



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

Evaluación de Parámetros de Celdas Solares por
Depósito Químico

TESIS

QUE PARA OPTAR EL GRADO DE:

MAESTRO EN INGENIERÍA

ENERGÍA - FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A :

Jonathan Javier Sayago Hoyos

TUTOR:

Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.



Enero del 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado Asignado:

Presidente: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.

Secretario: Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.

Vocal: Dr. Luis Enrique Sansores C.

1er. Suplente: Dra. Bindu Krishnan

2do Suplente: Mtro. José Campos Álvarez

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

Tutor de Tesis:

Dra. Santhamma Nair Maileppallil T

Firma

Agradecimientos

En primer lugar extiendo mi más grande agradecimiento a mi Padre que está en el cielo y que es el mayor genio jamás conocido: físico-matemático, ingeniero, artista, y creador de los cielos y la tierra y me ha dado la oportunidad de estudiar y comprender su magífica obra y quien me ha ayudado en esta tarea y en todas las que he emprendido desde el principio. También agradezco a mi familia, a Javier Sayago, Ruth Hoyos, a Jacqueline Sayago, a mis directores de tesis y amigos, los doctores Santhamma y Karunakaran Nair, a mis amigos y colegas, Paola Montores, Gerardo Alcalá, Oscar Ruiz, Ernesto Bretón a mis amigos del laboratorio, Enue Barrios, Jesús Capistrán, Ana Rosa, Harumi Moreno, David Becerra, David Avellaneda y a Sarah Messina quienes han hecho de estos años en el CIE-UNAM un momento muy agradable y divertido.

A los integrantes del comité tutorial: Mtro. José Campos Álvarez, Dra. Bindu Krishnan y Dr. Luis Enrique Sansores. Les agradezco sus sugerencias, la paciencia y dedicación con que revisaron mi tesis.

Agradezco la colaboración de la M. C. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD, al Ing. Oscar Gómez Daza por la asistencia en los experimentos. A Ing José Ortega, a M. C. José Campos y a su alumna Ana Rosa García por sus interesantes discusiones y por su apoyo en la caracterización de materiales y dispositivos.

Agradezco a Sarah Ruth Messina y David Avellaneda por ser mis “maestros en el laboratorio” y por su supervisión en mis primeros pasos en el laboratorio. Algunos de los resultados presentados en la presente tesis fueron logrados bajo su supervisión.

Al Dr. Ignacio Torres, Lourdes Araujo y Cristina Brito por su apoyo en todo lo relacionado con trámites escolares. A Héctor Daniel Cortés, por su ayuda en todo lo relacionado a cómputo. A Patricia González, Bertha Cuevas y Carlos Ramírez por el apoyo con las búsquedas bibliográficas.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Centro de Investigación en Energía por las facilidades brindadas con las instalaciones y equipos empleados en la realización de la presente tesis. Al CONACYT por el apoyo otorgado mediante los proyectos CB 2008-1; 10147 y DGAPA In113909.

Resumen

Las celdas solares en película delgada tienen el potencial de contribuir a la demanda actual de energía eléctrica y reducir las emisiones de CO₂ en el medio ambiente. Celdas solares con Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) y CdTe como materiales absorbedores, han alcanzado eficiencias de conversión de aproximadamente 20 % y 16.5 % respectivamente. Sin embargo la producción a gran escala de estos materiales puede ser limitada por la baja abundancia de In y Te, respectivamente, lo cual invoca a la investigación en nuevas películas delgadas semiconductoras con materiales relativamente más abundantes y procesos a bajo costo. Películas delgadas de sulfuro de estaño y sulfuro de antimonio desarrolladas por depósito químico muestran propiedades adecuadas para aplicación en celdas solares como componentes absorbedores. Utilizando este tipo de películas delgadas se han observado eficiencias de conversión de hasta 1 %. La presente tesis presenta una evaluación de los parámetros de celdas solares desarrolladas por depósito químico.

Los objetivos del presente trabajo son: (1) el desarrollo de estructuras y celdas fotovoltaicas con películas delgadas de sulfuro de estaño y/o sulfuro de antimonio obtenidas por depósito químico; y (2) extracción de los principales parámetros de las celdas solares desarrolladas. Para lograr estos objetivos se han seguido métodos previamente reportado para depositar estructuras fotovoltaicas con sulfuros de estaño y sulfuros de antimonio. Estructuras fotovoltaicas preparadas sobre acero inoxidable de ZnS/SnS/Sb₂S₃ mostraron un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.17 V y una característica J-V rectificadora, sin embargo no se logró observar efecto fotovoltaico alguno cuando se utilizó Cu₂SnS₃ como material absorbedor, obtenido al hornear una bicapa de SnS-CuS. Las celdas solares que utilizaron sulfuro de antimonio, sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de un óxido conductor transparente (TCO), mostraron eficiencias de conversión de 1 %.

Se utilizó el modelo de un-diodo para caracterizar las celdas solares desarrolladas analizando los parámetros: densidad de corriente de saturación (J_o), densidad de corriente fotogenerada (J_L), factor de idealidad (A), resistencia en serie (r_s) y resistencia en paralelo (r_p). Estos parámetros tienen un significado físico y pueden ser útiles para determinar el origen de las pérdidas de eficiencia en una celda solar. Sin embargo la determinación de estos parámetros es difícil en celdas solares por depósito químico donde la característica J-V resulta poco ideal.

Debido a que la celda solar de sulfuro de antimonio (SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag) mostró la mejor eficiencia de conversión, únicamente se continuó el análisis de las pérdidas de eficiencia en esta celda solar. Comúnmente las pérdidas de una celda solar se clasifican en tres categorías: pérdidas ópticas, electrónicas y parásitas. Las pérdidas ópticas se deben a la transmitancia y reflectancia de las capas absorbedoras: Sb₂S₃ y PbS; y a la absortancia de los otros materiales que son: vidrio, SnO₂:F, y CdS. Las pérdidas electrónicas se deben a trampas electrónicas presentes en el material o en las interfaces semiconductor-semiconductor o semiconductor-electrodo y se pueden detectar mediante una medición de respuesta espectral con variación de voltaje. Finalmente las pérdidas parásitas son debido a resistencias en serie y resistencia en paralelo que pueden ser debido a las propiedades intrínsecas de los semiconductores de una celda solar

(movilidad, masa efectiva, densidad de portadores de carga) o pueden ser externas debido a defectos en los materiales. Se aplicó la técnica de respuesta espectral con variación de voltaje para evaluar las pérdidas electrónicas en esta estructura. También se utilizaron las mediciones de transmitancia y reflectancia de las capas que conforman esta estructura para determinar las pérdidas ópticas. Se utilizó el software *Solar cell CAPacitance Simulator* (SCAPS) para simular curvas J-V de la estructura de sulfuro de antimonio con base a las propiedades de los materiales que la componen como su: espesor (W), afinidad electrónica (χ), brecha de energía (E_g), densidad de estados efectiva de la banda de conducción y de valencia (N_c ; N_v), número de aceptadores y número de donadores (N_a ; N_d), movilidad de electrón y hueco (μ_e ; μ_h). El ajuste de la curva J-V simulada con la medida se logró modificando los valores de afinidad electrónica de las capas absorbedoras y las propiedades ópticas de la estructura.

Abstract

Thin film solar cells have the potential to be an important contributor to the present electric energy demand and to avoid CO₂ emissions to the environment. Solar cells with Cu(In, Ga)Se₂ (CIGS) and CdTe as absorber materials have reached conversion efficiencies of approximately 20% and 16.5%, respectively. Nevertheless, large scale production of these materials can be limited by the low abundance of In and Te, respectively, invoking research towards new thin film semiconductor materials involving relatively more abundant elements and low cost processes. Thin films of tin sulfide and antimony sulfide developed by chemical deposition show adequate properties for application as absorber components in solar cells. Conversion efficiencies up to 1% are observed in solar cells using such films. The present thesis aims to evaluate parameters of several chemically deposited solar cells with the objective of understanding the physics involved, which may help toward the improvement of these solar cells.

The objectives of the work are: (1) to develop structures and solar cells with chemically deposited thin films of tin sulfide and/or antimony sulfide; and (2) to extract the principal parameters of the developed solar cells.

For achieving these objectives, photovoltaic structures with tin sulfides and antimony sulfides were deposited using previously reported methods. Photovoltaic structures prepared on stainless steel substrates showed an open circuit voltage (V_{oc}) of 0.17 V with rectifying current-voltage (J-V) characteristics in the case of ZnS/SnS/Sb₂S₃, while no such effect was observed when Cu₂SnS₃, obtained by heating SnS-CuS, was used as the absorber component. Solar cell structures using antimony sulfide (SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/PbS/C-Ag) deposited on glass substrates with transparent conducting oxide (TCO), showed conversion efficiencies of 1%.

The model of one-diode was used to characterize the solar cells, analyzing the parameters: saturation current density (J_o), photogenerated current density (J_L), quality factor (A), series resistance (r_s) and shunt resistance (r_p). These parameters have a physical meaning and can be helpful to determine the origin of the efficiency loss in the solar cells. However, the determination of these parameters becomes complex for the chemically deposited solar cells where the observed J-V characteristics do not follow an ideal behavior.

As the solar cells of antimony sulfide (SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/PbS/C-Ag) showed the best conversion efficiency, further analyses on the efficiency losses were carried out only for these cells. It is usual to classify the losses in conversion efficiency into three categories: optical, electronic, and parasitic losses. The optical losses are due to transmittance and reflectance of the absorber layers Sb₂S₃ and PbS; and due to absorptance of the other layers, which are glass, SnO₂:F, and CdS. Electronic losses are due to electronic traps located in the bulk material or in the interfaces of semiconductor-semiconductor and semiconductor-electrode. These can be determined through spectral response measurement with applied voltages in the electrodes of the solar cell. Parasitic losses are due to series resistance and shunt resistance and can be related to the intrinsic properties of the semiconductor materials (mobility, effective mass, effective charge carrier density, etc), or can be external due to defects in the semiconductor materials. Measurements of spectral response with

applied voltage were carried out to evaluate the electronic losses in the antimony sulfide solar cell. Transmittance and reflectance of the layers that conform this structure were used to determine the optical losses within the device.

A specialized software, Solar cell CAPacitance Simulator (SCAPS) was utilized to simulate J-V curves of the antimony sulfide solar cell using the material properties of the layers such as: width (W), electron affinity (χ), energy band gap (E_g), effective density of states of conduction and valence bands (N_c ; N_v), number of acceptors and donors (N_a ; N_d), electron and hole mobility (μ_e ; μ_h). The fitting of the simulated and measured J-V curve was accomplished modifying the values of electron affinity of the absorber layers and the optical properties of the structure.

Prefacio

Es indudable que las civilizaciones del mundo se han desarrollado a pasos agigantados en los últimos cien años gracias a los avances tecnológicos en materia de energía e información. La energía que hemos utilizado como trampolín de desarrollo industrial, ha sido suministrada principalmente por combustibles fósiles que no son renovables y además son nocivos para el medio ambiente.

Un dato alarmante es el constante aumento en la concentración de CO₂ en el medio ambiente que ha pasado de 280 ppm a 360 ppm desde finales del siglo 19 hasta la fecha y se prevee¹ un aumento del doble para el año 2050. El uso de fuentes de energía renovable en lugar de combustibles fósiles podría contribuir a mitigar la creciente concentración de CO₂ en el medio ambiente permitiendo además el desarrollo de una comunidad sin afectar las futuras generaciones. Las fuentes de energía: hidroeléctrica, eólica, biomasa, geotérmica y fotovoltaica son algunos ejemplos de energías renovables. De ellas, únicamente la energía fotovoltaica tiene la capacidad de suplir la demanda mundial de energía² que es del orden de 30 TW. Además, la energía solar es de alta calidad, es prácticamente inagotable y está bien distribuida por todo el mundo. Sin embargo, el reto a superar en la tecnología fotovoltaica es la relación precio por kilowatt hora de energía que todavía no es económicamente viable con respecto a las fuentes convencionales. Una estrategia para lograr la viabilidad económica de la tecnología fotovoltaica es mediante la utilización de semiconductores en película delgada que pueden ser fabricados gastando menos material y energía que los semiconductores de primera generación.³ Los semiconductores en película delgada han mostrado ser versátiles en sus procesos de fabricación y útiles para un gran número de aplicaciones tecnológicas.

El Departamento de Recubrimientos Ópticos y Optoelectrónicos (ROO) del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), tiene como misión general el desarrollo de dispositivos útiles para el aprovechamiento de la energía solar. Como resultado de esta misión, se han desarrollado diversos materiales semiconductores por baño químico para aplicaciones en celdas solares. ROO tiene como filosofía el dar preferencia a aquellos materiales y procesos que resulten menos nocivos al entorno y que además puedan ser implementados fácilmente en un país en vías de desarrollo como México. Algunos de los materiales sintetizados en los laboratorios son: CdS, Cu_xS, PbS, CdSe, ZnSe, Bi₂S₃, SnS, ZnS, Sb₂S₃, SnO₂. También existen algunas líneas de investigación entorno a materiales semiconductores ternarios y cuaternarios, por ejemplo Cu₂SnS₃, CuSbS₂, AgSbS₂ y CZTS. Las propiedades estudiadas en los materiales hasta este momento son: propiedades ópticas, propiedades eléctricas y propiedades estructurales, lo cual ha mostrado que los materiales desarrollados por depósito químico pueden ser adecuados para uso en celdas solares. Las celdas solares más estudiadas en ROO utilizan películas delgadas de sulfuro de antimonio, sulfuro de estaño, sulfuro de bismuto o sulfuro de plomo como capa absorbidora. Sin embargo, las celdas logradas con estos materiales tienen eficiencias de conversión menores a 1 % lo

¹United Nations Development Programme, United Nations Department of Economic and Social Affairs, URL <http://www.undp.org/seed/eap/activities/wea/>

²N.S. Lewis, Global Energy Perspective, URL <http://www.its.caltech.edu/=mmrc/nsl/energy.html>

³M.A. Green, Third Generation Photovoltaics: Advanced Solar Energy Conversion, Springer, (2003)

cual es menor al valor alcanzado por estructuras similares que emplean otros materiales absorbedores por ejemplo, celdas solares de CdTe. Es por esta razón que adquiere importancia la **Evaluación de Parámetros de Celdas Solares**, para aumentar el conocimiento que se tiene sobre el funcionamiento de una celda y así poder optimizar sus valores y alcanzar la mayor eficiencia posible. La presente tesis tiene el objetivo de caracterizar diversas celdas solares desarrolladas por depósito químico. La evaluación de parámetros se concentra en la celda solar de sulfuro de antimonio.

En el capítulo I se muestran los antecedentes de las celdas solares así como las principales técnicas para desarrollar una celda solar y los principales resultados alcanzados. Se explican los principios básicos del funcionamiento de una celda solar, así como el efecto fotovoltaico y los componentes básicos de una celda solar de heterounión. Se introduce el modelo de un-diodo que se basa en el diagrama eléctrico representativo de una celda solar, y se explican los principales parámetros de una celda solar.

En el capítulo II se presenta la metodología seguida para el desarrollo de diversas estructuras y diversas celdas solares por depósito químico. Se desarrollaron estructuras con sulfuro de estaño y sulfuro de antimonio sobre diversos sustratos y se presentan sus curvas características J-V.

En el capítulo III se presenta la evaluación de parámetros de la celda de sulfuro de antimonio con la estructura de vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag. Se analiza la eficiencia y los mecanismos de pérdida de eficiencia de la celda solar. También se presenta un análisis del efecto que tienen las propiedades del sulfuro de antimonio (Sb₂S₃) en la eficiencia de conversión de esta celda solar. Finalmente se presentan las conclusiones generales de la presente tesis y sugerencias para continuar el esfuerzo del mejoramiento de celdas solares hechas por depósito químico.

Índice general

1. Celdas solares en película delgada: Antecedentes y conceptos básicos	14
1.1. Introducción	14
1.2. Efecto fotovoltaico y celdas solares	14
1.3. Panorama general de Celdas Solares en la actualidad	15
1.3.1. Celdas solares de silicio	15
1.3.2. Celdas solares de película delgada	17
1.3.3. Celdas solares desarrolladas por depósito químico	18
1.4. Conceptos básicos	20
1.4.1. Semiconductores	20
1.4.2. Unión p-n	21
1.4.3. Celdas solares de heterounión	22
1.4.4. Modelo de un-diodo	22
1.5. Parámetros básicos de Celdas Solares	24
1.6. Alcance del proyecto	26
2. Depósito de películas delgadas y celdas solares	28
2.1. Estructuras con sulfuro de estaño (SnS)	29
2.1.1. Películas delgadas de Cu_2SnS_3	29
2.1.2. Estructuras fotovoltaicas de: $\text{Inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$	33
2.1.3. Celdas solares de vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}_{\text{ZB}}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{C} - \text{Ag}$	34
2.2. Celdas solares de película delgada con Sb_2S_3	37
2.2.1. Depósito de celdas solares con Sb_2S_3	38
2.2.2. Característica J-V de las estructuras de sulfuro de antimonio	41

3. Evaluación de parámetros de celdas solares desarrolladas por depósito químico	44
3.1. Método Convencional para extraer los parámetros internos de una celda solar	46
3.2. Extracción de parámetros de diversas estructuras desarrolladas por depósito químico	51
3.3. Evaluación de la eficiencia de la celda solar de sulfuro de antimonio	54
3.3.1. Máxima densidad de corriente de corto circuito ($J_{sc_{max}}$)	54
3.3.2. Máximo voltaje de circuito abierto ($V_{oc_{max}}$)	54
3.3.3. Factor de Forma (FF_{max})	55
3.4. Discusiones	55
3.5. Pérdidas de eficiencia	56
3.5.1. Pérdidas ópticas	56
3.5.2. Pérdidas electrónicas: Respuesta espectral de la celda solar de sulfuro de antimonio	58
3.5.3. Pérdidas parásitas	60
3.6. Análisis con SCAPS	61
3.6.1. Introducción a SCAPS y Análisis de Sensibilidad	61
3.7. Ecuaciones básicas de semiconductores	62
3.7.1. La ecuación de Poisson:	62
3.7.2. Ecuaciones de continuidad:	62
3.7.3. Ecuaciones de Transporte:	63
3.7.4. Generación:	63
3.7.5. Recombinación:	64
3.8. Ventajas de SCAPS	64
3.9. Desventajas de SCAPS	65
3.10. Simulación de la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio con el software SCAPS	65
3.10.1. Recopilación de valores reportados	65
3.10.2. Simulación de la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio	66
3.10.3. Resultados y Discusión	72
3.10.4. Resistencias de contacto: De Unión $p - n$ y unión <i>semiconductor - electrodo</i>	79
3.10.5. Resistencias externas	80

Índice de figuras

1.1. Diagrama de una estructura tipo PERL de silicio monocristalino; Zhao J. Wang, Green M. Ferrazza F. [6]	16
1.2. Unión p-n	21
1.3. Diagrama eléctrico equivalente de una Celda Solar	23
1.4. Curva J-V de una celda solar de CIGS [36]	25
2.1. Caracterización fotoelectroquímica (PEC) de la estructura $\text{inox/SnS}_{\text{OR}}$	31
2.2. Patrón XRD de Cu_2SnS_3 depositado sobre acero inoxidable	32
2.3. Curva I-V de estructura de $\text{inox/ZnS/SnS}_{\text{OR/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})}$	34
2.4. Curvas J-V de varias celdas solares que contienen sulfuro de estaño como material absorbedor	37
2.5. Diagrama de flujo de procesos seguido para desarrollar diversas estructuras de celdas solares con Sb_2S_3	38
2.6. Curvas J-V de celdas solares con sulfuro de antimonio como absorbedor	41
2.7. Curvas J-V de estructuras de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ con electrodos de magnesio y plata	42
2.8. Curvas J-V de estructuras de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ con electrodos de oro, aluminio o plata	42
3.1. Diagrama del modelo de dos-diodos de una celda solar.	45
3.2. Muestra el intervalo de datos donde se pueden obtener los parámetros de una celda solar	47
3.3. Diagrama auxiliar para el cálculo de r_p de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]	47
3.4. Diagrama auxiliar para el cálculo de A y r_s de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]	47
3.5. Diagrama auxiliar para el cálculo de J_o de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]	47
3.6. Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio, baño (i), se muestra la deducción gráfica de los parámetros básicos	51
3.7. Curva J-V de celda solar de sulfuro de antimonio, baño (ii)	51
3.8. Curva J-V de la celda solar de sulfuro de cobre-antimonio (CuSbS_2)	51
3.9. Curva J-V de la celda solar de sulfuro de estaño	51
3.10. Muestra el intervalo de datos donde se pueden obtener los parámetros de una celda solar	52

3.11. Diagrama auxiliar para el cálculo de r_p de la celda solar de sulfuro de antimonio	52
3.12. Diagrama auxiliar para el cálculo de A y r_s de la celda solar de sulfuro de antimonio	52
3.13. Diagrama auxiliar para el cálculo de J_o de la celda solar de sulfuro de antimonio	52
3.14. Curva de eficiencia óptica contra longitud de onda de radiación electro-magnética incidente	57
3.15. Curva de QE contra λ con distintos voltajes aplicados, en la celda solar de sulfuro de antimonio	59
3.16. Curva de J_{sc} contra V_a de la celda solar de sulfuro de antimonio	59
3.17. Curva de QE contra λ con distintos voltajes aplicados y con iluminación posterior, de la celda solar de sulfuro de antimonio	60
3.18. Curva J-V simulada de la estructura: $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ usando los parámetros de la Tabla 3.3	67
3.19. Curvas J-V de la estructura $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ con distintos valores de afinidad electrónica.	68
3.20. Curva J-V de la celda solar: $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ simulada y medida. Para la simulación se utilizó un valor de χ de 4.1 para Sb_2S_3 y el resto igual a los valores mostrados en la Tabla 3.3	69
3.21. Curvas J-V simuladas de la estructura: $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ utilizando los valores empleados en la Fig. 3.20 y variando los valores de χ_{PbS} . También se incluye la Curva J-V medida.	70
3.22. Curvas J-V medida y simulada de la celda solar de sulfuro de antimonio. En la curva simulada se utilizaron los parámetros discutidos en la fig 3.21 y además se estableció una longitud de onda de corte de 625 nm de la radiación incidente sobre la celda solar	71
3.23. Curvas J-V medida y simulada de la celda solar de sulfuro de antimonio. Para la curva simulada se usaron los parámetros empleados en la curva 3.22, y además se indujo una $r_{s(\text{ext})}$ de $20 \Omega \text{ cm}^2$ y una $r_{p(\text{ext})}$ de $125 \Omega \text{ cm}^2$	72
3.24. Se indican las partes de una celda solar que contribuyen a la resistencia en serie	77

Capítulo 1

Celdas solares en película delgada: Antecedentes y conceptos básicos

1.1. Introducción

En este capítulo se presentan algunas definiciones y conceptos básicos para explicar el funcionamiento de una celda solar. Se presenta un panorama actual de las celdas solares de distintos materiales semiconductores como el silicio y de diversos compuestos en película delgada. Se explica brevemente el efecto fotovoltaico, el proceso de depósito químico y el modelo de un-diodo. Se presentan los principales parámetros de una celda solar así como los métodos principales para estimar sus valores. Finalmente se presenta el alcance del proyecto.

1.2. Efecto fotovoltaico y celdas solares

Una celda solar es un dispositivo que convierte directamente la luz en potencia eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Cuando luz con suficiente energía es absorbida por un semiconductor, se generan electrones y huecos libres en la banda de conducción y banda de valencia respectivamente del material. La existencia de un campo eléctrico interno en el material, separa los electrones y huecos y los envía hasta un circuito externo donde pueden realizar trabajo. Sin la presencia del campo eléctrico interno, los pares electrón-hueco generados se recombinarían sin generar potencia eléctrica. El resultado del efecto fotovoltaico es un voltaje directo (positivo en el material tipo- p y negativo en el material tipo- n) y una densidad de corriente fotogenerada (J_L). Más adelante en la sección de conceptos básicos se explicará detalladamente el proceso. La primera celda solar se atribuye a Edmund Becquerel en 1839 quien observó que un electrodo de platino recubierto

con plata generaba una corriente al estar dentro un electrolito bajo iluminación. Sin embargo pasaron más de 40 años para que se aplicara el efecto fotovoltaico en la primera celda solar que fue fabricada con selenio recubierto de oro. El desarrollo de los circuitos electrónicos del siglo XX motivó una mejora notable en la calidad de semiconductores de silicio y esto resultó en una mejora en la eficiencia de conversión de las celdas solares de ese tiempo. Fue en los laboratorios de bell telephone que Daryl Chapin, Gerald Pearson y Calvin Fuller desarrollaron una celda solar de silicio con 6% de eficiencia. Posteriormente, la crisis petrolera de los años 70 motivó la investigación de materiales semiconductores con el propósito de reducir los costos de la energía fotovoltaica. Fue así como surgieron las celdas solares de película delgada las cuales requieren de menor cantidad de material y energía para su fabricación. Actualmente las principales celdas solares de película delgada son de compuestos semiconductores de: Cu(InGa)S/Se₂ (CIGS) o CdTe como material absorbedor. El objetivo global de la industria fotovoltaica es reducir el precio de módulos fotovoltaicos para volverla viable frente a fuentes convencionales de energía. Una manera de alcanzar esta meta es utilizando materiales abundantes y procesos simples de manufactura. Las celdas de silicio (monocristalino y policristalino) actualmente tienen precios comerciales de \$ 3 /Wp aproximadamente [1]. Como alternativa a la tecnología de silicio, se han desarrollado celdas de película delgada que presentan un costo proyectado menor a \$ 1 /Wp [2]. Además, las celdas en película delgada al requerir menos material, también requieren menos inversión de energía y así los tiempos de retorno energéticos pueden ser menores de 2 años que representa la mitad de tiempo que toma a las celdas de silicio [3]. Los bajos tiempos de retorno energéticos de las celdas de película delgada significan un menor impacto ecológico durante la transición energética de fuentes de energía convencionales a energía fotovoltaica.

1.3. Panorama general de Celdas Solares en la actualidad

1.3.1. Celdas solares de silicio

Actualmente la industria fotovoltaica está dominada por celdas solares de semiconductores de silicio cristalino (c-Si), silicio policristalino (poly-Si) y silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [4].

Se han reportado celdas de c-Si con eficiencias de conversión (η) de $25.0 \pm 0.5\%$, mostrando un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.706 V, una corriente de corto circuito (J_{sc}) de 42.7 mA/cm^2 , y un factor de forma (FF) de 82.8% en áreas de 4 cm^2 [5, 6]. La estructura se basa en obleas de silicio impurificadas con boro de $400 \mu\text{m}$ de espesor, obtenidas mediante el proceso de MCZ (*magnetically-confined Czochralski*). El material que resulta del proceso MCZ es un monocristal de silicio con bajo contenido de carbón y oxígeno que se traduce en una mejora en los tiempos de vida de los portadores minoritarios del semiconductor. Esta oblea es procesada para producir una superficie frontal en forma de pirámides invertidas lo cual permite una mayor captación de luz (ver Fig. 1.1). La parte frontal de la oblea es impurificada con fósforo para crear un lado tipo- n y n^+ (variando el flujo de fósforo). En la parte posterior se inducen localmente zonas

tipo p^+ con forma curvada para funcionar como difusores locales o reflectores locales de portadores de carga dejando expuestas zonas tipo p^+ y tipo- p . Posteriormente se utiliza tricloroetano para crecer una capa de apróx. 20 nm de SiO_2 en toda la superficie de la estructura (posterior y frontal). El contacto posterior es una capa de aluminio y el contacto frontal es una rejilla del mismo material [6].

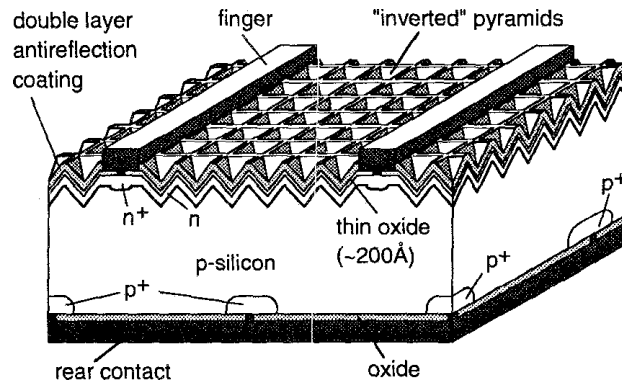


Figura 1.1: Diagrama de una estructura tipo PERL de silicio monocristalino; Zhao J. Wang, Green M. Ferrazza F. [6]

En celdas de poly-Si, se han reportado valores de η de $20.4 \pm 0.5\%$, V_{oc} de 0.664 V, J_{sc} de 38 mA/cm^2 y FF de 80.9% en áreas de 1.002 cm^2 [5, 7]. La estructura de la celda solar de poly-Si es muy similar a la estructura de c-Si. Las obleas de $100 \mu\text{m}$ de espesor de poly-Si fueron producidas siguiendo la misma secuencia de pasos seguida en c-Si, obteniendo obleas policristalinas con resistividad de $1.5 \Omega \text{ cm}$. La superficie frontal es texturizada mediante un ataque con plasma. Los contactos fueron depositados mediante la técnica LFC (*laser fired rear contacts*) evitando temperaturas mayores a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en la oblea. La superficie frontal fue pasivada con una capa de aproximadamente 10 nm de nitruro de silicio depositada mediante un tratamiento térmico en presencia de vapor de agua. Las pérdidas por reflectancia son disminuidas con una bicapa de $\text{TiO}_2/\text{MgF}_2$. [7].

En celdas de a-Si, se han reportado valores de η de $9.5 \pm 0.3\%$, V_{oc} de 0.859 V, J_{sc} de 17.5 mA/cm^2 y FF de 63.0% en áreas de 1.07 cm^2 [5, 8]. Se emplea un sustrato de vidrio con una multicapa anti-reflejante: vidrio/A/B/A/B (A = TiO_2 y B = Nb_2O_5). El contacto posterior y frontal de la celda es ZnO depositado mediante la técnica de LP-CVD (*low pressure chemical vapor deposition*) mostrando una resistencia de cuadro de 6-8 Ω . La estructura n-i-p de silicio amorfo hidrogenado es depositada mediante (VHF)-PECVD (*very high frequency plasma enhanced chemical vapor deposition*) [8].

1.3.2. Celdas solares de película delgada

Las celdas solares en película delgada más investigadas son de Cu(InGa)S/Se (CIGS) y de telurio de cadmio (CdTe). La mejor celda reportada de CIGS tiene una eficiencia de aproximadamente 19.9%, V_{oc} de 0.690 V, J_{sc} de 35.5 mA/cm² y FF de 81.2% en un área de 0.419 cm² [9, 10]. El proceso de depósito se encuentra detallado en [9, 11, 12]. El sustrato empleado es vidrio *soda-lime* de al menos 2 mm de espesor para evitar fracturas por algún choque térmico. Se depositó molibdeno por *DC magnetron sputtering*. Para lograr una buena adherencia de la capa de molibdeno al sustrato, primero se depositó 0.1 μm a una presión de 10 mTorr de argón mostrando una resistividad de 60 $\mu\Omega$ cm y luego otra capa de 0.9 μm a una presión de 1 mTorr con una resistividad de 10 $\mu\Omega$ cm. El material absorbedor de 2-3 μm de espesor fue depositado por co-evaporación en tres etapas, regulando los flujos de metal para inducir un gradiente de composición de Ga/(Ga + In) \sim 0.3 en el semiconductor y un perfil doble de brecha de energía. En los últimos 10 s de la tercera etapa de co-evaporación se detuvo el flujo de galio creando una capa de 25 Å de In. Posteriormente se hizo un tratamiento térmico de 2.5 min en atmósfera de Se a 600 °C. Se depositaron 50 nm de CdS por depósito químico con 0.0015 M CdSO₄, 1.5 M de NH₄OH y 0.0075 M de tiourea. Posterior al depósito de CdS se hizo un tratamiento térmico a 200 °C en aire durante 2 min. Luego se depositaron 90 nm de ZnO y 120 nm de ZnO:Al₂O₃ por *sputtering* usando Ar/O₂ como gas de trabajo. La bicapa mostró una resistencia de cuadro de 65-70 Ω . Una malla de 50 nm de Ni y 3 μm de Al fue depositada por evaporación mediante bombardeo de electrones. En algunos casos, se depositó sobre la superficie frontal una capa antirreflejante de \sim 100 nm de MgF₂ por evaporación mediante bombardeo de electrones.

La mejor celda solar de CdTe tiene valores de η de 16.5%, V_{oc} de 0.845 V, J_{sc} de 26.1 mA/cm² y FF de 75.5% en un área de 1.032 cm² [5, 13, 14]. La estructura consiste en estanato de cadmio, estanato de zinc, sulfuro de cadmio y telurio de cadmio respectivamente. El estanato de cadmio y el estanato de zinc son ambos desarrollados mediante la técnica de *rf sputtering* a temperatura ambiente en oxígeno puro. El estanato de cadmio fue tratado a 580 - 660 °C durante 10-20 min en atmósfera de CdS/Ar. El compuesto de CdS fue preparado por depósito químico. El compuesto de CdTe fue depositado por la técnica de sublimación en espacio cerrado con una temperatura de 570-625°C en atmósfera de O₂/(He). Después del depósito de CdTe se hizo un tratamiento con vapor de CdCl₂ a 400-430 °C por 15 min. Como contacto posterior se aplicó una capa de grafito impurificada con CuTe:HgTe seguida de una capa de Ag. La capa de CuTe:HgTe fue horneada a 270 °C durante media hora antes de colocar el electrodo de plata (Ag). Finalmente se añadió una capa antirreflejante de 100 nm de MgF₂ sobre la superficie frontal [13].

La principal desventaja de las celdas de CIGS y CdTe es la escasez del In y Te que es de 0.2 y 0.002 ppm respectivamente en la parte superior de la corteza terrestre [15] lo cual significa una barrera para la comercialización de estas tecnologías a largo plazo. Por esta razón ha continuado la investigación de nuevos materiales semiconductores en película delgada que sean abundantes, de bajo costo e inoocuos al medio ambiente como es el caso del semiconductor emergente de Cu₂ZnSnS₄ (CZTS). El principal grupo de investigación de este material ha sido dirigido por el doctor Katagiri, obteniendo eficiencias

de hasta 6.7 % mediante un depósito simultáneo por *sputtering* de Cu, Zn, Sn y un proceso de horneado de 3 h a 580 °C en ambiente de azufre posterior al depósito sin romper el vacío [16]. Sin embargo, recientemente se han reportado celdas solares de este tipo con eficiencias (η) de hasta 9.4 %, V_{oc} de 0.412 V, J_{sc} de 36.4 mA/cm² y FF de 62 %. [17]. El sustrato empleado es vidrio con molibdeno. El compuesto de CZTS fue depositado por *spin coating* de una mezcla solución/suspensión de 1.2 M de Cu₂S – S, 0.57 M de SnSe – Se en una solución de agua e hidrazina (N₂H₄). Se estimó una composición final en la solución/suspensión de: Cu/(Zn + Sn) = 0.8, Zn/Sn = 1.22 y 0.4 M de Cu_{2-x}Zn_{1+y}Sn(S, Se)₄. Se depositaron cinco capas por *spin-coating* a 800 RPM y fueron horneadas a 540 °C en una parrilla de cerámica. Finalmente se utilizó una malla de Ni/Al como contacto frontal [17].

1.3.3. Celdas solares desarrolladas por depósito químico

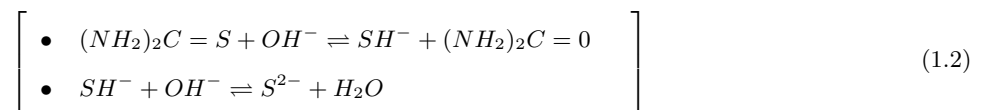
El depósito químico es una de las técnicas más sencillas para formar semiconductores en película delgada. El procedimiento se lleva a cabo a bajas temperaturas y se puede implementar fácilmente en procesos a gran escala.

La técnica de depósito químico se compone generalmente por una fuente de iones de metales (M^{n+}) [p. ej. suministrado por la disociación de SbCl₃, SnCl₂, etc] y un agente acomplejante (nL) que actúa sobre el metal y controla la concentración de iones de metales libres en la solución mediante el equilibrio de disociación del complejo:

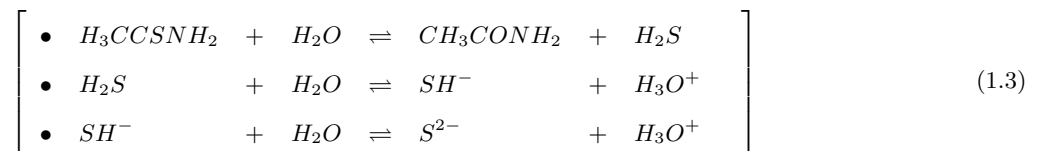


Para obtener películas delgadas de calcogenuros de metal, se necesita una fuente de calcogenuro (como fuente de azufre generalmente se usa tiourea, tiosulfato o tioacetamida; como fuente de selenio, se puede usar selenosulfito de sodio o selenourea). En algunos casos se utiliza una solución con pH base para facilitar la formación de sulfuro en la solución de acuerdo a alguna de las siguientes reacciones:

En el caso de tiourea:



ó en el caso de tioacetamida:



La cantidad de iones de azufre libres en la solución es proporcional a la constante de equilibrio (k) de la reacción (1.2)

ó (1.3). La cantidad de iones de metales libres en la solución es proporcional a la constante de equilibrio (k) de la reacción (1.1).

Los iones de metales libres y los calcogenuros libres (S^{2-} , Se^{2-}) se condensan entre ellos para formar un calcogenuro de metal que es una molécula de semiconductor (MS). Este proceso puede ocurrir en dos formas distintas; puede ocurrir una condensación ion-ion sobre la superficie del sustrato para formar la película delgada de MS, o puede precipitarse como un bulto sólido en el baño. En algunos casos se ha reportado que la molécula de calcogenuro de metal se puede condensar en el sustrato o se puede formar una molécula intermedia y después reaccionar nuevamente en el sustrato para obtener la MS.

En años recientes se han reportado del CIE-UNAM estructuras de celdas solares utilizando películas delgadas absorbedoras de: Sb_2S_3 [18, 19, 20], $CuSbS_2$ [21], SnS [22, 23] y Cu_2SnS_3 [24] desarrolladas por depósito químico y tratamientos térmicos. Las estructuras con estos materiales se desarrollan en un sustrato de vidrio conductor eléctrico (TEC) disponible comercialmente (vidrio/ $SnO_2:F$ marca *Pilkington TEC-15*). La capa ventana es una película delgada de CdS (tipo- n) de espesor de 80 - 100 nm con brecha de energía (E_g) de 2.48 a 2.6 eV, obtenida por depósito químico [25]. La película absorbidora tipo- p es alguna de las siguientes películas: Sb_2S_3 [21], $CuSbS_2$ [26], SnS [27, 22] o Cu_2SnS_3 [28], cada una con distintos parámetros ópticos, eléctricos y estructurales. Los contactos posteriores son de grafito y/o pintura de plata. La pintura de carbón sobre la película absorbidora, antes de colocar los contactos de plata, evita la degradación del contacto que sucede por la formación de Ag_2S (tipo- n).

Las estructuras de sulfuro de antimonio ($SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/PbS$) han mostrado V_{oc} de 0.63 V, J_{sc} de 4 mA/cm², FF de 35% y η de hasta 0.7% bajo una intensidad de iluminación de ~ 1000 W/m² proporcionada por lámparas de tungsteno-halógeno o directamente de la radiación solar [18]. El sulfuro de antimonio puede ser preparado siguiendo dos formulaciones diferentes: $Sb_2S_3(i)$ [26] y $Sb_2S_3(ii)$ [29].

Las estructuras de sulfuro de antimonio y de sulfuro de cobre-antimonio ($SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/CuSbS_2/C - Ag$) han alcanzado valores de V_{oc} de 0.460 V, J_{sc} de 0.4 mA/cm², FF de apróx 35% y η de 0.07% bajo 1000 W/m² [30].

Estructuras que contienen sulfuro de estaño como material absorbedor ($SnO_2:F/CdS/SnS_{(ZB)} - SnS_{(OR)}/C - Ag$) han mostrado valores de V_{oc} mayores a 0.23 V, J_{sc} de 4 mA/cm², FF de 0.42 y η de 0.4% [31]. Sulfuro de estaño con dos distintas estructuras cristalinas han sido utilizadas en esta celda solar una con estructura zinc blenda (SnS_{ZB}) y otra con estructura ortorrómbica (SnS_{OR}).

1.4. Conceptos básicos

1.4.1. Semiconductores

Un semiconductor es un material en el cual la banda de valencia (máxima banda de energía permitida para los electrones de un átomo) está “casi” completamente ocupada [32]. Se denomina semiconductor intrínseco al semiconductor puro y perfectamente cristalino [33]. Cuando un material semiconductor intrínseco se impurifica con átomos o moléculas distintas a las propias del material, el resultado es un semiconductor extrínseco. Con este proceso de impurificación se puede conseguir que a cierta temperatura, el semiconductor tenga muchos más electrones en la banda de conducción que huecos en la banda de valencia (cuando las impurezas aportan electrones) y entonces, el semiconductor es tipo- n . También puede suceder que mediante el proceso de impurificación se consiga que el semiconductor tenga más huecos en la banda de valencia que electrones en la banda de conducción (cuando la impureza acepta electrones) y entonces el semiconductor es tipo- p [33].

Si en un material cristalino se logra expulsar un átomo de su posición original, entonces se crea un defecto de vacancia e igualmente produce cambios en las propiedades eléctricas del material debido a que se crea un ion dentro del material y un portador de carga móvil. Este tipo de defectos son los que generalmente se presentan en semiconductores de película delgada formando materiales tipo- n o tipo- p .

Interacción de luz (radiación electromagnética) con materiales

La luz se puede entender como una gran cantidad de partículas discretas (fotones) moviéndose a la velocidad de la luz, cuya energía se asocia con una frecuencia y una longitud de onda (relación de Planck). Cuando un semiconductor es sometido a radiación electromagnética, existen tres posibles opciones para cada fotón de luz incidente: el fotón puede ser reflejado, puede ser absorbido o puede ser transmitido (pasar a través del material). Para que un fotón sea absorbido, por un semiconductor, éste debe tener suficiente energía para excitar a un electrón del máximo nivel de valencia al mínimo nivel de conducción del semiconductor. Esta energía es la brecha de energía (E_g). Sin embargo, no todos los fotones con energía mayor que E_g son absorbidos sino que además existe una tasa de absorción (absortancia). La absortancia (A) de un material es:

$$A = [1 - R][1 - T] = [1 - R][1 - e^{-\alpha_\lambda W}],$$

donde A es una fracción de absorción, T es la transmitancia (fracción de radiación transmitida), α_λ es el coeficiente de absorción para fotones de longitud de onda λ , W es el espesor del material y R es la reflectancia (fracción de radiación reflejada).

Un par electrón-hueco formado durante el proceso de absorción únicamente puede existir por un lapso de tiempo deno-

minado tiempo de vida (τ). Después de este lapso de tiempo, el par electrón-hueco se recombina generando un fotón en el caso de recombinación radiativa o un fotón y varios fonones en el caso de recombinación no-radiativa.

1.4.2. Unión p-n

Cuando se une íntimamente un semiconductor tipo- p con un semiconductor tipo- n se crea una zona de agotamiento de portadores de carga (W_{ZA}), donde los electrones del material tipo- n se recombinaron con los huecos del material tipo- p permitiendo un campo eléctrico interno (\mathcal{E}) cerca de la Unión p-n como se muestra en la Fig. 1.2. \mathcal{E} es igual a un potencial interno (V_{bi}) dividido por la longitud de la zona de agotamiento (W_{ZA}). Es importante notar que \mathcal{E} actúa como una barrera que impide que más electrones del semiconductor- n sigan fluyendo al semiconductor- p de tal manera que en un extremo del semiconductor tipo- n van a sobrar algunos electrones sin poder recombinarse con otros huecos del lado- p .

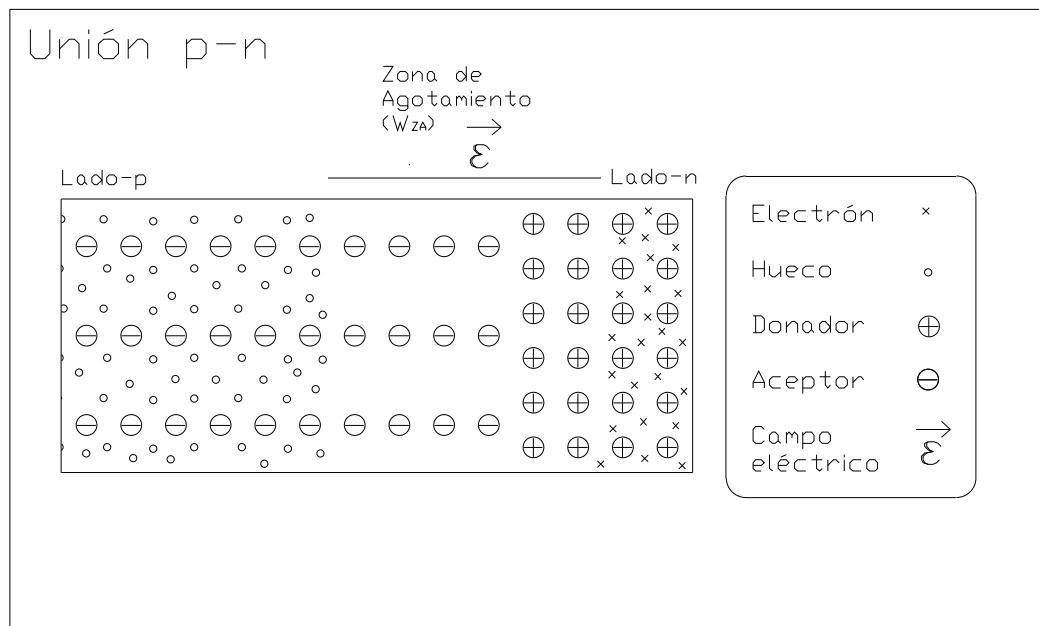


Figura 1.2: Unión p-n

1.4.3. Celdas solares de heterounión

Las celdas solares de heterounión están compuestas por distintos materiales semiconductores y son el objeto de investigación de la presente tesis. Uno de estos materiales es la capa ventana que es un semiconductor con brecha de energía amplia que contribuye poco al proceso de absorción pero es utilizado para crear la unión p-n y el campo eléctrico interno (\mathcal{E}) como se describe en la Sec. 1.4.2. Además, debe haber al menos una capa absorbidora donde se pueda absorber eficientemente la luz y se formen el mayor número posible de pares electrón-hueco. El tipo de conductividad de la capa ventana y de la capa absorbidora debe ser opuesto para permitir la formación de una zona de agotamiento en la unión. Si la absorción de la radiación (fotones) sucede dentro de la zona de agotamiento (W_{ZA}) (Fig. 1.2), entonces el electrón y el hueco fotogenerados serán separados por el campo eléctrico interno y enviados a zonas opuestas de la celda, generando así la corriente fotogenerada (J_L). Si la corriente fotogenerada no es extraída de la celda entonces habrá una acumulación de cargas en polos opuestos de la celda y entonces un potencial eléctrico externo (efecto fotovoltaico). En el material tipo- p habrá acumulación de cargas positivas y en el tipo- n habrá acumulación de cargas negativas.

Para que la cantidad de radiación absorbida por una celda contribuya a la generación de potencia eléctrica, también debe haber un proceso eficaz de colección de cargas. Esto se puede lograr adecuando electrodos sobre la celda.

1.4.4. Modelo de un-diodo

Cuando una celda solar es iluminada se genera un voltaje externo (V) cuyo valor máximo es igual al voltaje de circuito abierto (V_{oc}). Es importante remarcar que el voltaje externo (V) al tener un sentido opuesto al voltaje interno (V_{bi}) de una celda solar permite que más portadores de carga se recombinen a través de \mathcal{E} . Esto se puede ver en un diagrama eléctrico como una corriente paralela a la corriente fotogenerada (J_L) y de sentido opuesto la cual se denomina corriente de diodo (J_D) ver Fig. 1.3. Otra parte de la corriente fotogenerada (J_L) se pierde en una resistencia en serie (r_s) y una resistencia en paralelo (r_p). J_p es la densidad de corriente que circula por r_p (ver Fig. 1.3). Las unidades de r_s y r_p son $\Omega \text{ cm}^2$ debido a que en el diagrama 1.3 se utilizaron densidades de corriente (con unidades de mA/cm^2) en lugar de corriente (mA). Estas unidades son naturales en una celda solar porque la corriente generada depende del área activa. En el presente texto se utiliza densidad de corriente o corriente de manera indistinta y debe entenderse como una corriente dividida por el área activa de una celda solar.

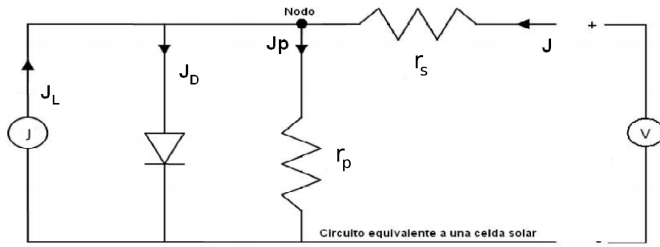


Figura 1.3: Diagrama eléctrico equivalente de una Celda Solar

Analizando el circuito en un nodo, por ejemplo el que se indica con un punto en la Fig. 1.3, se obtiene la siguiente ecuación:

$$0 = J_L - J_D - J_P + J;$$

Donde J representa la corriente que circula por r_s y por la carga externa acoplada a la celda. En el diagrama 1.3 se supuso una dirección para J de manera arbitraria. (puede entrar al circuito si se utiliza la celda solar como una carga eléctrica, o puede salir del circuito si la celda solar se utiliza como una fuente de voltaje).

$$J = J_D + J_P - J_L. \quad (1.4)$$

J_D tiene un comportamiento exponencial expresado por W. Shockley de la siguiente manera:

$$J_D = J_o \left(e^{\frac{qV_D}{Ak_B T}} - 1 \right); \quad (1.5)$$

W. Shockley explica en [34] la deducción de esta ecuación a partir de un razonamiento completamente intuitivo,

Donde:

A es un factor de corrección llamado también factor de calidad o factor de idealidad;

k_B es la constante de Boltzmann

T es la temperatura en Kelvin.

V_D es el voltaje del diodo que podemos resolver a partir de la Fig. 1.3 como el voltaje aplicado V menos la caída de potencial debido a la resistencia en serie r_s . Por lo tanto, tenemos que $V_D = V - r_s J$ cuando la estructura se usa como una carga;

La corriente en paralelo J_P es la corriente que pasa por la resistencia en paralelo y podemos resolver como: $J_P = \frac{V_D}{r_p}$;

sustituyendo V_D : $J_P = \frac{V - r_s J}{r_p}$

Por lo tanto, sustituyendo J_D , J_P y V_D en la Ec. (1.4) se obtiene la ecuación del modelo de un-diodo:

$$J = J_o \left(e^{\frac{q(V - r_s J)}{A k_B T}} - 1 \right) + \frac{V - r_s J}{r_p} - J_L \quad (1.6)$$

Dado que la Ec. (1.6) utiliza densidad de corriente J con unidades típicas de mA/cm², entonces las unidades de r_s y r_p son mΩ cm².

J_o es la corriente de saturación, debida a pares electrón-hueco generados por calor y separados por el potencial de la zona de agotamiento [34]. En equilibrio térmico, J_o es constante y se compensa con la corriente por difusión de tal forma que la corriente total en la unión es cero. En una unión p-n ideal, J_o debe aproximarse a cero.

Una forma de estimar J_o es mediante la siguiente expresión analítica [35]:

$$J_o = q \left[\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right]$$

Donde n_p es el número de portadores de carga minoritarios en el material tipo- p (electrones); p_n es el número de portadores de carga minoritarios en el material tipo- n (huecos); L_n es la longitud promedio que recorre un electrón antes de recombinarse con un hueco. L_p es la longitud promedio que recorre un hueco antes de recombinarse; D_n es el coeficiente de difusión del electrón en el material p y D_p es el coeficiente de difusión del hueco en el material n .

El coeficiente de difusión se relaciona con la movilidad de la siguiente manera:

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (1.7)$$

donde μ_n es la movilidad de los electrones en el material- p ; Existe una relación análoga a D_p empleando μ_p en la ec. (1.7);

y

$$L_n = (D_n \tau_n)^{1/2}; \quad L_p = (D_p \tau_p)^{1/2}.$$

Aquí τ_n es el tiempo de vida de los electrones en el material tipo- p ; y τ_p es el tiempo de vida de los huecos en el material tipo- n . El tiempo de vida de un portador minoritario depende fuertemente de la densidad de trampas en el material.

1.5. Parámetros básicos de Celdas Solares

Posiblemente el método más empleado para caracterizar una celda solar es mediante la Curva J-V. La Curva J-V es un gráfico que muestra la relación de la densidad de corriente (J) y el voltaje (V) de una celda solar (ver Fig. 1.4), y puede determinarse experimentalmente al iluminar una celda solar y acoplar una resistencia variable en las terminales.

Las Condiciones Estándares de Prueba exigen las siguientes condiciones al momento de medir una Curva J-V: Iluminar la celda con una radiación equivalente a un sol ($1000 \frac{W}{m^2}$ y un espectro similar al del sol), mantener el sustrato a 25 ± 2 °C durante la medición y tener una masa de aire de 1.5 (Es decir, que la luz incida con un ángulo de 41.81° sobre la superficie horizontal de la celda solar).

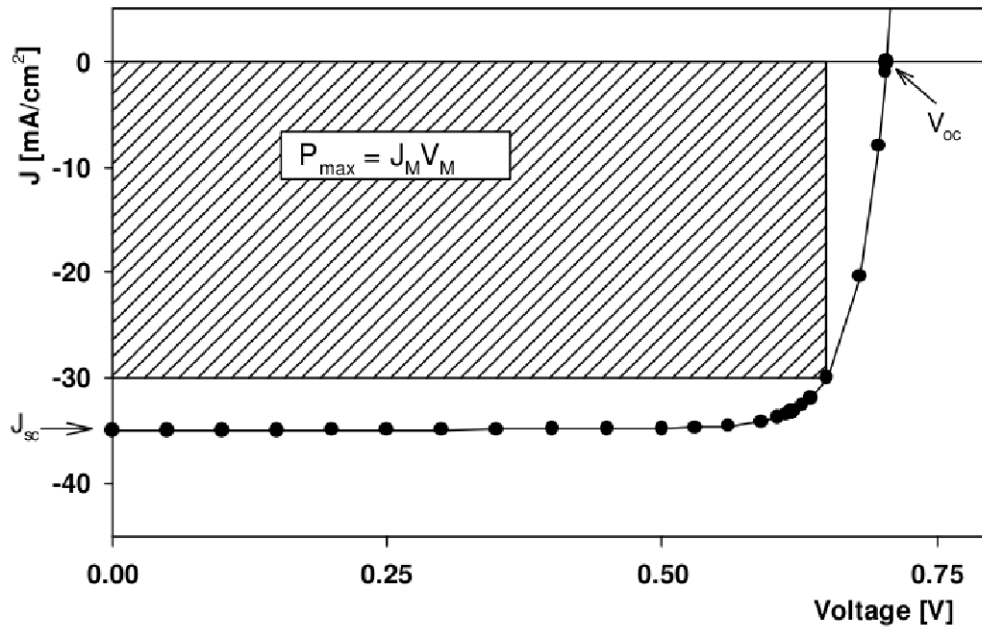


Figura 1.4: Curva J-V de una celda solar de CIGS [36]

A partir de la Curva J-V es posible estimar los principales parámetros de una celda solar que son: voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), el voltaje máximo (V_m), la densidad de corriente máxima (J_m), la potencia máxima (P_m), la eficiencia de conversión eléctrica (η) y el factor de forma (FF).

A continuación describo brevemente la manera de obtener los Parámetros Básicos:

- *Voltaje circuito abierto (V_{oc}):* Se puede obtener gráficamente en la intercepción de la Curva J-V con el eje de

las abscisas, es decir, cuando la corriente es igual a cero. Como su nombre lo indica el voltaje de circuito abierto corresponde al acoplamiento de una resistencia muy grande a una celda solar (como si estuviera abierto el circuito). De esta manera la cantidad de corriente que pasa por esta resistencia es casi nula y se puede medir el máximo voltaje que puede entregar una celda.

- *Densidad de corriente de corto circuito (J_{sc})*: Se obtiene en la intercepción de la Curva J-V con el eje de las ordenadas que corresponde a un voltaje igual a cero.
- *Voltaje máximo (V_m)*: Se obtiene a partir del punto de máxima potencia de la Curva J-V. Una manera de calcularlo es graficando : potencia ($V \times I$) contra voltaje y encontrar el punto máximo. El voltaje que corresponde a la potencia máxima es el voltaje máximo.
- *Densidad de corriente máxima (J_m)*: Una vez determinado el voltaje máximo es sencillo determinar la densidad de corriente máxima. La densidad de corriente máxima es la que corresponde al voltaje máximo en la Curva J-V.
- *Potencia máxima (P_m)*: Es el producto de J_m y V_m . La potencia máxima de una celda solar depende de su área y tiene unidades típicas de mW/cm^2
- *Eficiencia de conversión eléctrica (η)*: Es el porcentaje de irradiación convertida en potencia eléctrica por una celda solar. Se obtiene mediante la razón de la potencia máxima (P_m) y la radiación incidente ($1000 \text{ W}/\text{m}^2$ en condiciones estandar).
- *Factor de Forma (FF)*: También nombrado *Factor de llenado*, es la razón entre la *Potencia máxima* y el producto de V_{oc} y J_{sc} :

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}}.$$

El FF puede ser expresado en fracción o en porcentaje.

Los parámetros descritos hasta ahora se pueden obtener gráficamente a partir de la Curva J-V y los podemos nombrar *Parámetros Básicos*. Los parámetros básicos corresponden a la medición directa del desempeño de una celda solar. Sin embargo, existen otros parámetros que se basan en el modelo de un diodo (Fig. 1.3) y que sirven para modelar los parámetros básicos a partir de la Ec. (1.6). Estos parámetros son: Corriente fotogenerada (J_L), corriente de saturación (J_o), resistencia en serie (r_s), resistencia en paralelo (r_p) y el factor de idealidad (A).

1.6. Alcance del proyecto

En esta sección se expusieron brevemente los antecedentes de celdas solares, se explicaron conceptos básicos y se introdujeron los principales parámetros que sirven para evaluar el desempeño de las celdas. El presente proyecto se centra en la

evaluación de parámetros de celdas solares de película delgada preparadas por depósito químico. Los objetivos específicos fueron:

1. Preparación de estructuras fotovoltaicas con las estructuras:

i CdS/SnS/Cu₂SnS₃

ii CdS/Sb₂S₃/PbS

haciendo variaciones en la estructura así como en las condiciones de depósito y los tratamientos post-depósito con el fin de obtener una estructura con características prometedoras para aplicación en celda solar.

2. Caracterización de las estructuras que resulten más prometedoras, medición y determinación de los principales parámetros que definen el desempeño y el funcionamiento de una celda solar.
3. Análisis de la estructura que resulte con mayor eficiencia para sugerir recomendaciones sustentadas en las observaciones de la presente tesis.

Los resultados se presenten en los siguientes capítulos.

Capítulo 2

Depósito de películas delgadas y celdas solares

En esta sección se describe el procedimiento seguido para desarrollar estructuras y celdas solares de película delgada por depósito químico. Los resultados se presentan en dos categorías: estructuras que contienen sulfuro de estaño y estructuras que contienen sulfuro de antimonio.

Materiales empleados:

i) Sustratos

a) Sustratos de acero inoxidable: Los sustratos empleados fueron de 2.5 cm de ancho x 7 cm de largo x 1mm de espesor de acero inoxidable tipo 434L. Para limpiar los sustratos, éstos se pulieron con una lija de agua calibre 150. Luego se lavaron en agua corriente y detergente comercial y se enjuagaron con agua destilada.

b) Sustratos de vidrio conductor. Se emplearon sustratos de vidrio con rescubrimiento conductor transparente de óxido de estaño impurificado con fluor (vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$) con resistencia de cuadro de 15Ω . Para su limpieza, los sustratos se sumergieron en ácido clorhídrico concentrado durante 10 min para remover impurezas inorgánicas, luego se lavaron con agua corriente y detergente comercial para remover el ácido, y finalmente se enjuagaron con agua destilada y acetona pura para remover todas las impurezas orgánicas. Se utilizó una pistola de aire caliente para secarlos cuidadosamente (aplicando el aire en el lado de vidrio de los sustratos).

ii) Reactivos

Los principales reactivos empleados en esta sección fueron: Nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), cloruro de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), tiourea ($(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) [marca *Fermont*]; tricloruro de antimonio (SbCl_3), dimetiltiourea ($\text{CH}_3\text{NHCSNHCH}_3$) [marca *Aldrich*]; hidróxido de amonio ($\text{NH}_4(\text{OH})$), acetona ($(\text{H}_3\text{C})_2\text{CO}$), hidróxido de sodio (NaOH), trietanolamina ($(\text{H}_2\text{CCH}_2\text{OH})_3\text{N}$), tioacetamida (CH_3CSNH_2), tartrato de antimonio y potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_12\text{Sb}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ácido silico tungstico ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} - n\text{H}_2\text{O}$), cloruro de estaño di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) [marca *J. T. Baker*]; pintura de grafito [marca *SPI Supplies*], pintura conductora de plata [marca *DuPont*].

2.1. Estructuras con sulfuro de estaño (SnS)

El sulfuro de estaño es uno de los materiales más prometedores para uso en celdas solares. La abundancia del estaño de 2.2 ppm en la corteza terrestre comparada con la de indio de 0.049 ppm [15] convierten al sulfuro de estaño en un excelente candidato para la producción de módulos fotovoltaicos a gran escala a bajo costo que además no representa un riesgo para el medio ambiente debido a los bajos niveles de toxicidad del SnS. La brecha de energía del sulfuro de estaño en película delgada varía en un intervalo de 1 - 1.7 eV en función del tamaño de cristal logrado con cada técnica de preparación [37]. Este intervalo de brechas de energía es ideal para aplicaciones en celdas solares fotovoltaicas.

2.1.1. Películas delgadas de Cu_2SnS_3

Estructuras compuestas por sulfuro de cobre-estaño ($\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}_{(\text{ZB})} - \text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{C} - \text{Ag}$) han mostrado V_{oc} de 0.34 V, J_{sc} de 6 mA/cm^2 , FF de 36% y η de hasta 0.8% [31]. La capa absorbadora de Cu_2SnS_3 fue formada al hornear durante una hora a 350 °C, 300 mTorr en ambiente de nitrógeno, una bicapa de SnS_{ZB} y CuS de 150 y 200 nm respectivamente. Los resultados aquí mencionados son poco reproducibles debido a la difusión del cobre, del Cu_2SnS_3 hacia las capas: CdS y $\text{SnO}_2:\text{F}$, que sucede principalmente durante el proceso de horneado [32]. Para minimizar el problema de la difusión del cobre, se puede invertir la secuencia de depósito y así formar primeramente el material ternario Cu_2SnS_3 y posteriormente añadir el resto de la estructura (capa ventana y electrodo frontal) con procesos de baja temperatura.

(i) Procedimiento de depósito de SnS – CuS sobre acero inoxidable

Se depositó SnS_{OR} sobre los sustratos de acero inoxidable con base al procedimiento descrito en [27]. Se preparó un baño con 1g de cloruro de estaño di-hidratado disuelto en 5 ml de acetona pura, 12 ml de 3.7 M trietanolamina, 65 ml de agua destilada, 8 ml de 1 M tioacetamida y 10 ml de 7 M hidróxido de amonio agregados secuencialmente manteniendo agitación

continua. Los sustratos de acero inoxidable se colocaron dentro del baño en posición vertical y se elevó la temperatura a 60 °C utilizando un baño de recirculación con controlador digital de temperatura *PolyScience* previamente regulado a la temperatura deseada. Una vez transcurridas seis h en el baño de recirculación, se retiraron los sustratos y se enjuagaron con agua corriente y después con agua destilada. Finalmente, los sustratos recubiertos con SnS_{OR} se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de acero inoxidable. Este procedimiento se siguió dos veces para depositar dos capas de SnS_{OR} sobre los sustratos de acero inoxidable. Es importante notar que en [27] se utiliza una concentración de 4 M de hidróxido de amonio mientras que aquí se utilizó una solución de 7M.

Posteriormente, se depositó CuS sobre los sustratos (inox/SnS_{OR}) con base al procedimiento descrito en [38]: en un vaso de precipitado se agregaron secuencialmente y con agitación continua: 5 ml de 1 M cloruro de cobre, 8 ml de 3.7 M trietanolamina (TEA), 8 ml de 15 M hidróxido de amonio (NH₄OH), 10 ml de 1 M hidróxido de sodio (NaOH) y 6 ml de 1 M tiourea (TU). Se dejó reposar el baño durante 30 min a temperatura ambiente y después se colocaron los sustratos de inox/SnS_{OR} dentro del baño en posición vertical y posteriormente se utilizó un baño de recirculación para regular la temperatura a 30 °C durante 3 h. Finalmente los sustratos fueron enjuagados en agua corriente, luego con agua destilada y fueron secados con una pistola de aire aplicando el flujo de aire sobre la parte de acero inoxidable del sustrato.

(ii) Tratamiento térmico de SnS – CuS

La bicapa SnS_{OR}/CuS fue sometida a un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno, a 300 mTorr de presión y a 350 °C durante 1 hora. Para este tratamiento se utilizó un horno marca *T-M vacuum products inc.* modelo SS1204NS-24 con un tanque de nitrógeno acoplado. Para alcanzar las condiciones deseadas, se reguló la presión del horno hasta 100 mTorr y luego se rompió el vacío hasta 1 Torr inyectando nitrógeno a la cámara de horneado. Posteriormente se reguló el flujo de entrada de nitrógeno hasta lograr una presión estable de 300 mTorr. Posteriormente se reguló la temperatura del horno a 300 °C y una vez alcanzada esta temperatura se contó una hora para detener el flujo de calor. Cuando el horno alcanzó la temperatura ambiente se detuvo el flujo de nitrógeno, se rompió el vacío y se extrajeron las muestras.

(iii) Caracterización de las películas delgadas

En la estructura inox/SnS_{OR} se observó una resistencia de cuadro de 1 kΩ y conductividad tipo-*p* mediante una prueba fotoelectroquímica (PEC) ver Fig. 2.1.

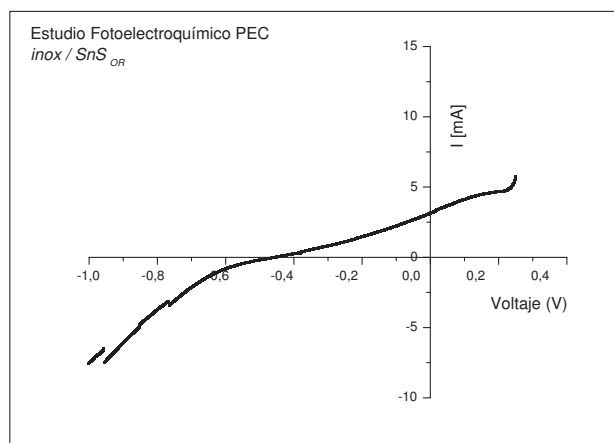


Figura 2.1: Caracterización fotoelectroquímica (PEC) de la estructura inox/SnS_{OR}

Para la prueba PEC, se utilizó una solución 0.5 M de cloruro de sodio (NaCl) como electrodo frontal de la estructura inox/SnS_{OR} y se midió la Curva I-V con iluminación pulsada. Al realizar este estudio se tuvo precaución de aislar perfectamente el electrodo posterior que en este caso es acero inoxidable. En la zona de voltaje inverso (voltaje negativo) se observan unos pequeños saltos o discontinuidades en la corriente medida mostrando conductividad-*p* de SnS_{OR}. Este tipo de discontinuidades se observarían en la región de voltaje directo (voltajes positivos) en caso que se tratara de un material tipo-*n*.

La Fig. 2.2 muestra los patrones XRD de Cu₂SnS₃ medidos con un difractómetro de rayos-X Rigaku D/MAX-2000, en el modo de *haz en ángulo rasante* utilizando ángulos de: 0.5°, 1°, y 1.5°. Se observan los picos característicos de (Cu₂SnS₃) ubicados en $2\theta = 28.4^\circ$ y 47.3° que corresponden a los planos cristalográficos: $(1\ \bar{3}\ 1)$, $(\bar{2}\ 0\ 10)$ característicos de la carta PDF 35 0684 correspondiente al mineral mohita [39].

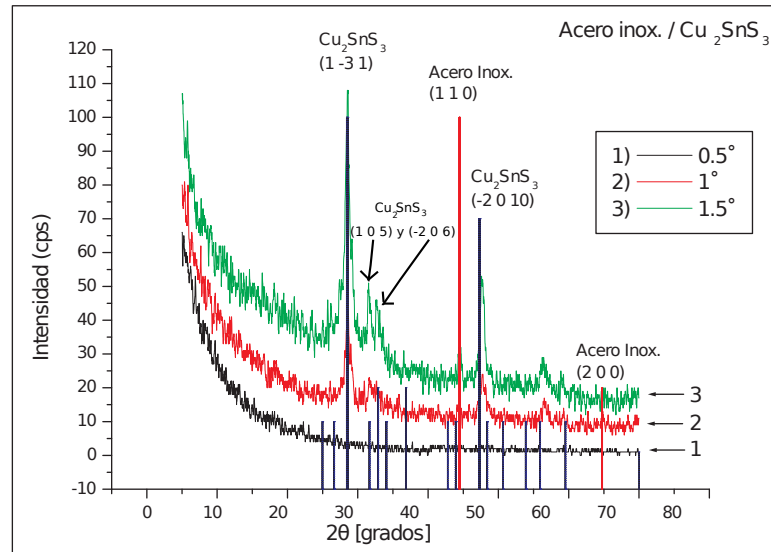


Figura 2.2: Patrón XRD de Cu_2SnS_3 depositado sobre acero inoxidable

Debido al cambio de intensidad de los picos $(1 \bar{3} 1)$ y $(\bar{2} 0 10)$ mostrados en los patrones de 1.5° comparado con 1° , se puede suponer que se formó Cu_2SnS_3 desde el sustrato hasta la superficie. Con un ángulo pequeño de incidencia como 1° , se puede observar el material que se formó superficialmente y corresponde a Cu_2SnS_3 , y al aumentar el ángulo de incidencia, la profundidad de muestreo de los rayos X es mayor por lo que se puede observar el material formado cerca del sustrato y éste muestra un patrón de picos, con mayor intensidad, correspondientes a Cu_2SnS_3 .

La resistencia de cuadro de Cu_2SnS_3 fue de $0.4 \text{ k}\Omega$ medida mediante la aplicación de electrodos de pintura de plata. El tipo de conductividad del Cu_2SnS_3 fue determinado tipo-*p* mediante la prueba de puntas calientes. Se intentó realizar la prueba fotoelectroquímica para confirmar el tipo de conductividad de este material, pero no fue posible debido a su alta conductividad.

(iv) Capa ventana sobre inox/ Cu_2SnS_3

El reto para desarrollar la estructura de inox/ Cu_2SnS_3 en una celda solar es incorporar una capa ventana y un electrodo frontal que permitan el paso de la mayor cantidad de luz posible y que además puedan depositarse a baja temperatura para evitar así la difusión del cobre hacia la capa ventana. Se depositaron películas delgadas de: CdS [25, 40, 41], ZnS [42] y ZnSe [43] de manera independiente sobre inox/ Cu_2SnS_3 , mediante la técnica de depósito químico, sin observar efecto fotovoltaico en la estructura. También existe reportado un procedimiento para depositar ZnO a temperatura ambiente

mostrando propiedades apropiadas como capa ventana [44, 45]. El ZnO se depositó procesando una solución y después depositándola por *spin coating* con base al procedimiento descrito en [46]. Para preparar la solución se colocaron 4.45 mmol (979.0145 mg) de acetato de zinc di-hidratado, 42 ml de metanol y 250 μ l de agua destilada en un matraz y se elevó la temperatura a 60 °C manteniendo agitación continua. Para evitar la evaporación del metanol se instaló un refrigerante recto en el matraz. En otra boca del matraz se instaló un gotero donde se colocaron 7.22 mmol (0.4859 g) de hidróxido de potasio (KOH) disueltos en 23 ml de metanol. El gotero se reguló para incorporar la solución en un lapso de 10 - 15 min (4 gotas/s). Se mantuvo controlada la temperatura a 60 °C y agitación constante por 2 h 15 min. Posteriormente se condensó la solución a 10 ml con un rotoevaporador. La solución se calentó a 60°C y agitación continua durante 5 h y después se dejó reposar durante 30 min para permitir la sedimentación del ZnO formado. Con ayuda de una pipeta se descartó la parte clara de la solución. Para lavar las nanovarillas se agregaron 50 ml de metanol, se agitó por 5 min. y al cabo de 30 min se descartó la parte limpia de la solución. Este último proceso se realizó 3 veces dejando reposar la solución por 12 h en el último paso. Finalmente se agregaron 3.3 ml de cloroformo y 100 μ l de n-butylamina como dispersante en la solución. Para depositar la capa de ZnO se utilizó un equipo de *spin coating* marca *Headway research inc.* modelo CB5 . Se realizaron tres depósitos consecutivos de ZnO a una velocidad de rotación de 1000 revoluciones por minuto. Finalmente se hornearon los sustratos a 230°C en presencia de una mezcla de gas de 95:5 nitrógeno:hidrógeno por media hora a presión atmosférica. Al concluir la estructura: inox/Cu₂SnS₃/ZnO no se observó efecto fotovoltaico. Posterior al depósito de ZnO por *spin coating* se volvieron a depositar películas delgadas de: CdS [25, 40, 41], ZnS [42] y ZnSe [43] de manera independiente sobre inox/Cu₂SnS₃/ZnO sin observar efecto fotovoltaico en la estructura.

2.1.2. Estructuras fotovoltaicas de: inox/ZnS/SnS_{OR}/Sb₂S₃(i)

Otra estructura estudiada en esta sección es: inox/ZnS/SnS_{OR}/Sb₂S₃(i).

La película de ZnS se depositó por baño químico siguiendo el procedimiento descrito por Nair et al. [42]. El baño consiste en 5 ml de 1 M sulfato de zinc, 5.4 ml de 3.7 M trietanolamina, 4.4 ml de solución buffer NH₃/NH₄OH (pH-10), 2 ml de 1 M tioacetamida (TA) y 83.2 ml de agua destilada. La película se depositó durante 12 h a temperatura ambiente sobre sustratos de acero inoxidable.

Los sustratos recubiertos con ZnS fueron transferidos a un baño de SnS preparado tal como se describe en la Sec. 2.1.1. La película delgada de sulfuro de antimonio se preparó por depósito químico siguiendo el procedimiento descrito en [26]. Se preparó un baño químico disolviendo 650 mg de tricloruro de antimonio en 2.5 ml de acetona y luego se agregaron con agitación continua: 25 ml de tiosulfato de sodio y 72.5 ml de agua destilada. Todas estas soluciones previamente enfriadas a 4 °C usando un refrigerador comercial. Los sustratos de inox/ZnS se colocaron dentro de la solución en forma vertical durante 2 semanas en un refrigerador (4 °C). Finalmente los sustratos fueron enjuagados con agua destilada fría y secados con aire frío aplicando el flujo de aire sobre la parte de acero inoxidable del sustrato.

Caracterización de la estructura $\text{inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$

En esta sección se presenta la Curva J-V de la estructura $\text{inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{C} - \text{Ag}$. Debido a que la estructura no cuenta con un contacto frontal transparente, la medición se hizo directamente con las puntas de un amperímetro.

Para obtener la Curva J-V se conectaron en serie: la celda solar de $\text{inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{C} - \text{Ag}$, un picoamperímetro *Keithley 619* y una fuente de voltaje variable marca *Keithley 230* en forma directa (positivo sobre el lado *p* y negativo sobre el lado *n*). La fuente de voltaje variable se utilizó para simular una resistencia variable acoplada a la celda. Para hacer la medición, se hizo incidir una iluminación ($\sim 1000 \text{ W/m}^2$) sobre la parte frontal de la celda y se programó la fuente de voltaje para que aplicara un barrido de voltaje de -0.3 a 0.7 V en pasos de 20 mV . Se utilizó una computadora para registrar los voltajes aplicados y las corrientes medidas.

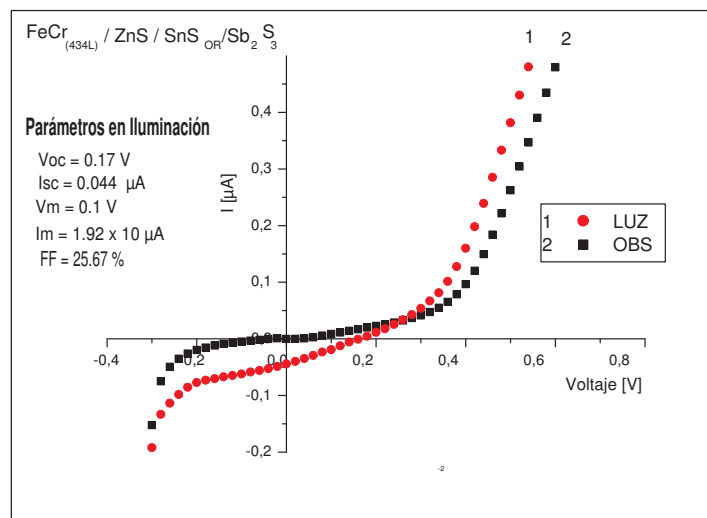


Figura 2.3: Curva I-V de estructura de $\text{inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$

En la Fig. 2.3 se muestra la Curva J-V de la estructura $\text{inox}/\text{ZnS}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ medida en iluminación y en obscuridad. Se observa un V_{oc} de 0.17 V , I_{sc} de $0.04 \mu\text{A}$ y un factor de forma de 25% en iluminación.

2.1.3. Celdas solares de vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}_{\text{ZB}}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{C} - \text{Ag}$

En esta sección se estudia la estructura: vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}_{\text{ZB}}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{C}$ tal como es reportada en [23] y también impurificando la capa de CdS con indio (vidrio/ $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}:\text{In}/\text{SnS}_{\text{ZB}}/\text{SnS}_{\text{OR}}/\text{C}$) con el propósito de mejorar la característica J-V de la estructura fotovoltaica. En trabajos anteriores se ha reportado un aumento en la conductividad de películas delgadas de CdS al ser horneadas con una capa de Indio evaporada [47]. Aumentar la conductividad de la capa

ventana podría ayudar a reducir la resistencia en serie total y además podría aumentar la penetración de la zona de agotamiento en la capa absorbidora aumentando así la corriente fotogenerada (J_L) de la celda solar.

Depósito de sulfuro de cadmio (CdS)

Para el depósito de CdS [25] se utilizó un baño con 25 ml. de 0.1 M nitrato de cadmio, 15 ml. de 1 M citrato de sodio, 2 ml de 15 M hidróxido de amonio, 5 ml de 1 M tiourea y 53 ml de agua destilada mezclados a temperatura ambiente y agitación continua. Se colocaron los sustratos de vidrio en posición vertical dentro del baño cuidando que la parte conductora del sustrato estuviera orientada hacia la pared del recipiente. La temperatura de depósito fue controlada a 60 °C durante 3 h en un baño de recirculación *Polyscience*. Finalmente se utilizó un algodón con agua destilada para enjuagar y limpiar cuidadosamente la superficie de la película. Los sustratos recubiertos con CdS se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de vidrio del sustrato.

Impurificación de CdS con Indio (CdS:In)

Se depositó una película delgada de 10 nm de Indio (In) sobre algunos sustratos de vidrio/CdS mediante evaporación térmica al alto vacío (ETAV). Para esto, se colocaron frente a frente en una cámara de vacío, las estructura de vidrio/CdS y un crisol con 10 mg de In conectado a una fuente de potencia eléctrica. La distancia entre el crisol y el sustrato fue de 25 cm. Se hizo un vacío de aproximadamente $2 * 10^{-5}$ Torr y luego se calentó el crisol haciendo circular una corriente eléctrica por él. El crisol se mantuvo caliente hasta la completa evaporación de los 10 mg de In. Posteriormente se aplicó un tratamiento térmico durante media hora en atmósfera de nitrógeno o aire en los sustratos de vidrio/CdS_{cit}/In a una temperatura de 300°C. Después del tratamiento térmico se depositó otra capa de CdS siguiendo el procedimiento descrito en 2.1.3 pero esta vez únicamente se realizó media hora de depósito. Finalmente se depositó SnS_{ZB}, SnS_{OR} y electrodos siguiendo el procedimiento de las secciones: 2.1.3, 2.1.3 y 2.2.1 respectivamente.

Depósito de sulfuro de estaño con estructura cristalina zinc-blenda SnS_{ZB}

El baño químico de SnS_{ZB} se hizo con base al procedimiento descrito en [22]. Para esto es necesario la preparación previa de solución Sn(II) siguiendo el siguiente procedimiento:

Preparación de 100 ml de 0.1 M Sn(II): Se pesaron 2.26 g de cloruro de estaño di-hidratado ($\text{SnCl}_2 - 2\text{H}_2\text{O}$) en un vaso de 100 ml y se agregaron 30 ml de ácido acético glacial. Se utilizó una parrilla eléctrica para calentar la solución a 90°C apróx. y así facilitar la disolución del cloruro de estaño. Una vez que haya comenzado la ebullición, se agregaron 2 ml de ácido clorhídrico y 15 ml de agua destilada manteniendo agitación continua. Finalmente se aforó la solución a 100 ml a temperatura ambiente. Esta solución de Sn(II) es estable por una semana.

El baño de SnS_{ZB} se preparó agregando secuencialmente: 10 ml de 0.1 M Sn(II), 30 ml de 3.7 M trietanolamina, 16 ml

de 15 M hidróxido de amonio, 10 ml de 0.1 M tioacetamida y 34 ml de agua destilada respectivamente. Los sustratos (vidrio/SnO₂:F/CdS) se colocaron en el baño en posición vertical orientando la parte de vidrio conductor hacia la pared del recipiente. El depósito se hizo a 23 °C durante 6 h usando un baño de recirculación para controlar la temperatura. Posteriormente, los sustratos se enjuagaron en agua corriente y también se utilizó un algodón con agua destilada para frotar suavemente la superficie de la película. Finalmente, los sustratos recubiertos con SnS_{ZB} se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de vidrio del sustrato.

Depósito de sulfuro de estaño con estructura cristalina ortorrómbica SnS_{OR}

El baño de SnS_{OR} [27] se preparó siguiendo el método descrito en la Sec. 2.1.1 excepto que para el presente depósito se utilizó 10 ml 4 M NH₄OH en lugar de 7 M. Los sustratos (vidrio/SnO₂:F/CdS/SnS_{ZB}) se colocaron dentro del baño con la parte conductora del vidrio orientada hacia la pared del recipiente. Luego se utilizó un baño de recirculación para elevar la temperatura del baño a 60 °C durante 6 h. Posteriormente, los sustratos se enjuagaron en agua corriente y también se utilizó un algodón con agua destilada para frotar suavemente la superficie de la película. Finalmente, los sustratos recubiertos con SnS_{OR} se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de vidrio del sustrato.

Impresión de electrodos sobre las celdas solares

Los electrodos se incorporaron siguiendo la metodología en la Sec. 2.2.1

Caracterización de las estructuras fotovoltaicas

En esta sección se discuten las características de las siguientes estructuras:

1. vidrio/SnO₂:F/CdS/SnS_{ZB}/SnS_{OR}/C – Ag
2. vidrio/SnO₂:F/CdS:In_{300°C-N₂}/CdS/SnS_{ZB}/SnS_{OR}/C – Ag
3. vidrio/SnO₂:F/CdS:In_{300°C-aire}/CdS/SnS_{ZB}/SnS_{OR}/C – Ag

La diferencia entre estas estructuras es la capa de CdS. En la primera estructura únicamente se depositó CdS, en la segunda se incorporó indio en el CdS mediante un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno y en la tercera estructura se incorporó el indio mediante un tratamiento térmico en aire. En la figura 2.4 se observan las curvas J-V de las estructuras 1, 2 y 3.

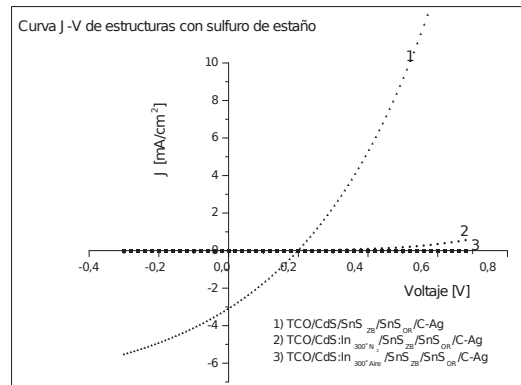


Figura 2.4: Curvas J-V de varias celdas solares que contienen sulfuro de estaño como material absorbedor

A partir de la Fig. 2.4 se han determinado los valores de V_{oc} , J_{sc} y FF de las estructuras 1, 2 y 3 y se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Se muestran los parámetros V_{oc} , J_{sc} y FF de las estructuras de sulfuro de antimonio (1, 2 y 3)

	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)
1)vidrio/SnO ₂ :F/CdS/SnS _{ZB} /SnS _{OR} /C – Ag	2.9	0.21	30
2)vidrio/SnO ₂ :F/CdS:In _{300°C-N₂} /CdS/SnS _{ZB} /SnS _{OR} /C – Ag	0.0375	0.21	37
3)vidrio/SnO ₂ :F/CdS:In _{300°C-aire} /CdS/SnS _{ZB} /SnS _{OR} /C – Ag	$7 * 10^{-5}$	0.17	25

En la Tabla 2.1 se puede observar como los valores de V_{oc} y FF no se vieron afectados de manera importante por la incorporación de In en la capa de CdS. Sin embargo J_{sc} disminuye en varios órdenes de magnitud en las estructuras con In. Una posible explicación podría ser que la capa de CdS:F sea muy reflectiva y no permita el paso de luz al resto de la estructura.

2.2. Celdas solares de película delgada con Sb₂S₃

En años recientes se han publicado por nuestro grupo diversas celdas solares que contienen Sb₂S₃ en su estructura [18, 19, 20, 21]. En esta sección se describe el desarrollo de tres estructuras que contienen sulfuro de antimonio en la capa absorbidora:

1. vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ / PbS / $\text{C} - \text{Ag}$ [18, 19, 20]
2. vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$ / PbS / $\text{C} - \text{Ag}$ [29, 30]
3. vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ / CdS / $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ / CuSbS_2 / $\text{C} - \text{Ag}$ [21, 30]

2.2.1. Depósito de celdas solares con Sb_2S_3

El diagrama de procesos empleado para realizar las diversas estructuras de celdas solares con Sb_2S_3 es el mostrado en la Fig. 2.5.

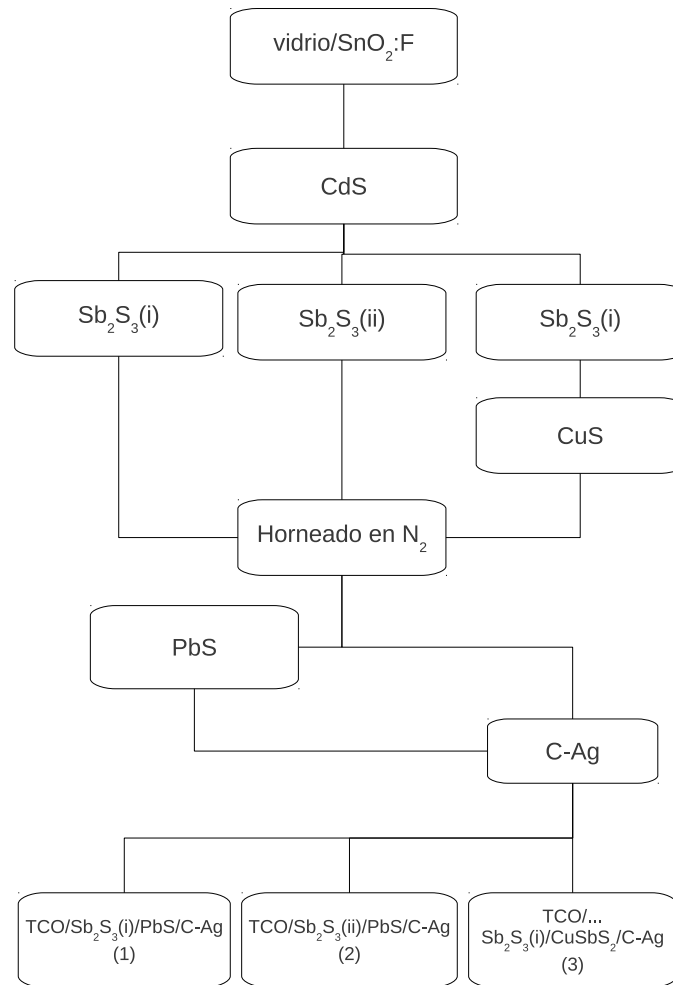


Figura 2.5: Diagrama de flujo de procesos seguido para desarrollar diversas estructuras de celdas solares con Sb_2S_3

Depósito de sulfuro de cadmio (CdS)

El depósito de CdS se detalla en la Sec. 2.1.3

Baño i) Depósito de sulfuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$)

El depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ se basa en el procedimiento descrito en [26]. Se preparó un baño químico disolviendo 650 mg de tricloruro de antimonio en 2.5 ml de acetona y luego se agregaron con agitación continua: 25 ml de tiosulfato de sodio y 72.5 ml de agua destilada todo esto previamente enfriado a 4 °C usando un refrigerador comercial. Los sustratos (vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdS) se enjuagaron con agua destilada fría y se colocaron dentro de la solución en forma vertical por 4 h manteniendo el baño a 4 °C. Al cabo de 4 h de depósito, los sustratos se enjuagaron con agua destilada fría y un algodón, frotando suavemente la superficie de la película. Posteriormente, los sustratos recubiertos con $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ se secaron con una pistola de aire aplicando un flujo de aire a temperatura ambiente sobre la parte de vidrio del sustrato.

Finalmente las estructuras se hornearon en atmósfera de nitrógeno a 300 °C y 1000 mTorr durante media hora contada a partir de haber alcanzado la temperatura deseada. Para hornear las películas fue útil colocar los sustratos en una caja de petri cerrada y sellada con cinta teflón antes del proceso de horneado para evitar contaminación en las películas.

Baño ii) Depósito de sulfuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$)

El $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$ reportado en [29] se hizo mezclando: 25 ml de 0.1 M tartrato de antimonio y potasio, 10 ml de 3.7 M trietanolamina, 3 ml de 15 M hidróxido de amonio, 5 ml de 10^{-5} M ácido silicotúngstico, 25 ml de 0.1 M tioacetamida y 32 ml de agua destilada agregados respectivamente en agitación continua a temperatura ambiente. Se colocaron los sustratos (vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$ /CdS) dentro del baño orientando la parte conductora de vidrio hacia la pared del recipiente. Posteriormente se usó un baño de recirculación para incrementar la temperatura a 40°C durante 24 h contadas a partir de la colocación de los sustratos en el baño. Posteriormente, los sustratos se enjuagaron en agua corriente y también se utilizó un algodón con agua destilada para frotar suavemente la superficie de la película. Finalmente, los sustratos recubiertos con $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})$ se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de vidrio del sustrato.

Finalmente las estructuras se hornearon en atmósfera de nitrógeno a 300 °C y 1000 mTorr durante media hora.

Depósito de sulfuro de plomo (PbS)

Para el depósito de PbS [48] se preparó un baño con 5 ml de 1 M nitrato de plomo, 20 ml de 1 M hidróxido de sodio, 6 ml de 1 M tiourea (la solución no habiendo sido almacenada por más de 2 semanas), 4 ml de 1 M trietanolamina y 65

ml de agua destilada. Se colocaron los sustratos (vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i) o vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(ii)) dentro del baño en posición vertical orientando la parte conductora del vidrio hacia la pared del recipiente. Se usó un baño de recirculación para elevar la temperatura del baño a 40 °C durante 2 h de depósito. Posteriormente, los sustratos se enjuagaron en agua corriente y también se utilizó un algodón con agua destilada para frotar suavemente la superficie de la película. Finalmente, los sustratos recubiertos con PbS se secaron con una pistola de aire caliente aplicando el flujo de aire sobre la parte de vidrio del sustrato.

Depósito de sulfuro de cobre-antimonio (CuSbS₂)

La película de CuSbS₂ reportada en [26] se logró depositando Sb₂S₃(i) [26] y CuS [38] secuencialmente y luego horneando en ambiente de nitrógeno a 350°C durante 1 hora. El depósito de CuS se hizo utilizando un baño con 5 ml de 0.5 M cloruro de cobre, 9 ml de 1 M tiosulfato de sodio, 10 ml de 0.5 M dimetiltiourea y 76 ml de agua destilada mezclados respectivamente a temperatura ambiente y agitación continua. Luego se colocaron los sustratos (vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃) en forma vertical dentro del baño orientando la parte conductora del vidrio hacia la pared del recipiente. Después se utilizó un baño de recirculación para elevar la temperatura a 70 °C. Al cabo de 2 h, los sustratos se enjuagaron en agua corriente y también se utilizó un algodón con agua destilada para frotar suavemente la superficie de la película. Finalmente para lograr el material ternario: CuSbS₂ se realizó un tratamiento térmico en las películas Sb₂S₃(i)/CuS en ambiente de nitrógeno de 350°C durante 1 hora.

Impresión de electrodos sobre las celdas solares

La colocación de los electrodos en las estructuras se hizo imprimiendo, con un pincel fino, un cuadro de 0.6 x 0.6 cm² de pintura de grafito. Se aplicaron varias capas de grafito hasta eliminar completamente los poros en el electrodo y luego se calentaron los sustratos a 60 °C en un horno de convección durante 12 h. Posteriormente se imprimió, dentro del cuadro de grafito, un electrodo de pintura de plata usando un pincel fino. Finalmente se volvieron a colocar los sustratos a 60 °C durante 12 h para secar la pintura.

Otros electrodos empleados sobre la estructura vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag

Se han aplicado electrodos de aluminio, plata, oro, magnesio y de magnesio/plata por evaporación térmica a alto vacío sobre la estructura de sulfuro de antimonio (SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS). Los detalles del proceso de evaporación se describen en la Sec. 2.1.3.

2.2.2. Característica J-V de las estructuras de sulfuro de antimonio

Se midió la Curva J-V de las estructuras siguiendo el procedimiento de la Sec. 2.1.2. En la Fig. 2.6 se muestran los resultados.

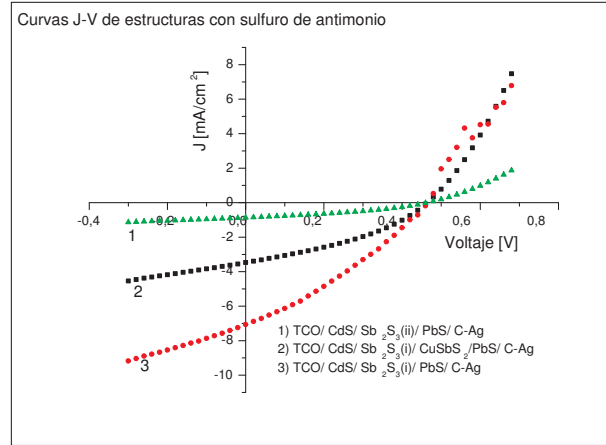


Figura 2.6: Curvas J-V de celdas solares con sulfuro de antimonio como absorbedor

Estas curvas serán discutidas con mayor detalle en el siguiente capítulo donde se mostrará que la mejor eficiencia de conversión corresponde a la estructura de vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag.

Curvas J-V de estructuras de vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag con diversos electrodos

En la figuras 2.7 y 2.8 se presentan las Curvas J-V de estructuras de vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS con distintos electrodos (Magnesio, plata, oro, aluminio y plata). En algunos casos se utilizó una capa protectora de pintura de carbón antes de colocar la capa de metal.

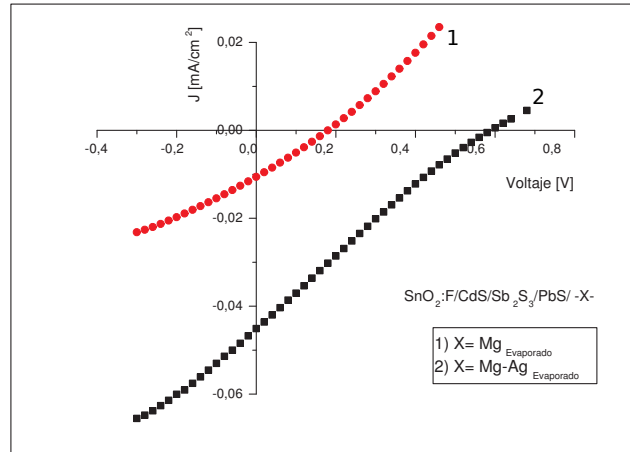


Figura 2.7: Curvas J-V de estructuras de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ con electrodos de magnesio y plata

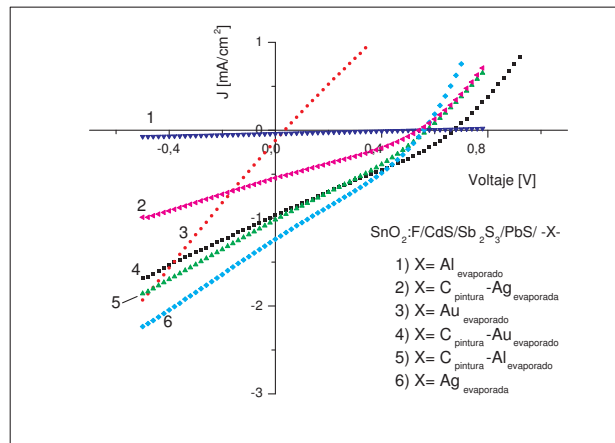


Figura 2.8: Curvas J-V de estructuras de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ con electrodos de oro, aluminio o plata

Se puede observar que las estructuras donde se colocó la capa protectora de pintura de carbón muestran los mejores resultados de J_{sc} y V_{oc} con poca variación en sus valores. En cambio las estructuras con electrodos evaporados directamente sobre la capa absorbadora, presentan una disminución importante en el valor de J_{sc} .

Conclusiones

Mediante la técnica de depósito químico se pueden obtener semiconductores de película delgada con características adecuadas para uso en celdas solares. Se ha demostrado la posibilidad de desarrollar celdas solares de película delgada por depósito químico en configuración de sustrato sobre acero inoxidable. En esta configuración, la secuencia de depósito es: capa absorbedora, capa ventana y electrodos frontales. El sustrato de acero inoxidable es a la vez el electrodo posterior debido a su alta conductividad, como capa absorbedora se utilizó SnS y como capa ventana Sb_2S_3 . Más investigación es requerida para adecuar electrodos frontales en la estructura. Otro posible candidato para material absorbedor en configuración de sustrato es Cu_2SnS_3 sin embargo los problemas de difusión de Cu hacia la capa ventana no se pudieron resolver y por lo tanto no se pudo finalizar la estructura fotovoltaica. También se desarrollaron celdas solares en configuración de superestrato donde la secuencia de depósito fue: capa ventana, capa absorbedora y electrodos posteriores sobre un sustrato de vidrio/ $\text{SnO}_2\text{:F}$. La capa ventana en todos los casos fue CdS y los electrodos posteriores fueron impresiones de carbón y plata. Las bicapas absorbedoras fueron alguna de las siguientes estructuras: $\text{SnS}_{\text{ZB}}/\text{SnS}_{\text{OR}}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$, $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{ii})/\text{PbS}$ y $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{CuSbS}_2$. La mejor característica J-V se observó en la celda solar de sulfuro de antimonio que corresponde a una estructura en configuración de superestrato utilizando $\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ como bicapa absorbedora. La evaluación de parámetros que se describirá más adelante se concentró en esta celda solar.

Capítulo 3

Evaluación de parámetros de celdas solares desarrolladas por depósito químico

El tema de los principales parámetros de una celda solar fue discutido brevemente en la Sec. 1.5. Se mencionó el significado y el procedimiento para obtener los valores de V_{oc} , J_{sc} , V_m , J_m , η y FF a partir de la Curva J-V de una celda solar. Ahora, en el presente capítulo se identificarán los parámetros internos de una celda solar, se describirá un método para estimarlos y se determinarán sus valores para las estructuras presentadas en a las secciones 2.1 y 2.2.

Identificación de parámetros internos de una celda solar

Factor de idealidad (A)

El factor de idealidad es un parámetro que considera el efecto de recombinación en la zona de agotamiento [49, 50]. Este efecto de recombinación también podría ser considerado mediante una corriente de diodo (J_{D2}) adicional a la mostrada en la Fig. 1.3 mostrando así una relación con el voltaje aplicado como se muestra en la Fig. 3.1 (modelo de dos-diodos).

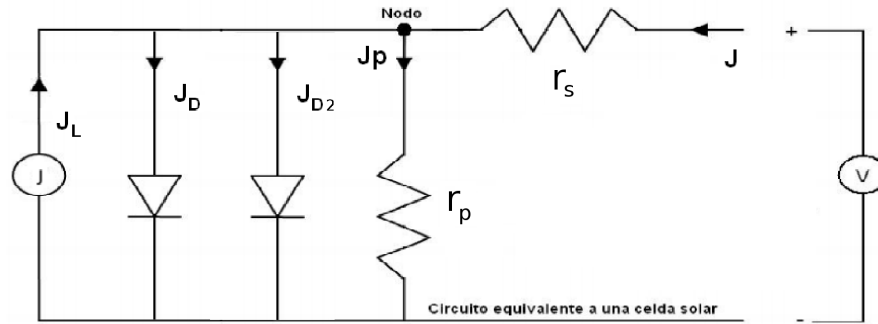


Figura 3.1: Diagrama del modelo de dos-diodos de una celda solar.

La ecuación ideal de un diodo considera que las recombinaciones en una celda solar únicamente son de tipo radiativas o mediante trampas en el bulto del material y no en la unión p-n [51]. Sin embargo, en una celda solar pueden existir distintos mecanismos de recombinación y en diferentes lugares que harán desviar los valores observados de los valores ideales. Valores diferentes a 1 para A tiene como consecuencia un efecto negativo en el factor de forma y en la eficiencia global de una celda solar. De hecho existe una co-relación entre A y la resistencia en serie R_s [52].

Corriente de saturación (J_o)

J_o es la corriente de saturación, debida a pares electrón-hueco generados por calor y separados por el potencial de la zona de agotamiento [34].

A partir de la Ec. (1.4) imponiendo condiciones de corto circuito ($V = V_{oc}$; y $J = 0$) y despreciando los efectos de la resistencia en paralelo se puede derivar la siguiente expresión:

$$V_{oc} = \frac{Ak_B T}{q} \ln\left(1 + \frac{J_L}{J_o}\right) \quad (3.1)$$

A partir de la Ec. (3.1) se puede observar que J_o tiene un efecto importante en el V_{oc} de una celda solar.

Resistencia en Serie (r_s)

Como cualquier otro generador de potencia, las celdas solares tienen una resistencia en serie interna (r_s) que define su característica de corriente-voltaje. Generalmente la r_s afecta de forma importante el desempeño de un generador de potencia, sin embargo en celdas solares el efecto de la r_s no tiene tanta relevancia como el diseño de la unión p-n [53]. En el modelo de un-diodo, la resistencia en serie corresponde a la suma algebraica de la resistencia de la zona no-agotada (tipo- p ó tipo- n) (R_{ZNA}), la resistencia de electrodos e interconexiones (R_E), y las resistencias de contacto (R_C) como se muestra en el apéndice 1. Si r_s no es extremadamente grande para afectar la corriente de diodo entonces su efecto

únicamente se verá reflejado en la disminución del factor de forma (FF) de una celda solar.

Resistencia en Paralelo (r_p)

En el modelo de un-diodo, la resistencia en paralelo representa un camino que puede seguir la corriente sin pasar por los electrodos y por lo tanto reduce la generación de potencia eléctrica de una celda solar. En una celda bien diseñada la resistencia en paralelo es debido al campo eléctrico interno (\mathcal{E}) y suele ser mayor a $1000 \Omega \text{ cm}^2$, sin embargo la recombinación en la zona agotada y la existencia de poros y/o grietas en los semiconductores de una celda solar pueden disminuir la resistencia en paralelo afectando negativamente el desempeño del dispositivo.

3.1. Método Convencional para extraer los parámetros internos de una celda solar

Un método convencional para extraer los parámetros J_o , J_L , r_s , r_p y A es descrito por Hegedus y Shafarman [54]. El método se basa en buscar una forma simétrica lineal de la ecuación del modelo de un-diodo (Ec. (1.6)) como se muestra en las figuras: 3.2, 3.3, 3.4 y 3.5.

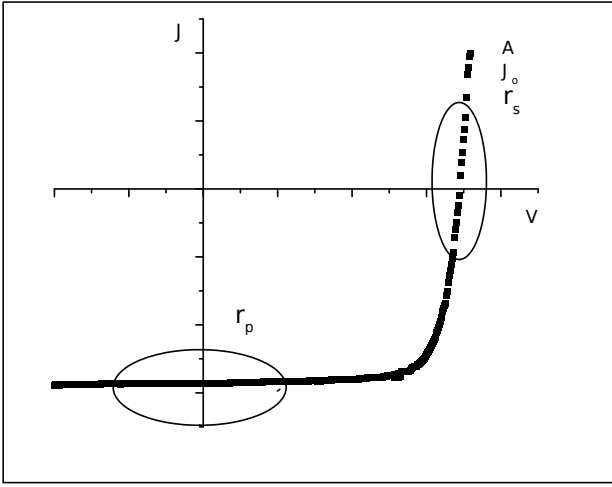


Figura 3.2: Muestra el intervalo de datos donde se pueden obtener los parámetros de una celda solar

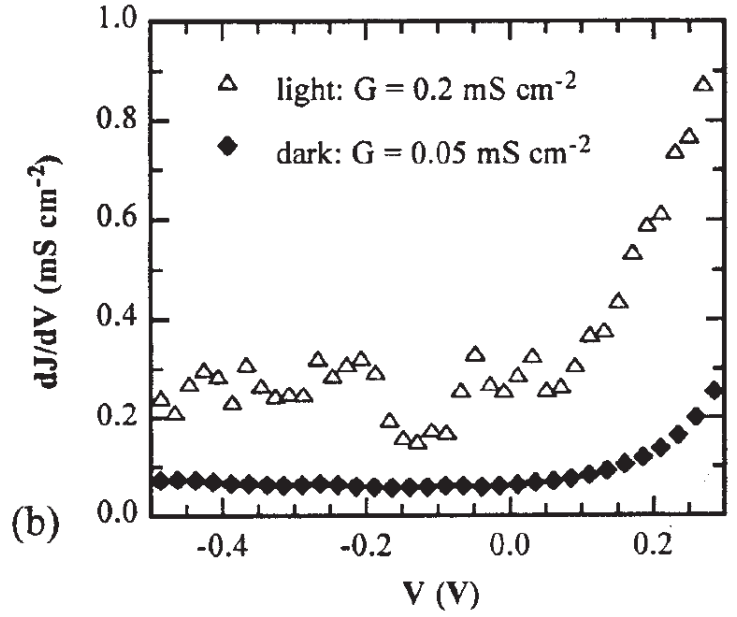


Figura 3.3: Diagrama auxiliar para el cálculo de r_p de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]

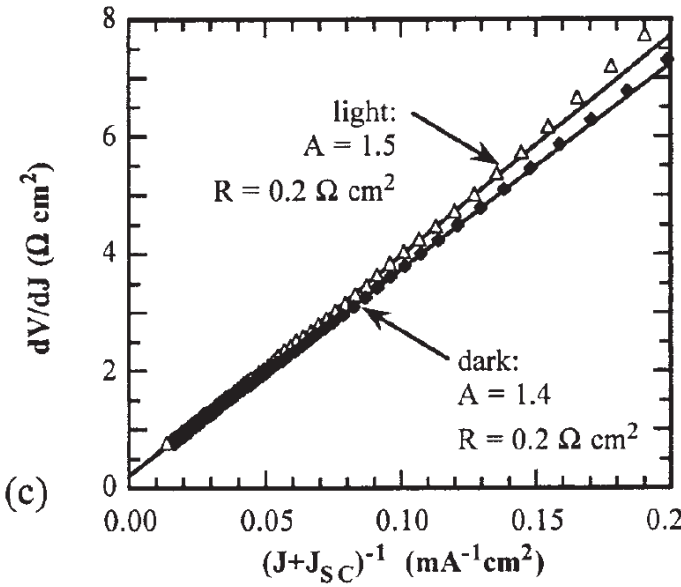


Figura 3.4: Diagrama auxiliar para el cálculo de A y r_s de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]

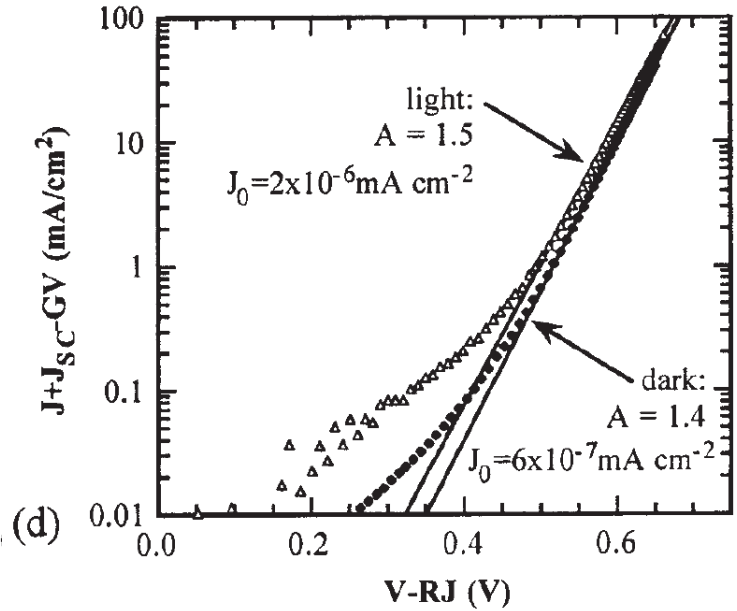


Figura 3.5: Diagrama auxiliar para el cálculo de J_0 de una celda solar de CIGS, Hegedus & Shafarman [54]

a) **Procedimiento para calcular r_p [54]:**

La ecuación del modelo de un-diodo es Ec. (1.6):

$$J = J_o \left(e^{\frac{q(V-r_s J)}{Ak_B T}} - 1 \right) + \frac{V - r_s J}{r_p} - J_L$$

puede ser simplificada para valores cercanos al punto de circuito abierto (Fig. 3.2). En este intervalo de datos, la derivada parcial con respecto al voltaje, de la corriente de diodo (J_D) y de la corriente fotogenerada (J_L), es despreciable [54] y se obtiene:

$$\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{V - r_s J}{r_p} \right]$$

de donde se puede despejar:

$$\frac{1}{r_p} = \frac{\partial J}{\partial V} \left(1 + \frac{r_s}{r_p} \right).$$

Generalmente la relación $\frac{r_s}{r_p}$ es mucho menor que 1 y se puede despreciar:

$$\frac{\partial J}{\partial V} = \frac{1}{r_p} \tag{3.2}$$

A partir de la Ec. (3.2) se puede observar que al graficar $\frac{\partial J}{\partial V}$ contra V se obtiene un valor constante para voltajes cercanos a cero. El inverso de $\frac{\partial J}{\partial V}$ en esta zona es igual a la resistencia en paralelo r_p .

b) **Procedimiento para calcular r_s y A [54]:**

Se re-escribe la ecuación del modelo de un-diodo Ec. (1.6):

$$J = J_o \left(e^{\frac{q(V-r_s J)}{Ak_B T}} - 1 \right) - J_L + \frac{V - r_s J}{r_p}.$$

Despreciando el efecto de la resistencia en paralelo, aceptando la aproximación $J_L = J_{sc}$ [54] y definiendo una variable $J' = J + J_{sc}$ se puede obtener:

$$J' = J_o \left[e^{\frac{q(V-r_s J)}{Ak_B T}} - 1 \right]$$

Los parámetros r_s y A se obtienen de la Curva J-V para un intervalo de datos mayores a 50 mV en donde el valor de J_o es despreciable con respecto a J' [51]:

$$J' = J_o e^{\frac{q(V-r_s J)}{Ak_B T}}.$$

Si se divide todo por J_o y se aplica el logaritmo natural se obtiene:

$$\ln\left(\frac{J'}{J_o}\right) = \frac{q(V - r_s J)}{Ak_B T},$$

y se puede despejar V :

$$\ln(J') - \ln(J_o) = \frac{q(V - r_s J)}{Ak_B T},$$

$$\frac{Ak_B T}{q} \ln(J') = V - r_s J + \frac{Ak_B T}{q} \ln(J_o),$$

...

$$V = \frac{Ak_B T}{q} \ln(J') + r_s J - \frac{Ak_B T}{q} \ln(J_o).$$

Finalmente se puede aplicar la derivada con respecto a J' considerando que $J' = J + J_{sc}$ obteniendo:

$$\frac{dV}{dJ'} = \frac{Ak_B T}{q} (J')^{-1} + r_s \quad (3.3)$$

A partir de la Ec. (3.3) es sencillo ver que al graficar $\frac{dV}{dJ'}$ vs $(J')^{-1}$, se obtiene la forma de una línea recta cuya pendiente e intercepto indican los valores de A y r_s respectivamente. Si la resistencia en paralelo es importante puede hacerse una corrección considerando $J' = J + J_{sc} - \frac{V}{r_p}$ [54].

c) **Procedimiento para calcular J_o** [54]:

Nuevamente, se re-escribe la Ec. (1.6) y se despeja la parte correspondiente a J_D en el lado derecho:

$$J = J_o \left(e^{\frac{q(V - r_s J)}{Ak_B T}} - 1 \right) - J_L + \frac{V - r_s J}{r_p},$$

$$\left(J + J_L - \frac{V - r_s J}{r_p} \right) = J_o e^{\frac{q(V - r_s J)}{Ak_B T}} - J_o.$$

El intervalo de datos analizado (ver. Fig. 3.2) corresponde a valores mayores a 50 mV donde J_o es despreciable con respecto a las demás densidades de corriente [51]:

$$\ln\left(\frac{J + J_L - \frac{V - r_s J}{r_p}}{J_o}\right) = \frac{q(V - r_s J)}{Ak_B T}.$$

Considerando la aproximación $J_L = J_{sc}$ y una variable auxiliar $J'' = J + J_{sc} - \frac{V - r_s J}{r_p}$, se puede encontrar la siguiente forma simétrica lineal:

$$\ln(J'') = \frac{q}{Ak_{\text{B}}T}(V - r_s J) + \ln(J_o).$$

La curva que resulta de graficar $\ln(J'')$ contra $(V - r_s J)$ tendrá una zona lineal cuyo intercepto con el eje dependiente será igual a $\ln(J_o)$.

d) **Procedimiento para calcular J_L [54]**

En el análisis de Hegedus y Shafarman, se asume simplemente la aproximación: $J_L \simeq J_{sc}$. Sin embargo a partir de la Ec. (1.6) es posible deducir que esto solamente se cumple cuando J_o se aproxima a cero y cuando la resistencia en serie no es extremadamente grande (p. ej. menor a $20 \Omega \text{ cm}^2$).

3.2. Extracción de parámetros de diversas estructuras desarrolladas por depósito químico

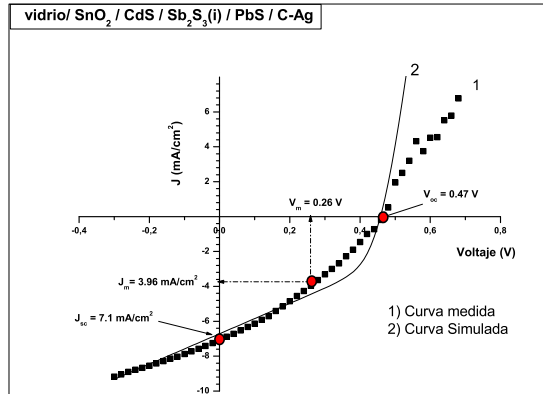


Figura 3.6: Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio, baño (i), se muestra la deducción gráfica de los parámetros básicos

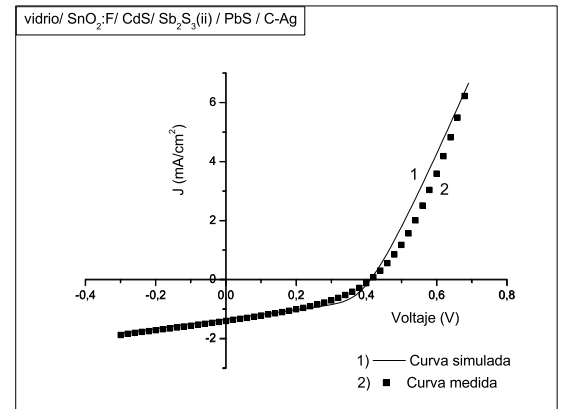


Figura 3.7: Curva J-V de celda solar de sulfuro de antimonio, baño (ii)

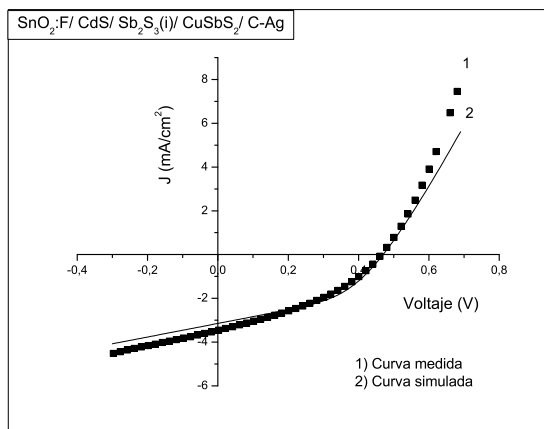


Figura 3.8: Curva J-V de la celda solar de sulfuro de cobre-antimonio (CuSbS₂)

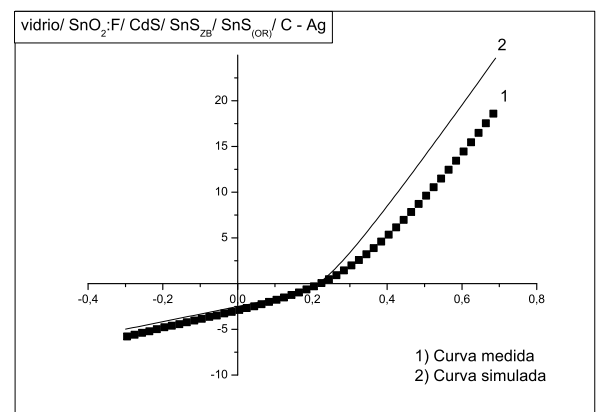


Figura 3.9: Curva J-V de la celda solar de sulfuro de estaño

A partir de las curvas J-V mostradas en las Figs. 3.6 - 3.9, se han determinado diversos parámetros para las celdas solares de CdS/Sb₂S₃ y CdS/SnS preparadas por depósito químico en el presente proyecto. El resto de los parámetros: J_o , J_L ,

r_s , r_p y A se determinaron mediante el método presentado en la Sec. 3.1. Las figuras 3.10 - 3.13 muestran los gráficos auxiliares que se utilizaron para estimar: r_p , A , r_s , y J_o de la celda solar de sulfuro de antimonio. Para determinar r_p se utilizaron datos cercanos al punto de corto circuito, y para el resto se utilizaron los datos cercanos al punto de circuito abierto (ver Fig. 3.10). Una consecuencia analítica de aplicar el presente método (Sec. 3.1 y Fig. 3.12) en Curvas J-V con un deficiente efecto rectificador es un error al momento de estimar el factor de idealidad (A) [55]. Por esta razón, los valores de A se han determinado mediante un ajuste de la curva J-V simulada con la curva medida. Los resultados se presentan en la Tabla 3.1.

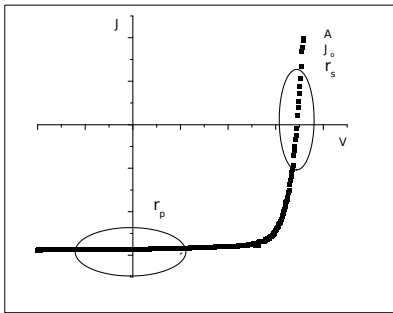


Figura 3.10: Muestra el intervalo de datos donde se pueden obtener los parámetros de una celda solar

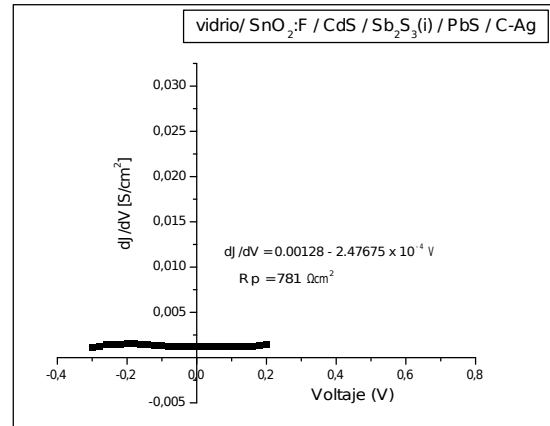


Figura 3.11: Diagrama auxiliar para el cálculo de r_p de la celda solar de sulfuro de antimonio

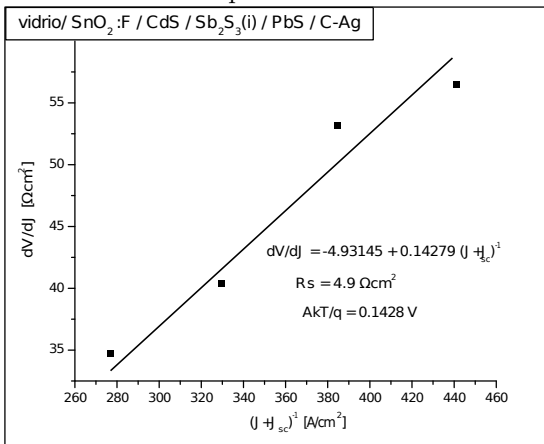


Figura 3.12: Diagrama auxiliar para el cálculo de A y r_s de la celda solar de sulfuro de antimonio

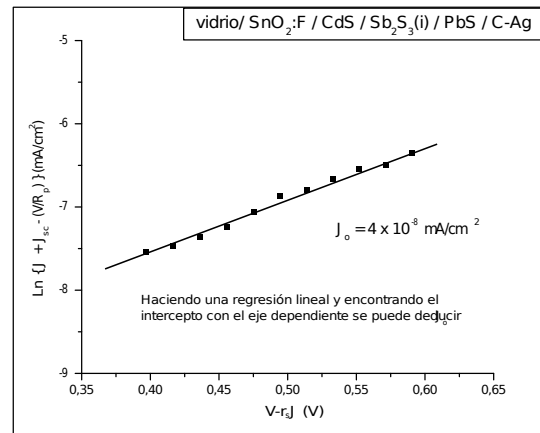


Figura 3.13: Diagrama auxiliar para el cálculo de J_o de la celda solar de sulfuro de antimonio

Tabla 3.1: Listado de parámetros de celdas solares desarrolladas por depósito químico

Parámetros de diversas celdas solares de sulfuros de antimonio y estaño		
	SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ (i)/PbS/C – Ag[18]	SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ (ii)/PbS/C – Ag[30]
V_{oc} [V]	0.47	0.41
J_{sc} [mA/cm ²]	7.1	1.41
V_m [V]	0.26	0.26
J_m [mA/cm ²]	3.96	0.855
η (%)	1.03	0.222
FF (%)	31.04	38.43
r_p [Ω cm ²]	110.94	588.62
r_s [Ω cm ²]	4.93	34.5
A	1	0.83
J_o [mA/cm ²]	$4 * 10^{-8}$	$3.48 * 10^{-9}$
	SnO ₂ :F/CdS/Sb ₂ S ₃ (i)/CuSbS ₂ – C – Ag[21]	SnO ₂ :F/CdS/SnS _{ZB} /SnS _{OR} /C – Ag[22]
V_{oc} [V]	0.47	0.21
J_{sc} [mA/cm ²]	3.47	2.911
V_m [V]	0.27	0.12
J_m [mA/cm ²]	2.11	1.56
η (%)	0.591	0.2
FF (%)	36.23	30.64
r_p [Ω cm ²]	292.4	104.27
r_s [Ω cm ²]	30.045	16.77
A	1.45	0.7
J_o [mA/cm ²]	$7.32 * 10^{-6}$	$5.8 * 10^{-6}$

En las Figs. 3.6 - 3.9 se pueden comparar las Curvas J-V simuladas con las Curvas J-V medidas. La simulación de las curvas se hizo empleando la Ec. (1.6) y los parámetros listados en la Tabla 3.1. En todos los casos se puede observar que las curvas simuladas ajustan bien a los valores observados especialmente en el tercer cuadrante de los gráficos.

3.3. Evaluación de la eficiencia de la celda solar de sulfuro de antimonio

La mejor eficiencia de conversión mostrada en la Tabla 3.1 corresponde a la celda solar de sulfuro de antimonio con un valor cercano a 1%. En esta sección se sigue una metodología similar a la de Shockley & Queisser [56] para comparar la eficiencia observada, de esta celda solar, contra la eficiencia máxima.

La eficiencia de una celda solar es directamente proporcional a J_{sc} , V_{oc} y FF :

$$\eta = \frac{P_m}{P_o} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_o} \quad (3.4)$$

donde P_o es la irradiancia solar en la tierra que es igual a 100 mW/cm² ó 1000 W/m², en condiciones estandar.

Una manera de estimar la eficiencia máxima de una celda solar podría ser determinando los máximos valores de cada uno de los componentes que aparecen en la Ec. (3.4).

3.3.1. Máxima densidad de corriente de corto circuito ($J_{sc_{max}}$)

El valor máximo de J_{sc} para una celda solar que utiliza Sb₂S₃ como material absorbedor puede deducirse de la siguiente manera [57]:

$$J_{sc_{max}} = q \int_0^{\lambda_{E_g}} N F_{\lambda} d\lambda. = 22 \text{ mA/cm}^2 [18] \quad (3.5)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación electro-magnética incidente, N_F es el flujo de fotones de cierta longitud de onda del espectro solar por unidad de área por unidad de tiempo y E_g es la brecha de energía del Sb₂S₃. En esta aproximación se asume que la celda solar es un cuerpo negro.

3.3.2. Máximo voltaje de circuito abierto ($V_{oc_{max}}$)

Un valor máximo de voltaje de circuito abierto puede ser estimado para una celda solar en estado estacionario mediante la siguiente ecuación dada en [56]:

$$V_{oc_{max}} = \frac{k_B T_c}{q} \ln\left(\frac{f Q_s}{Q_c}\right)$$

Donde Q_s y Q_c son el número de fotones de energía mayor a la brecha de energía (con unidades de $\frac{1}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$) para radiación de cuerpo negro a temperaturas T_s y T_c respectivamente. Donde T_s y T_c son la temperatura del sol y la temperatura de la celda respectivamente.

$$f = \frac{f_w t_s}{2t_c},$$

donde las constantes: t_s y t_c , son la probabilidad que Q_s y Q_c produzcan un par electrón hueco, que en el caso de cuerpos negros esta probabilidad es igual a uno. Así se tiene que

$$f = \frac{f_w}{2},$$

donde el valor de f_w corresponde a un factor geométrico para estimar la radiación que llega del sol a la tierra y puede estimarse mediante: $\frac{r_{sol}^2}{(2d_s)^2}$. La constante r_{sol} es el radio del sol y d_s es la distancia del sol a la tierra.

Considerando la estructura de sulfuro de antimonio como un cuerpo negro y considerando una temperatura de operación de 60 °C, se obtiene un valor máximo de V_{oc} de 1.43 Volts.

3.3.3. Factor de Forma (FF_{max})

Un valor máximo del factor de forma (FF_{max}) puede ser determinado de manera empírica a partir de la siguiente Ec. [58]:

$$FF_{max} = \frac{v_{oc} - \ln(v_{oc} + 0.72)}{v_{oc} + 1}, \quad (3.6)$$

Donde v_{oc} es el valor normalizado de V_{oc} obtenido mediante la Ec. [58]:

$$v_{oc} = \frac{qV_{oc}}{Ak_B T_c}.$$

Considerando el V_{oc} de 0.47 V (Tabla 3.1), y A igual a 1, se obtiene un $FF_{max} = 79.38\%$

3.4. Discusiones

Considerando la Ec. (3.4), y los valores de FF_{max} , $J_{sc_{max}}$ y $V_{oc_{max}}$ se puede estimar una eficiencia máxima de 25.67%.

En la Tabla 3.2 se muestran los resultados.

Tabla 3.2: Resumen de parámetros observados y parámetros máximos de la celda solar de sulfuro de antimonio (vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/PbS/C – Ag)

[TCO/CdS/Sb ₂ S ₃ /PbS/C – Ag]	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
Unidades	mA/cm ²	V	%	%
Observado (Tabla 3.1)	7.1	0.47	31	1.03
Máximo	22	1.47	79.38	25.67
<i>Max/Obs</i>	3.1	3.1	2.5	

Es evidente que los valores observados se encuentran lejos de los valores máximos. La fila *Max/Obs* corresponde al factor en que puede ser mejorado cada parámetro observado (J_{sc} , V_{oc} y FF) con respecto al valor máximo estimado de la celda solar de sulfuro de antimonio. Se puede observar que los parámetros más restrictivos son V_{oc} y J_{sc} , respectivamente. Un análisis de los distintos mecanismos de pérdida de eficiencia sería útil para explicar la distancia entre los valores observados y los valores máximos.

3.5. Pérdidas de eficiencia

En general, las pérdidas de eficiencia en una celda solar se pueden clasificar en pérdidas ópticas, pérdidas electrónicas y pérdidas parásitas. Las pérdidas ópticas se deben a transmitancia del material absorbedor, reflectancia de la superficie frontal y absorción por películas previas a la absorbidora. Las pérdidas electrónicas son debido a recombinación por imperfecciones (centros de recombinación o trampas electrónicas) en el material o en la superficie. Las pérdidas parásitas son debido a resistencia en serie y resistencia en paralelo. En esta sección se analizan las pérdidas de eficiencia de la estructura de sulfuro de antimonio (vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag).

3.5.1. Pérdidas ópticas

El porcentaje de luz absorbida, transmitida y reflejada por un semiconductor especular es la Absortancia, Transmitancia y la Reflectancia, respectivamente. Las pérdidas ópticas en una celda solar son por Transmitancia (T) del absorbedor, por Absortancia (A) de las películas previas al absorbedor y por Reflectancia (R) de la interface frontal ($R_{Frontal}$).

Para la celda solar de sulfuro de antimonio (SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃/PbS/C – Ag) se podría definir una eficiencia óptica (η_o) como la cantidad de luz absorbida por los materiales absorbedores Sb₂S₃ y PbS con respecto la cantidad de luz incidente sobre la celda solar:

$$\eta_o = \{1 - R_{Frontal} - A_{vidrio} - A_{SnO_2:F} - A_{CdS}\} \{1 - T_{Sb_2S_3} + [T_{Sb_2S_3}(1 - T_{PbS})]\}, \quad (3.7)$$

o bien:

$$\eta_o = \{T_{vidrio/SnO_2:F/CdS}\} \{1 - T_{Sb_2S_3} + [T_{Sb_2S_3}(1 - T_{PbS})]\}, \quad (3.8)$$

Donde $\{1 - R_{Frontal} - A_{vidrio} - A_{SnO_2:F} - A_{CdS}\} = \{T_{vidrio/SnO_2:F/CdS}\}$ corresponde a la transmitancia de todas las capas previas a las absorbedoras, y $\{1 - T_{Sb_2S_3} + [T_{Sb_2S_3}(1 - T_{PbS})]\}$ corresponde a la absorptancia de los materiales absorbedores. Estos datos se encuentran disponibles en [19].

Con base a la Ec. (3.7) se ha calculado una curva de eficiencia óptica ($\eta_{\text{ÓPTICA}}$) contra longitud de onda (λ) de la estructura de sulfuro de antimonio ($SnO_2:F/CdS/Sb_2S_3/PbS/C - Ag$). El resultado se muestra en la Fig. 3.14

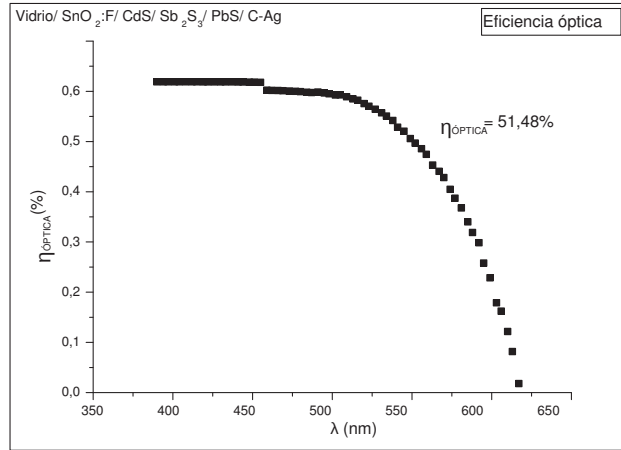


Figura 3.14: Curva de eficiencia óptica contra longitud de onda de radiación electro-magnética incidente

Se puede estimar que las pérdidas ópticas en la estructura de sulfuro de antimonio son de alrededor del 50% en el intervalo de 350 - 630 nm del espectro solar. También se observa que el PbS no contribuye a la eficiencia óptica de la celda solar debido a que la radiación electro-magnética es absorbida en las capas previas.

3.5.2. Pérdidas electrónicas: Respuesta espectral de la celda solar de sulfuro de antimonio

La curva de eficiencia cuántica (QE) contra longitud de onda (λ) es útil para determinar la aportación de cada material absorbedor a la corriente fotogenerada (J_L). Además, realizar la medición con voltaje aplicado es útil para determinar las pérdidas electrónicas en el material, que se deben a puntos de recombinación y a trampas electrónicas. En esta sección se hace un análisis de eficiencia cuántica con voltaje aplicado (QE_{Va}) de una celda solar de sulfuro de antimonio ($\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}/\text{C} - \text{Ag}$).

La eficiencia cuántica (QE) se define como:

$$QE_\lambda = \frac{J_{sc\lambda}}{qN_{F\lambda}},$$

Donde $J_{sc\lambda}$ es la densidad de corriente medida, q es la carga del electrón y $N_{F\lambda}$ es el flujo de fotones (número de fotones de cierta longitud de onda que inciden por unidad de área por unidad de tiempo sobre una celda solar).

Los pares electrón-hueco generados en las zonas no agotadas, pueden moverse una cierta longitud antes de volver a recombinarse (longitud de difusión L). Si esta longitud de difusión (L) es muy grande con respecto al espesor de la celda solar, entonces la probabilidad que los pares electrón-hueco generados en las zonas no-agotadas contribuyan a la corriente fotogenerada será cercana a 1 independientemente del tamaño de la zona de agotamiento. Al aplicar un voltaje en los electrodos de una celda solar se puede modificar la longitud de la zona de agotamiento y aproximando $J_L = J_{sc}$ se puede determinar si existe una relación entre el voltaje aplicado y la corriente fotogenerada. Si existe una dependencia, se puede deducir que los tiempos de recombinación son pequeños lo cual indica una alta densidad de centros de recombinación en el material absorbedor [54]

Para la medición de QE_{Va} se utilizó una fuente de iluminación monocromática *Newport* mod. 67011, una fuente de voltaje con amperímetro *Keithley* mod. 6487, y una computadora para registrar los datos medidos. Se hizo incidir sobre la celda solar de sulfuro de antimonio, un barrido de luz monocromática de $\lambda = 340$ a 1000 nm, en pasos de aproximadamente 2 nm/s y en cada paso se registró J_{sc} y λ . La medición se hizo sin voltaje aplicado y posteriormente aplicando cierto voltaje en los electrodos de la celda solar. Se utilizó una celda calibrada de silicio para determinar el flujo de fotones que emite el equipo de luz monocromática y así poder calcular QE mediante la Ec. (3.5.2). Los experimentos se hicieron en oscuridad posterior y aplicando luz posterior.

Mediciones en oscuridad posterior:

Para la medición de respuesta espectral en oscuridad posterior se aplicaron voltajes en forma directa de 0.2 , 0 , -0.2 , -0.5 , -0.7 y -1 V sobre los electrodos de la celda. Los resultados se muestran en la Fig. 3.15 que presenta una curva de QE contra λ para cada valor de voltaje aplicado. La máxima respuesta de J_{sc} se obtiene para voltajes de -1 V por lo

cual se considera que con este valor, todo el material absorbedor se encuentra agotado de portadores de carga cuando se encuentra en obscuridad y por lo tanto para este valor de voltaje aplicado se obtiene la máxima eficiencia cuántica. Para valores mayores a -1 V la curva de QE vs λ se degenera y deja de ser continua. Haciendo el cociente del área de la curva a -1 V y el área de la curva a 0 V de la Fig. 3.15, se puede estimar una “eficiencia electrónica” (η_e) igual a 28.58% . El hecho que la máxima QE se encuentre cerca de los 500 nm (Fig. 3.15) indica la fuerte relación entre el proceso de separación de cargas y el campo eléctrico interno y es una confirmación a la importancia que tienen las trampas y los centros de recombinación en la eficiencia de una celda solar.

En la Fig. 3.16 se muestra la curva J_{sc} contra V_a , y se incluye un ajuste lineal que muestra una correlación de 0.916 . El valor de J_{sc} se encontró integrando la curva de $J_{sc\lambda}$ a lo largo del barrido de longitudes de onda del equipo monocromático por cada voltaje aplicado.

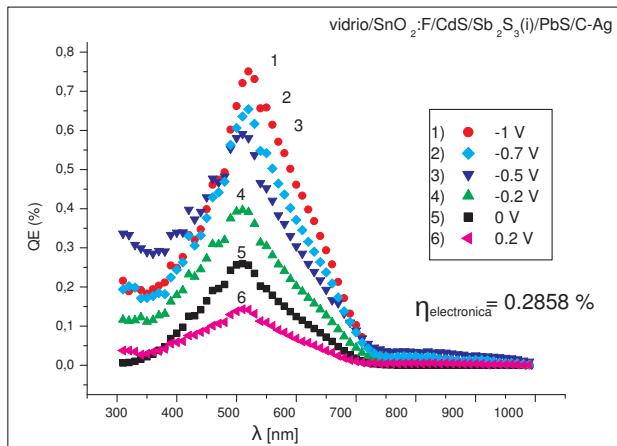


Figura 3.15: Curva de QE contra λ con distintos voltajes aplicados, en la celda solar de sulfuro de antimonio

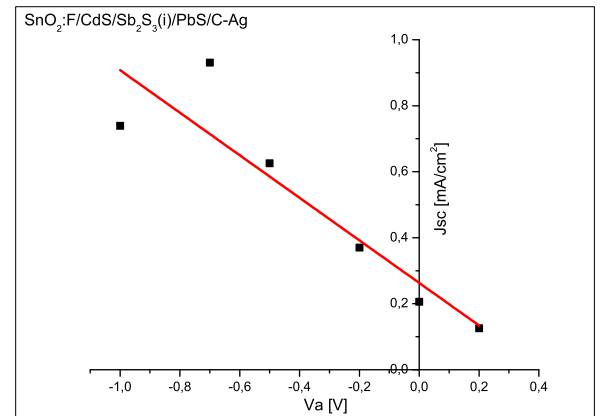


Figura 3.16: Curva de J_{sc} contra V_a de la celda solar de sulfuro de antimonio

Mediciones con iluminación posterior

Para las mediciones de QE vs V_a con iluminación posterior se utilizó una fuente de iluminación de 115 W/m^2 incidiendo sobre la parte posterior de la celda y se aplicaron voltajes de 0.05 , 0 , -0.1 y -0.2 V sobre los electrodos de la celda. El resto del procedimiento se hizo conforme al procedimiento descrito en la Sec. 3.5.2. En la Fig. 3.17 se muestran los resultados de las mediciones.

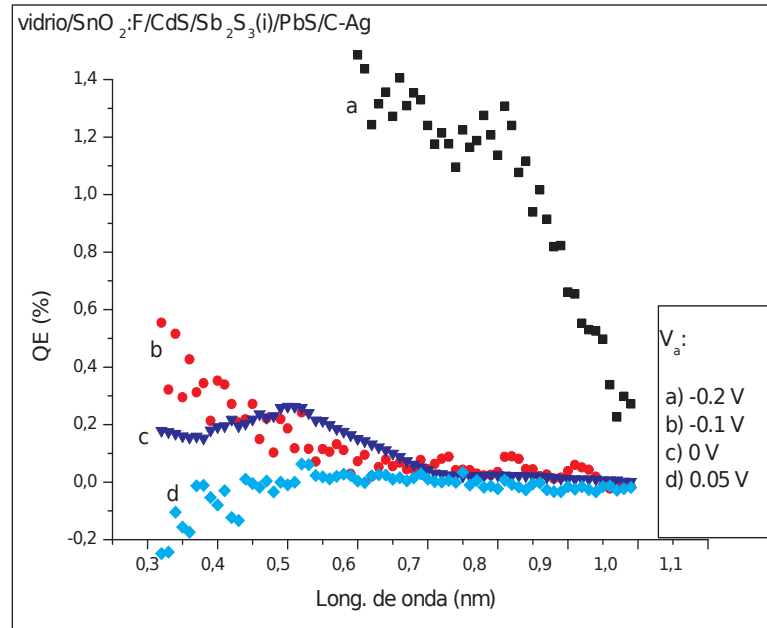


Figura 3.17: Curva de QE contra λ con distintos voltajes aplicados y con iluminación posterior, de la celda solar de sulfuro de antimonio

Se observa que al aplicar -0.1 V la generación de corriente se lleva a cabo a longitudes de onda menores a 0.45 nm lo cual correspondería a generación en el semiconductor CdS. También se observa que las curvas a, b y c, correspondientes a voltajes de 0.05 , 0 , y -0.1 V respectivamente, se interceptan en una longitud de onda de 700 nm aproximadamente lo cual corresponde al valor de brecha de energía del sulfuro de antimonio. Esto último sugiere que el sulfuro de plomo (PbS) casi no contribuye a la generación de portadores de carga, lo cual es congruente con la Fig. 3.14.

3.5.3. Pérdidas parásitas

Las pérdidas parásitas corresponden a pérdidas por resistencia en serie y resistencia en paralelo. La celda solar de sulfuro de antimonio muestra una resistencia en serie de $4.93 \Omega \text{ cm}^2$ y una resistencia en paralelo de $781.25 \Omega \text{ cm}^2$. Estos valores permiten asumir que $J_{sc} = J_L$:

Invirtiendo la polaridad de la Ec. (1.6) y asumiendo condiciones de corto circuito se tiene:

$$J_{sc} = -J_o \left(e^{\frac{-r_s J_{sc}}{A k_B T}} - 1 \right) - \frac{-r_s J_{sc}}{r_p} + J_L,$$

Sustituyendo los valores de resistencia en serie y resistencia en paralelo de la celda solar de sulfuro de antimonio se tiene:

$$J_{sc} \simeq -0.33J_o - 0.045 + J_L$$

Lo cual permite suponer que las resistencias parásitas no afectan significativamente a J_{sc} . Un análisis similar para condiciones de circuito abierto muestra que V_{oc} tampoco depende de las resistencias parásitas.

El principal parámetro que se ve afectado por r_s y r_p es el factor de forma. Sin embargo hasta ahora no existe una expresión analítica que permita relacionar con un buen grado de confiabilidad a estos parámetros [58]. El máximo factor de forma posible en la celda solar de sulfuro de antimonio es de $\sim 80\%$ como se describe en la Sec. 3.6 y el factor de forma medido fue de 31.04% (ver Tabla 3.1). Esto sugiere que las pérdidas por resistencia en serie y resistencia en paralelo son un importante factor limitante de la eficiencia de conversión de la estructura de sulfuro de antimonio. Podría definir una “eficacia parásita” (η_P) como el cociente del factor de forma observado (FF) y el máximo factor de forma que se puede alcanzar (FF_{max}):

$$\eta_{parasita} = FF/FF_{max} = 34\%$$

3.6. Análisis con SCAPS

El principal objetivo en esta sección es determinar las propiedades más importantes de los materiales absorbedores que componen las celdas solares de sulfuro de antimonio y de sulfuro de estaño. Las propiedades más importantes son aquellas que tienen mayor repercusión en la eficiencia de conversión eléctrica (η).

3.6.1. Introducción a SCAPS y Análisis de Sensibilidad

Recientemente un grupo dirigido por Marc Burgelman de la Universidad de Gent ha empleado un método numérico (SCAPS) para modelar el desempeño de una celda solar [59]. El programa se basa en la solución numérica de las ecuaciones básicas de los semiconductores que son: ecuación de Poisson y las ecuaciones de continuidad. Las ecuaciones de transporte (ecuaciones de corriente de difusión y arrastre) son un complemento a las ecuaciones de continuidad como veremos más adelante. Para resolver estas ecuaciones es necesario conocer algunas propiedades de las películas que conforman una celda solar. Estas propiedades son: Espesor de la película (W), brecha de energía (E_g), permitividad relativa (ϵ_r), densidad de estados efectivos de banda de valencia (N_V) y de conducción (N_C), movilidad de hueco (μ_h), movilidad de electrón (μ_e), número de donadores (N_D) y número de aceptores (N_A). Además SCAPS ofrece la posibilidad de fijar ciertos parámetros “externos” que afectan el desempeño de una celda por ejemplo: Temperatura de operación, Intensidad de iluminación, resistencia en serie externa ($r_s(ext)$) y resistencia en paralelo externa ($r_p(ext)$). Estas últimas resistencias son resistencias que no dependen de las propiedades intrínsecas de los materiales sino que se deben a factores

externos por ejemplo poros o contaminación en una película.

La solución a las ecuaciones básicas de los semiconductores por métodos numéricos sirve para modelar el comportamiento de una celda solar. Una solución analítica de las ecuaciones conduce a un resultado similar al de la ecuación del modelo de un-diodo asumiendo ciertas simplificaciones. Sin embargo hoy en día existe una buena disponibilidad de sistemas de cómputo que permiten encontrar soluciones numéricas cada vez más exactas. Como solución a las ecuaciones básicas, SCAPS genera una Curva J-V simulada y muestra los valores de: V_{OC} , J_{SC} , FF , η .

3.7. Ecuaciones básicas de semiconductores

3.7.1. La ecuación de Poisson:

La ecuación de Poisson se deduce a partir de la expresión de Maxwell Boltzmann $D = \epsilon\mathcal{E}$ donde D es la carga de desplazamiento, ϵ es la permitividad del semiconductor y \mathcal{E} es el campo eléctrico. Al sustituir el campo eléctrico por: $\mathcal{E} = -\frac{dV(x)}{dx}$ donde $V(x)$ es el potencial se obtiene:

$$\nabla V(x, y, z) = -\frac{D}{\epsilon_s}$$

,

Donde D es una densidad de carga que puede ser representada por $\rho = q[p - n + N_d - N_a]$ en un semiconductor. Sustituyendo y derivando con respecto al espacio tenemos:

$$\nabla^2 V(x, y, z) = -\frac{q}{\epsilon_s}[p - n + N_d - N_a]$$

$$\nabla^2 V(x, y, z) = -\frac{\rho}{\epsilon_s}$$

3.7.2. Ecuaciones de continuidad:

Las ecuaciones de continuidad son muy sencillas pero necesarias. En ellas se expresa que la corriente en el semiconductor tipo- n es igual a la corriente del semiconductor tipo- p :

$$-\nabla \cdot J_n = q(G - R) - q\frac{\partial n}{\partial t}$$

$$\nabla \cdot J_p = q(G - R) - q\frac{\partial p}{\partial t}$$

Donde G y R son la tasa de generación y recombinación respectivamente y J_n y J_p son las densidades de corriente definidas por las ecuaciones de transporte que se explicarán más adelante.

Debido a que únicamente estudiamos situaciones de equilibrio en el presente proyecto, nos podemos olvidar de la parte dependiente del tiempo y expresar las ecuaciones de continuidad de la siguiente manera:

$$-\nabla \cdot J_n = q(G - R)$$

$$\nabla \cdot J_p = q(G - R)$$

3.7.3. Ecuaciones de Transporte:

El transporte de portadores de carga se produce por difusión gracias a un gradiente de concentración y por arrastre cuando existe un campo eléctrico actuando sobre ellos.

Las ecuaciones de Transporte por difusión-y-arrastre son:

$$J_p = q\mu_p p \mathcal{E} - qD_p \nabla p$$

y

$$J_n = q\mu_n n \mathcal{E} + qD_n \nabla n$$

Tal que:

$$J_{total} = J_n + J_p = q\mu_p p \mathcal{E} + q\mu_n n \mathcal{E} + qD_n \nabla n - qD_p \nabla p$$

3.7.4. Generación:

Si despreciamos el efecto de la reflexión, se puede definir una tasa de generación (G) en función de la densidad de flujo de fotones ϕ con unidades de $\frac{\#}{\text{cm}^2 \text{s}}$. El flujo de fotones varía con respecto a la profundidad de penetración ($\phi(x)$) de la iluminación en la celda solar igual a [60]:

$$G(x) = -\frac{d\phi}{dx} = \alpha_s \cdot \phi(x_o) \cdot \exp(-\alpha_s(x + x_o)).$$

Si se desea considerar reflectancia debe agregarse el término $(1 - R)$ [60]:

$$G(x) = -\frac{d\phi}{dx} = \alpha_s \cdot \phi(x_o)(1 - R) \cdot \exp(-\alpha_s(x + x_o)).$$

Donde x es la profundidad de penetración de la radiación electro-magnética y x_o es una corrección hecha debido a capas ventana que preceden al material absorbedor; Es decir, x_o = Espesor de capas ventana.

3.7.5. Recombinación:

La tasa de recombinación que domina las celdas solares de película delgada es generalmente descrita por el modelo de Shockley, Read y Hall (SRH) [61, 62] cuya expresión simplificada es:

$$R_n = \frac{p_n - p_{no}}{\tau_h} \text{ y } R_p = \frac{n_p - n_{po}}{\tau_e},$$

con unidades de ($s^{-1}m^{-3}$). R_n y R_p es la tasa de recombinación del material tipo- n y tipo- p respectivamente. n_p y p_n son los portadores de carga minoritarios en el material tipo- p y tipo- n respectivamente. p_{no} y n_{po} puede aproximarse mediante:

$$p_{no} \simeq \frac{n_i^2(T)}{N_D} \text{ y } n_{po} \simeq \frac{n_i^2(T)}{N_A}$$

Al sustituir las ecuaciones de transporte, de generación y de recombinación en las ecuaciones básicas de semiconductores, se tendrán 3 ecuaciones independientes y tres incógnitas: la densidad de electrones n , la densidad de huecos p y el potencial V .

3.8. Ventajas de SCAPS

La principal ventaja de SCAPS con respecto al modelo de un-diodo es que los parámetros de entrada de SCAPS son las **propiedades de los materiales** las cuales tienen significados físicos bien definidos. No es difícil imaginarse el espesor de una película delgada, o comprender el concepto de movilidad, etc. La resistencia en serie por el contrario generaliza un gran número de fenómenos físicos por ejemplo: la recombinación por trampas, impurezas en el material, resistencias de contacto, resistencia de los electrodos, etc. Otra ventaja de SCAPS es la capacidad de aceptar parámetros relacionados con trampas del material, defectos de interface y constantes de recombinación que suelen ser útiles para ajustar curvas donde las características de las celdas difieren mucho del perfil ideal. Por ejemplo, las últimas versiones de SCAPS permiten fijar parámetros de una estructura como: temperatura de la celda, intensidad de iluminación, resistencia en serie y resistencia en paralelo externas.

3.9. Desventajas de SCAPS

La desventaja de utilizar un método numérico es saber con certeza si la solución simulada converge con la solución real. Aparentemente para el caso de celdas de CdTe y CIGS, la solución simulada resulta lo suficientemente cerca de los valores observados como para validar el modelo. Otra desventaja es que SCAPS resuelve las ecuaciones en una sola dimensión por lo que podría ser impreciso para estructuras donde los fenómenos de transporte en más de una dimensión son importantes.

3.10. Simulación de la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio con el software SCAPS

En esta sección se presentan los resultados de un análisis realizado con SCAPS para mostrar la característica J-V de la estructura de sulfuro de antimonio a partir de un modelo numérico.

El análisis consiste en recopilar los valores de las propiedades de los materiales que componen la celda solar de sulfuro de antimonio, simular la Curva J-V y hacer un ajuste que pueda ser justificado.

3.10.1. Recopilación de valores reportados

La Tabla 3.3 muestra las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de los materiales ventana: CdS[63], SnO₂:F[63]; y de los materiales absorbedores: Sb₂S₃(i)[18, 26, 64], Sb₂S₃(ii) [65, 64], PbS [48, 64], SnS_{ZB} [22, 64], SnS_{OR} [27, 22, 64], CIGS [60, 64] y CdTe [60, 64], que fueron utilizados como “propiedades base” para simular la eficiencia (η^*) de la celda solar de sulfuro de antimonio. Las propiedades que se muestran son: Espesor (W), brecha de energía (E_g), afinidad electrónica (χ), permitividad relativa (ϵ_r), densidad de estados efectivos en la banda de conducción (N_C) y en la banda de valencia (N_V), movilidad del electrón (μ_e), movilidad del hueco (μ_h), número de donadores (N_D), número de aceptores (N_A), grado de degeneración (M_c), masa efectiva de electrón (m_e^*) y de hueco (m_h^*), densidad intrínseca de portadores de carga (n_i), función de trabajo (Φ), energía de Fermí (E_F), parámetros de red ($a; b; c$), tamaño promedio de cristales (d) y conductividad (σ).

Las propiedades de los defectos para los materiales ventana se obtuvieron de [63] y para los materiales absorbedores se aproximaron utilizando los valores reportados para el CdTe en [63]. Los defectos pueden ser tipo donador o aceptor si se encuentran por encima o debajo del nivel de Fermí intrínseco, respectivamente. La sección de captura (*capture cross section*) de electrón y hueco ($\sigma_e; \sigma_h$) representa el área superficial del volumen donde el defecto puede ejercer una fuerza coulombica sobre un electrón o sobre un hueco. La distribución energética se tomó como simple en todos los casos es decir, los defectos se encuentran localizados en un nivel de energía (E_t) específico referido a partir del nivel de valencia.

Finalmente la densidad de trampas (N_t) es el número aproximado de trampas por unidad de volumen.

Tabla 3.3: Propiedades base de materiales semiconductores en película delgada que componen las celdas solares de sulfuro de antimonio y sulfuro de estaño [63, 18, 26, 64, 65, 48, 22, 27, 60]

	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (i)	Sb ₂ S ₃ (ii)	PbS	CIGS	CdTe
W [nm]	500	30	300	300	200	1000	3500
E_g [eV]	3.6	2.4	1.87	1.7	0.6	1.2	1.5
χ [eV]	4	4	4.78	4.78	4.61	4.5	4.28
ϵ_r	9	10	10	10	17.2	10	10
N_c [cm ⁻³]	$2.2 * 10^{18}$	$2.2 * 10^{18}$	$4.03 * 10^{17}$	$4.03 * 10^{17}$	$4.18 * 10^{19}$	$1.14 * 10^{18}$	$1.14 * 10^{18}$
N_v [cm ⁻³]	$1.8 * 10^{19}$	$1.8 * 10^{19}$	$4.50 * 10^{18}$	$4.50 * 10^{18}$	$1.39 * 10^{19}$	$9.11 * 10^{18}$	$9.11 * 10^{18}$
μ_e [cm ² /Vs]	100	100	200	200	17.52	100	100
μ_p [cm ² /Vs]	25	25	40	40	18.87	25	25
N_d [cm ⁻³]	10^{17}	$1.1 * 10^{18}$	-	-	-	-	-
N_a [cm ⁻³]	-	-	$3.49 * 10^6$	$2.00 * 10^{10}$	$1.36 * 10^{15}$	$1.9 * 10^{12}$	$8.93 * 10^{14}$
M_c	-	-	1	1	4	1	1
m_e^* [kg]	-	-	$0.1m_o$	$0.1m_o$	$0.876m_o$	$0.2m_o$	$0.2m_o$
m_h^* [kg]	-	-	$0.5m_o$	$0.5m_o$	$1.06m_o$	$0.8m_o$	$0.8m_o$
n_i [cm ⁻³]	-	-	$1.66 * 10^3$	$8.53 * 10^3$	$2.35 * 10^{14}$	$3.06 * 10^8$	$9.56 * 10^5$
Φ [eV]	-	-	5.84	5.98	4.97	5.3	5.54
E_F [eV]	-	-	0.725	0.5	0.24	0.4	0.24
$a; b; c$ [Å]	-	-	11.3; 3.8	11.3; 3.8	5.93	5.8	4.3; 11.2; 4
d [nm]	-	-	20	185	19.6	1000	500
σ [Ω cm] ⁻¹	-	-	-	$1.28 * 10^{-7}$	$4.11 * 10^{-3}$	$7.59 * 10^{-6}$	$3.57 * 10^{-3}$

DEFECTOS

	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (i)	Sb ₂ S ₃ (ii)	PbS	CIGS	CdTe
Tipo	Donador	Aceptor	Donador	Donador	Donador	-	Donador
σ_e [cm ²]	10^{-12}	10^{-17}	10^{-12}	10^{-12}	10^{-12}	-	10^{-12}
σ_h [cm ²]	10^{-15}	10^{-12}	10^{-15}	10^{-15}	10^{-15}	-	10^{-15}
Distribución	Simple	Simple	Simple	Simple	Simple	-	Simple
E_t [eV]	1.8	1.2	0.75	0.75	0.75	-	0.75
N_t [cm ⁻³]	10^{15}	10^{18}	10^{14}	10^{14}	10^{14}	-	10^{14}

3.10.2. Simulación de la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio

Se utilizó SCAPS para modelar la Curva J-V de la estructura SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS con base a las propiedades de los materiales presentadas en la Tabla 3.3. Se consideró una iluminación de 1000 W/m² para la simulación. La Curva J-V simulada se muestra en la Fig. 3.18.

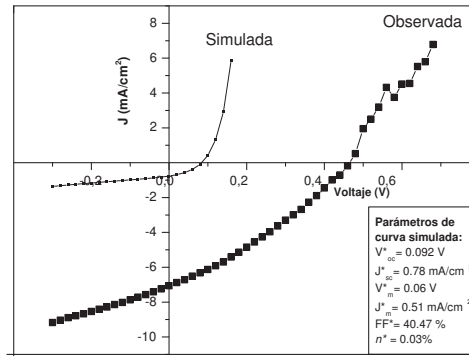


Figura 3.18: Curva J-V simulada de la estructura: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ usando los parámetros de la Tabla 3.3

La simulación se hizo también para la estructura $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$, sin la capa de PbS, y la curva resultante observada fue muy similar a la curva de la Fig. 3.18.

La diferencia entre el V_{oc} observado y el simulado puede deberse a la utilización de un valor equivocado de afinidad electrónica al momento de hacer la simulación. En la Tabla 3.3, las afinidades electrónicas de los materiales absorbedores Sb_2S_3 y PbS fueron estimadas [30] mediante la siguiente ecuación:

$$\chi = EN - \frac{Eg}{2} \quad (3.9)$$

Donde EN es la electronegatividad del material. En caso que el material sea un compuesto, la EN se estimó mediante un promedio geométrico de las electronegatividades de cada componente. Sin embargo, EN no es una propiedad que pueda ser medida directamente y depende de su entorno [66]. Por estas razones debe aceptarse el valor de χ como una aproximación. Por esta razón, se hizo una serie de simulaciones de la estructura: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ modificando los valores de afinidad electrónica del Sb_2S_3 ($\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$). Los resultados se muestran en la Fig. 3.19. La Curva J-V con $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 3.9$ eV mostró el mayor valor de eficiencia de conversión de 9.5%.

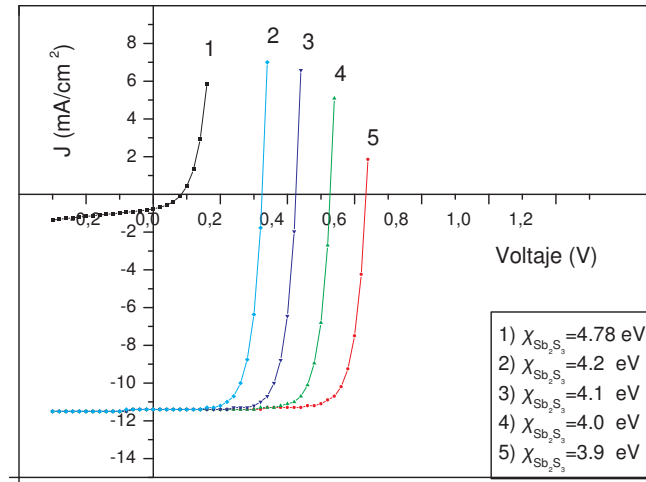


Figura 3.19: Curvas J-V de la estructura $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$ con distintos valores de afinidad electrónica.

En la Fig. 3.19 se puede ver la importancia que tiene la afinidad electrónica del Sb_2S_3 ($\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$) en el V_{oc} de la estructura $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})$. Con base a esta figura podría justificarse un valor de $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ de 4.1 ± 0.2 eV. Tomando este nuevo valor de χ para Sb_2S_3 y el resto igual a los valores mostrados en la Tabla 3.3, se ha vuelto a simular la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio y los resultados se muestran en la Fig. 3.20.

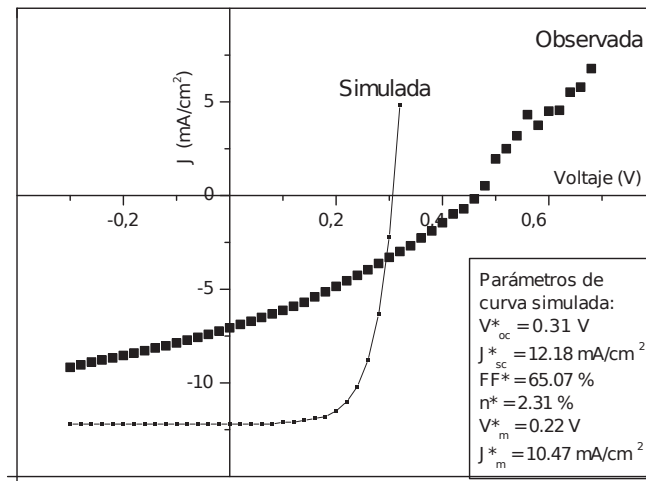


Figura 3.20: Curva J-V de la celda solar: SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS simulada y medida. Para la simulación se utilizó un valor de χ de 4.1 para Sb₂S₃ y el resto igual a los valores mostrados en la Tabla 3.3

Ahora se ha incorporado PbS en la estructura y se ha variado su afinidad electrónica (χ_{PbS}) en un intervalo tal que permita ajustar el V_{oc} observado con el simulado (Fig. 3.21). El intervalo de χ_{PbS} utilizados para las simulaciones es justificado por la incertidumbre de la Ec. (3.9).

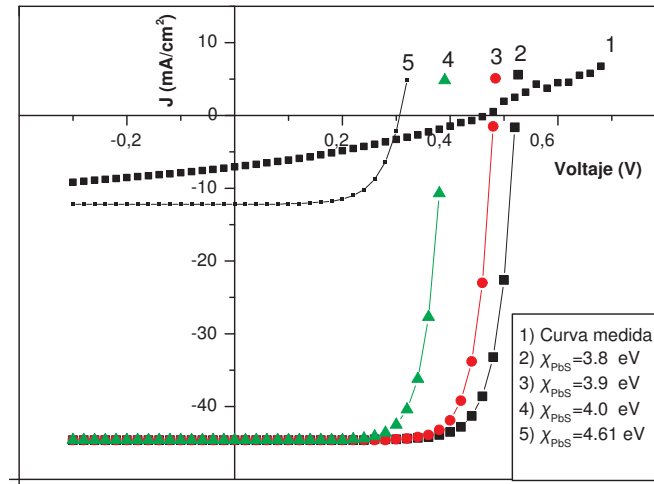


Figura 3.21: Curvas J-V simuladas de la estructura: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{S}_3(\text{i})/\text{PbS}$ utilizando los valores empleados en la Fig. 3.20 y variando los valores de χ_{PbS} . También se incluye la Curva J-V medida.

La Curva J-V con $\chi_{\text{PbS}} = 3.8 \text{ eV}$ mostró la mayor eficiencia de conversión de 20.5%. A partir de esta curva podría justificarse un valor de χ_{PbS} de $3.9 \pm 0.2 \text{ eV}$. Con este valor de χ_{PbS} se observa en la curva 3.21 que el V_{oc} medido es comparable con el valor simulado. Sin embargo, los valores de J_{sc} y FF medidos y simulados muestran variaciones importantes.

En las secciones 3.5.1 y 3.5.2, se mencionó que las pérdidas ópticas son un factor importante que limita la eficiencia de la celda solar de sulfuro de antimonio. Además se discutió que el PbS casi no contribuye a la corriente fotogenerada de la celda solar de sulfuro de antimonio. De hecho, si durante la simulación de la Curva J-V de esta celda solar, se imponen pérdidas ópticas de 35% y además se impone una longitud de onda de corte de 625 nm de la radiación incidente, entonces se puede lograr un ajuste de la J_{sc} medida y simulada como se observa en la Fig. 3.22, sin afectar el valor de V_{oc} .

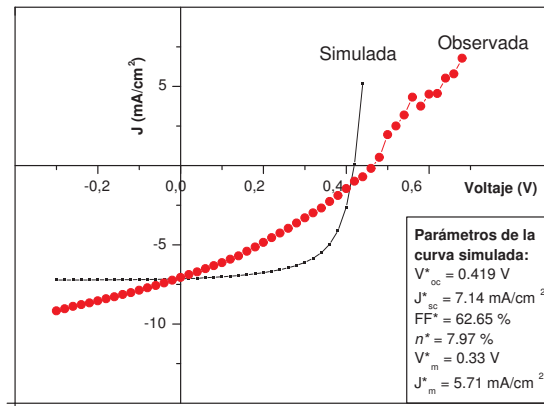


Figura 3.22: Curvas J-V medida y simulada de la celda solar de sulfuro de antimonio. En la curva simulada se utilizaron los parámetros discutidos en la fig 3.21 y además se estableció una longitud de onda de corte de 625 nm de la radiación incidente sobre la celda solar

Finalmente para explicar la discrepancia de FF entre la curva simulada y la curva medida (Fig 3.22), se puede sugerir la existencia de una resistencia en serie externa $r_{s(ext)}$ y una resistencia en paralelo externa $r_{p(ext)}$ en el dispositivo. En este caso el mejor ajuste se logró incorporando una $r_{s(ext)}$ de $20 \Omega \text{ cm}^2$ y una $r_{p(ext)}$ de $125 \Omega \text{ cm}^2$, como se puede observar en la Fig. 3.23

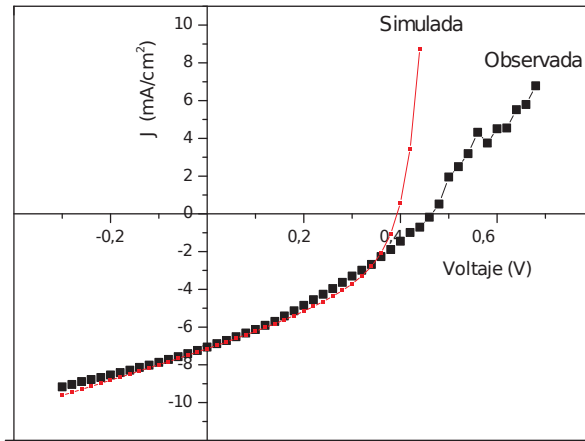


Figura 3.23: Curvas J-V medida y simulada de la celda solar de sulfuro de antimonio. Para la curva simulada se usaron los parámetros empleados en la curva 3.22, y además se indujo una $r_{s(ext)}$ de $20 \Omega \text{ cm}^2$ y una $r_{p(ext)}$ de $125 \Omega \text{ cm}^2$

3.10.3. Resultados y Discusión

Se ha simulado la curva de la celda solar de sulfuro de antimonio y posteriormente se realizó un ajuste modificando los parámetros de la Tabla 3.4

Tabla 3.4: Parámetros de partida y parámetros ajustados para simular la Curva J-V de la celda solar de sulfuro de antimonio

	Valor de partida	Valor ajustado
$\chi_{Sb_2S_3}$ (eV)	4.78	4.1
χ_{PbS} (eV)	4.61	3.9
Longitud de onda de corte (nm)	-	625
$r_{s(ext)}$ $\Omega \text{ cm}^2$	-	25
$r_{p(ext)}$ $\Omega \text{ cm}^2$	-	125

La solución encontrada para ajustar la curva simulada y la medida pudiera no ser única, pero parece razonable debido a que únicamente se ha modificado la afinidad electrónica que había sido estimado mediante aproximaciones teóricas

[31, 30]. La longitud de onda de corte se puede justificar a partir de la Sec. 3.5.1. Las resistencias $r_{s(ext)}$ y $r_{p(ext)}$ podrían deberse a contaminación por agentes orgánicos.

Conclusiones

Las celdas solares de película delgada pueden contribuir a resolver el problema de contaminación de CO₂ y pueden ser económicamente viables si se mejoran sus eficiencias de conversión y/o se reducen sus costos de fabricación. El depósito químico, es una técnica de bajo costo que puede ser fácilmente implementada en procesos a gran escala para fabricar celdas solares de película delgada. Sin embargo, las celdas solares desarrolladas por depósito químico en el presente proyecto presentan parámetros inferiores a los valores esperados.

En la introducción de la presente tesis se presentó un panorama general del estado de arte de las celdas solares en la actualidad. Aquí se discutieron las principales técnicas de fabricación de celdas solares y los mejores resultados obtenidos a nivel laboratorio incluyendo una sección de celdas solares desarrolladas por baño químico. Más adelante se presentaron los conceptos básicos para comprender el funcionamiento de una celda solar y se definieron los principales parámetros de una celda solar.

En el capítulo 2 se muestra el procedimiento seguido para desarrollar diversas estructuras y diversas celdas solares con sulfuros de estaño y sulfuros de antimonio por baño químico. Se presentó un procedimiento para desarrollar Cu₂SnS₃ por baño químico sobre acero inoxidable que puede ser útil como material absorbedor en una celda solar con configuración de sustrato. Posteriormente se prepararon estructuras de celdas solares de vidrio/SnO₂:F/CdS/X/C – Ag donde X puede ser: Sb₂S₃(i)/PbS, Sb₂S₃(ii)/PbS, Sb₂S₃(i)/CuSbS₂ ó SnS_{ZB}/SnS_{OR} y sus parámetros fueron presentados en el capítulo 3. Posteriormente se hizo una evaluación de los parámetros de la estructura de sulfuro de antimonio (vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/PbS/C – Ag) con el fin de determinar la mayor restricción de la eficiencia de la celda solar lo cual es un requerimiento indispensable para mejorar la eficiencia de la celda solar.

A continuación enlisto las principales conclusiones que se pueden derivar a partir de la evaluación de parámetros de la celda solar de sulfuro de antimonio.

- Se observaron eficiencias cercanas a 1% con la estructura: vidrio/SnO₂:F/CdS/Sb₂S₃(i)/C – Ag. Y se puede esperar una eficiencia superior a 20% lo cual fue estimado mediante ecuaciones analíticas y mediante simulaciones con SCAPS. Sec 3.4 y 3.10.2.
- Se determinó que las pérdidas ópticas, las pérdidas electrónicas y las pérdidas parasíticas son factores que afectan

de forma importante la eficiencia de la celda solar de sulfuro de antimonio. Sec. 3.5.2.

- Se determinó que el PbS casi no contribuye a la eficiencia de la estructura de sulfuro de antimonio. Secs. 3.5.2, y 3.5.1. Esto disminuye drásticamente el valor de la corriente fotogenerada esperada en caso que el PbS contribuyera al proceso de generación de cargas.
- La afinidad electrónica del Sb_2S_3 y PbS es un parámetro que afecta de manera importante al V_{oc} de la celda solar de sulfuro de antimonio. Sec. 3.10.2.
- El FF es un factor que limita de forma importante la eficiencia de conversión de la celda solar de sulfuro de antimonio (Sec. 3.3.3). Esto podría deberse a una resistencia en serie y una resistencia en paralelo externas a los materiales, es decir, que no dependen de las propiedades intrínsecas de los materiales empleados en la celda solar Sec. 3.10.2.

Recomendaciones y trabajo futuro

Dentro del trabajo futuro que se recomienda seguir se encuentra:

- Reducir el espesor del sustrato de vidrio utilizado con el fin de reducir las pérdidas ópticas asociadas. Otra manera interesante para reducir las pérdidas ópticas es empleando una configuración de sustrato de la siguiente manera: vidrio/Ag/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$ /(PbS – C)_{rejilla}. Donde la plata y el CdS pueden ser depositados por evaporación a alto vacío, $\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$ puede ser incorporado por depósito químico. El PbS/C tendría que ser incorporado en forma de malla o rejilla para permitir el paso de radiación electromagnética al resto de la estructura. Para esto se podría utilizar una mascarilla sobre el sustrato de vidrio/CdS/ Sb_2S_3 y así proceder con el PbS mediante depósito químico y la aplicación de pintura de carbón.
- La modificación de la afinidad electrónica de los materiales absorbedores de Sb_2S_3 y PbS hasta valores cercanos a 3.9 eV a expensas del aumento de brecha de energía podría mejorar la eficiencia total del dispositivo.
- Investigar sobre las pérdidas electrónicas y los métodos para disminuir su efecto en las celdas solares desarrolladas por depósito químico. En este sentido es necesario caracterizar la densidad de trampas en los materiales utilizados. Investigar sobre su distribución en el material, es decir, si se encuentran dentro del material, en la superficie o en ambos lugares. Investigar sobre métodos para pasivar o saturar las trampas electrónicas y los centros de recombinación en los materiales empleados. De hecho, se ha reportado que un tratamiento térmico de 150 °C y un etching antes de colocar los electrodos posteriores ha mostrado cambios drásticos en la eficiencia de dispositivos que emplean esta receta [67]. Este y más tratamientos para saturar defectos electrónicos pueden ayudar a mejorar de forma importante la eficiencia de la celda solar de sulfuro de antimonio.

Apéndice I: Resistencia en serie: Resistencia de zona agotada, zona no-agotada y electrodos e interconexiones

La resistencia en serie de un material depende de los siguientes elementos (ver fig 3.24):

Resistencia de material (R_M)

1. Resistencia de la zona no-agotada (tipo- p ó tipo- n) (R_{ZNA})
2. Resistencia de electrodos e interconexiones (R_E)

Resistencias de contacto (R_C)

Resistencias externas (R_{EXT})

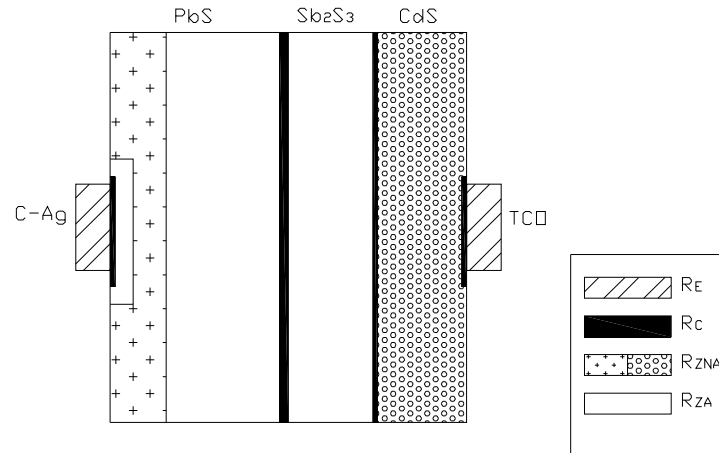


Figura 3.24: Se indican las partes de una celda solar que contribuyen a la resistencia en serie

Las resistencias del material (R_M) se pueden calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$R_M = \frac{l}{A} \frac{1}{\sigma}$$

Donde l es la longitud del material, A es el área transversal al flujo de corriente, y σ es la conductividad eléctrica. La conductividad eléctrica (σ) de los electrodos e interconexiones es generalmente mucho mayor que la conductividad de los materiales semiconductores. Por esta razón podemos descartar su participación en la resistencia en serie.

En la zona no-agotada, podemos aplicar la siguiente ecuación para calcular la conductividad eléctrica: σ .

$$\sigma_{p/n} = q\mu_{p/n}(p/n)$$

,

Usando p para el material tipo- p ; y n para el tipo- n .

(p/n) es el número de portadores de carga (huecos o electrones según el tipo de semiconductor) por centímetro cúbico;

Sustituyendo tenemos:

$$R_{semiconductor} = \left[\frac{l}{A} \right] \frac{1}{q\mu_{p/n}(p/n)} \quad (3.10)$$

En la expresión 3.10 podemos considerar constantes las variables: A , q y $\mu_{p/n}$, luego entonces se puede decir que la resistencia de un material semiconductor depende del número de portadores de carga $R_M(N_{A/D})$ y de la longitud de la zona (l):

$$R_{semiconductor} = C \frac{l}{N_{p/n}}$$

La resistencia de la zona no-agotada (R_{ZNA}) cambian de valor conforme aplicamos un voltaje en los electrodos de la celda o cuando la celda está en operación. Esto es porque al aplicar un voltaje inyectamos o substraemos portadores de carga al material y se ve afectado el tamaño y la concentración de portadores del material. Podemos utilizar la siguiente expresión para calcular el tamaño de la zona agotada:

$$W_p = \left[\frac{2\epsilon_n \epsilon_p (V_{bi}) N_D}{q N_A (\epsilon_p N_A + \epsilon_n N_D)} \right]^{1/2} \quad [35] \quad (3.11)$$

A partir de la ecuación de Lamber Beer es posible definir la longitud de material necesaria para absorber el 95 % de la radiación solar (ó cualquier otro porcentaje):

$$I_T = I_O e^{-\alpha_\lambda d},$$

Donde I_T es la radiación transmitida, I_O es la radiación incidente. Por lo tanto el porcentaje de radiación absorbida es: ($T(\%)$)

$$T(\%) = 100e^{-\alpha_\lambda d},$$

Si queremos absorber el 95 % de la radiación entonces debemos tener una tranmitancia de 5 % (sin considerar reflectancia):

$$0.05 = e^{-\alpha_\lambda d}; \quad \text{ó bien: } d = \frac{3}{\alpha_\lambda},$$

Donde α_λ se estabiliza típicamente en 10^5 [cm^{-1}] para semiconductores de brecha directa. De tal forma que $d \simeq 300$ [nm] es el espesor necesario para absorber 95 % de la radiación de un sol. Si consideramos que la eficiencia cuántica fuera de la zona de agotamiento es casi nula, entonces resulta natural desear que el espesor del material sea igual al de la zona de agotamiento del material absorbedor (W_{ZAp}) para maximizar la producción de corriente a partir de la Ec. (3.11):

$$W_{ZAp} = \left[\frac{2\epsilon_n \epsilon_p (V_{bi}) N_D}{q N_A (\epsilon_p N_A + \epsilon_n N_D)} \right]^{1/2} \simeq 300 \text{ nm}$$

Si despreciamos la contribución de N_D a la zona de agotamiento del lado p entonces nos queda como expresión:

$$W_{ZAp} = \left[\frac{2\epsilon_p(V_{bi})}{qN_A} \right]^{1/2} \simeq 300nm$$

De donde podemos despejar N_A y ver que para valores típicos de $V_{bi} \simeq 0.8$ y $\epsilon_p \simeq 10\epsilon_0$ tenemos un valor de: $9.82 * 10^{15} \text{ cm}^{-3}$

3.10.4. Resistencias de contacto: De Unión $p - n$ y unión *semiconductor - electrodo*

Los contactos tienen una gran importancia en el diseño de una celda eficiente. Aquí pueden existir pérdidas por resistencia en serie, por recombinación y pérdidas por resistencia en paralelo en caso que no se apliquen correctamente. En la Fig. 3.24 mostramos una zona agotada cerca al contacto del lado p . Esta región se debe a recombinación en la unión metal-semiconductor formando así una barrera Schottky. La resistencia de contacto está relacionada con el tamaño de la barrera. El parámetro que se usa para medir la resistencia de contacto es la *resistividad específica de contacto* (ρ_c). ρ_c es un parámetro muy útil pues no depende del área. Se define teóricamente como [68]:

$$\rho_c = \frac{\partial V}{\partial J} \Big|_{V \rightarrow 0} = R_c A \quad (3.12)$$

Donde A es el área del contacto.

En una barrera Schottky la densidad de corriente se define como:

$$J = A^* T^2 e^{-\frac{q\phi_B}{k_B T}} \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) \quad (3.13)$$

Donde A^* es la constante de Richardson [$120 \text{ m}^*/\text{m A}/\text{cm}^2\text{K}^2$], ϕ_B es el potencial de la barrera, y V es el voltaje aplicado de tal manera que podemos estimar ρ al aplicar Ec. (3.12) en Ec. (3.13) como:

$$\rho_c = \frac{k_B}{qA^*T} e^{\frac{q\phi_B}{k_B T}}$$

Experimentalmente se ha visto que $\phi_B \sim N_A^{1/2}$ [68] y por tanto:

$$\phi_c \sim \exp^{\frac{Cte}{N_A/D}}$$

Por lo tanto:

$$R_c \sim \frac{\exp^{\frac{Cte}{N_A/D}}}{A}$$

Por lo tanto para minimizar la resistencia de contacto es necesario aumentar el número de portadores de carga en la

unión metal-semiconductor.

Quiero mencionar que si una fuente de iluminación alcanza la barrera Schottky entonces portadores de carga opuestos a los portadores mayoritarios del semiconductor serán fotogenerados y acelerados hacia el semiconductor provocando recombinación de J_L y denigrando gravemente el factor de idealidad del dispositivo. Por esta razón vale la pena realizar cualquier esfuerzo por reducir las resistencias de contacto y la luz que pueda incidir en ellas. Una posibilidad de reducir la luz que alcance los contactos es aumentar el espesor del material absorbedor. Anteriormente se dijo que un espesor de 300 nm sería suficiente para captar el 95 % de la radiación solar en semiconductores de brecha directa, sin embargo, experimentalmente se ha visto en el caso de CdTE y CIGS que la eficiencia de conversión eléctrica se ve fuertemente comprometida cuando usan espesores menores a 1000 nm del absorbedor.

Antes de cerrar el tema de resistencias de contacto quiero hacer énfasis en la importancia que tiene la limpieza a la hora de colocar electrodos. Si por alguna razón se contamina la superficie y posteriormente se coloca el electrodo entonces la resistencia de contacto podría aumentar de manera importante. Las fábricas que producen CI saben la importancia de la limpieza y cuentan con un cuarto limpio donde se controla el número de partículas de polvo por volumen, la humedad y la temperatura [68]. La cantidad de partículas permitidas en cuartos limpios varía según la clase; un cuarto limpio de clase 100 debe presentar menos de 3500 partículas/m³ lo cual es 4 órdenes menor polvo al presente en un cuarto convencional. En caso que no se cuente con un cuarto limpio, es completamente recomendable implementar un proceso de limpieza que permita la correcta aplicación de electrodos.

3.10.5. Resistencias externas

Otro factor que puede afectar la resistencia en serie de un material semiconductor es la calidad de fabricación. Aquí están involucradas las impurezas no controladas, la falta de una buena geometría del material ó existencia de poros. Las impurezas no-controladas son un factor importante en materiales producidos por baño químico donde además de los compuestos que forman la película delgada, se usan otros reactivos que regulan la velocidad de la reacción y que pueden incorporarse en el material de manera descontrolada y disminuyendo la calidad de la película. Algunos ejemplos de estos compuestos son: Trietanolamina, hidróxido de sodio, oxígeno, entre otros.

Bibliografía

- [1] Paul D. Maycock, Cost reduction in PV manufacturing impact on grid-connected and building-integrated markets, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 47 (1997) 37.
- [2] H.S. Ullal, B. von Roedern, Thin film CIGS and CdTe photovoltaic technologies: commercialization, critical issues, and applications, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference (PVSEC) and Exhibition (Sep 2007) Milan, Italy.
- [3] Vasilis M. Fthenakis, Hyung Chul Kim & Erik Alsema, Emissions from photovoltaic life cycles, *Environmental Science & Technology* 42 (6) (2008) 2168.
- [4] Lawrence L. Kazmerski, Solar photovoltaics R&D at the tipping point: a 2005 technology overview, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006) 105.
- [5] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, Solar cell efficiency tables, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 17 (2009) 320.
- [6] Zhao J. Wang A, Green M., Ferrazza F. Novel 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* 73 (1998) 1991.
- [7] Schultz O, Glunz SW, Willeke GP. Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 12 (2004) 553.
- [8] Meier J. Sitznagel J, Kroll U, Bucher C, Fay S, Moriarty T, Shah A. Potential of amorphous and microcrystalline silicon solar cells. *Thin Solid Films* 451-452 (2004) 518.
- [9] Ingrid Repins, Miguel A. Contreras, Brian Egaas, Clay DeHart, John Scharl, Craig L. Perkins, Bobby To and Rommel Nouti, 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe solar cell with 81.2% fill factor, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 16 (2008) 235.
- [10] M. Powalla, P. Jackson, E. Lotter, D. Hariskos, S. Paetel, R. Wrz, R. Menner, W. Wischmann Zentrum fr Sonnenenergie and Wasserstoff-Forschung Baden-Wrttemberg (ZSW), New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells beyond 20%, Industriestrae 6, 70565 Stuttgart, Germany. [manuscript in progress]

- [11] Tuttle JR, Contreras MA, Tennant A, Albin D, Noufi R. High efficiency thin-film Cu(In,Ga)Se₂-based photovoltaic devices: progress towards a universal approach to absorber formation. Proceedings of the 23rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, New York, (1993); 415.
- [12] Ingrid Repins, Miguel Contreras, Manuel Romero, Characterization of 19.9% efficient CIGS absorbers, 33rd IEEE photovoltaic specialist conference, (May 2008), San Diego, California.
- [13] Wu X, Keane JC, Dhere RG, DeHart C, Duda A, Gessert TA, Asher S, Levi DH, Sheldon P. 16.5%-efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell, Conference Proceedings, 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22-26 October 2001, 995.
- [14] X. Wu, R.G. Dhere, D.S. Albin, T.A. Gessert, C. DeHart, J.C. Keane, A. Duda, T.J. Coutts, S. Asher, D.H. Levi, H.R. Moutinho, Y. Yan, T. Moriarty, S. Johnston, K. Emery, and P. Sheldon, High-Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe Polycrystalline Thin-Film Solar Cells, Conference paper at the NCPV Program Review Meeting (Oct 2001) Lakewood, Colorado.
- [15] William W. Inorganic Chemistry: a unified approach, Academic 1993 San Diego, p.9.
- [16] Hironori Katagiri, Kazuo Jimbo, Win Shwe Maw, Koichiro Oishi, Makoto Yamazaki, Hideaki Araki, Akiko Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films 517 (2009) 2455.
- [17] Teodor K. Todorov, Kathleen B. Reuter and David B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, Advanced Energy Materials 22 (2010) E156.
- [18] Sarah Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with Sb₂S₃ absorber films, Thin Solid Films 517 (2009) 2503
- [19] Sarah Messina, M T S Nair and P K Nair, Antimony sulfide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, Journal of Physics D: Applied Physics 41 (2008) 095112.
- [20] Sarah Messina, M.T.S. Nair and P.K. Nair, Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, Thin Solid Films 515 (2007) 5777.
- [21] Y. Rodríguez Lazcano, M.T.S.Nair, Photovoltaic p-i-n structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ absorber films obtained via chemical bath deposition, Journal of The Electrochemical Society 152 (8) (2005) G635.
- [22] David Avellaneda, M. T. S. Nair, y P. K. Nair. Polymorphic tin sulfide thin films of zinc blende and orthorhombic structures by chemical deposition. Journal of Electrochemical Society 155 (2008) D517.
- [23] David Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, Thin Solid Films 517 (2009) 2500.
- [24] David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, Thin Solid Films 515 (2007) 5771.

- [25] M. T. S Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction. *Journal of Applied Physics* 75 (1994) 1557.
- [26] M.T.S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair, Chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS thin films, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (1998) 2113.
- [27] M T S Nair and P K Nair, Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semiconductor Science and Technology* 6 (1991) 132.
- [28] David Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Cu₂SnS₃ and Cu₄SnS₄ thin films via chemical deposition for photovoltaic application, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (6) (2010) D346.
- [29] O. Savadogo, Chemically and electrochemically deposited thin films for solar energy materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 52 (1998) 361.
- [30] Sarah Ruth Messina Fernández, Celdas Solares en Película Delgada Policristalina con Calcogenuros de Antimonio como Absorbedor, CIE-UNAM, (2009) Tesis de Doctorado.
- [31] David Avellaneda Avellaneda, Celdas Solares por Depósito Químico Utilizando Calcogenuros de Estaño como Capa Absorbedora, CIE-UNAM, (2009), Tesis de Doctorado.
- [32] Alan L. Fahrenbruch, Richard H. Bube, *Fundamentals of Solar Cells : Photovoltaic Solar Energy Conversion*, New York : Academic Press, (1983).
- [33] Lluís Prat Viñas, Josep Calderer Cardona, *Dispositivos Electrónicos y Fotónicos. Fundamentos*, Edicions UPC,(2003).
- [34] William Shockley, Transistor technology evokes new physics, *Nobel lecture* (1956) 344.
- [35] J.P. Colinge, C.A. Colinge, *Physics of Semiconductor Devices*, Kluwer Academic Publishers (2002) 113.
- [36] Markus Gloeckler, *Numerical Modeling of CIGS Solar Cells: Definition of the Baseline and Explanation of Superposition Failure*, Colorado State University (2003) MSc. Thesis.
- [37] M. Parenteau, Cosmo Carlone, Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors, *Physical Review B* 41 (1990) 5227.
- [38] P.K. Nair, V.M. García, A.M. Fernández, H.S. Ruiz, M.T.S. Nair, Optimization of chemically deposited Cu_xS solar control coatings, *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) 441.
- [39] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card PDF 35-0684.
- [40] M.T.S. Nair, P.K. Nair and J. Campos, Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films, *Thin Solid Films* 161 (1988) 21.

- [41] Miguel A. Contreras, J. Romero, Bobby To, F. Hasoon, R. Noufi, S. Ward and K. Ramanathan, Optimization of CBD CdS process in high-efficiency Cu(In, Ga)Se₂-based solar cells, *Thin Solid Films* 403/404 (2002) 204.
- [42] Olga L Arenas, M T S Nair and P K Nair, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing, *Semiconductor Science and Technology* 12 (1997) 1323.
- [43] V.M. García, M.T.S. Nair and P.K. Nair, Formation of ZnSe:In₂O₃ heterostructure for photonic applications by air annealing ZnSe-In thin film, *Semiconductor Science and Technology* 14 (1999) 366.
- [44] Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, Martijn Kemerink, Xiaoniu Yang, and Rene A. J. Janssen, Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 9505.
- [45] Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, Martijn Kemerink, Xiaoniu Yang, and Ren A. J., Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 9505.
- [46] Baoquan Sun and Henning Sirringhaus, Solution-processed zinc oxide field-effect transistors based on self-assembly of colloidal nanorods, *Nano Letters* 5 (12) (2005) 2408.
- [47] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, M. T. S. Nair, Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to n-type by thermal diffusion of indium, *Applied Physics Letters* 66 (26) (1995) 3624.
- [48] P. K. Nair, V. M. García, A. B. Hernández, M. T. S. Nair, Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings an imaging techniques. *Journal of Physics D: Applied Physics* 24 (1991) 1466.
- [49] S. H. Chan, C. H. Phang, Analytical methods for the extraction of solar-cell single- and double-diode model parameters from I- V characteristics, *Transactions on Electron Devices* ED-34 (2) (1987) 286.
- [50] M. Wolf, G.T. Noel, Richard J. Stirn, Investigation of the double exponential in the current-voltage characteristics of silicon solar cells, *IEEE Transactions on electron devices* ED-24 (4) (1977) 419.
- [51] Christiana Honsberg & Stuart Bowden, Photovoltaic education org, CDROM, <http://www.pveducation.org/pvcdrom>.
- [52] Kenji Araki, Masafumi Yamaguchi, Novel equivalent circuit model and statistical analysis in parameters identification, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 75 (2003) 457.
- [53] Martin Wolf, Hans Rauschenbach, Series resistance effects on solar cell measurements, *Advanced Energy Conversion* 3 (1963) 455.
- [54] Steven S. Hegedus y and William N. Shafarman, Thin-film solar cells: device measurements and analysis, *Progress in Photovoltaics* 12 (2004) 155.
- [55] James R. Sites, Annual Report, Phase II, Department of physics, Colorado State University (2007)

- [56] W. Shockley and H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 510.
- [57] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, Imperial College Press, London, 2003, p. 214.
- [58] M.A. Green, Accuracy of analytical expressions for solar cell fill factors, *Solar Cells* 7 (1982) 337.
- [59] M. Burgelman & P. Nollet, S. Degrave, Modelling polycrystalline semiconductor solar cells, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 527.
- [60] Markus Gloeckler, *Device Physics of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells*, Colorado State University (2005) PhD. Tesis.
- [61] W. Shockley and W. T. Read, Statistics of recombination of holes and electrons, *Physical Review* 87 (1952) 835.
- [62] R. N. Hall, Electron-hole recombination in germanium, *Physical Review* 87 (1952) 387.
- [63] M. Gloeckler, A.L. Fahrenbruch, and J.R. Sites, Numerical modeling of CIGS and CdTe solar cells: setting the baseline, *Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion* 1 (2003) 491.
- [64] Otfried Madelung, *Semiconductors: Data Handbook*, Springer 3rd edition (2004).
- [65] O. Savadogo and K. C. Mandal, Characterizations of antimony tri-sulfide chemically deposited with silicotungstic acid, *The Journal of The Electrochemical Society* 139 (1) (1992) L16.
- [66] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon (1984) 30.
- [67] R.H. Bube, K.W. Mitchell, Research opportunities in polycrystalline compound solar cells, *The Journal of Electronic Materials* 22 (1993) 12.
- [68] Dieter K. Schroder, *Semiconductor material and device characterization*, Wiley-Interscience 3rd edition (2006) 132.