se pintaron electrodos de carbón y subsecuentemente de pintura de plata.

### 3.6.1. Celdas solares con CdS(cit)

#### Efecto de la duración de horneado

En la figura 3.21 se muestran las curvas  $J - V$  de 3 celdas solares con  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  las cuales difieren sólo en la duración de horneado de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Se para la formación de la solución sólida, previo al depósito del PbS.

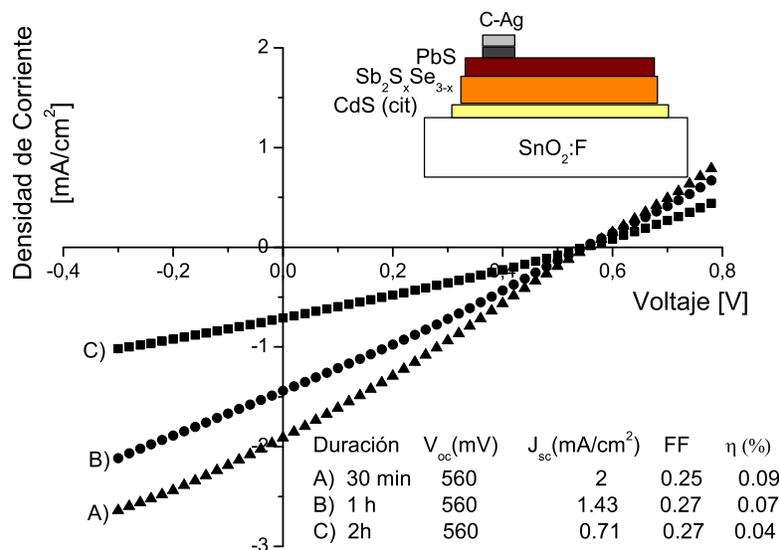


Figura 3.21: Curvas  $J - V$  de celdas  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbS}$  en función de la duración de horneado de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , iluminación:  $1 \text{ kW}/\text{m}^2$  tung-hal

La medición se hizo para una intensidad de iluminación de  $1 \text{ kW/m}^2$  (tung-hal). El proceso de horneado se llevó a cabo en aire a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 min ( $x = 1.6$ ), 1 h ( $x = 1.8$ ) y 2 h ( $x = 1.9$ ); ésto para determinar la duración óptima de horneado. El valor de  $x$  se estimó de la manera explicada en la sección 2.2.3.

Los parámetros de la celda para cada duración de horneado se presentan en la tabla insertada en la figura 3.21. Los resultados indican que 30 min ( $x = 1.6$ ) de horneado en aire a  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  es la mejor condición. La solución sólida que se forma es  $Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$ . Con esta condición se obtiene  $V_{oc} = 560 \text{ mV}$ ,  $J_{sc} = 2 \text{ mA/cm}^2$  y  $\eta = 0.09 \%$ ; mientras que para el horneado de 2 h ( $x = 1.9$ ), aunque el  $V_{oc}$  permanece igual,  $J_{sc}$  disminuye a  $0.71 \text{ mA/cm}^2$ , lo que resulta en  $\eta = 0.04 \%$ . Esta condición de horneado es consistente con la temperatura y duración óptima reportada en el capítulo 2 para la formación de la solución sólida. A mayor tiempo o temperatura de horneado se observaron pérdidas de Se por sublimación, como se demostró por XRD y XRF en el capítulo 2.

### Efecto del espesor de la película de PbS:

En las curvas  $J - V$  de la figura 3.22, la película de PbS se depositó durante 1, 2 y 3 h; que corresponde a espesores de 100, 200 y 290 nm; respectivamente.

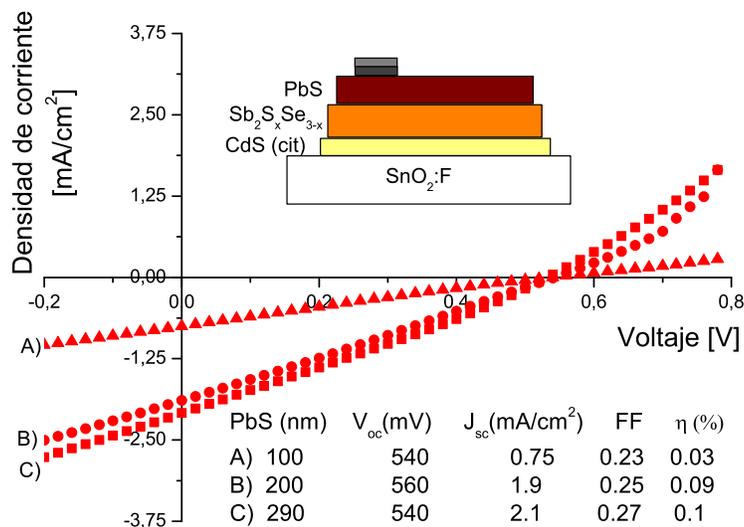


Figura 3.22: Curva  $J - V$  de la celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbS}/\text{Ag}$  ( $x = 1.6$ ) con diferentes espesores de PbS con iluminación de  $1 \text{ kW/m}^2$  tung-hal

Las curvas se midieron bajo una intensidad de iluminación de  $1 \text{ kW/m}^2$  (tung-hal). Los parámetros de las celdas se muestran en la tabla insertada en la figura 3.21. El propósito de variar la duración de depósito del PbS fue determinar el espesor óptimo de esta capa. De los resultados de la figura 3.22 se estableció que 2 h de depósito de PbS a  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  es la duración óptima, con esta condición de depósito se obtienen 200 nm de espesor (curva B), y se alcanza el mejor valor de  $V_{oc}$  para las celdas de este tipo (560 mV). Para duraciones de depósito superiores a 2 h los parámetros de la celda permanecen casi sin variación.

### 3.6.2. Celdas solares con CdS(TEA)

#### Efecto del espesor de la película de PbS

En la figura 3.23 se muestra la curva  $J - V$  de la estructura de celda solar:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{TEA})/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbS}/\text{Ag}$  para diferentes espesores de la película de PbS: 100, 200 y 290 nm que corresponden a 1, 2 y 3 h de depósito.

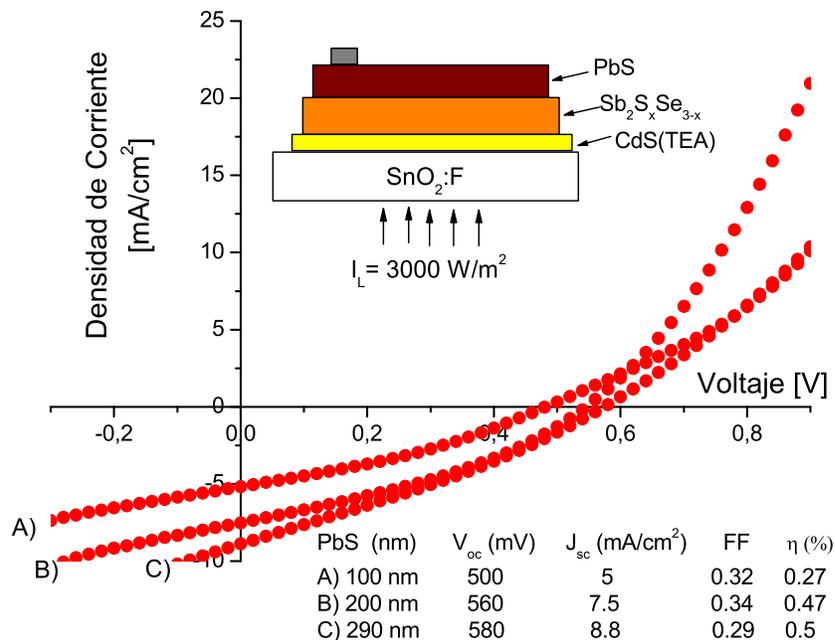


Figura 3.23: Curva  $J - V$  de la celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{TEA})/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbS}$  para espesores de PbS de: A) 100 nm, B) 200 nm y C) 290 nm

El depósito se hizo a 40 °C. Para la medición de la curva  $J-V$  en iluminación se utilizó una lámpara de tung-hal que suministra 3 kW/m<sup>2</sup> de intensidad de iluminación. La formación de la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se llevó a cabo a 250 °C durante 30 min en aire ( $x=1.6$ ).

La variación de los parámetros de la celda solar en función del espesor del PbS se indican en la tabla insertada en la figura 3.23. Con el espesor de 200 nm (40 °C, 2 h)  $V_{oc} = 560$  mV y  $J_{sc} = 7.5$  mA/cm<sup>2</sup>. Estos resultados son ligeramente menores ( $\approx 15$  %) con respecto la celda con 290 nm de PbS que presentó  $V_{oc} = 580$  mV y  $J_{sc} = 8.8$  mA/cm<sup>2</sup>; sin embargo, el FF de 0.34 en la celda con 200 nm de PbS es mayor al 0.29 que se obtuvo en la celda de 290 nm de PbS. De aquí se establece que los espesores de 200-300 de la película de PbS son más convenientes en este tipo de celdas. Otras celdas con espesor de PbS superior a 300 nm produjeron características inferiores debido a la disminución del  $FF$  por los efectos de resistencia en serie que induce el aumento del espesor de la película de PbS, los cuales afectaron negativamente la eficiencia de conversión del dispositivo.

De acuerdo con los resultados de la figura 3.10 sobre la variación de los parámetros de la celda:  $SnO_2:F/CdS(cit)/Sb_2S_3(i)/PbS$  (con  $Sb_2S_3(i)$  horneado en  $N_2$  a 300 °C) con la intensidad de iluminación, se observó una disminución de  $J_{sc}$  casi proporcional a la intensidad de iluminación. Así, para la figura 3.23 se espera que  $J_{sc}$  disminuyan como  $J_{sc}/3$  si la medición se hace a 1000 W/m<sup>2</sup>. El cambio en  $V_{oc}$  fue proporcional a  $\ln(J_{sc})$ , como se espera en general para una unión fotovoltaica.

En la figura 3.24 se muestra la curva característica  $J-V$  de la celda solar  $SnO_2:F/CdS(TEA)/Sb_2S_xSe_{3-x}/PbS$  en la cual la película de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se formó por horneado a 250 °C en aire durante 30 min en presencia de Se. La medición de la curva  $J-V$  se hizo bajo una intensidad de iluminación de 3 kW/m<sup>2</sup> (tung-hal).

El depósito de la película de PbS se hizo a temperatura de 30 °C, debido a que las películas de PbS obtenidas a esa temperatura presentan mayor fotosensibilidad (figura 3.8). Con esa temperatura de depósito se obtienen películas de PbS de (a) 200 y (b) 300 nm de espesor en 6 y 17 h, respectivamente. Los parámetros de la celda solar para cada espesor de la película de PbS se indican dentro de la figura 3.24. De los resultados presentados en la figura 3.24 se observó que con la disminución del espesor de la capa de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , se permite que la película de PbS participe en la fotogeneración, ya que, para 300 nm de espesor de PbS los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  aumentaron a 580 mV y 6.75 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, con respecto a los 480 mV y 6 mA/cm<sup>2</sup> que se obtienen en la celda con 200 nm. Sin embargo; los efectos de resistencia en serie inducidos con el aumento del espesor del PbS, afectaron negativamente al  $FF$ , disminuyendo su valor de 0.39 a 0.25 y en consecuencia, la eficiencia del dispositivo disminuyó.

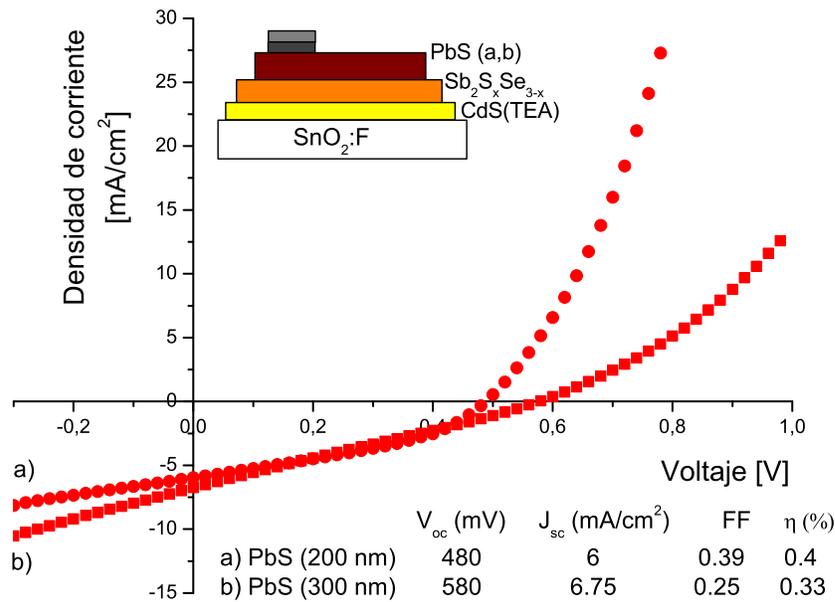


Figura 3.24: Curva  $J - V$  de la celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{TEA})/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  (250 nm)/ $\text{PbS}$ : (a) con  $\text{PbS}$  de 200 nm (b) con  $\text{PbS}$  de 300 nm depositado a  $30^\circ\text{C}$

Se observó en general en las celdas presentadas en esta sección que:

- Con la película de  $\text{CdS}$ (cit) de 100 nm de espesor el  $V_{oc}$  de las celdas es mayor al que se obtiene con  $\text{CdS}(\text{TEA})$ , sin embargo, el  $FF$  es mejor en las celdas con  $\text{CdS}(\text{TEA})$ .
- La condición óptima de duración y temperatura para formación de la solución sólida es de 30 min a  $250^\circ\text{C}$  en aire ( $x = 1.6$ ).
- En las celdas que utilizan como absorbedor películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  formadas del baño (i) o (ii) el espesor de 200-300 nm de  $\text{PbS}$  depositado a temperatura de  $40^\circ\text{C}$  produce mayor  $J_{sc}$ . Esto confirma la participación de la película de  $\text{PbS}$  en la fotogeneración, además de servir como capa  $p^+$ . La película de  $\text{PbS}$  depositada a  $40^\circ\text{C}$  de conductividad  $\sigma = 0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  ayuda a mejorar las características de las celdas comparada con la película depositada a temperatura ambiente  $\sigma = 0.003 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ .

### Sobre el proceso de horneado de la solución sólida $Sb_2S_xSe_{3-x}$

En las celdas que utilizan la solución sólida formada del  $Sb_2S_3$ (i) el horneado en  $N_2$  a 250-300 °C durante 30 min produce características inferiores con respecto al horneado en aire. Este resultado es consistente con las observaciones de la figura 3.21 que demuestran que duraciones de horneado mayores a 30 min causan disminución de  $J_{sc}$ .

También se observó que la conductividad de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  producidas por horneado en aire es mayor por dos ordenes de magnitud comparada con las películas horneadas en  $N_2$  (figuras 2.22 y 2.23). Esto se atribuye a la inercia térmica del proceso de horneado en  $N_2$ . El horno tarda  $\approx 30$  min para subir de 30 °C a 250 °C y más de 30 min para enfriarse hasta temperatura ambiente, siendo en ese momento posible el retiro de las muestras. Así, la muestra está expuesta a temperatura de 250 °C, por más de 30 min, lo que causa la pérdida de Se.

Por estas razones, para el desarrollo de las celdas solares con  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se recomienda que el horneado de la película de  $Sb_2S_3$  con ZnS/Se/ZnS se lleve a cabo en aire durante 30 min. Según lo reportado en [89] durante 15 min a 250 °C la fuente de Se proveniente de la película de ZnS/Se/ZnS disminuye la cantidad de Se al 10 % de su valor inicial.

## 3.7. Celdas solares con $Sb_2Se_3$

El  $Sb_2Se_3$  cristalino posee  $E_g$  entre 1 y 1.13 eV [45]. El valor de  $E_g$  de este material es similar al del Si y CIGS que se utiliza en las celdas solares con mayores eficiencias de conversión reportadas. Para tal valor de  $E_g$  la eficiencia de conversión óptica es de  $\approx 50$  %. Por lo tanto, para un material absorbedor como el  $Sb_2Se_3$  con  $E_g = 1.13$  eV se espera una eficiencia alta de conversión fotovoltaica. El valor de  $J_{sc}$  teórico esperado al utilizar al  $Sb_2Se_3$  como absorbedor es de  $\approx 43$  mA/cm<sup>2</sup> (figura 2.33).

En esta sección se presentan estructuras de celdas solares que integran al  $Sb_2Se_3$  como componente absorbedor. Se muestra como pueden mejorarse las características de dichas celdas mediante los tratamientos térmicos de la capa absorbidora de  $Sb_2Se_3$ .

La obtención de películas delgadas de  $Sb_2Se_3$  por depósito químico fue reportada en un trabajo previo de nuestro grupo [67]. La solución de reacción para obtener las películas de  $Sb_2Se_3$  se presentó en la tabla 2.16. Como ya se mencionó en el capítulo 2, las películas de  $Sb_2Se_3$  por depósito químico son amorfas y crecen con una fase coexistente de  $Sb_2O_3$  [64, 65]. Así se clasifica al material amorfo como  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$ .

Las celdas solares se obtuvieron según el procedimiento descrito en la figura 3.25. Se depositaron películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  de espesores de 100 a 400 nm sobre vidrio comercial con recubrimiento de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  de 500 nm de espesor y capa previa de CdS(cit) como material ventana. Posteriormente, a la estructura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  se le dió tratamiento térmico a temperatura de 300 °C en presencia de Se para permitir la formación de la fase cristalina del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Con el tratamiento térmico se produce una disminución de  $E_g$  de  $\approx 1.4$  a 1.13 eV que proporciona en una mejor absorción óptica y en consecuencia, los parámetros de la celda solar mejoran. Otro tipo de tratamiento térmico consistió en suministrar vapor de Se proveniente de una película de Se depositada previo al depósito de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , esto resultó en celdas solares con mejores características. Para completar las estructuras fotovoltaicas se depositó una película de PbS de 200 nm de espesor. Para la caracterización de las celdas se colocaron electrodos de carbón en suspensión y, posteriormente, de pintura de plata.

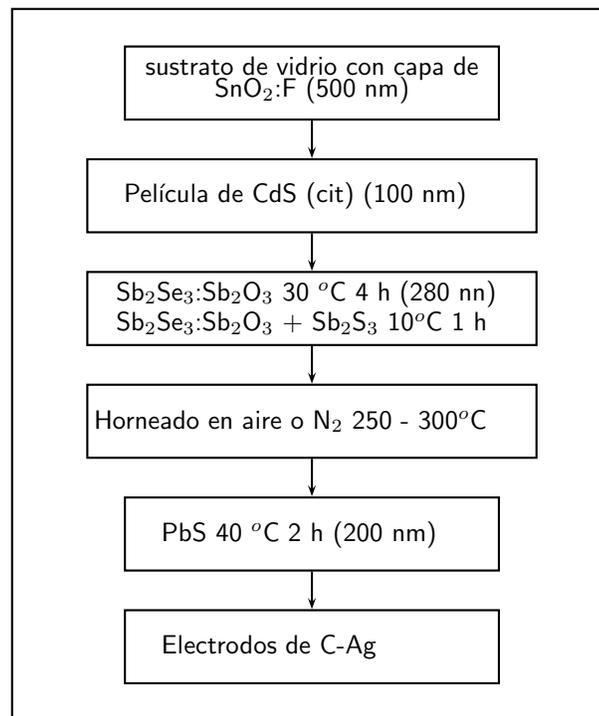


Figura 3.25: Proceso de preparación de celdas tipo:  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbS}$  y  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbS}$

### 3.7.1. Caracterización de las celdas con $Sb_2Se_3$

#### Celdas solares con $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$ sin hornear

En la figura 3.26 se muestra la curva  $J - V$  en oscuridad y bajo iluminación para la estructura de celda solar:  $SnO_2:F/CdS/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/PbS$  preparada como se describe en el esquema insertado en la figura 3.26. En esa estructura, la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  es de: a) 280 nm o b) 420 nm de espesor, se depositó sobre una película de CdS(cit) de 100 nm de espesor. Para completar la estructura se depositó una película de PbS de 200 nm de espesor (40 °C, 2 h). El  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  no fue horneado y, por lo tanto, se considera amorfo. Para la celda solar con  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  de 280 nm de espesor,  $V_{oc} = 560$  mV;  $J_{sc} = 0.26$  mA/cm<sup>2</sup>; FF = 0.42 y  $\eta = 0.06$  %.

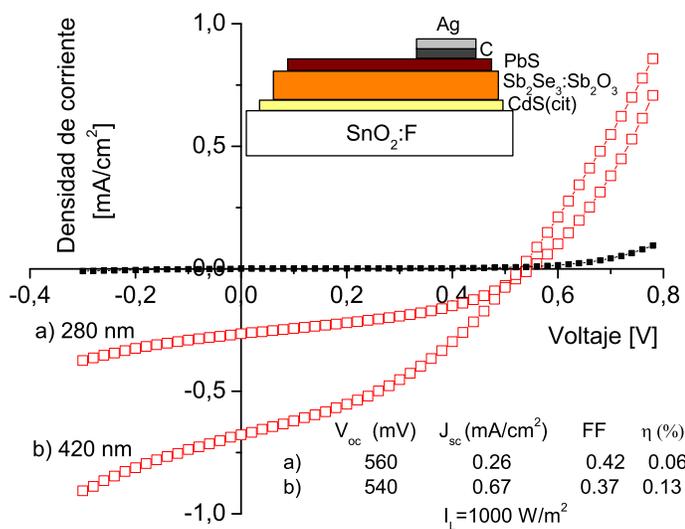


Figura 3.26: Curva  $J - V$  de la celda solar  $SnO_2:F/CdS/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/PbS$ , con: a)  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  de 280 nm y b)  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  de 420 nm, sin hornear

En la celda solar con la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  de 420 nm de espesor el  $V_{oc}$  disminuyó a 540 mV; sin embargo,  $J_{sc}$  y  $\eta$  aumentaron a 0.67 mA/cm<sup>2</sup> y 0.13 %, respectivamente. Esto se debe a que entre mayor es el espesor de la película,  $E_g$  es menores y esto se explica por el aumento del tamaño de grano en películas de mayor espesor, que reduce la influencia de fenómenos de confinamiento cuántico. Experimentos posteriores en los cuales el espesor de la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  se incrementó a más de 420 nm, no produjeron celdas con mejores características debido a los efectos de resistencia en serie asociados con el aumento del espesor

de la película. La curva  $J - V$  de dichas celdas bajo iluminación se midió con una lámpara de tung-hal de  $1000 \text{ W/m}^2$  de intensidad.

### Celdas solares producidas por horneado en $\text{N}_2$

En el capítulo 2 se demostró que el horneado de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  en atmósfera de  $\text{N}_2$  mejora sus propiedades cristalinas, aumenta la fotoconductividad un orden de magnitud en y disminuye el valor de  $E_g$  con respecto a las películas sin hornear. Por lo tanto, se espera que la absorción óptica y el transporte de los portadores fotogenerados a través de la unión se lleve a cabo más eficientemente en las celdas con  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  horneado en  $\text{N}_2$ .

En estas estructuras fotovoltaicas la capa absorbidora se formó de la manera explicada en la figura 2.26 del capítulo 2. La fotoconductividad de dichas películas comparada con las películas sin hornear (figura 2.28) es mucho mayor. Los resultados de la incorporación de tales películas en estructuras de celda solar se muestran en la figura 3.27.

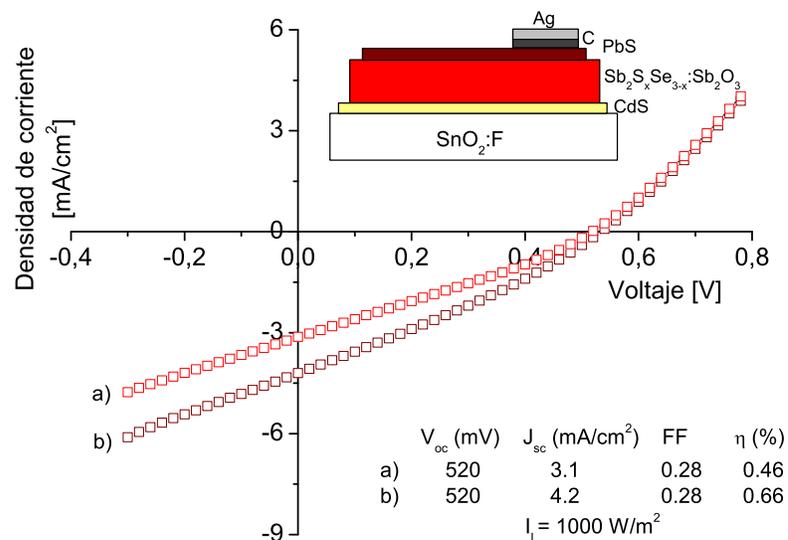


Figura 3.27: Curva  $J - V$  de la celda solar a)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})/\text{PbS}$  y b)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Se}(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})/\text{PbS}$  horneada en  $\text{N}_2$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  antes del depósito de  $\text{PbS}$

Las celdas se prepararon por horneado en  $\text{N}_2$  a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  de las siguientes capas: a)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(100 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100 \text{ nm})$  y b)

$SnO_2:F/CdS(100\text{ nm})/Se(80\text{ nm})/Sb_2Se_3:Sb_2O_3(280\text{ nm})/Sb_2S_3(100\text{ nm})$ , la película de CdS de 100 nm de espesor se obtuvo de la formulación que contiene citrato de sodio. Posteriormente, se depositó una película de PbS de 200 nm de espesor. En ambos casos con el proceso de horneado se formó el compuesto  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$  con  $x \approx 1$ , como se mostró en la figura 2.26. Para el caso b), el valor de  $x$  es cercano al del caso a), pero el espesor de la capa absorbidora es relativamente mayor, se presume que la película de Se favorece el crecimiento de la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$ . Para la celda preparada por la ruta a)  $V_{oc} = 520\text{ mV}$ ;  $J_{sc} = 3.1\text{ mA/cm}^2$ ;  $FF = 0.28$  y  $\eta = 0.46\%$  y para la celda obtenida siguiendo la ruta b) los parámetros son:  $V_{oc} = 520\text{ mV}$ ;  $J_{sc} = 4.2\text{ mA/cm}^2$ ;  $FF = 0.28$  y  $\eta = 0.66\%$ . El valor más alto de  $J_{sc}$  en la celda b) se atribuye al aumento de espesor de la capa absorbidora. En ambos casos los parámetros de la celda se ven afectados por la alta resistencia en serie ( $60\ \Omega\text{ cm}^2$ ) comparado con la resistencia en paralelo ( $170\ \Omega\text{ cm}^2$ ) debido a la resistividad del material y a la configuración de los electrodos.

### Celdas solares producidas por horneado en aire

En lugar de hornear la estructura de la celda b) de la figura 3.27 en  $N_2$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  para la formación de la solución sólida, ésta puede ser producida por horneado en aire a  $250\text{ }^\circ\text{C}$  para obtener resultados similares. El horneado a mayor temperatura o por más tiempo puede causar la formación de óxido en la película, por lo que no es recomendable para la fabricación de la celda solar. Sin embargo, el grado de cristalinidad de las capas de  $Se/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/Sb_2S_3$  y su conversión a la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$  es inferior. La curva  $J-V$  de la estructura de celda solar producida de esta manera se muestra en la figura 3.28.

Si se comparan las características de la celda de la figura 3.28 b) con las de la figura 3.27b), se observa un mejoramiento notable en  $V_{oc}$  de 520 mV a 580 mV, pero el valor de  $J_{sc}$  disminuye casi a una cuarta parte, de  $4.2\text{ mA/cm}^2$  a  $1.1\text{ mA/cm}^2$ . El aumento de  $V_{oc}$  puede deberse a un alto valor de  $x$  en la solución sólida  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , en el material cercano al PbS, de ahí un alto valor de  $E_g$  cercano a 1.7 eV para el  $Sb_2S_3$ . El valor de  $J_{sc}$  inferior al de la figura 3.27 se debe a que la cristalización con el horneado en aire es insuficiente, debido a la temperatura relativamente menor usada en el tratamiento térmico en aire. El valor de  $\eta$  para la celda producida por horneado en aire es 0.21% con  $FF = 0.33$ . En la estructura a)  $CdS/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/Sb_2S_3/PbS$  se obtuvieron los siguientes resultados:  $V_{oc} = 550\text{ mV}$  y  $J_{sc} = 0.2\text{ mA/cm}^2$ . En la estructura b) se depositó una película de Se de 80 nm de espesor antes del depósito de la película de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  con la finalidad de compensar las pérdidas de Se ocurridas por sublimación asociadas al proceso de horneado.

Del uso de  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  como absorbidor en celdas solares comparado con

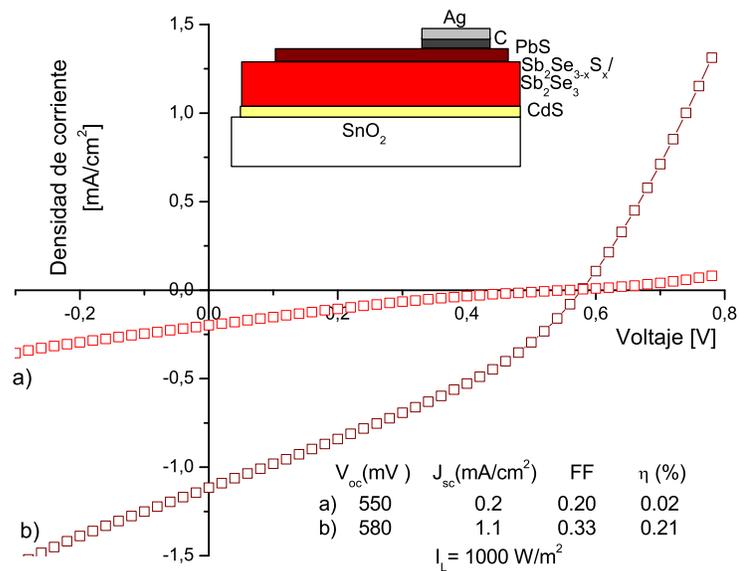


Figura 3.28: Curva  $J - V$  de la celda solar: a)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})/\text{PbS}$  y b)  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}(\text{cit})/\text{Se}(80\text{nm})/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3(280\text{nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(100\text{nm})/\text{PbS}$ ; la estructura fue horneada en aire a  $250^\circ\text{C}$  antes del depósito de PbS

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  (i) o (ii) se llega a las siguientes consideraciones:

- Sólo se utilizaron las películas de CdS(cit) porque ofrecen mayor  $V_{oc}$  comparado las películas de CdS(TEA). Las películas de PbS se depositaron a  $40^\circ\text{C}$  durante 2 h, por tener conductividad más alta con respecto a las depositadas a temperatura ambiente.
- En la estructura de celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbS}$  se observó que son necesarios dos depósitos secuenciales de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  para obtener 420 nm de espesor, con éste se obtienen celdas con características más adecuadas. Los espesores menores a 280 nm provocan degradación rápida de los parámetros de la celda y espesores mayores a 420 nm, obtenidos por doble depósito, inducen efectos de resistencia en serie.
- Aunque el horneado en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  en presencia de Se convierte la fase de óxido a la fase selenuro, en las celdas solares elaboradas con este tipo de horneado se observó una disminución del espesor debida a la pérdida de Se por sublimación. Las celdas obtenidas así presentaron características

inferiores. Sin embargo, la pérdida de Se puede evitarse depositando una película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  previo al horneado y, posteriormente, depositar la película de PbS.

- Con el horneado de estas dos películas a  $300\text{ }^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  se lleva a cabo formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}:\text{Sb}_2\text{O}_3$  con valor de  $x$  entre 1 y 2. Las celdas solares producidas con este tipo de solución sólida ofrecen características fotovoltaicas más adecuadas.

Para la fabricación de celdas solares conectadas en serie que componen los prototipos de módulos fotovoltaicos que se presentarán en el capítulo 4 se utilizó al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y la solución sólida que se forma por horneado de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Las celdas con el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  como absorbedor mostraron mejores características fotovoltaicas comparado con las de la solución sólida y las de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Por lo tanto, el mayor enfoque hacia el desarrollo de los módulos fotovoltaicos será con  $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}$  como absorbedor.

### 3.8. Celdas solares con compuestos ternarios I-V-VI como absorbedor

En esta sección se presenta el desarrollo de celdas solares con materiales ternarios basados en calcogenuros de antimonio, los cuales fueron la motivación inicial en este trabajo de tesis. Esta motivación surgió debido a que en el grupo se habían desarrollado anteriormente celdas solares de compuestos de  $\text{CuSbS}_2$  y  $\text{AgSbSe}_2$  con  $E_g$  entre 1.2 a 1.5 eV como material absorbedor con características fotovoltaicas prometedoras [41–43]. Sin embargo, durante el desarrollo de este proyecto (cuyos resultados se han descrito en las secciones anteriores) se observó que es posible obtener materiales absorbedores con  $E_g$  en ese intervalo de energía, que resulta en valores altos de  $J_{sc}$  como se mostró en la figura 2.33. Así mismo, se encontró que la utilización de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  como absorbedor en celdas solares es adecuada dada que se simplifican los procesos de elaboración y se obtienen celdas solares estables.

Las estructuras fotovoltaicas que se presentan en esta sección forman parte de una serie de experimentos enfocados en retomar las estructuras fotovoltaicas previamente reportados por el grupo con el motivo de superar las características obtenidas.

Con la integración de estos materiales en estructuras fotovoltaicas elaboradas por depósito químico se obtuvieron los siguientes resultados en este trabajo:

### Estructuras fotovoltaicas con $\text{CuSbS}_2$

La estructura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuS}/\text{Ag}$  que se muestra en la figura 3.29 se preparó depositando una capa de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (300 nm) sobre un sustrato de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  con capa previa de  $\text{CdS}$  (cit) de 100 nm de espesor y se horneó en  $\text{N}_2$  300 °C y 300 mTorr para convertir a la fase cristalina del material. En seguida se depósito otra película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (300 nm) y subsecuentemente una de  $\text{CuS}$  (50-100 nm). La estructura completa fue horneada en aire a 200 °C. Esta celda presentó  $V_{oc} = 460$  mV  $J_{sc} = 0.4$  mA/cm<sup>2</sup>.

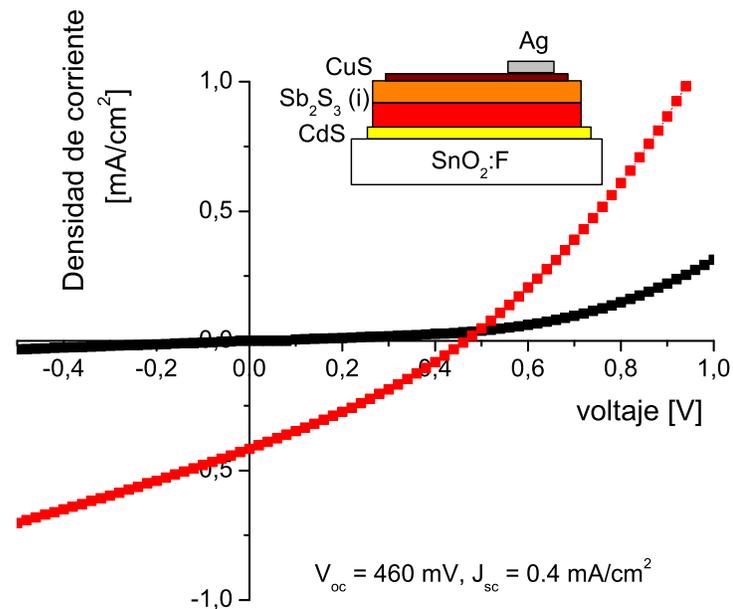


Figura 3.29: Curva  $J - V$  de celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuS}/\text{Ag}$  (3 kW/m<sup>2</sup> tung-hal)

En este caso si se logró superar el  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  reportados en [41] para celdas con  $\text{CuSbS}_2$ , sin embargo, existen problemas de estabilidad debido a la migración de Cu hacia la película de CdS, que causan la disminución de  $V_{oc}$  con el tiempo.

### Estructuras fotovoltaicas con $\text{AgSbSe}_2$

La estructura fotovoltaica  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Se}_{3-x}/\text{AgSbSe}_2/\text{Ag}$  que se muestra en la figura 3.30 consiste en una película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (300 nm) depositada sobre

CdS(cit) de 100 nm de espesor horneada en aire a 225 °C durante 30 min en contacto con una película de ZnS-Se-ZnS para convertir el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  a  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Posteriormente, se depositó otra película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y subsecuentemente una película de  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . La estructura completa se horneó en  $\text{N}_2$  a 200 °C durante 90 min en contacto con una película de ZnS-Se-ZnS para formar  $\text{AgSbSe}_2$ . En la figura 3.30 se muestra la curva  $J - V$  de dicha celda solar. La celda presentó  $V_{oc} = 450 \text{ mV}$  y  $J_{sc} = 1.4 \text{ mA/cm}^2$ .

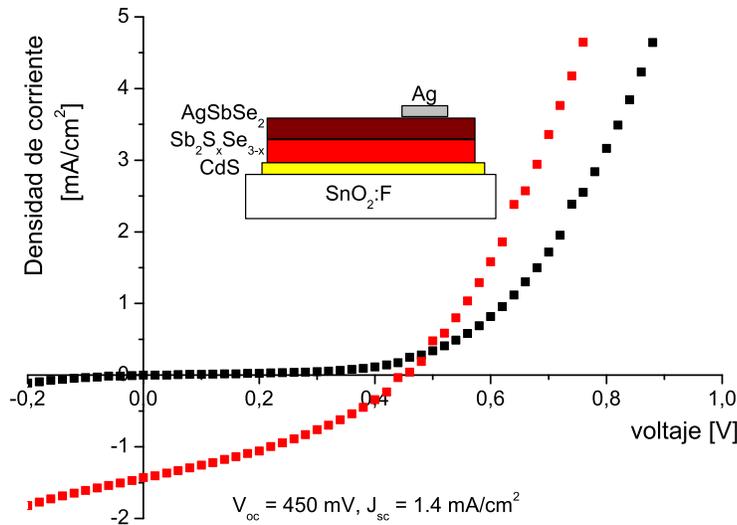


Figura 3.30: Curva  $J - V$  de la celda solar  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{AgSbSe}_2/\text{Ag}$  ( $3 \text{ kW/m}^2$  tung-hal)

En el caso de la celda con  $\text{AgSbSe}_2$  se comprobó que la técnica de depósito químico combinada con la evaporación de Ag y el horneado en presencia de Se es más conveniente para la formación del compuesto  $\text{AgSbSe}_2$ ; ya que los resultados reportados previamente [42, 43] son superiores con respecto a los de las celdas obtenidas implementando las modificaciones propuestas en esta tesis. Sin embargo, en este trabajo no se planteó utilizar la técnica de evaporación al vacío para la formación de los materiales.

Tanto en la celda solar de la figura 3.29 como en la de la figura 3.30 se observó una alta resistencia en serie comparable con el valor de la resistencia en paralelo. Es posible que el electrodo de plata reaccione con la película de  $\text{CuS}/\text{CuSbS}_2$  o  $\text{AgSbSe}_2$  perjudicando las características de las celdas. Se considera que el uso de pintura de carbón en suspensión que se implementó posteriormente en la fabricación de las celdas mejore estos parámetros.



---

## Capítulo 4

# Módulos fotovoltaicos de calcogenuros de antimonio como absorbedor

---

En el capítulo 3 se presentaron diferentes estructuras de celdas solares elaboradas por el depósito secuencial de películas de CdS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y PbS con  $V_{oc} > 500$  mV,  $J_{sc} > 1$  mA/cm<sup>2</sup> y  $\eta$  de hasta 1 % bajo iluminación de tung-hal de 1000 W/m<sup>2</sup>. Este capítulo trata el desarrollo y caracterización de pequeños módulos fotovoltaicos fabricados sobre sustratos de vidrio comercial con recubrimiento conductor transparente de SnO<sub>2</sub>:F, según el procedimiento de la figura 4.1. Las heterouniones entre los semiconductores involucrados en las celdas solares se analizan en la sección 4.3.

Los módulos se desarrollaron sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de SnO<sub>2</sub>:F de 2.5 cm x 7.5 cm o hasta 10 cm x 15 cm de área siguiendo la metodología de preparación de las celdas presentadas en el capítulo 3. Las celdas demarcadas con área de  $\approx 0.7$  cm<sup>2</sup> o hasta 7 cm<sup>2</sup> se conectaron en serie para producir prototipos de módulos con  $V_{oc}$  de 1.5 V hasta 12 V.

Las películas de CdS obtenidas con citrato de sodio o trietanolamina y conductividad eléctrica tipo-n funcionan como capa ventana en las celdas solares que integran los módulos. Aunque el valor de  $\sigma_d$  de estas películas es de  $2.5 \times 10^{-7}$  ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>, bajo iluminación  $\sigma_p$  es  $2.5 \times 10^{-4}$  ( $\Omega$  cm)<sup>-1</sup>. Para el análisis de las heterouniones se consideró la conductividad de las películas bajo iluminación, como se muestra en la tabla 4.2.

El componente absorbedor es el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>:Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o la solución sólida tipo

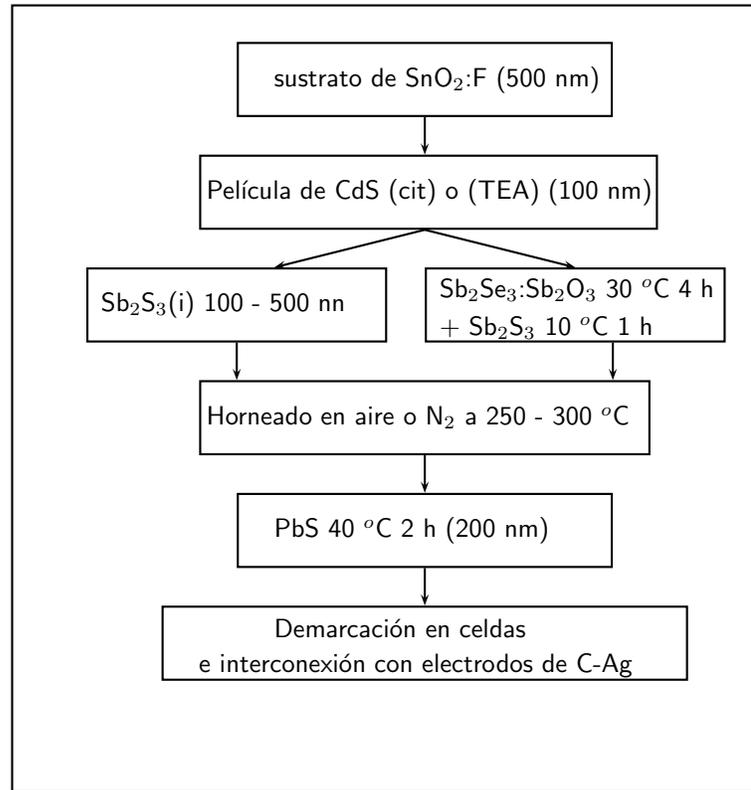


Figura 4.1: Procedimiento para la fabricación de los módulos fotovoltaicos

$\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  ( $x \approx 1$ ) que se forma entre ambos materiales mediante tratamientos térmicos posteriores al depósito. Tales películas presentan  $\sigma_d$  del orden de  $10^{-7}$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> tipo-p, este valor aumenta casi dos ordenes de magnitud bajo iluminación.

La conductividad de las películas de PbS con  $\sigma_d = 10^{-2}$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup>, es relativamente mayor a la de los calcogenuros de antimonio y, así, sirve como capa p<sup>+</sup> en la estructura de la celda y contribuye a la fotogeneración de portadores.

Como contacto del lado p se aplicaron por serigrafía electrodos de pasta de carbón en suspensión coloidal, debido a que con este tipo de electrodo no se ha detectado que reaccione con la película de PbS. Sobre los electrodos de carbón se aplicó pintura de plata de la marca DuPont, también por serigrafía, con la finalidad de mejorar la colección de portadores fotogenerados.

La medición de las curvas  $I - V$  bajo la radiación solar se hizo al medio día solar, para tener intensidades de radiación de  $1000 \text{ W/m}^2$  aproximadamente. Los datos de irradiancia se midieron usando un piranómetro *Kipp and Zonen* modelo CMP3 con constante de calibración de  $12.86 \mu\text{V/Wm}^{-2}$ .

Los resultados que se presentan en este capítulo sirven para mostrar la factibilidad de producir celdas solares en película delgada en áreas de hasta 100

$cm^2$  en las cuales tanto la capa ventana como la capa absorbadora se obtuvieron por la técnica de depósito químico. La eficiencia de conversión fotovoltaica que se alcanzó con tales celdas es menor al 1 %, mas cabe mencionar que la reproducibilidad y la capacidad de producción en mayor escala es un resultado importante.

## 4.1. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2S_3$

### 4.1.1. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2S_3(i)$

En la figura 4.2 se muestra la curva característica  $J - V$  de una celda típica de  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3(i)/PbS$  de  $1.5 cm^2$  de área que forma parte de las celdas conectadas en serie que integran el prototipo de módulo fotovoltaico de la figura 4.3. Las celdas se prepararon siguiendo el procedimiento de la figura 3.9 con  $Sb_2S_3(i)$  de 100 nm de espesor horneado en  $N_2$  a  $300 ^\circ C$ .

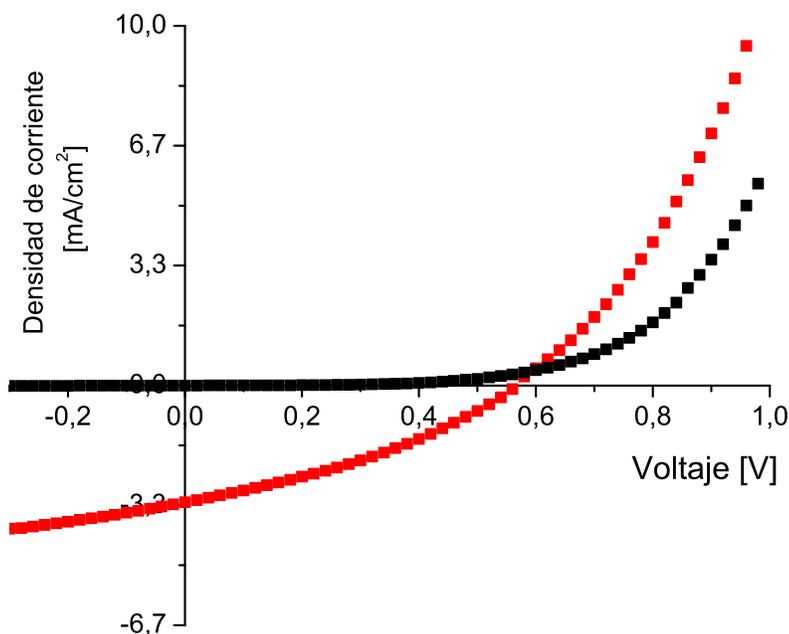


Figura 4.2: Curva característica  $J - V$  de la celda solar tipo  $SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3(i)/PbS$  de  $1.5 cm^2$  de area, que integra el prototipo de módulo fotovoltaico de la figura 4.3 medida con iluminación de  $1000 W/m^2$  (tung-hal)

En la figura 4.3 se muestra la curva característica  $I - V$  del prototipo de módulo fotovoltaico formado por la interconexión en serie de 5 pequeños módulos de 4 celdas de  $1.5 \text{ cm}^2$  conectadas en serie (figura 4.2). La medición de la curva  $I - V$  del módulo se hizo bajo radiación solar de incidencia normal de  $\approx 1000 \text{ W/m}^2$ .

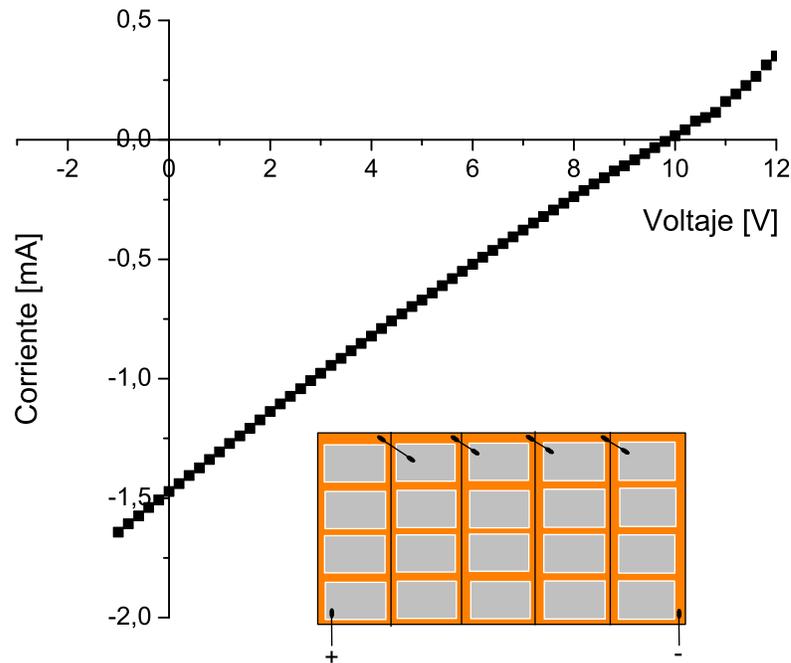


Figura 4.3: Curva  $I - V$  medida bajo radiación solar del prototipo de módulo fotovoltaico formado por la interconexión en serie de 4 pequeños módulos con celdas tipo  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$  de  $1.5 \text{ cm}^2$  de área cada una

Al elaborar el módulo fotovoltaico mediante la unión de los 4 pequeños módulos de  $2.5 \times 7.5 \text{ cm}$  la característica  $I - V$  resultó menor a lo esperada. Esto se atribuye a que la interconexión entre la celdas induce alta resistencia en serie y baja resistencia en paralelo. En consecuencia, el módulo fotovoltaico presenta características inferiores. En las celdas típicas de este tipo de  $0.4 \text{ cm}^2$  de área presentadas en el capítulo 3 (figura 3.11) se observó un  $V_{oc} = 640 \text{ mV}$  y  $J_{sc} = 3.7 \text{ mA}$ ,  $FF = 0.29$  y  $\eta = 0.7 \%$  en la celda con  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de  $100 \text{ nm}$  medida bajo la iluminación de  $1000 \text{ W/m}^2$  (tung-hal). Estos parámetros disminuyen a  $560 \text{ mV}$  y  $2.3 \text{ mA/cm}^2$  en las celdas de  $1.5 \text{ cm}^2$  que integran el modulo fotovoltaico y para el arreglo de los 5 pequeños módulos conectados en serie el voltaje promedio por

celda es aún menor, 500 mV, que para 20 celdas conectadas en serie suma 10 V, como se observa en la figura 4.3.

Para aminorar las pérdidas debidas a la interconexión entre los 5 pequeños módulos y con la finalidad de desarrollar dispositivos con perspectivas de aplicación en área grande, en este trabajo se propuso desarrollar los prototipos de módulos fotovoltaicos sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de  $SnO_2:F$  de 10 cm x 15 cm. De forma experimental se determinó que las condiciones óptimas para el depósito químico de los semiconductores involucrados para la fabricación de las celdas sobre los sustratos de 10 x 15 se lleva a cabo en configuración horizontal, vaciando las soluciones de reacción en charolas de vidrio y con los sustratos soportados sobre gomas de 6 mm de espesor.

Una vez concluido el depósito secuencial de las películas sobre el sustrato y realizados los tratamientos térmicos, el sustrato se ranuró para tener 10 celdas aisladas eléctricamente cada una de 7 cm<sup>2</sup>. Posteriormente, se aplicaron por serigrafía los electrodos de carbón en suspensión coloidal y después de secarlos durante 1h a 80 °C se colocaron electrodos de pintura de plata marca DuPont, también por serigrafía.

En la figura 4.4 se muestra la medición de  $V_{oc}$  del módulo formado por las 10 celdas de 7 cm<sup>2</sup> cada una; ésta se hizo bajo radiación solar de incidencia normal de  $\approx 1000$  W/m<sup>2</sup>.



Figura 4.4: Voltaje de circuito abierto del prototipo de módulo fotovoltaico de 10 cm x 15 cm obtenido por la interconexión en serie de 10 celdas tipo:  $SnO_2:F/CdS(hex)/Sb_2S_3(i)/PbS$  medido bajo radiación solar de 1000 W/m<sup>2</sup>

Las celdas que integran el módulo se obtuvieron de la misma manera como se explicó para la figura 3.11 para un espesor del  $Sb_2S_3(i)$  de 100 nm.

En el prototipo de módulo fotovoltaico el voltaje promedio por celda fue de 500 mV. Se observa de la medición con el multímetro digital que el  $V_{oc}$  entregado

por el módulo es de 4.55 mV y así el  $V_{oc}$  de cada celda es de 455 mV.

En la figura 4.5 se muestra la medición de la corriente de corto circuito medida bajo la radiación solar del prototipo de módulo fotovoltaico producido por la interconexión en serie de las 10 celdas mencionadas. En este caso el valor de  $I_{sc} = 7.20$  mA que se observan para el arreglo de 10 celdas de  $7\text{ cm}^2$  conectadas en serie (medido en el multímetro digital), de ahí un  $J_{sc} = 1\text{ mA/cm}^2$ .



Figura 4.5: Corriente de corto circuito del prototipo de módulo fotovoltaico de  $10\text{ cm} \times 15\text{ cm}$  obtenido por la interconexión en serie de 10 celdas tipo CdS(cit)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(i)/PbS de  $7\text{ cm}^2$  de área cada una, medido bajo radiación solar global de  $1000\text{ W/m}^2$

#### 4.1.2. Módulos fotovoltaicos con Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)

En la figura 4.6 se muestra la curva característica  $J - V$  de la celda solar tipo SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS preparada de igual manera que la celda de la figura 3.15. Aquí la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii) de 500 nm de espesor se depositó sobre la película de CdS(cit) de 100 nm y se horneó en N<sub>2</sub> a 250-300 °C a 10 Torr durante 30 min. Posteriormente, se depositó la película de PbS durante 2 h a 40 °C. La medición de la curva  $J - V$  se hizo bajo radiación solar de incidencia normal durante un periodo de 20 min. La irradiancia global durante la medición varió de 1029 a 1086 W/m<sup>2</sup> en el período.

El decaimiento en el valor de  $V_{oc}$  durante la medición se debe al incremento en el valor de  $J_o$  relacionado con el incremento en la temperatura dado por la ecuación:  $J_o(T) = (\text{CTE})T^3 \exp(-\frac{E_g}{k_B T})$ , donde los parámetros de la ecuación tienen su significado usual, descrito en el capítulo 1.

La curva  $I - V$  se midió bajo radiación solar de incidencia normal después de 20 min de exposición al sol. La irradiancia global durante la medición fue de

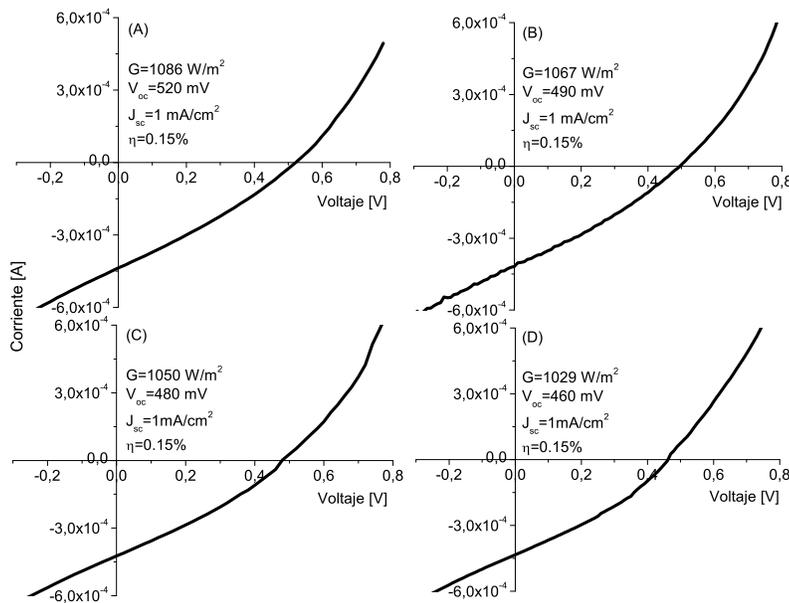


Figura 4.6: Curva característica  $I - V$  de la celda solar de la figura 3.15 medida bajo radiación solar de incidencia normal, empezando por la curva A) y finalizando con la curva D) durante el periodo de 20 min. La irradiancia durante la medición está indicada en cada curva

$1060 \text{ W/m}^2$ . Con un material absorbedor con  $E_g = 1.7 \text{ eV}$ , con la temperatura de operación de  $27 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $300 \text{ K}$ )  $J_o$  se duplica cada  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  y aumenta en aproximadamente un orden de magnitud para un incremento de temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Así, en la medición inicial, la temperatura de la celda era de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  y el  $V_{oc} = 520 \text{ mV}$ ; después de 20 min la celda alcanzó  $52 \text{ }^\circ\text{C}$  y en consecuencia, el  $V_{oc}$  cayó de  $520 \text{ mV}$  a  $460 \text{ mV}$  mientras que  $I_{sc}$  permaneció casi constante.

En la figura 4.7 se muestra la interconexión en serie de cuatro celdas tipo  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})/\text{PbS}$  (figura 4.6) de  $1.7 \text{ cm}^2$  de área cada una. Este arreglo produjo un valor de  $V_{oc} = 1.6 \text{ V}$  e  $I_{sc} = 4.1 \text{ mA}$ . En la figura 4.7 la curva (A) muestra la característica  $I - V$  en oscuridad y la curva (B) corresponde a la medición en iluminación. El esquema de interconexión de las celdas se ilustra dentro de la misma figura 4.7.

Las estructuras de celdas solares  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})/\text{PbS}$  del prototipo de módulo fotovoltaico que se muestra en la figura 4.8 se prepararon por depósito secuencial de películas de CdS,  $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$  y PbS sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ . Las celdas que componen el módulo son similares a las

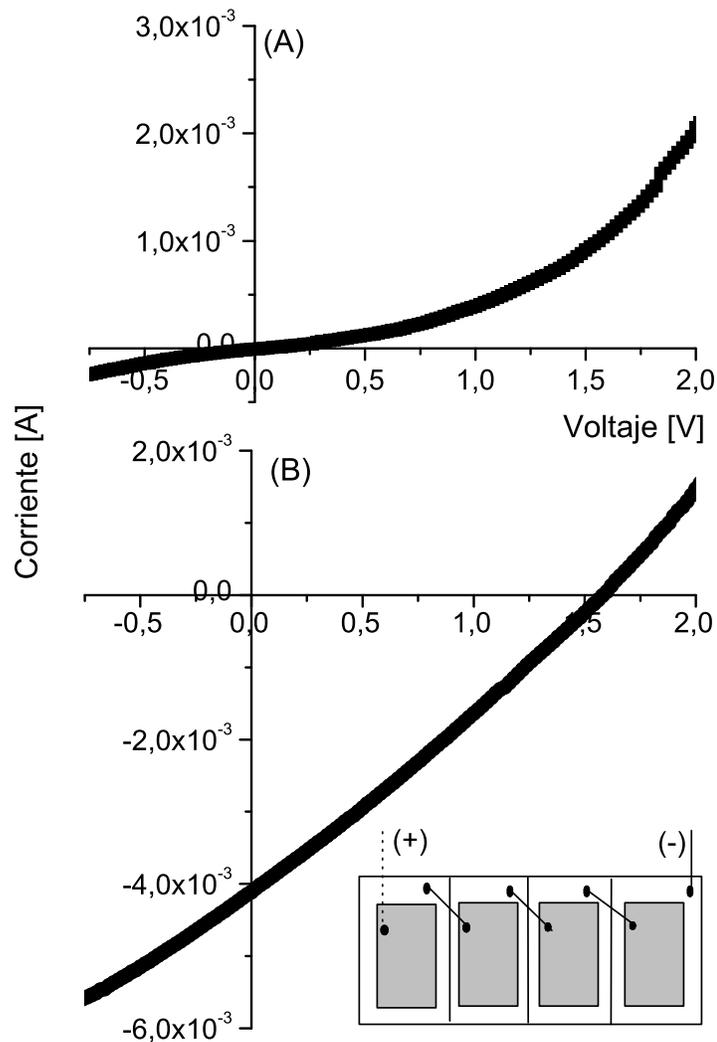


Figura 4.7: Curva  $I - V$  de cuatro celdas tipo TCO/CdS(cit)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS de 1.7 cm<sup>2</sup> cada una conectadas en serie medidas bajo radiación solar de incidencia normal de 1060 W/m<sup>2</sup>

de las figuras 3.15 y 3.18 presentadas en el capítulo 3.

En la figura 4.8 se muestra la curva característica  $I - V$  de cuatro celdas tipo SnO<sub>2</sub>:F/CdS(cit)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS y SnO<sub>2</sub>:F/CdS(TEA)/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(ii)/PbS conectadas en serie, cada una de 1 cm<sup>2</sup>.

En el caso del módulo con CdS(cit) el  $V_{oc}$  de cada celda es de 600 mV en promedio, valor típico para este tipo de celdas (figuras 3.10 y 3.15). Este arreglo

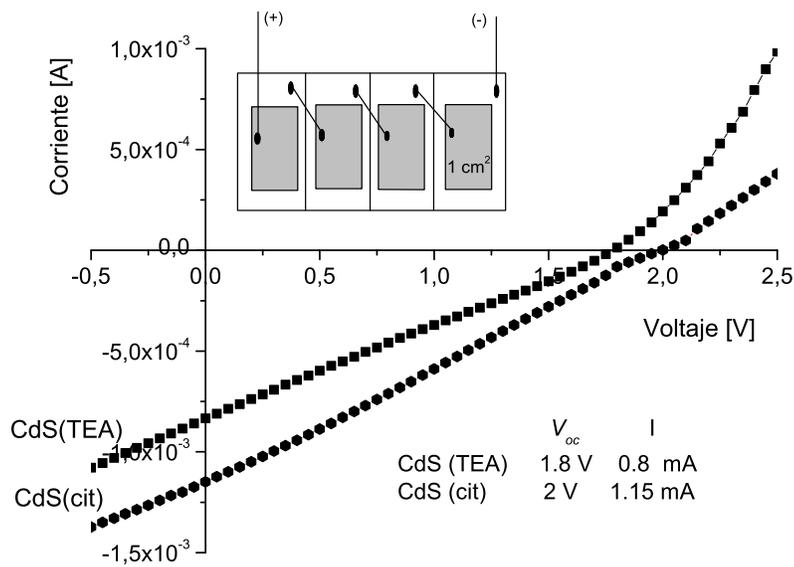


Figura 4.8: Curva  $I - V$  de cuatro celdas tipo CdS(cub o hex)/ $Sb_2S_3(ii)$ /PbS cada una de  $1 \text{ cm}^2$  conectadas en serie medidas bajo radiación solar global de  $1000 \text{ W/m}^2$

presentó un  $V_{oc} = 2 \text{ V}$  e  $I_{sc} = 1.15 \text{ mA}$ , bajo radiación solar. En el caso del módulo con CdS(TEA),  $V_{oc} = 1.8 \text{ V}$  e  $I_{sc} \approx 1 \text{ mA}$ , este valor corresponde con lo esperado ya que dado que individualmente cada celda de este tipo generó en promedio  $450 \text{ mV}$  bajo la radiación solar de  $1000 \text{ W/m}^2$ . La estabilidad a largo plazo de los electrodos de carbón/pintura de plata que se aplicaron sobre la película de PbS como contacto tipo-p no fue evaluada; sin embargo, cabe señalar que durante el transcurso de cuatro meses permanecieron estables, lo que permitió realizar mediciones periódicas de las características de las celdas al medio día solar durante cerca de 4 meses.

## 4.2. Módulos fotovoltaicos con $Sb_2Se_3$

En la figura 4.9 se muestra la reproducibilidad en área grande de celdas solares con  $Sb_2S_xSe_{3-x}:Sb_2O_3$  como absorbedor. Las celdas se prepararon de igual manera que las celdas presentadas en la figura 3.27. En este arreglo se conectaron cuatro celdas en serie, cada una de  $1 \text{ cm}^2$  de área. La corriente de corto circuito obtenida fue  $I_{sc} = 1.5 \text{ mA}$  y el voltaje  $V_{oc} = 1.95 \text{ V}$ .

La curva  $I - V$  se midió directamente bajo la radiación solar con incidencia

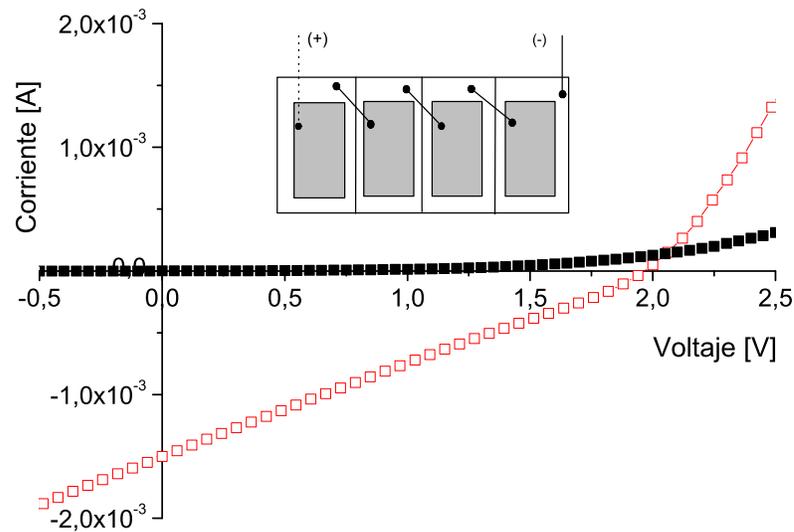


Figura 4.9: Curva  $I - V$  de cuatro celdas conectadas en serie cada una de  $1 \text{ cm}^2$  de área: (■) en la oscuridad y (□) bajo la radiación solar global de  $980 \text{ W/m}^2$

normal. La intensidad de la radiación global fue de  $980 \text{ W/m}^2$ . Los parámetros medidos en este caso fueron:  $V_{oc} = 1.9 \text{ V}$ ,  $I_{sc} = 1.5 \text{ mA}$ ,  $FF = 0.25$  y  $\eta = 0.19 \%$ . Este arreglo de celdas presentó alta resistencia en serie,  $250 \Omega$ , y baja resistencia en paralelo, sólo 4 veces el valor de resistencia en serie. Esto es evidente en la curva  $J - V$  de la figura 3.27 del capítulo 3, por lo que es necesario enfocar los esfuerzos en la búsqueda de electrodos más adecuados, mejorar los aislamientos entre capas y la interconexión de las celdas para reducir la resistencia en serie e incrementar la resistencia en paralelo.

Los resultados presentados en este capítulo forman parte de una prueba de concepto, que demuestra que las celdas solares en película delgada depositadas totalmente por depósito químico son escalables para producción en área grande.

### 4.3. Consideraciones hacia el mejoramiento de las celdas y los módulos

En esta sección se considera cada una de las heterouniones incluidas en las celdas fotovoltaicas presentadas en este trabajo de tesis. Para el cálculo de  $V_{bi}$  se utilizaron los valores de  $\chi$ ,  $\Phi$ , y  $E_g$  de los semiconductores involucrados, presentados en las tablas 2.10, 2.15, 3.3 y 3.5 y resumidos en esta sección en la

tabla 4.1. En la tabla 4.2 se muestra el valor estimado de  $V_{bi}$  de cada unión.

Tabla 4.1: Valores de  $\chi$ ,  $\Phi$ ,  $E_g$  y  $E_F$  de los materiales involucrados en este trabajo de tesis

Material	$E_g$ (eV)	$E_F$ (eV)	$\Phi$ (eV)	$\chi$ (eV)	Comentario
SnO <sub>2</sub> :F	3.7			4.36	sustrato conductor
CdS <sub>d</sub> (TEA)	2.45	1.89	5.35	4.80	en oscuridad
CdS <sub>d</sub> (cit)	2.59	2.05	5.33	4.80	en oscuridad
CdS <sub>p</sub> (TEA)	2.45	2.18	5.06	4.80	en iluminación
CdS <sub>p</sub> (cit)	2.59	2.24	5.14	4.80	en iluminación
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (i)	1.70	0.63	5.84	4.78	horneado 300 N <sub>2</sub>
Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ii)	1.70	0.49	5.98	4.78	horneado 250-300 N <sub>2</sub>
Sb <sub>2</sub> S <sub>1.6</sub> Se <sub>1.4</sub>	1.4	0.49	5.74	4.84	formada de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (i) 250 °C
Sb <sub>2</sub> S <sub>1.8</sub> Se <sub>1.2</sub>	1.4	0.52	5.72	4.85	formada de Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (ii) 250 °C
Sb <sub>2</sub> SSe <sub>2</sub>	1.58	0.57	5.71	4.71	formada de Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> :Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	1.13	0.51	5.49	4.88	horneado a 300 en N <sub>2</sub> + Se
PbS (a)	0.60	0.23	4.97	4.62	depositado a 40 °C 2 h
PbS (b)	0.60	0.3	4.90	4.62	depositado a 27 °C 15 h
C			5.1		en suspensión coloidal
Ag			4.3		pintura marca DuPont

Se observa que las heterouniones CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> o CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> pueden tener valores de  $V_{bi}$  de 0.33 a 0.93 V. Así mismo las uniones Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbS o Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/PbS pueden tener valores de  $V_{bi}$  de 0.72 a 0.8 V. Así el  $V_{oc}$  de 640 mV medido con electrodos de carbón en suspensión y pintura de plata y de hasta 700 mV sin electrodos puede ser contabilizado. Se espera que con trabajo futuro en la optimización de la conductividad de las capas los resultados puedan ser superados. Se deberán considerar tratamientos térmicos posteriores al depósito de los materiales o buscar materiales alternativos en algunos casos.

En la tabla 4.2 para el cálculo de  $V_{bi}$  se consideró la conductividad del CdS (cit) o (TEA) en iluminación (p). El PbS(a) corresponde a las características del PbS depositado a 40 °C y PbS(b) es el depositado temperatura ambiente.

Tabla 4.2: Valores esperados de  $V_{bi}$  de las heterouniones involucradas en este trabajo de tesis

Unión	$qV_{bi}$ [eV]	Comentario
$CdS_p(TEA)/Sb_2S_3(i)$	0.78	horneado en $N_2$ a 300 °C
$CdS_p(TEA)/Sb_2S_3(ii)$	0.92	horneado en $N_2$ a 250 °C
$CdS_p(cit)/Sb_2S_3(i)$	0.70	horneado en $N_2$ a 300 °C
$CdS_p(cit)/Sb_2S_3(ii)$	0.84	horneado en $N_2$ a 250 °C
$CdS_p(TEA)/Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$	0.68	de $Sb_2S_3(i)$ a 250 °C aire
$CdS_p(TEA)/Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$	0.66	de $Sb_2S_3(ii)$ a 250 °C aire
$CdS_p(cit)/Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}$	0.60	de $Sb_2S_3(i)$ a 250 °C aire
$CdS_p(cit)/Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$	0.58	de $Sb_2S_3(ii)$ a 250 °C aire
$CdS_p(TEA)/Sb_2SSe_2:Sb_2O_3$	0.65	de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3 + Sb_2S_3(i)$
$CdS_p(cit)/Sb_2SSe_2:Sb_2O_3$	0.57	de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3 + Sb_2S_3(i)$
$CdS_p(TEA)/Sb_2Se_3$	0.43	horneado en $N_2$ a 300 °C + Se
$CdS_p(cit)/Sb_2Se_3$	0.35	horneado en $N_2$ a 300 °C + Se
$Sb_2S_3(i)/PbS(a)$	0.87	PbS 40 °C 2 h
$Sb_2S_3(i)/PbS(b)$	0.94	PbS 27 °C 15 h
$Sb_2S_3(ii)/PbS(a)$	1.01	PbS 40 °C 2 h
$Sb_2S_3(ii)/PbS(b)$	1.08	PbS 27 °C 15 h
$Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}/PbS(a)$	0.77	la solución sólida de $Sb_2S_3(i)$ a 250 °C aire
$Sb_2S_{1.6}Se_{1.4}/PbS(b)$	0.84	la solución sólida de $Sb_2S_3(i)$ a 250 °C aire
$Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}/PbS(a)$	0.75	la solución sólida de $Sb_2S_3(ii)$ a 250 °C aire
$Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}/PbS(b)$	0.82	la solución sólida de $Sb_2S_3(ii)$ a 250 °C aire
$Sb_2SSe_2:Sb_2O_3/PbS(a)$	0.74	la solución sólida de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3 + Sb_2S_3(i)$
$Sb_2SSe_2:Sb_2O_3/PbS(b)$	0.81	la solución sólida de $Sb_2Se_3:Sb_2O_3 + Sb_2S_3(i)$
$Sb_2Se_3/PbS(a)$	0.52	horneado en $N_2$ a 300 °C + Se
$Sb_2Se_3/PbS(b)$	0.59	horneado en $N_2$ a 300 °C + Se
$PbS(a)/C$	0.13	electrodo de carbón en suspensión coloidal
$PbS(a)/Ag$	0.67	electrodo de pintura de plata
$PbS(b)/C$	0.20	electrodo de carbón en suspensión coloidal
$PbS(b)/Ag$	0.60	electrodo de pintura de plata

---

## Síntesis de los resultados, conclusiones y consideraciones para el trabajo futuro

---

La motivación del presente trabajo de tesis fue desarrollar celdas solares en película delgada policristalina que utilicen materiales relativamente baratos, menos tóxicos y de mayor abundancia y disponibilidad sobre la corteza terrestre utilizando técnicas de depósito sencillas y escalables para la producción en área grande, que requieran una mínima inversión de capital.

Los objetivos planteados en este trabajo de investigación se enfocaron en:

- El estudio del depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de antimonio,  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , así como de la solución sólida tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  que se forma entre ambos materiales mediante tratamientos térmicos a temperatura mayor a 200 °C, con el fin de contribuir al mejoramiento de los resultados previamente publicados.
- Optimización de espesores y de los procesos de horneado de las películas de calcogenuros de antimonio para obtener características ópticas y eléctricas adecuadas para su aplicación en celdas solares como material absorbedor.
- Desarrollo de celdas solares por depósito químico secuencial de películas delgadas semiconductoras obtenidas sobre sustratos vidrio comercial de 3 mm con recubrimiento conductor transparente de  $SnO_2:F$ .
- Desarrollo de pequeños módulos fotovoltaicos como prueba de concepto para aplicación en área grande.

A continuación se presenta una síntesis de los resultados obtenidos, las conclusiones principales, así mismo algunas sugerencias para trabajos futuros en este tema:

### **Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3$**

- Se obtienen películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  utilizando dos diferentes soluciones de reacción. Las películas del baño (i) (tabla 2.1) utilizan tricloruro de antimonio como fuente de iones de Sb. En 6 h de depósito a temperatura de 1 °C y colocando los sustratos en posición horizontal dentro del baño que contiene la solución (figura 2.1), se alcanzan espesores de películas de hasta 600 nm (figura 2.2). Las películas del baño (ii) (tabla 2.2) se obtienen utilizando tartrato de antimonio y potasio como fuente de iones de Sb. Con los sustratos colocados en posición horizontal y a temperatura de depósito de 40 °C se alcanzan espesores de películas de 300 nm en 18 h. Esta configuración de depósito evita que el precipitado que usualmente se forma por la técnica de depósito químico se adhiera a las películas. De esta manera resultan películas uniformes, sin variaciones de espesor y con superficie especularmente reflectiva.
- La formación de la fase cristalina del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) o (ii) ocurre sólo después del horneado a temperatura mayor a 250 °C. Las películas sin hornear no presentan picos de XRD, por lo tanto, se consideran amorfas (figuras 2.4 y 2.5). Los patrones de XRD de las películas del baño (i) muestran que los picos cristalinos corresponden a los del patrón estándar del mineral estibinita (PDF 42-1393), con crecimiento preferencial de los granos cristalinos paralelo al sustrato con el plano (020). La intensidad de los picos aumenta con el espesor de la película. Los parámetros de red de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) de 500 nm evaluados en las posiciones de los picos de XRD por los planos (020), (120) y (221) son:  $a = 11.1729 \text{ \AA}$ ,  $b = 11.26 \text{ \AA}$  y  $c = 3.8288 \text{ \AA}$ . Los valores de  $a$ ,  $b$ , y  $c$  en el patrón estándar (PDF 42-1393) son:  $a=11.239 \text{ \AA}$ ,  $b=11.313 \text{ \AA}$  y  $c=3.8411 \text{ \AA}$ . Los parámetros de red de la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (ii) de 300 nm evaluados en los planos (020), (120) y (221) son:  $a=11.3419 \text{ \AA}$ ,  $b=11.3662 \text{ \AA}$  y  $c=3.81688 \text{ \AA}$ . Estas películas policristalinas no presentaron orientación preferencial hacia ningún plano.
- El coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  calculado de las mediciones ópticas y del espesor de las películas está en el orden de  $10^4$  a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible de la radiación electromagnética (figura 2.7). El valor de  $E_g$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  sin hornear es  $E_g = 2.12 \text{ eV}$  y disminuye a  $E_g \approx 1.7 \text{ eV}$  para las películas que se obtienen después del horneado en  $\text{N}_2$  a 300 °C

(figura 2.8), en general de acuerdo con lo reportado para este material. Las películas obtenidas con ambas formulaciones son fotoconductoras (figuras 2.9 y 2.10); los valores de conductividad eléctrica en oscuridad de estas películas son del orden de  $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , consistente con lo reportado en la literatura.

#### **Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$**

- Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  se obtienen depositando por separado películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  del baño (i) o (ii) y películas de Se (tabla 2.11). Posteriormente estas películas se someten a un proceso de horneado que promueve la cristalización y la incorporación de Se por sustitución de algunos sitios de S en el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . En 8 horas de depósito a  $10^\circ\text{C}$  se obtienen películas de Se de  $\approx 300$  nm de espesor (sobre sustratos de vidrio con capa de ZnS). Con el tratamiento térmico a temperatura mayor a  $200^\circ\text{C}$  ya sea en aire o en  $\text{N}_2$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  - Se puestas en contacto se forma la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .
- Los análisis de XRD de películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  horneadas en presencia de Se muestran que durante el proceso de horneado se lleva a cabo la formación de la solución sólida  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  (figuras 2.14, 2.15 y 2.16) ya que la posición de los picos de XRD cae entre las posiciones de los picos del patrón estándar del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF 42-1393) y del patrón estándar del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF 15-0861). Los valores de  $x$  estimados entre 0.5 y 2.2 dependen del espesor de las películas y de las condiciones de horneado ( tablas 2.12, 2.13, 2.14).
- El coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  de estas películas en la región visible de la radiación electromagnética es  $\alpha \approx 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$  (figura 2.19). El valor de  $E_g$  de las películas se determinó de la gráfica  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  vs.  $h\nu$ , y de aquí se establece que  $E_g$  es directa pero involucra transiciones prohibidas (figuras 2.20 y 2.21).
- Las películas de la solución sólida son fotosensibles (figuras 2.22 y 2.23); la conductividad en oscuridad está en el orden de  $10^{-8}$  a  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ , un orden de magnitud mayor comparado con el de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La fotoconductividad es mayor por casi dos órdenes de magnitud.

#### **Películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3$**

- Las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (tabla 2.16) se obtienen a temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante 4 h de depósito y alcanzan un espesor de 280 nm. Con la técnica

de depósito químico las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  crecen con una fase coexistente de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  y por esto se designa a este material como  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

- Las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin hornear son amorfas; la fase cristalina del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF-15 0861) se obtiene por horneado a  $300^\circ\text{C}$  en  $\text{N}_2$  en presencia de Se (figura 2.25). El tamaño promedio del grano cristalino evaluado con la fórmula de Scherrer aplicada al pico (221) es de 22 nm. El horneado de la película de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin la fuente de vapor de Se resulta en la conversión de la película amorfa a policristalina de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  distribuida de manera homogénea.
- El coeficiente de absorción óptica  $\alpha$  del material cristalino en la región visible de la radiación electromagnética está en el orden de  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  lo que implica que para absorber el 95 % de la radiación en la región del visible, son necesarios 300 nm de este material. El valor de  $E_g$  es 1.13 eV para la película de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalina. La gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs.  $h\nu$  (figura 2.27) es recta, lo que indica que las transiciones involucradas en la absorción óptica corresponden a una  $E_g$  indirecta, de acuerdo con lo reportado en la literatura para este material.
- Las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  sin hornear así como las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$  cristalinas formadas por el horneado en  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  son fotosensibles (figura 2.28). El valor de  $\sigma_d$  de la película sin hornear es del orden de  $10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  el cual incrementa en más dos órdenes de magnitud bajo la iluminación. Para las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  cristalinas  $\sigma_d$  es  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  e incrementa por dos órdenes de magnitud bajo iluminación.

### **Celdas solares con calcogenuros de antimonio**

Se obtienen celdas solares depositando películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  de los dos diferentes baños, (i) o (ii), películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  o de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  sobre sustratos vidrio comercial de 3 mm con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$  (TCO) y capa previa de CdS de  $\approx 100$  nm de espesor.

Los tratamientos térmicos de las películas en aire o en  $\text{N}_2$  a temperatura de  $250\text{-}300^\circ\text{C}$  con o sin vapor de Se son necesarios para mejorar la cristalinidad y la fotosensibilidad.

Las películas delgadas de PbS utilizadas como capa  $p^+$  de conductividad eléctrica  $\sigma_d = 0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$  relativamente mayor a la del absorbedor sirven para facilitar la generación del  $V_{bi}$  necesario para la separación de cargas en la celda solar.

Los electrodos de carbón en suspensión inhiben la reacción entre la pintura de plata y la película de PbS posteriormente se deben colocar electrodos de pintura

de plata para mejorar la corriente.

De la caracterización de las estructuras fotovoltaicas mediante la medición de la curva  $J - V$ , se obtienen los parámetros básicos que definen las características de las celdas solares:  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ ,  $FF$  y  $\eta$ .

De las celdas solares desarrolladas en este trabajo de tesis se concluye lo siguiente:

- En las celdas solares que integran al  $Sb_2S_3$  como absorbedor el valor de  $V_{oc}$  que se obtiene utilizando CdS (cit) alcanza hasta 640 mV, independientemente de que la película de  $Sb_2S_3$  se obtenga a partir del baño (i) o (ii), debido a que  $E_g$  es semejante con ambas formulaciones. Sin embargo, el valor de  $J_{sc}$  de la celda con  $Sb_2S_3$  (ii) es 3 veces mayor al de la celda con  $Sb_2S_3$  (i). Las celdas de este tipo presentan eficiencias de conversión de  $\eta \approx 1\%$  (figuras 3.10 y 3.15). El tratamiento térmico de las películas de  $Sb_2S_3$  (i) o (ii) en  $N_2$  produce celdas solares de características más adecuadas que las que se obtienen sin tratamiento térmico o con horneado en aire.
- En las celdas solares con  $SnO_2:F/CdS/Sb_2Se_3:Sb_2O_3/Sb_2S_3/PbS$  (figura 3.27) el  $V_{oc}$  se reduce a 520 mV debido a la disminución de  $E_g$  del principal absorbedor  $Sb_2Se_3:Sb_2O_3$  a 1.3 eV; sin embargo,  $J_{sc}$  se incrementó a 4.2 mA/cm<sup>2</sup> debido a que la absorción óptica es mejor, por lo tanto, la corriente fotogenerada aumenta. Para esta celda  $FF = 0.28$  y  $\eta = 0.66\%$ .
- En las estructuras de celdas solares en las cuales se utiliza la solución sólida tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  formada por el horneado a 250 °C en aire se obtiene  $V_{oc} = 580$  mV y  $J_{sc}$  de  $\approx 3$  mA/cm<sup>2</sup>.
- El valor de  $V_{oc}$  con CdS (TEA) ( $E_g = 2.45$  eV) como material ventana es en general 100 mV menor que cuando se utiliza CdS (cit) ( $E_g = 2.58$  eV).
- Los parámetros de la celda se ven afectados por la alta resistencia en serie comparada con la resistencia en paralelo. Esto sugiere que es necesario mejorar los contactos eléctricos de las celdas.

### Prototipos de Módulos Fotovoltaicos

La uniformidad del depósito químico secuencial de películas delgadas permite el desarrollo de prototipos de módulos fotovoltaicos sobre sustratos de vidrio comercial de 3 mm (TEC 8 o TEC 15) de la marca Pilkington de 10 cm x 15 cm, en los cuales 10 celdas solares de 7 cm<sup>2</sup> de área cada una conectadas en serie sirven como prototipo para la fabricación de módulos de prueba.

Con este arreglo se obtiene un  $V_{oc}$  promedio de 500 mV por celda, valor típico en este tipo de arreglos debido a las pérdidas por la interconexión. El voltaje generado por la interconexión de las 10 celdas en serie medidas bajo la radiación solar es de 4.55 V (figura 4.4). La corriente de corto circuito es  $I_{sc} = 7.20$  mA (figura 4.5).

Estos resultados forman parte del esfuerzo realizado en esta tesis para producir celdas solares en película delgada por la técnica de depósito químico, probar la reproducibilidad y la capacidad de producción en mayor escala. Así con los resultados obtenidos se cumplen los objetivos planteados en este trabajo de tesis.

## **Trabajo Futuro**

Por falta de valores experimentales de afinidad electrónica de los calcogenuros de antimonio, se evaluó su valor a través de los valores de electronegatividad de los elementos (tabla 1.1). Esto permitió estimar los niveles de energía de las uniones involucradas en las celdas solares, sugiriendo valores de potencial en las interfaces que se presentaron en la sección 4.3. Las consideraciones presentadas aquí sirven para optimizar las características del material o la selección de otros materiales que sustituyan algunas de las películas que componen las estructuras.

En la consideración acerca del electrodo sobre el PbS, se determinó que la pintura de carbón en suspensión cumple con la función de trabajo para un contacto óhmico; sin embargo, la resistividad de esta pintura es alta y forma parte de los factores que generan la alta resistencia en serie y el bajo factor de forma. La disminución del espesor de la pintura de carbón produce degradación de la celda. Por lo tanto, se propone la búsqueda de materiales adecuados y la metodología de aplicación de éstos sobre la película de PbS como el principal aspecto en el trabajo futuro para mejorar las características fotovoltaicas de todas las celdas con  $Sb_2S_3/PbS$ ,  $Sb_2S_xSe_{3-x}/PbS$  y  $Sb_2Se_3/PbS$  presentadas en este trabajo.

---

## Bibliografía

---

- [1] <http://www.iea.org/Textbase/stats> (2008), International Energy Agency.
- [2] A. J. Waldau (2004) Status of thin film solar cells in research, production and the market. *Solar Energy*, **77**, 667–678.
- [3] A. J. Waldau (2006) European photovoltaics in world wide comparison. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **352**, 1922–1927.
- [4] T. Surek (2005) Crystal growth and materials research in photovoltaics: progress and challenges. *Journal of Crystal Growth*, **275**, 292–304.
- [5] L. L. Kazmerski (2006) Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **150**, 105–135.
- [6] N. G. Dhere (2006) Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2181–2190.
- [7] A. Rothwarf, A. M. Barnett (1977) Design analysis of the Thin Film CdS-Cu<sub>2</sub>S solar cell. *IEEE Transactions on Electron Devices*, **24**, 381–387.
- [8] G. Liu, T. Schulmeyer, J. Brotz, A. Klein, W. Jaegermann (2003) Interface properties and band alignment of Cu<sub>2</sub>S/CdS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **431-432**, 477–482.
- [9] U. Rau, H. W. Schock (1999) Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> heterojunction solar cells-recent achievements, current understanding, and future challenges. *Applied Physics A Materials Science & Processing*, **69**, 131–147.

- [10] L. Kronik, D. Cahen, H. W. Schock (1998) Effects of sodium on polycrystalline  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  and its solar cell performance. *Advanced Materials*, **10**, 31–36.
- [11] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. Abu Shama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas, R. Noufi (2005) Diode characteristics in state-of-the-art  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$  solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **13**, 209–216.
- [12] R. Kniese, M. Lammer, U. Rau, M. Powalla (2004) Minority carrier collection in  $\text{CuGaSe}_2$  solar cells. *Thin Solid Films*, **451-452**, 430–433.
- [13] R. Kniese, U. Rau, M. Powalla (2003) High band gap  $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$  solar cells and modules prepared with in-line co-evaporation. *Thin Solid Films*, **431-432**, 543–547.
- [14] J. H. Werner, J. Mattheis, U. Rau (2004) Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ . *Thin Solid Films*, **480-481**, 399–409.
- [15] M. D. Archer and R. Hill (2001) *Clean Electricity from Photovoltaics*. Imperial College Press.
- [16] U. Reislöhner, M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, W. Witthuhn (2007) Doping profiles in  $\text{CdTe}/\text{CdS}$  thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **515**, 6175–6178.
- [17] M. Burgelman, P. Nollet, S. Degrave (1999) Electronic behaviour of thin-film  $\text{CdTe}$  solar cells. *Applied Physics A Materials Science and Processing*, **69**, 149–153.
- [18] M. Hädrich, N. Lorenz, H. Metzner, U. Reislöhner, S. Mack, M. Gossila, W. Witthuhn (2007)  $\text{CdTe}-\text{CdS}$  solar cells production in a new baseline and investigation of material properties. *Thin Solid Films*, **515**, 5804–5807.
- [19] S. S. Hegedus, B. E. McCandless (2005)  $\text{CdTe}$  contacts for  $\text{CdTe}/\text{CdS}$  solar cells: effect of  $\text{Cu}$  thickness, surface preparation and recontacting on device performance and stability. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **88**, 75–95.
- [20] S. H. Demtsu, D. S. Albin, J. W. Pankow, A. Davies (2006) Stability study of  $\text{CdS}/\text{CdTe}$  solar cells made with  $\text{Ag}$  and  $\text{Ni}$  back-contacts. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90**, 2934–2943.

- [21] M. A. Green, K. Emery, D. L. King, Y. Hishikawa and W. Warta (2007) Solar cell efficiency tables (Version 29). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **15**, 35–40.
- [22] K. Zweibel (1999) Issues in thin film PV manufacturing cost reduction. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **59**, 1–18.
- [23] K. Zweibel (2000) Thin film PV manufacturing: Materials costs and their optimization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **63**, 375–386.
- [24] B. A. Anderson (2000) Materials availability for large-scale thin-film photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **8**, 61–76.
- [25] H. Katagiri, K. Saitoh, T. Washio, H. Shinohara, T. Kurumadani, S. Miyajima (2001) Development of thin film solar cell based on  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films. *Solar Energy Materials and Solar cells*, **65**, 141–148.
- [26] J. S. Seol, S. Y. Lee, J. C. Lee, H. D. Nam, K. H. Kim (2003) Electrical and optical properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films prepared by rf magnetron sputtering process. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **75**, 155–162.
- [27] N. Kamoun, H. Bouzouita, B. Rezig (2007) Fabrication and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, **515**, 5949–5952.
- [28] J. J. Scragg, P. J. Dale, L. M. Peter (2008) Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ . *Electrochemistry Communications*, **10**, 639–642.
- [29] K. Tanaka, N. Moritake, H. Uchiki (2007) Preparation of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **91**, 1199–1201.
- [30] S. Schorr, A. Weber, V. Honkimäki, H. W. Schock (2009) In-situ investigation of the kesterite formation from binary and ternary sulphides. *Thin Solid Films*, **517**, 2461–2464.
- [31] H. Katagiri (2005)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cell. *Thin Solid Films*, **480-481**, 426–432.
- [32] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, H. Katagiri (2007)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  type thin film solar cells using abundant materials. *Thin Solid Films*, **515**, 5997–5999.

- [33] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi (2009) Development of CZTS-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, **517**, 2455–2460.
- [34] K. Tanaka, M. Oonuki, N. Moritake, H. Uchiki (2009)  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin film solar cells prepared by non-vacuum processing. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **93**, 583–587.
- [35] H. Dittrich, A. Bieniok, U. Brendel, M. Grodzicki, D. Topa (2007) Sulfosalts - A new class of compound semiconductors for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, **515**, 5745–5750.
- [36] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair (1998) Chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ -CuS thin films. *Journal of Electrochemical Society*, **145**, 2113–2120.
- [37] Y. Rodríguez-Lazcano, L. Guerrero, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, P. K. Nair (1999) Antimony chalcogenide thin films: Chemical bath deposition and formation of new materials by post deposition thermal processing. *Superficies y Vacío*, **9**, 100–103.
- [38] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2001)  $\text{CuSbS}_2$  thin films formed through annealing chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_2$ -CuS thin films. *Journal of Crystal Growth*, **223**, 399–406.
- [39] S. Manolache, A. Duta, L. Isac, M. Nanu, A. Goossens, J. Schoonman (2007) The influence of the precursor concentration on  $\text{CuSbS}_2$  thin films deposited from aqueous solutions. *Thin Solid Films*, **515**, 5957–5960.
- [40] A. Rabhi, B. R., M. Kanzari (2008) Growth and vacuum post-annealing effect on the properties of the new absorber  $\text{CuSbS}_2$  thin films. *Materials Letters*, **62**, 3576–3578.
- [41] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2005) Photovoltaic p-i-n structure of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{CuSbS}_2$  absorber films obtained via chemical bath deposition. *Journal of Electrochemical Society*, **152**, G635.
- [42] K. Bindu, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2005) Semiconducting  $\text{AgSbSe}_2$  thin films and its application in a photovoltaic structure. *Semiconductor Science and Technology*, **20**, 496–504.
- [43] K. Bindu, M. T. S. Nair, T. K. D. Roy, P. K. Nair (2006) Chemically deposited photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide absorber films. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **9**, G195–G199.

- [44] www.metalprices.com.
- [45] O. Madelung (1992) *Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- [46] O. Savadogo, K. C. Mandal (1991) Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films. *Solar Energy Materials*, **26**, 117–136.
- [47] I. Grozdanov (1994) A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films. *Semicond. Sci. Technology*, **9**, 1234–1244.
- [48] R. S. Mane, C. D. Lokhande (2000) Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Material Chemistry and Physics*, **65**, 1–31.
- [49] K. C. Mandal, A. Mondal (1990) *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 1339–1341.
- [50] O. Savadogo, K. C. Mandal (1994) Fabrication of low-cost n-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/p-Ge heterojunction solar cells. *Physics D: Applied Physics*, **27**, 1070–1075.
- [51] O. Savadogo, K. C. Mandal (1994) Low cost schottky barrier solar cells fabricated on CdSe and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films chemically deposited with silicotungstic acid. *Journal of Electrochemical Society*, **141**, 2871–2877.
- [52] E. Cárdenas, A. Arato, E. Perez-Tijerina, T. K. D. Roy, G. A. Castillo, B. Krishnan (2009) Carbon-doped Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Structural, optical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **93**, 33–36.
- [53] A. Arato, E. Cárdenas, S. Shaji, J. J. O'Brien, J. Liu, G. A. Castillo, T. K. Das Roy, B. Krishnan (2009) Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:C/CdS p-n junction by laser irradiation. *Thin Solid Films*, **517**, 2493–2496.
- [54] L. P. Deshmukh, S. G. Holikatti, B. P. Rane, B. M. More, P. P. Han-kare (1994) Preparation and properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films for photoelectrochemical applications. *Journal of Electrochemical Society*, **141**, 1779–1783.
- [55] V. V. Killedar, C. D. Lokhande, C. H. Bhosale (1997) Preparation and characterization of spray deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films from non-aqueous medium. *Materials Chemistry and Physics*, **47**, 104–107.
- [56] V. V. Killedar, K. Y. Rajpure, P. S. Patil, C. H. Bhosale (1999) Transient photoconductivity measurements of spray deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films from non-aqueous medium. *Materials Chemistry and Physics*, **59**, 23–241.

- [57] R. S. Mane, B. R. Sankapal, C. D. Lokhande (1999) Non-aqueous chemical bath deposition of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. *Thin Solid Films*, **353**, 29–32.
- [58] R. S. Mane, C. D. Lokhande (2002) Photoelectrochemical cells based on nanocrystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. *Materials Chemistry and Physics*, **78**, 385–392.
- [59] R. S. Mane, C. D. Lokhande (2003) Thickness-dependent properties of chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films. *Materials Chemistry and Physics*, **82**, 347–354.
- [60] R. S. Mane, C. D. Lokhande (2003) HRTEM, SEM and XRD characterization of nanocrystalline  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films deposited by chemical bath route. *Surface and Coatings Technology*, **172**, 51–56.
- [61] J. I. Pankove (1971) *Optical Processes in Semiconductors*. Dover, New York.
- [62] D. K. Schroder (1998) *Semiconductor Material and Device Characterization*. John Wiley and Sons, New York.
- [63] D. Y. Suárez-Sandoval, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2006) Photoconductive antimony sulfide-selenide thin films produced by heating chemically deposited Se- $\text{Sb}_2\text{S}_3$  layer. *Journal of Electrochemical Society*, **153**, C91.
- [64] P. Pramanik, R. N. Bhattacharya (1982) Chemical method for the deposition of thin film of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . *Journal of Solid State Chemistry*, **44**, 425.
- [65] R. N. Bhattacharya, P. Pramanik (1982) Chemical methods for the deposition of thin films of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . *Journal of Electrochemical Society*, **129**, 1642–1643.
- [66] G. Hodes (2003) *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Thin Films*. Marcel Dekker, Inc. New York.
- [67] Y. Rodríguez-Lazcano, Y. Peña, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2005) Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments. *Thin Solid Films*, **493**, 77–82.
- [68] R. N. Bhattacharya, P. Pramanik (1982) A photoelectrochemical cell based on chemically deposited  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film electrode and dependence of deposition on various parameters. *Solar Energy Materials*, **6**, 317–322.

- [69] K.Y. Rajpure, C.D. Lokhande, C.H. Bhosale (1999) A comparative study of the properties of spray-deposited  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films prepared from aqueous and nonaqueous media. *Materials Research Bulletin*, **34**, 1079.
- [70] A. M. Fernández, M. G. Merino (2000) Preparation and characterization of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films prepared by electrodeposition for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, **366**, 202–206.
- [71] K. L. Chopra, S. R. Das (1983) *Thin Film Solar Cell*. Plenum Press, New York.
- [72] S. Dimitrijević (2000) *Understanding Semiconductor Devices*. Oxford University Press, New York.
- [73] S. Selberherr (1984) *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*. Springer Verlag, New York.
- [74] S. M. Sze (1981) *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, New York.
- [75] M. S. Tyagi (1991) *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. John Wiley, Canada.
- [76] M. A. Butler, D. S. Ginley (1978) Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interfaces from atomic electronegativities. *Journal of Electrochemical Society*, **125**, 228–232.
- [77] Taylor and Francis (2005–2006) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.
- [78] K. Q. Li, F. Q. Huang, X. P. Lin (2008) Pristine narrow-bandgap  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  as a high-efficiency visible-light responsive photocatalyst. *Scripta Materialia*, **58**, 834–837.
- [79] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers (1994) Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Applied Physics*, **75**, 1557.
- [80] H. Moreno-García, O. Gómez-Daza, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2007) Revisiting CdS-PbS solar cell structure. *Material Research Society Symposium Proceedings*, **1012**, Y12–Y31.
- [81] N. Tigau (2007)  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  thin films deposited by thermal evaporation technique. *Romanian Technical Sciences Academy*, **3**, 318–321.

- [82] J. Nelson (2003) *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London.
- [83] S. S. Hegedus, W. N. Shafarman (2004) Thin-film solar cells: device measurements and analysis. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **12**, 155–176.
- [84] P. K. Nair, P. Parmananda, M. T. S. Nair (1999) Mathematical model simulating the growth of compound semiconductor thin films via chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth*, **206**, 68–74.
- [85] R. D. Tarey, R. S. Rastogi, K. L. Chopra (1987) Characterization of thin films by glancing incidence X-Ray diffraction. *The Rigaku Journal*, **4**, 11–15.
- [86] H. P. Klug, L. E. Alexander (1974) *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley and Sons, New York.
- [87] B. K. Rai, H. D. Bist, R. S. Katiyar, M. T. S. Nair, P. K. Nair, A. Manivannan (1997) Simultaneous observation of strong and weak quantum confinement effect in chemically deposited CdSe thin films: A spectro-structural study. *Journal of Applied Physics*, **83**, 1310–1319.
- [88] B. Krishnan, P. K. Nair (2005) Semiconducting tin selenide thin films prepared by heating Se-Sn layers. *Semiconductor Science and Technology*, **19**, 1348–1353.
- [89] K. Bindu, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2006) Chemically deposited Se thin films and their use as a planar source of selenium for the formation of metal selenide layers. *Journal of The Electrochemical Society*, **153**, c526–c534.
- [90] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html> (2009), National institute of standards and technology.
- [91] B. E. McCandless (2005) Glancing incidence X-Ray diffraction of polycrystalline thin films. *Material Research Society Symposium Proceedings*, **865**, 75–81.
- [92] W. Shockley, H. Queisser (1961) Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, **32**, 510.
- [93] M. A. Contreras, M. J. Romero, B. To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward, K. Ramanathan (2002) Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based solar cell. *Thin Solid Films*, pp. 204–211.

- [94] D. Abou-Ras, G. Kostorz, A. Romeo, D. Rudman, A. N. Tiwari (2005) Structural and Chemical investigations of CBD and PVD CdS buffer layers and interfaces in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> based thin films solar cells. *Thin Solid Films*, **480-481**, 118–123.
- [95] H. R. Moutinho, D. Albin, Y. Yan (2003) Deposition and properties of CBD and CSS CdS thin films for solar cell application. *Thin Solid Films*, **436**, 175–180.
- [96] J. N. Ximello-Queibras, G. Contreras-Puente, A. Arias-Carbajal Redaigos (2004) Physical properties of chemical bath deposited CdS thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **82**, 263–268.
- [97] M. T. S. Nair, P. K. Nair, J. Campos (1988) Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films. *Thin Solid Films*, **161**, 21–34.
- [98] Emerson-Reynolds (1884) The synthesis of galena. *Journal Chemical Society*, p. 162.
- [99] S. Watanabe, Y. Mita (1969) CdS-PbS heterojunctions. *Journal of the Electrochemical Society*, **116**, 989–993.
- [100] S. Watanabe, Y. Mita (1972) Electrical properties of CdS-PbS heterojunctions. *Solid-State Electronics*, **15**, 5–10.
- [101] O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, R. Thangaraj (1978) Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S-PbS heterojunctions prepared by spray pyrolysis. *Solid-State Electronics*, **22**, 218–220.
- [102] H. Rahnamai, H. J. Gray, J. N. Zemel (1980) The PbS-Si heterojunction I: growth and structure of PbS films on silicon. *Thin Solid Films*, **69**, 347–350.
- [103] H. Rahnamai, H. J. Gray, J. N. Zemel (1980) The PbS-Si heterojunction III: optical properties. *Thin Solid Films*, **74**, 23–27.
- [104] P. K. Basu, T. K. Chaudhuri, K. C. Nandi, R. S. Saraswat, H. N. Acharya (1990) Preparation and characterization of chemically deposited lead sulfide thin films. *Journal of Materials Science*, **25**, 4014–4017.
- [105] I. Pop, C. Nascu, V. Ionescu, E. Indrea, I. Bratu (1997) Structural and optical properties of PbS thin films obtained by chemical deposition. *Thin Solid Films*, **307**, 240–244.

- [106] J. J. Valenzuela-Jauregui, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Galvan, M. Sotelo-Lerma (2003) Optical properties of PbS thin films chemically deposited at different temperatures. *Thin Solid Films*, **441**, 104–110.
- [107] S. Seghaier, N. Kamouna, R. Brini, A. B. Amarac (2006) Structural and optical properties of PbS thin films deposited by chemical bath deposition. *Materials Chemistry and Physics*, **97**, 71–80.
- [108] P. K. Nair, M. T. S. Nair (1990) PbS Solar control coatings: safety, cost and optimisation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **23**, 150–155.
- [109] P. K. Nair, V. M. García, A. B. Hernández, M. T. S. Nair (1991) Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **24**, 1466–1472.
- [110] Harumi Moreno García (2007) *Celdas solares de CdS-PbS por depósito químico*. Tesis de Maestría, Centro de Investigación en Energía UNAM.