



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA

**HETEROUNIONES FOTOVOLTAICAS DE SILICIO CRISTALINO
FORMADAS CON PELÍCULAS DELGADAS DE
COMPUESTOS SEMICONDUCTORES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES

P R E S E N T A :

DAVID BECERRA GARCÍA

TUTOR:

Dr. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY



Centro de Investigación
en Energía

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dr. López de Haro Mariano
Secretario: Dr. Padmanabhan Pankajakshy Karunakaran Nair
Vocal: Dr. Morales Acevedo Arturo
1er Suplente: Dra. Maileppallil Thankama Santhamma Nair
2do. Suplente: Dra. Agarwal Vivechana

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

FIRMA

DEDICATORIA

A mis padres Crescencio y Pilar por su amor incondicional y su apoyo en todas las cosas de mi vida, sin ellos no podría ser lo que soy....

A mis hermanos René, Ángela, Miguel, Gema, Nohemí y María....

A mi amada esposa Gemima por su amor, cariño y apoyo....

AGRADECIMIENTOS

Agradezco profundamente a Dios que me dio la oportunidad de conocer al Dr. Karunakaran Nair y a la Dra. Santhama Nair que me impartieron sus enseñanzas con mucha dedicación, profesionalismo y por su gran apoyo que me dan en todo momento.

A los integrantes del comité tutorial: Dr. Arturo Morales Acevedo, Dr. Mariano López de Haro y a la Dra. Vivechana Agarwal por sus sugerencias paciencia y dedicación con la que me han ayudado en la realización de este trabajo. También al Dr. Aarón Sanchez por su apoyo en la adaptación del equipo de evaporación térmica que llevo a formar parte importante de realización de este proyecto.

Agradezco la colaboración del Ing. **Oscar Gómez Daza** por sus consejos y su apoyo en el laboratorio; del M. en C. José Campos por la caracterización óptica y eléctrica de los materiales y dispositivos, y sobre todo por su amistad; de la M. C. María Luisa Ramón por las mediciones de XRD y del Ing. Rogelio Moran por su ayuda en los sistemas mecánicos y de vacío.

A José Escorcía por su gran amistad y ayuda en la programación, David Avellaneda, Jonathan Sayago, Enue Barrios, Rebeca Aragón, Ana Rosa García, Dalia Masón, Harumi Moreno, Manuela Calixto y Sarah Messina, por su compañerismo y apoyo en todo el tiempo compartido en el laboratorio.

A mis colegas Mauricio Solís, German Alvarado y Julio Calva por su amistad y hacer tan amena mi estancia en el CIE.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada para realizar mis estudios de Doctorado y por el apoyo otorgado para asistir a congresos internacionales MRS San Francisco 2009 y Denver C. O. 2010. También agradezco al proyecto ICyTDF 307/2009 por la beca otorgada y los proyectos de CONACyT-79938, PAPIIT-IT112511, y a DGP-UNAM por los apoyos económicos brindados.

RESUMEN

En la actualidad uno de los problemas que la humanidad enfrentará es la generación de energía para su subsistencia, por lo que se han realizado grandes esfuerzos en investigación y desarrollo enfocados en fuentes de energía alternas. La energía solar fotovoltaica es una fuente alterna de energía que permite producir energía eléctrica mediante la conversión directa de la radiación solar en el sitio donde se necesita. Las celdas solares de silicio cristalino son hasta el momento las que dominan ampliamente el 90 % del mercado mundial de sistemas fotovoltaicos. Sin embargo, los altos costos de producción que implican el desarrollo de este tipo de celdas han provocado la necesidad de estudiar otras tecnologías que permitan aplicar procesos menos costosos para obtener celdas solares. En la tecnología de silicio cristalino, se han tratado de implementar procesos más sencillos que permitan reducir el costo o mejorar el desempeño de la celda mediante el uso de otros materiales semiconductores dando lugar a la investigación en dispositivos basados en *heterouniones de silicio cristalino (c-Si)*, formadas con películas semiconductoras orgánicas o inorgánicas. Otro de los esfuerzos en reducir los costos de celdas solares de c-Si, está directamente relacionado con la producción de silicio policristalino en película delgada, ya que en ellas se utiliza una capa delgada de unos cuantos micrómetros para alcanzar eficiencias hasta del 10 %. El principal reto a vencer en este caso es la débil absorción óptica del c-Si por lo que extensos estudios están siendo realizados para incrementar la eficiencia de conversión, sin aumentar su espesor.

En el presente proyecto doctoral, se planteó la fabricación de heterouniones de c-Si formadas con películas delgadas de compuestos semiconductores de los elementos de sulfuros de diferentes metales de grupos I, II, III, IV, V formados con los del grupo VI como prueba de concepto en el funcionamiento de este tipo de celdas solares. Una vez establecido que estas heterouniones funcionan sobre silicio cristalino en bulto, se plantea como una alternativa en un trabajo futuro, la investigación del uso de calcogenuros de metales como absorbedores complementarios, de tal forma que ayuden a mejorar en la absorción óptica en celdas de silicio en película delgada, y consecuentemente también la eficiencia de conversión, η .

El esfuerzo de este trabajo de investigación se centra en la **optimización de espesores y tratamientos térmicos de las películas semiconductoras depositadas por diferentes técnicas sobre c-Si. Además se trató de optimizar la calidad de la interfase la cual es crucial para el funcionamiento óptimo de las heterouniones de c-Si.**

Se encontró que las heterouniones de c-Si formadas por depósito químico de CdS, ZnS, SnS, Sb₂S₃ y Bi₂S₃ exhiben eficiencias de conversión menores al 0.5 %; el óxido de silicio siendo el causante del deterioro de las propiedades fotovoltaicas. Las mejores celdas solares mostraron valores de **voltaje de circuito abierto de 480 mV y densidad de corriente en corto circuito de 10 mA/cm² y η del 2.4 % en la heterounión ¹p-Si/²n-Bi₂S₃/Sb₂S₃** formada en procesos de vacío. Estimaciones del diagrama de bandas planas, densidad de corriente en iluminación y las curvas características *J-V* se emplearon para predecir el comportamiento característico de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃/Sb₂S₃. A partir de dichas estimaciones se sugiere qué aspectos son los más importantes para lograr un mejoramiento en la eficiencia de estos dispositivos y su posible aplicación en celdas de c-Si en película delgada. Se espera que estos resultados sirvan como guías para el desarrollo de trabajo futuro en este tema.

¹ Semiconductor tipo-p

² Semiconductor tipo-n

ABSTRACT

In the present time the human race has one big problem to solve: the generation of energy to continue with the style of life. Worldwide, there is a renewed interest in research and development with focus in alternative sources of energy. The photovoltaic solar cell produces electric energy by direct conversion of solar radiation and is available without intermediate process. The crystalline silicon solar cells occupy 90 % of the present photovoltaic market. However, the high cost of production of this kind of cells made it necessary to investigate alternative solar cells. In the crystalline solar cells, the industry has tried to implement less expensive manufacturing processes to make solar cells or to develop crystalline silicon heterojunctions with inorganic semiconductor thin films. The other approach to minimize the cost of c-Si solar cells, an approach is focused in developing silicon in the form of thin films of a few microns (2-10) in thickness to attain around solar conversion efficiency (η) of 10 %. The main challenge to win over is the weak optical absorption of crystalline silicon. To solve this problem extensive research has been conducted to increase solar cell efficiency without incrementing the thin film thickness.

In the present work, we propose the fabrication of c-Si heterojunctions using thin film compound semiconductors of the elements from groups I, II, III, IV, V, with that of group VI as a proof of concept in the performance of this kind of devices. By establishing that these heterojunctions work on bulk c-Si, we propose as an alternative in a future research, the use of metal chalcogenide complementary absorbers to maximize the optical absorption in solar cells which results in increasing the solar cell efficiency.

The main effort in the present thesis is in the optimization of film thickness and thermal treatment of compound semiconductor thin films on c-Si obtained by different processes; the other is focused in the optimization of the interface properties which is crucial to achieve high efficiency in solar cell energy conversion.

We found that the c-Si heterojunctions made from chemical deposition process produce η less than 0.5 %; the presence of silicon dioxide at the c-Si surface reduces drastically the solar cell performance. In processes free of oxygen ambient we report the best results: V_{oc} of 480 mV, J_{sc} of 10 mA/cm² and η of 2.4 % in p-Si/Bi₂S₃/Sb₂S₃ cell

structure. The estimation of: flat band diagram, optical illumination-generated current density and J - V characteristics were used to predict the properties of the p-Si/Bi₂S₃/Sb₂S₃ structure. By analyzing the evaluated properties, we propose the main aspects to be improved in the cell structure to make the solar cell performance better. We hope future work in this theme will benefit from these results.

PREFACIO

La humanidad ha empleado los recursos naturales terrestres para satisfacer sus propias necesidades. La mayor parte de estas necesidades es solventada por la energía, que principalmente se clasifica en tres categorías según su uso: residencial, industrial-comercio y transporte. Los usos de la energía son de gran variedad y entre ellos se encuentran: la iluminación de hogares, oficinas, etc., uso de combustibles que permiten el funcionamiento de máquinas en la industria, transporte de mercancías, procesos de enfriamiento o calentamiento de los interiores, etc. El verdadero problema de nuestro planeta y nuestra sociedad, es que no está acostumbrada en la actualidad a tener una fuente de energía eficiente y 100% fiable e inagotable para abastecer la creciente demanda a nivel mundial. La realidad es que dependemos de los combustibles fósiles (carbón, gas natural, petróleo) que algún día se acabarán, debido al aumento de demanda de energía. De acuerdo con la Agencia Internacional de Energía (IEA) y la “*Energy Information Administration (EIA)*” de los Estados Unidos de América se espera que entre los años 2005 y 2030, ocurrirá un aumento del 44 % en la demanda global de energía a nivel mundial [1]. Otro de los grandes problemas que la humanidad enfrentará, está relacionado a los daños severos y en algunos casos irreversibles ocasionados al medio ambiente, debidos a la producción de energía. El efecto invernadero, que se surge a partir de las emisiones de dióxido de carbono provenientes de la quema de combustibles fósiles, provocará un incremento de la temperatura de la tierra entre 1.5 – 4 °C los próximos 50 años [2].

Debido a la problemática de no contar con una fuente de energía limpia e inagotable, se han realizado grandes esfuerzos en el desarrollo de fuentes alternas de energía sustentables, que permitan satisfacer la demanda de energía mundial. Las energías renovables como la solar fotovoltaica, solar fototérmica, eólica, mareomotriz, geotérmica, biomasa, por mencionar algunas, ofrecen la solución a gran parte de los problemas ambientales y de energía mundial. El desarrollo tecnológico de fuentes alternas de energía está basado en los siguientes aspectos:

- Compatibilidad con el medio ambiente, debido a que no contribuyen a la contaminación del mismo mediante la producción de gases invernadero, radiación, erosión, cambio climático, etc.

- Producción de energía en poblaciones con escasos recursos económicos logrando evitar la dependencia de energía proveniente de otros países.
- Fuente que sea inagotable por el consumo debido a la abundancia de los recursos terrestres.

Dentro de las energías renovables, la energía solar es la más importante ya que al ser generada por el sol, su aprovechamiento es prácticamente ilimitado. El efecto fotovoltaico es un proceso de conversión de energía luminosa a energía eléctrica por medio de un dispositivo optoelectrónico llamado celda solar. La celda solar al ser iluminada, se produce fotovoltaje y fotocorriente, es decir potencia eléctrica entre sus extremos. La potencia eléctrica dependerá de factores tales como: intensidad de radiación y eficiencia de la celda solar, la cual dependerá de los materiales y procesos de fabricación. Entre las ventajas de la energía fotovoltaica podemos mencionar lo siguiente: la generación de corriente eléctrica se hace de forma directa e instantánea sin que se requiera de procesos intermedios, siendo una energía limpia; la generación de energía en cualquier cantidad y lugar en que se necesite; instalación sencilla y con poco mantenimiento; y finalmente, tiempos de vida útil de más de 20 a 25 años, lo cual es de gran importancia para su aplicación sustentable.

A nivel mundial, nuestro país es uno de los que posee un enorme potencial para aprovechar este recurso energético debido a que los niveles de insolación son del 5 kWh/día/m². Suponiendo una eficiencia del 15 %, bastaría un cuadrado de 3-5 m de lado de la azotea de una casa o campo para generar toda la energía eléctrica que requiere hoy en día una casa residencial.

Actualmente las celdas solares con mayor desarrollo en el mundo han sido las de silicio que han alcanzado eficiencias de conversión de radiación solar a energía eléctrica del 24-25 %, y de otros materiales en película delgada como: telurio de cadmio (CdTe) del 16.5 % y cobre- indio-galio-selenio (CIGS) del 20 %. Sin embargo, el desarrollo tecnológico y la sustentabilidad de celdas mencionadas anteriormente, está limitado por los elevados costos de fabricación del material, poca abundancia de los materiales que constituyen y procesos de elaboración complejos que son requeridos para el desempeño óptimo de las celdas solares.

En el presente proyecto doctoral “*Heterouniones fotovoltaicas de silicio cristalino formadas con películas delgadas de compuestos semiconductores*”, se plantea el desarrollo de heterouniones fotovoltaicas de silicio cristalino **como prueba de**

concepto en la aplicación de celdas solares de c-Si en película delgada y calcogenuros de metales como participantes en la absorción óptica suplementaria. Se propone el uso de películas delgadas de SnS, Bi₂S₃, ZnS, CdS, Sb₂S₃, Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂ como materiales participantes en la formación de heterouniones de c-Si. Para la prueba de lo concepto, se utilizaron obleas de silicio cristalino de tipo-p o tipo-n de resistividades de 1-10 Ω cm disponibles comercialmente, ya que no se contó en esos momentos con silicio en película delgada para fabricar los dispositivos en su totalidad en película delgada.

En el Capítulo 1 se muestra el estado de arte de las celdas solares que dominan la investigación en la actualidad, además de las heterouniones comúnmente formadas con c-Si y sus aplicaciones. También se presenta el estado del arte en el desarrollo de celdas solares de películas delgadas semiconductoras de Bi₂S₃, SnS, CdS, Sb₂S₃, AgSbSe₂ y PbS. Se incluyen las consideraciones teóricas en los cálculos en teoría de bandas de una heterounión p/n; las densidades de corriente y eficiencias ópticas teóricas de conversión; y finalmente el empleo de software *SCAPS*¹ para la evaluación de las curvas *J-V*, característica de una celda solar.

En el Capítulo 2 se describen los métodos para obtener las películas delgadas de SnS, ZnS, CdS por depósito químico y el análisis de sus propiedades óptica, eléctrica y estructural.

En el Capítulo 3 se describen las diferentes técnicas de obtención de la película delgada de Bi₂S₃ y su caracterización. Además se presenta el análisis y discusión de resultados de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por diferentes técnicas. Posteriormente se realiza un análisis que describe las posibilidades de mejorar los resultados obtenidos mediante la modificación de parámetros básicos en celdas solares.

En el Capítulo 4 se describen los métodos para obtener las películas delgadas semiconductoras de ²MX: Sb₂S₃, Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂, y PbS por depósito químico y de las películas de Sb₂S₃/AgSbSe₂ por evaporación térmica y los análisis de sus propiedades óptica, eléctrica y estructural. Además se estudió el efecto de tratamientos térmicos en sus propiedades, así como su aplicación en heterouniones de n-Si/MX.

Finalmente se presentan las Conclusiones y Trabajo futuro a partir de los resultados alcanzados en el presente trabajo. Además se proponen también algunas sugerencias que permitirían mejorar los resultados obtenidos actualmente.

¹ *Solar CAPacitance Simulator*

² Compuesto semiconductor de calcocogenuro (X) de metal (M)

CONTENIDO

	Pág.
Resumen.....	v
Abstract.....	vii
Prefacio.....	ix
Capítulo 1: Antecedentes	
1.1 Estado del arte de las tecnologías fotovoltaicas en heterouniones	1
1.2 Estado del arte de las películas delgadas de compuestos semiconductores en el desarrollo de celdas solares.....	5
1.2.1 Celdas solares CIGS.....	6
1.2.2 Celdas CdTe.....	7
1.2.3 Celdas multiunión.....	8
1.2.4 Celdas solares de tinte.....	9
1.2.5 Celdas solares CZTS.....	10
1.2.6 Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3).....	10
1.2.7 Sulfuro de cadmio (CdS).....	12
1.2.8 Sulfuro de estaño (SnS).....	13
1.2.9 Sulfuro de antimonio (Sb_2S_3).....	14
1.2.10 Sulfuro de plomo (PbS).....	14
1.2.11 Compuesto semiconductor AgSbSe ₂	14
1.3 Estado del arte de silicio cristalino en película delgada en celdas solares....	15
1.3.1 Silicio amorfo (a-Si:H).....	16
1.3.2 Silicio microcristalino.....	16
1.3.3 Silicio policristalino.....	17
1.4 Teoría de bandas para la heterounión p/n.....	18
1.5 Análisis teórico de J_L y η_L	19
1.6 Aspectos teóricos de celdas solares	
1.6.1 Ecuación de la celda solar.....	20
1.6.2 Eficiencia de conversión de la celda solar.....	21
1.6.3 Función Lambert-W	22
1.7 Modelación en celdas solares	
1.7.1 Ecuación de Poisson.....	23
1.7.2 Ecuaciones de transporte.....	24
1.7.3 Ecuación de continuidad.....	24
1.7.4 Recombinación.....	24
1.7.5 Generación.....	26
1.7.6 SCAPS-1D.....	26
1.8 Resumen del Capítulo 1.....	28
1.9 Objetivos.....	28
1.10 Justificación de heterounión Si/absorbedor MX.....	29
Capítulo 2: Bosquejo de heterouniones p-Si/MX	
2.1 Metodología de la fabricación de celdas solares de c-Si/compuestos semiconductores.....	31
2.2 Técnicas de caracterización.....	33
2.3 Heterounión p-Si/n-CdS	
2.3.1 Depósito de la película CdS.....	35
2.3.2 Estructura cristalina por XRD.....	35
2.3.3 Propiedades ópticas de la película CdS.....	36
2.3.4 Propiedades eléctricas de la película CdS.....	37
2.3.5 Heterounión p-Si/n-CdS diagrama de bandas y curva J-V.....	37

2.3.6 Curva J-V Heterounión p-Si/n-CdS.....	38
2.3.7 η_L y J_L de la heterounión p-Si/n-CdS.....	40
2.4 Heterounión p-Si/n-ZnS	
2.4.1 Depósito de la película ZnS.....	41
2.4.2 Análisis de estructura cristalina de la película ZnS.....	
2.4.3 Propiedades ópticas de la película ZnS.....	42
2.4.4 Propiedades eléctricas de la película de ZnS.....	43
2.4.5 η_L y J_L de la heterounión p-Si/n-ZnS.....	43
2.4.6 Heterounión p-Si/n-ZnS diagrama de bandas y curva J-V.....	44
2.4.7 Curva J-V de la heterounión p-Si/n-ZnS.....	45
2.5 Heterounión p ⁺ -Si/p-SnS	
2.5.1 Depósito de la película SnS.....	46
2.5.2 Análisis de XRD de la película SnS.....	47
2.5.3 Propiedades ópticas la película de SnS.....	48
2.5.4 Propiedades eléctricas de la película SnS.....	48
2.5.5 Heterounión p ⁺ -Si/p-SnS diagrama de bandas y curva J-V.....	49
2.5.6 η_L y J_L de la heterounión p ⁺ -Si/p-SnS.....	50
2.5.7 Curva J-V de la heterounión p ⁺ -Si/p-SnS.....	51
2.6 Resumen del Capítulo 2.....	52
Capítulo 3: Heterouniones p-Si/n-Bi₂S₃	
3.1 Heterounión p-Si/ n-Bi ₂ S ₃ por depósito químico.....	55
3.1.1 Depósito químico Bi ₂ S ₃	56
3.1.2 Análisis de XRD de Bi ₂ S ₃	57
3.1.3 Propiedades ópticas de la película Bi ₂ S ₃	57
3.1.4 Propiedades eléctricas de la película Bi ₂ S ₃	58
3.1.5 Efecto de la concentración de HF sobre la superficie c-Si en las propiedades eléctricas de la estructura p-Si/n-Bi ₂ S ₃	59
3.1.6 Efecto de la temperatura de horneado en las propiedades eléctricas de la estructura p-Si/n-Bi ₂ S ₃	60
3.1.7 Efecto del óxido nativo de la interfase de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ en la curva J-V	61
3.1.8 Efecto de las capas interfaciales de CdS (TEA) y ZnS en la interfase de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ sobre la curva J-V.....	66
3.2 Heterounión p-Si/ n-Bi ₂ S ₃ por sulfurización	
3.2.1 Metodología de fabricación de celdas solares de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ por sulfurización/transporte de vapor.....	69
3.2.2 Estructura cristalina de Bi ₂ S ₃ por diferentes métodos.....	70
3.2.3 Propiedades ópticas de la película de Bi ₂ S ₃ por diferentes métodos.....	73
3.2.4 Propiedades eléctricas de la película de Bi ₂ S ₃ por diferentes métodos.....	74
3.2.5 Heterounión de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ por los métodos A y B.....	75
3.2.6 Heterounión de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ por los métodos C y D.....	77
3.3 Heterounión p-Si/ n-Bi ₂ S ₃ por evaporación térmica	
3.3.1 Metodología de fabricación de celdas solares de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ -TE..	80
3.3.2 Análisis de XRD de Bi ₂ S ₃ -TE.....	81
3.3.3 Efecto de la duración de depósito de Bi ₂ S ₃ -TE en las propiedades ópticas.....	82
3.3.4 Efecto del horneado y duración del depósito en las propiedades ópticas Bi ₂ S ₃ -TE.....	83
3.3.5 Propiedades eléctricas Bi ₂ S ₃ -TE.....	84
3.3.6 Efecto del óxido nativo en la interfase de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ en las curvas J-V...	85
3.3.7 Efecto de la remoción del óxido nativo en la interfase de p-Si/n-Bi ₂ S ₃ en las curvas J-V.....	86
3.3.8 Efecto de la temperatura de horneado en aire o gas de formación (N _{2(95%)} :H _{2(5%)}) en la característica J-V.....	89

3.4 Diseño de capas antirreflejantes de Sb_2S_3	92
3.4.1 <i>Propiedades ópticas del Sb_2S_3</i>	93
3.4.2 <i>Aplicación de Sb_2S_3 como capa antirreflejante en la heterounión p-Si/n-Bi_2S_3</i>	95
3.5 Perspectivas de la heterounión p-Si/ Bi_2S_3	
3.5.1 <i>Evaluación de η_L y J_L de la celda solar p-Si/Bi_2S_3</i>	96
3.5.2 <i>Diagrama de niveles de energía de la heterounión p⁺/p c-Si/n/n⁺ Bi_2S_3</i>	97
3.5.3 <i>Características fotovoltaicas y perspectivas de mejora en c-Si/n-Bi_2S_3</i>	98
3.6 Resumen del Capítulo 3.....	102
Capítulo 4: Heterouniones n-Si/MX	
4.1 Metodología de la fabricación de celdas solares de n-Si/compuestos Semiconductores.....	104
4.2. Heterounión n-Si/ Sb_2S_3 / $Cu_{2-x}Se$ / Cu_3Se_2	
4.2.1 <i>Depósito de la película Sb_2S_3</i>	105
4.2.2 <i>Estructura cristalina por XRD de la película Sb_2S_3</i>	105
4.2.3 <i>Propiedades ópticas de la película Sb_2S_3</i>	106
4.2.4 <i>Propiedades eléctricas de la película Sb_2S_3</i>	107
4.2.5 <i>Depósito de la película de $Cu_{2-x}Se$/Cu_2Se_3</i>	107
4.2.6 <i>Estructura cristalina por XRD de la película $Cu_{2-x}Se$/Cu_2Se_3</i>	107
4.2.7 <i>Propiedades ópticas de la película $Cu_{2-x}Se$/Cu_2Se_3</i>	108
4.2.8 <i>Propiedades eléctricas de la película $Cu_{2-x}Se$/Cu_2Se_3</i>	109
4.2.9 <i>Heterounión n-Si/i-Sb_2S_3/$Cu_{2-x}Se$ diagrama de bandas y curva J-V</i>	109
4.2.10 <i>Curva J-V de la heterounión n-Si/SiO_2/i-Sb_2S_3/p-$Cu_{2-x}Se$</i>	110
4.3. Heterounión n-Si/ Sb_2S_3 /PbS	
4.3.1 <i>Depósito de la película de PbS</i>	112
4.3.2 <i>Estructura cristalina por XRD de la película PbS</i>	112
4.3.3 <i>Propiedades ópticas de la película PbS</i>	113
4.3.4 <i>Propiedades eléctricas de la película PbS</i>	113
4.3.5 <i>Heterounión n-Si/i-Sb_2S_3/p-PbS diagrama de bandas y curva J-V</i>	114
4.3.6 <i>Curva J-V de la heterounión n-Si/SiO_2/i-Sb_2S_3/p-PbS</i>	115
4.4 Evaluación teórica de η_L y J_L de la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3	116
4.5 Heterounión n-Si/ Sb_2S_3 /p-AgSbSe ₂ por evaporación térmica	
4.5.1 <i>Metodología de fabricación de celdas solares de n-Si/i-Sb_2S_3/AgSbSe₂</i>	117
4.5.2 <i>Análisis de XRD de la película Sb_2S_3/AgSbSe₂</i>	117
4.5.3 <i>Propiedades ópticas de la película Sb_2S_3/AgSbSe₂</i>	118
4.5.4 <i>Propiedades eléctricas de la película Sb_2S_3/AgSbSe₂</i>	119
4.5.5 <i>Heterounión n-Si/i-Sb_2S_3/AgSbSe₂ diagrama de bandas y curva J-V</i>	120
4.5.6 <i>Evaluación teórica de η_L y J_L de la heterounión n-Si/AgSbSe₂</i>	121
4.5.7 <i>Curva J-V de la heterounión n-Si/p-AgSbSe₂</i>	121
4.6 Resumen del Capítulo 4.....	123
Conclusiones y trabajo futuro	125
Publicaciones y congresos	131
Referencias	132

Lista de Figuras

Fig.	Pág.
1.1 Celda de silicio PERL [7]	2
1.2 Esquema de la celda solar HIT [21].	5
1.3 Esquema de la celda solar CIGS [47].	7
1.4 Esquema de la celda solar CdTe [47].	8
1.5 Variación de eficiencia con respecto a tamaño de grano [120].	15
1.6 Celda de $\mu\text{c-Si}$ [122].	17
1.7 Distribución espectral de fotones ($\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}\mu\text{m}^{-1}$) AM1.5 [132].	19
1.8 Las cuatro transiciones permitidas en el modelo de SRH.	25
2.1 Esquema del proceso de fabricación de heterouniones de p-Si y películas semiconductoras MX.	31
2.2 XRD de la película CdS horneada en aire durante 15 min, a temperatura de 250 °C.	36
2.3 Propiedades ópticas de la película de CdS de 100 nm de espesor. a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía.	36
2.4 Fotoconductividad de la película CdS sometida a diferentes temperaturas de horneado.	37
2.5 a) Diagrama de bandas de p-Si/n-CdS y b) curva $J-V$ caso ideal.	38
2.6 Curvas $J-V$ de la heterounión (p)Si/(n)CdS horneada en atmósfera de aire durante 15 min a 250 °C.	39
2.7 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión (p)Si/(n)CdS.	41
2.8 Difractograma de la película ZnS horneada en aire durante 30 min, a temperatura de 300 °C.	42
2.9 Propiedades ópticas de la película de ZnS (260 nm). a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía.	42
2.10 a) Fotoconductividad de la película ZnS sometida a diferentes temperaturas de horneado. b) curva $I-V$ de ZnS/Ag.	43
2.11 2.11 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión p-Si/n-ZnS.	44
2.12 a) Diagrama de bandas de p-Si/n-ZnS y b) curva $J-V$ caso ideal.	44
2.13 Curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/n-ZnS (260 nm) horneada en atmósfera de aire durante 30 min a 300 °C.	46
2.14 Difractograma de la película SnS horneada durante 30 min, a 250 °C.	47

2.15	Propiedades ópticas de la película de SnS (300 nm). a) Coeficiente de absorción y b) Análisis de brecha de energía.	48
2.16	a) Fotoconductividad de la película SnS sometida a diferentes temperaturas de horneado. b) curva $I-V$ de SnS/Ag.	49
2.17	a) Diagrama de bandas de p^+ -Si/n-SnS y b) curva $J-V$ caso ideal.	49
2.18	Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión $(p^+)Si/(p)SnS$. (Eficiencia cuántica de 1)	50
2.19	Curvas $J-V$ de la heterounión $p^+-Si/p-SnS$ (300 nm) horneada en atmósfera de aire durante 30 min a 250 °C.	51
3.1	Espesores de película de Bi_2S_3 por depósito químico	56
3.2	Difractograma de la película Bi_2S_3 horneada a 300 mTorr en nitrógeno durante 30min: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 275 °C, d) 300 °C.	57
3.3	a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía de la película Bi_2S_3 horneada a 250 °C en N_2 .	58
3.4	a) Fotoconductividad de la película Bi_2S_3 sometida a diferentes temperaturas de horneado y b) curva $I-V$ de contacto Bi_2S_3/Ag .	58
3.5	Representación gráfica de los estados de superficie presentes en la heterounión $p-Si/SiO_2/n-Bi_2S_3$.	62
3.6	Efecto del óxido nativo en las curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/SiO_2/n-Bi_2S_3$.	62
3.7	Efecto del SiO_2 en las curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/SiO_2/n-Bi_2S_3$.	64
3.8	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-CdS$ (70 nm)/ $n-Bi_2S_3$ horneada en N_2 , 300 mTorr 250 °C 30 min.	66
3.9	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-ZnS$ (10 min)/ $n-Bi_2S_3$ horneada en N_2 , 300 mTorr 250 °C 30 min.	68
3.10	Proceso de fabricación de heterouniones de $p-Si/Bi_2S_3$.	69
3.11	Difractograma de la película Bi_2S_3 obtenida por los métodos DQ, A y B.	70
3.12	Difractograma de la película Bi_2S_3 obtenida por los métodos C, D y arrastre de vapor.	72
3.13	Propiedades ópticas de la película Bi_2S_3 obtenida mediante diferentes técnicas; a) coeficiente de absorción óptica y análisis de brecha de energía; b) por método DQ; c) método A; y d) método C.	73
3.14	Fotoconductividad de la película Bi_2S_3 obtenida por diferentes métodos.	74
3.15	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-Bi_2S_3$ obtenida por el método A.	75
3.16	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-Bi_2S_3$ obtenida por el método B.	76
3.17	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-Bi_2S_3$ método C.	77
3.18	Curvas $J-V$ de la heterounión $p-Si/n-Bi_2S_3$ método D.	78
3.19	Proceso de fabricación de heterouniones de $p-Si/Bi_2S_3$ por evaporación térmica (TE).	80

3.20	Difractograma de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ /Ag. a) efecto del Angulo de medición en el patrón de difracción de rayos x y b) p-Si/n-Bi ₂ S ₃ efecto del horneado en N ₂ (95%):H ₂ (5%) a 160 °C 20 min.	81
3.21	Propiedades ópticas de la película Bi ₂ S ₃ obtenidas en diferentes tiempos de evaporación. a) coeficiente de absorción óptica y b) análisis de E_g .	83
3.22	Efecto del tratamiento de horneado en el <i>gas de formación</i> sobre el coeficiente de absorción óptica: a) caso a; b) caso b y c) caso c.	83
3.23	Fotoconductividad la película Bi ₂ S ₃ obtenida por evaporación térmica, efecto de la duración de evaporación y del horneado en <i>gas de formación</i> .	84
3.24	Efecto del óxido nativo en las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/SiO ₂ /n-Bi ₂ S ₃ (210 nm) obtenida por evaporación térmica <i>caso b</i> .	85
3.25	Curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ obtenida por <i>TE caso a</i> .	86
3.26	Curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ obtenida por <i>TE caso b</i> .	87
3.27	Mejoramiento de la característica <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ debida a la limpieza de la superficie.	88
3.28	Curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ horneada en presencia de aire 15 min a 160 °C.	90
3.29	Curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ horneada en presencia de <i>gas de formación</i> 15 min a 160 °C.	91
3.30	a) Espectro de reflectancia de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ b) cálculo de densidad de corriente de c-Si tomando en consideración las pérdidas por reflexión en la superficie mostrada en la fig.3.30a).	93
3.31	Propiedades ópticas de la película Sb ₂ S ₃ (40 nm).	93
3.32	a) Efecto de espesor de la capa Sb ₂ S ₃ en la reflectancia de la superficie de Sb ₂ S ₃ /Sb ₂ S ₃ b) aplicación de la capa antirreflejante de Sb ₂ S ₃ en la heterounión p-Si/n- Bi ₂ S ₃ .	94
3.33	Curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/ n-Bi ₂ S ₃ (210 nm)/ Sb ₂ S ₃ (40 nm).	95
3.34	a) Coeficientes de absorción óptica (α) de Bi ₂ S ₃ -TE y c-Si [153]; b) distribución espectral de fotones AM 1.5 G; c) densidad de corriente generada por radiación solar (J_L) de la estructura c-Si (0.2-8 μ m)/Bi ₂ S ₃ (0-300nm) bajo radiación de AM1.5 G; d) eficiencia (η_1) del aprovechamiento de energía de AM1.5 G para la producción de pares electrón-hueco en la estructura.	97
3.35	a) Diagrama de niveles de energía de materiales que constituyen la heterounión c-Si/Bi ₂ S ₃ -TE; b) Diagrama de niveles de energía de la heterounión c-Si/Bi ₂ S ₃ simulado utilizando el programa SCAPS-1D.	98
3.36	Curvas <i>J-V</i> simuladas utilizando el programa SCAPS-1D para una celda solar ideal c-Si/Bi ₂ S ₃ -TE (200 nm) en oscuridad y bajo radiación solar AM1.5G para espesores de c-Si de 0.2, 0.5, 1, 3 y 8 μ m, considerando densidad de estados interfaciales de 10 ¹² y 10 ¹⁴ m ⁻² eV ⁻¹ .	99
3.37	Curvas <i>J-V</i> simuladas para una celda solar c-Si/Bi ₂ S ₃ /Sb ₂ S ₃ . Curva-1, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$; Curva-2, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$; Curva-3, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ y $J_{ph} = 26 \text{ mA/cm}^2$ alcanzada por medio del uso de una capa antirreflejante mejor. Las curvas fueron evaluadas utilizando la función Lambert-W.	101

4.1	Proceso de fabricación de heterouniones de n-Si y películas semiconductoras MX.	104
4.2	DRX de la película Sb_2S_3 horneada en N_2 a 300 mTorr durante 30 min a temperatura de 300 °C.	106
4.3	Propiedades ópticas de la película de Sb_2S_3 250 nm horneada en N_2 . a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.	106
4.4	Fotoconductividad de la película de Sb_2S_3 (250 nm) horneada en N_2 .	107
4.5	XRD de la película Cu_{2-x}Se (100 nm) horneada a 300 °C en N_2 .	108
4.6	Propiedades ópticas de la película de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ horneada a 300 °C en N_2 . a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.	108
4.7	a) Fotoconductividad de la película de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$. b) curva I - V de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Ag}$.	109
4.8	a) Diagrama de bandas de n-Si/i- Sb_2S_3 /p- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ y b) curva J - V caso ideal.	110
4.9	Curvas J - V de la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3 /p- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ horneada a 300 °C 30 min en N_2 .	111
4.10	XRD de la película PbS de 130 nm de espesor.	112
4.11	Propiedades ópticas de la película de PbS (130 nm). a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.	113
4.12	Fotoconductividad de la película de PbS (130 nm).	113
4.13	a) Diagrama de bandas de n-Si/i- Sb_2S_3 /p-PbS (130 nm) y b) curva J - V caso ideal.	114
4.14	Curvas J - V de la heterounión n-Si/ SiO_2 /i- Sb_2S_3 /p-PbS.	115
4.15	Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3 .	116
4.16	Proceso de fabricación de heterounión de n-Si/i- $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ por evaporación térmica (TE).	117
4.17	XRD de la película $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ horneada a 250 °C en N_2 .	118
4.18	Propiedades ópticas de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ de 500 nm. a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.	119
4.19	Fotoconductividad de la película de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ (500 nm) horneada en N_2 .	119
4.20	a) Diagrama de bandas de n-Si/p- AgSbSe_2 (130 nm) y b) curva J - V caso ideal.	120
4.21	Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión n-Si/ AgSbSe_2 .	121
4.22	Curvas J - V de la heterounión n-Si/ AgSbSe_2/C .	122

Lista de Tablas

Tabla	Pág.
1.1 Heterouniones fotovoltaicas formadas sobre c-Si	3
1.2 Películas delgadas de Bi ₂ S ₃ técnicas y aplicaciones	11
1.3 Tecnologías de silicio en película delgada	17
2.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS	35
2.2 Parámetros utilizados para la heterounión p-Si/n-CdS	38
2.3 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-CdS (100 nm) sobre V_{oc} e I_{sc} . Intensidad de 1 kW/m ² (contacto puntual de Ag).	39
2.4 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión (p)Si/(n)CdS.	40
2.5 Reactivos para el depósito de películas delgadas de ZnS.	41
2.6 Parámetros utilizados para la heterounión p-Si/n-ZnS	45
2.7 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-ZnS (260 nm) sobre V_{oc} e I_{sc} . Intensidad de 1 kW/m ² (contacto puntual de Ag).	45
2.8 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/n-ZnS.	46
2.9 Reactivos para el depósito de películas delgadas de SnS.	47
2.10 Parámetros utilizados para la heterounión p ⁺ -Si/p-SnS	50
2.11 Efecto de la temperatura de horneado y el espesor de SnS en la estructura p ⁺ -Si/p-SnS sobre V_{oc} e I_{sc} . Las mediciones fueron hechas a intensidad de 1 kW/m ² (contacto en un punto de pintura de plata).	51
2.12 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p ⁺ -Si/p-SnS.	52
3.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi ₂ S ₃ .	56
3.2 Efecto de la concentración del HF sobre el V_{oc} e I_{sc} de la heterounión p-Si/n-Bi ₂ S ₃ (200 nm) (contacto puntual) I=1kW/m ² .	59
3.3 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-Bi ₂ S ₃ sobre el V_{oc} e I_{sc} . I=1 kW/m ² (contacto en un punto de pintura de Ag).	60
3.4 Propiedades del SiO ₂ [133]	61
3.5 Efecto del óxido nativo en los parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/SiO ₂ /n-Bi ₂ S ₃ .	63
3.6 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/SiO ₂ /n-Bi ₂ S ₃ .	64
3.7 Efecto del espesor del SiO ₂ en curvas $J-V$ de las heterouniones p-Si/n-CdS y HIT.	65
3.8 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS (TEA)	66
3.9 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/SiO ₂ /n-CdS/n-Bi ₂ S ₃ .	69
3.10 Parámetros principales de las curvas $J-V$ de la heterounión p-Si/SiO ₂ /n-ZnS/n-Bi ₂ S ₃ .	68
3.11 Intensidad relativa del patrón XRD y coeficientes de textura de la película Bi ₂ S ₃ obtenida por los métodos A y B.	71

3.12	Intensidad relativa del patrón XRD y coeficientes de textura de la película Bi_2S_3 obtenida por los métodos <i>C</i> y <i>D</i> .	72
3.13	Propiedades eléctricas de las películas de Bi_2S_3 en diferentes técnicas de fabricación.	75
3.14	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por el método <i>A</i> .	76
3.15	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por el método <i>B</i> .	77
3.16	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por el método <i>C</i> .	78
3.17	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por el método <i>D</i> .	79
3.18	Intensidad relativa del patrón XRD y coeficientes de textura de la película Bi_2S_3 obtenida por evaporación térmica.	82
3.19	Propiedades eléctricas de las películas de Bi_2S_3 evaporación térmica.	85
3.20	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/ SiO_2 /n- Bi_2S_3 obtenida por evaporación térmica, caso b.	86
3.21	Efecto de la remoción del óxido nativo en los parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por evaporación térmica <i>caso a</i> .	87
3.22	Efecto de la conductividad de la película de Bi_2S_3 en los parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por evaporación térmica <i>caso b</i> .	88
3.23	Efecto de la limpieza en los parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por evaporación térmica <i>caso b</i> .	89
3.24	Efecto de horneado en las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 a) horneada en presencia de aire, 15 min y b) horneada en <i>gas de formación</i> , 15 min.	90
3.25	Efecto del horneado en aire sobre los parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por evaporación térmica <i>caso b</i> .	91
3.26	Efecto del horneado en <i>gas de formación</i> sobre los parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por evaporación térmica <i>caso b'</i> .	92
3.27	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 -TE caso b' con capa antirreflejante de Sb_2S_3 .	95
3.28	Parámetros utilizados para estimar el diagrama de bandas de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3	98
3.29	Parámetros de celdas solares estimados a partir de las curvas <i>J-V</i> de las celdas c-Si/ Bi_2S_3 -TE (fig. 3.17) y c-Si/ Bi_2S_3 -TE(A) fig.3.20) y para la celda con una capa antirreflejante de la fig. 3.26 dadas en sus respectivas columnas.	100
4.1	Reactivos para el depósito de películas delgadas de Sb_2S_3	105
4.2	Reactivos para el depósito de películas delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$.	107
4.3	Parámetros utilizados para la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3 /p- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$.	110
4.4	Parámetros principales de las curvas <i>J-V</i> de la heterounión n-Si/ SiO_2 /i-	111

	$\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$.	
4.5	Reactivos para el depósito de películas delgadas de PbS	112
4.6	Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3 /p-PbS.	114
4.7	Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/ SiO_2 /i- Sb_2S_3 /p-PbS.	116
4.8	Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/AgSbSe ₂ .	120
4.9	Efecto de la temperatura de horneado en la estructura n-Si/ Sb_2S_3 /p-AgSbSe ₂ .	122
4.10	Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/p-AgSbSe ₂ .	123

Lista de símbolos

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidades</i>
η_{opt}	Eficiencia óptica de conversión	%
μ_{Hall}	Movilidad hall	cm ² /Vs
μ_L	Coefficiente de absorción másico lineal	cm ⁻¹
μ_n	Movilidad de los electrones	cm ² /Vs
μ_p	Movilidad de los huecos	cm ² /Vs
a	Longitud de los electrodos	cm
b	Separación entre los electrodos	cm
CT	Coefficiente de textura	-
d	Espesor de la película delgada	nm
D	Diámetro de cristal	nm
D_n	Coefficiente de difusión de electrones	cm ² /s
D_p	Coefficiente de difusión de huecos	cm ² /s
E_{Fn}	Nivel de Fermi en el semiconductor tipo p	eV
E_{Fp}	Nivel de Fermi en el semiconductor tipo n	eV
E_g	Brecha de energía	eV
E_i	Nivel de energía intrínseco del semiconductor	eV
EN	Electronegatividad de los átomos	eV
EN_{cs}	Electronegatividad del compuesto	eV
E_t	Nivel energético de trampas	eV
FF	Factor de forma	%
G_n	Tasa de generación de electrones en el semiconductor tipo-n	cm ⁻³ s ⁻¹
G_p	Tasa de generación de huecos en el semiconductor tipo-p	cm ⁻³ s ⁻¹
I	Corriente eléctrica	A
I_o	Intensidad de luz incidente	%
$I_{0(hkl)}$	Intensidad del pico para los planos hkl en patrón estándar	%
I_{khl}	Intensidad del pico hkl	%
I_T	Intensidad de luz transmitida	%
J_D	Densidad de corriente del diodo	mA/cm ²
J_L	Densidad de corriente óptica	mA/cm ²
J_m	Densidad de corriente para potencia máxima	mA/cm ²
J_n	Densidad de corriente por electrones	mA/cm ²
J_o	Densidad de corriente en oscuridad	mA/cm ²
J_p	Densidad de corriente por huecos	mA/cm ²
J_{ph}	Densidad de corriente en iluminación	mA/cm ²
J_{sc}	Densidad de corriente en corto circuito	mA/cm ²
k_B	Constante de Boltzmann	J/K

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidades</i>
L_n	Longitud de difusión de electrones en el semiconductor tipo-n	nm
L_p	Longitud de difusión de huecos en el semiconductor tipo-p	nm
m	Factor de idealidad del diodo	-
MX	Compuesto semiconductor en película delgada	-
n	Concentración de portadores mayoritarios en el semiconductor tipo-n	cm^{-3} , m^{-3}
N	Número de picos de difracción a analizar	-
N_a	Densidad de niveles ionizados de huecos	cm^{-3} , m^{-3}
N_c	Densidad de estados efectivos en la banda de conducción	cm^{-3} , m^{-3}
N_d	Densidad de niveles ionizados de electrones	cm^{-3} , m^{-3}
n_i	Concentración intrínseca de portadores en semiconductor	cm^{-3} , m^{-3}
N_p	Distribución espectral de fotones de lámpara de tungsteno-halógeno	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$
n_p	Concentración de portadores minoritarios en el semiconductor tipo-p	cm^{-3}
N_{ph}	Distribución espectral de fotones del espectro AM 1.5 Global	$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1} \mu\text{m}^{-1}$
N_t	Concentración de trampas en el bulto	cm^{-3}
N_v	Densidad de estados efectivos en la banda de valencia	cm^{-3}
\tilde{n}_n	sección transversal de captura de electrones	cm^2
\tilde{n}_p	sección transversal de captura de huecos	cm^2
p	Concentración de portadores mayoritarios en el semiconductor tipo-p	cm^{-3}
P	Potencia de la celda solar	W/m^2
P_i	Potencia de entrada a la celda solar	W/m^2
p_n	Concentración de portadores minoritarios en el semiconductor tipo-n	cm^{-3}
q	Carga del electrón	C
R	Reflectancia	%
R	Factor de correlación	%
r_p	Parámetro de resistencia en paralelo	Ωcm^2
r_s	Parámetro de resistencia en serie	Ωcm^2
SD	Profundidad de muestreo de rayos X	nm
T	Transmitancia	%
t	Tiempo	s
U	Tasa de recombinación en el bulto	$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
U_s	Tasa de recombinación en la superficie	$\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
V	Voltaje	V
V_{bi}	Voltaje interno de la heterounión	V
V_m	Voltaje máximo	V
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto	V
V_{th}	Voltaje térmico	V
x	Posición en la zona de deserción	nm
z	Profundidad de penetración	nm
α	Coefficiente de absorción óptica	cm^{-1}

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>	<i>Unidades</i>
β	Ancho del pico	°
ε	Permitividad del semiconductor	F/cm
η	Eficiencia de conversión	%
θ	Angulo de Bragg	°
λ	Longitud de onda	nm
ν	Frecuencia	s ⁻¹
ξ	Campo eléctrico	V/cm
ρ	Resistividad	Ω cm
ρ_c	Densidad de carga espacial	C/cm ³
ρ_L	Resistividad en iluminación	Ω cm
ρ_o	Resistividad en oscuridad	Ω cm
ρ_v	Densidad de masa	g/cm ³
σ_L	Conductividad en iluminación	(Ω cm) ⁻¹
σ_o	Conductividad en oscuridad	(Ω cm) ⁻¹
τ	Tiempo de vida de los portadores	s
v_{th}	Velocidad térmica de los portadores	cm/s
Φ	Función de trabajo	eV
φ	Potencial eléctrico	eV
Φ_n	Función de trabajo del semiconductor tipo n	eV
Φ_p	Función de trabajo del semiconductor tipo p	eV
χ	Afinidad electrónica	eV
Ω	Angulo entre haz de rayos X y el plano de muestra	°

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta el estado del arte de las tecnologías en celdas solares en general, de las películas de Bi_2S_3 y de las heterouniones de silicio cristalino/compuestos semiconductores que son los materiales principalmente investigados en este trabajo. Se incluye el marco teórico para calcular la eficiencia (η_L) y corriente óptica teórica (J_L) y el voltaje interno (V_{bi}) de la estructura. También se hace mención de la función Lambert-W y el software SCAPS-1D para estudiar a fondo las características principales de las heterouniones formadas de silicio cristalino y películas semiconductoras.

1.1 Estado de arte de la tecnología fotovoltaica en heterouniones

La primera celda solar fue fabricada en el año de 1883 por el científico Charles Edgar Fritts que utilizó selenio cubierto de una capa fina de oro y logró alcanzar una eficiencia máxima del 0.8 % [3]*. En el año de 1941, Russel Ohl descubrió que al agregar una cierta cantidad de impurezas al silicio se formaba una unión p-n que al ser iluminada producía corriente. Este fenómeno fue atribuido como la primera celda solar de silicio con una eficiencia menor del 1% [4]. La tendencia en la fabricación de las celdas solares de silicio fue envuelta rápidamente en la difusión de impurezas para formar uniones. Los Laboratorios Bell fabricaron una celda con una eficiencia del 6 % en 1954 [5]. En el año de 1985 la University of New South Wales alcanzó la eficiencia del 18 % por primera vez [6] y finalmente en el año de 1998 Martin Green y su grupo en Australia alcanzaron eficiencias récord del 24.4 % (fig. 1.1) [7]. El desarrollo de esta celda ha sido mediante una estructura sofisticada llamada “*Passivated Emitter and*

* Ref [1,2] están en el prefacio

Rear Locally diffused (PERL)”. Sin embargo, su complejo sistema de fabricación y la extrema calidad de los materiales empleados para su fabricación, hacen que su aplicación industrial no sea posible.

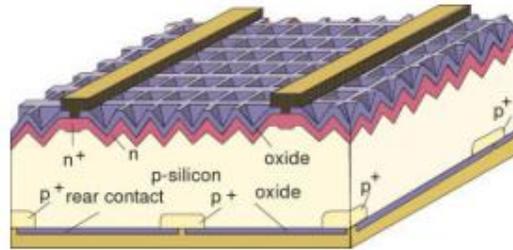


Fig. 1.1 Celda de silicio PERL [7].

La producción global de celdas fotovoltaicas a nivel mundial ha ido en aumento en los últimos años. En el año 2009 se registró un aumento entre el 40 -50 % con respecto al 2008, logrando producir entre 10.5 - 12.2 GW. Para el 2020 se espera un crecimiento en la instalación de fotovoltaicos (FV) hasta de 390 GW en la Unión Europea [8]. Las celdas solares basadas en obleas de silicio (200 μm de espesor), son todavía en la actualidad la principal tecnología que domina alrededor del 80 % del mercado, con módulos comerciales de silicio monocristalino y multicristalino de eficiencias del 12 al 20 % y del 12 al 17 %, respectivamente. A pesar de que las celdas de silicio dominan el mercado, existen varios inconvenientes que han surgido debido al elevado consumo de energía, costos de producción y contaminación al aire debido a la producción de CO_2 al fabricar los lingotes de silicio. No obstante, grandes esfuerzos se han realizado para optimizar los costos de producción a tal grado de que el costo de silicio de 500 \$/kg en el 2008 se redujo a 50 \$/kg a finales del 2009 [8]. El 20 % restante de la industria fotovoltaica está dominado por materiales en película delgada como el silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), telurio de cadmio (CdTe), y cobre indio galio selenio/azufre (CIGSS), entre otros.

El desarrollo de heterouniones a base de obleas de silicio y compuestos semiconductores, ha sido de gran interés durante muchos años debido a su variedad de aplicaciones. El desarrollo de estos dispositivos tiene grandes ventajas ya que pueden fabricarse a bajas temperaturas, por procesos más sencillos y de bajo costo, y se pueden realizar diversos dispositivos según las propiedades ópticas y electrónicas de material con el que se combina el silicio. En la tabla 1.1, se muestra la información recopilada en este trabajo sobre algunas heterouniones de silicio formadas con distintos compuestos semiconductores aplicados en dispositivos como celdas solares, fotodetectores, diodos,

etc. El uso de semiconductores inorgánicos como CdS, In₂O₃, ITO, SnO₂, ZnO, CdO, etc. con brechas de energía mayores a las del silicio para fabricar celdas solares, ha permitido alcanzar eficiencias de conversión del 6 % al 18 %. El principal propósito aquí es mejorar el funcionamiento de la celda en la región ultravioleta en comparación con la convencional unión p-n de silicio. Por otro lado, el uso de brechas de energía menores a la del silicio, también ha sido reportado en los 80's en la heterounión PbS/c-Si con el propósito de mejorar la detección en la región infrarroja y posteriormente su aplicación en transistores en la estructura p-Si/SiO₂/p-PbS [9].

Tabla 1.1 Heterouniones fotovoltaicas formadas sobre c-Si

Año	Heterounión	Eficiencia (%)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)	Técnica	Dispositivo
[10] 1983	Au/p-Si/n-CdS:In/In	11.1	562	28.1	Evap.	Celda solar
[11] 2001	Al/p-Si/n-CdS:In	7	470	20	Evap.	Celda solar
[12] 2005	n-Si/Cd _{0.3} Zn _{0.7} S	-	490	15.1	Electrodep.	Celda solar
	p-Si/Cd _{0.3} Zn _{0.7} S	-	620	21.7	Electrodep.	Celda solar
[13] 2007	Ga-In/p-Si/n-CdO/In	8.8	500	27.5	Oxid. Térm.	Celda solar
[14] 2006	In/p-Si/n-ZnO/Al	6.6	520	10	Rocío Pir.	Celda solar
[15] 2009	n-Si/SnO ₂ /Al	7.1	450	24	^a CVD	Celda solar
[16] 1977	n-Si/In ₂ O ₃ :Sn	10.1	500	25	Rocío Pir.	Celda solar
[17] 2006	n-Si/In ₂ O ₃	11.5	463	36	Oxid. Térm.	Celda solar
[18] 2009	p-Si/In ₂ O ₃ :F	18.5	629	37.9	Rocío pirolit.	Celda solar
[19] 2007	p-Si/n-Cd _{0.3} Zn _{0.7} S _{0.4} Se _{0.6}	-	564	18.7	Electrodep.	Celda solar
[20] 2006	p-Si/n-Ge	-	430	15	Epitaxial	Celda solar
[21] 2009	Ag/ITO/p a-Si:H/i a-Si:H/n c-Si/ i a-Si:H/n aSi:H/ITO-Ag					
	<i>(Celda HIT desarrollada por SANYO)</i>					
		22.8	743	32.7	^b PECVD	Celda solar
[22] 2008	p-Si/n μc-Si:H/ITO	15.1	615	34.6	^c HWCVD	Celda solar
[23] 2004	p-PbS/n-Si	-	500	0.005 _{is}	Dep. Quím.	Celda solar
[24] 1993	n-Sb ₂ S ₃ /p-Si	5.1	660	12.6	Dep. Quím.	Celda solar
[25] 2011	p-Sb ₂ S ₃ /n-Si	4.6	500	14.5	Evaporación	Celda solar
[26] 2006	p-S _x S _{100-x} /n-Si	4.2	360	16.5	Evaporación	Celda solar
[27] 1987	p-Cu ₂ S/n-Si	-	120	0.1	Dep. Quím.	Celda solar
[28] 2006	p-CuIn(SSe ₂)/n-Si	4.6	411	14.5	Dep. Quím.	Celda solar
[29] 2008	Al/p-Si/n-DOPNA/Au	5.7	290	4.83	Reac. Quím.	Celda solar
[30] 2005	Au/TPP/n-Si/Al	2.1	250	2.76	Reac. Quím.	Celda solar

Características

[31] 1980	PbS/c-Si	Radiación infrarroja	Dep. Quím.	Fotodetector
[9] 2010	p-PbS/SiO ₂ /p-Si	-	Dep. Quím.	Transistor
[32] 2008	Au/p-CdTe/n-Si/Au	Rayos Gamma	Epitaxial	Fotodetector
[33] 2001	Ga-In/p-Si/n-PbTe/In	Rayos infrarrojos	Epitaxial láser	Fotodetector
[34] 2008	Ga-In/n-Si/n-ZnO/Ti-Al	Rayos UV	Rocío Pirólítico	Fotodetector
[35] 2000	Al/p-Si/n-Ge/Al	Radiación infrarroja	^d HF CVD	Fotodetector
[36] 1996	Al/p-Si/n-GaAs	Rectificante	^e MBE	Diodo
[37] 2000	AuGa/n-Si/n-GaP/AuGe	Rectificante	Dif. Térm.	Diodo
	AuGa/n-Si/p-GaP/AuZn	Ohmico	Dif. Térm.	Contacto
[38] 2008	In/p-CdTe/n-Si/Al	Rectificante	Epitaxial	Diodo
[39] 2009	p-Cu ₂ O/p-Si	Rectificante	Dep. Quím.	Diodo
[40] 1992	n-Bi ₂ S ₃ /p-Si	Rectificante	Dep. Quím.	Diodo

^aChemical Vapor Deposition, ^bPlasma Enhancement Chemical Vapor Deposition, ^cHot Wire Chemical Vapor Deposition, ^dHigh Frequency Chemical Vapor Deposition, ^eMolecular Beam Epitaxy.

El desarrollo de celdas solares de heterounión híbridas, consiste en las uniones de semiconductores orgánicos de bajo costo y semiconductores inorgánicos de alta estabilidad, han sido investigadas con el propósito de producir celdas solares de alta eficiencia y de bajo costo de producción. Recientemente se ha reportado el uso del compuesto orgánico *2-(2,3-Dihydro-1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-1H-pyrazol-4-ylimino)-2-(4-nitrophenyl) acetonitrile* (DOPNA) sobre p-Si en el que se han alcanzado en el mejor de los casos eficiencias del 5.7 %. Por otro lado, también se han realizado heterouniones sobre n-Si mediante la estructura *Au/tetraphenylporphyrin* (TPP)/n-Si/Al alcanzando eficiencias del 2.45 %. Uno de los inconvenientes de este tipo de heterouniones está relacionado con la degradación del compuesto orgánico al ser expuesto a la luz lo que ocasiona una disminución de la eficiencia. En las referencias [29,30] se muestran las eficiencias de las heterouniones de compuestos orgánicos/c-Si en los que se observan valores inferiores a los anteriormente mencionados, por lo que aun estos dispositivos están en vías de desarrollo.

Las celdas HIT (*Heterojunction Intrinsic Thin layer*) han sido de gran interés, ya que actualmente se han logrado eficiencias del 22.8 % en área de 100 cm² y del 16 % en módulos comerciales [21], lo que permite que sean una alternativa a las tradicionales de silicio. La heterounión es realizada por medio del depósito de capas delgadas de a-Si:H (10 nm) a la superficie del c-Si por la técnica de *PECVD* típicamente a temperaturas menores de 200 °C, lo que permite que el proceso sea simple, y su manufactura sea costeable. Sanyo introdujo una capa-¹ a-Si:H de alta calidad muy delgada de (5 nm) entre la capa impurificada tipo-*p*² a-Si:H y la oblea de silicio tipo-*n* c-Si con el propósito de evitar la recombinación en la interfase. En la fig. 1.2 se muestra un esquema de los componentes de esta celda. Debido a que el proceso de fabricación es a bajas temperaturas, permite el uso de obleas muy delgadas (50-100 μm) ya que se evitan los esfuerzos térmicos y mecánicos que son ocasionados a altas temperaturas en las celdas de c-Si convencionales y procesos de ensamblado de módulos. Sin embargo, aun existen grandes retos a resolver en estos dispositivos: a) la obtención de una superficie limpia y texturizada de c-Si antes de depositar la capa de a-Si, b) disminuir la cantidad de estados de superficie, c) al ser muy delgada las capas a-Si:H (10 nm) se requiere uniformidad y control óptimo y d) reducción de pérdidas ópticas en a-Si:H.

¹ Semiconductor con concentración de portadores intrínseca

² Semiconductor amorfo

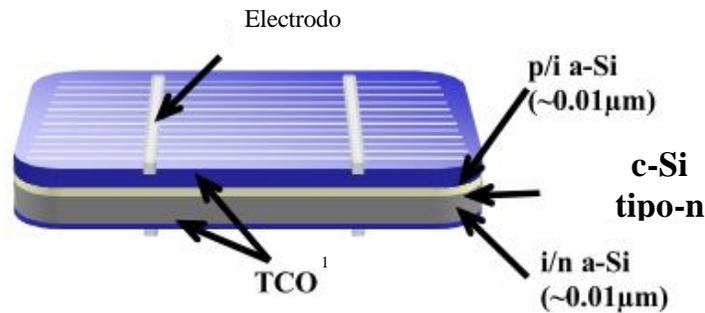


Fig. 1.2 Esquema de la celda solar HIT

1.2 Estado del arte de las películas delgadas de compuestos semiconductores en el desarrollo de celdas solares

Es de gran importancia mencionar que más del 50 % del costo de un módulo comercial de silicio cristalino está relacionado a la producción de las obleas del silicio. Por lo que esto resulta en una tecnología costosa ya que se requieren materiales y procesos de elevada calidad. Las celdas convencionales de silicio cristalino están basadas en dispositivos con espesores mayores a los 200 μm para el absorbedor. Dicho espesor depende ampliamente del coeficiente de absorción α (cm^{-1}) que en el caso del c-Si es del orden de 10^3 cm^{-1} en la región NIR-VIS (1 eV-2.5 eV). Debido a que se está buscando reducir el costo de las celdas solares manteniendo la elevada eficiencia, grandes esfuerzos se están realizando en la investigación de materiales alternativos que puedan competir con las celdas de c-Si en bulto. Las películas delgadas semiconductoras tienen la propiedad de absorber gran parte de la radiación luminosa en tan solo 1 - 5 μm de espesor debido a que poseen un elevado coeficiente de absorción ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la región VIS). Las propiedades ópticas de estos materiales han dado lugar a la tecnología de celdas solares en película delgada con elevadas eficiencias de hasta el 20 %. Algunas de las ventajas que favorecen esta tecnología son: empleo de espesores de 1-5 μm lo que permite una reducción significativa de costos, producción industrial continua, uso de diversos materiales, diversidad de técnicas, procesos a bajas temperaturas en comparación con las del c-Si, ahorro de energía y compatibilidad con el medio ambiente.

La primera celda solar en película delgada del 5% de eficiencia fue $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ por Reynolds et al en el año de 1955 [41], basada en una tecnología simple y barata en el que una capa de CdS es depositada sobre un metal y posteriormente sumergida en una

¹ Óxido conductor transparente

solución de cloruro de cobre por unos segundos y posteriormente se forma $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$. Posteriormente en el año de 1973 fueron reportadas eficiencias del 9.5 % en estas celdas con pequeñas áreas [42]. Sin embargo, la difusión del cobre en el CdS produjo problemas de estabilidad lo que llevo al fin de su investigación. En las últimas 3 décadas los mejores materiales absorbedores ópticos en película delgada son: silicio en película delgada (a-Si:H, ¹nc-Si, ²μc-Si), CdTe, y Cu(In/Ga)Se, debido a su posibilidad de ser producidos a gran escala.

1.2.1 Celdas solares CIGS

Los compuestos ternarios de CuInX_2 ($X=\text{S,Se}$) de estructura calcopirita poseen brechas de energía E_g con propiedades necesarias para el desarrollo de celdas fotovoltaicas. Este tipo de materiales tienen típicamente E_g directas, capaces de exhibir conductividad tipo-p o tipo-n, alto coeficiente de absorción óptica, propiedades óptico-eléctricas estables, tamaños de grano cristalino grandes $\sim 1 \mu\text{m}$ y con posibilidad de industrializarse debido a que pueden alcanzar elevadas eficiencias de conversión. Inicialmente, el estudio se enfocó en la heterounión CdS/CuInSe₂ (CIS), la cual demostró altas eficiencias alrededor del 12 % para monocristales [43] y del 6 % para películas delgadas en los años 70's [44]. Posteriormente en la heterounión en película delgada ZnO/CdS/CuInSe₂ se logró alcanzar eficiencias del 14.5% debido al empleo de la capa buffer de CdS que permite el buen acople de red entre ZnO y CIS [45].

La inclusión de Ga en el semiconductor CIS da como resultado la formación del Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) o Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGSS) que tienen E_g alrededor de 1.2 eV, y la posibilidad de modificar la E_g resultando en un incremento del voltaje de circuito abierto V_{oc} . Debido a que el CIGS posee tamaños de grano cristalino en orden de micrómetros, los efectos de fronteras de grano presentes en el material policristalino no afectan la conducción de portadores de carga y el fenómeno de conducción se comporta como en un monocristal, de modo que no requieren procesos de pasivación. La incorporación de pequeñas cantidades de sodio debidas al uso de sustratos de vidrio soda lime mejora la cristalinidad y conductividad.

Los compuestos CIGS y CIGSS pueden obtenerse por medio del depósito de los elementos precursores metálicos (estos producen las mejores eficiencias); *sputtering* de

¹ Silicio nanocristalino

² Silicio microcristalino

metales y tratamientos en presencia de Se (gas o sólido); depósito de vapores físicos (CVD); depósito químico, y técnicas electroquímicas [46]. El CdS es usualmente obtenido por depósito químico [47]; para ZnO, sputtering y CVD [48].

Entre las mayores eficiencias reportadas para estos dispositivos está la del 20 % en áreas de 0.42 cm^2 y presenta las siguientes características: $V_{oc} = 714 \text{ mV}$, $J_{sc} = 35.7 \text{ mA/cm}^2$, $FF=80 \%$, valores de densidad de corriente de saturación de $J_o = 3 \times 10^{-8} \text{ mA/cm}^2$ y factores de idealidad (m) de 1.3 [49]. En módulos comerciales presenta eficiencias hasta del 13 %. En la fig. 1.3 se muestra la estructura de los componentes de las celdas CIGS.

El problema de estas celdas radica en lo difícil que es controlar totalmente las propiedades eléctricas ya que al desarrollarse las celdas en áreas grandes las eficiencias se reducen. Otro de los inconvenientes radica en la baja disponibilidad del In (0.049 ppm sobre la corteza terrestre) por tal motivo se está tratando de reducir del espesor el absorbedor a $1 \mu\text{m}$.

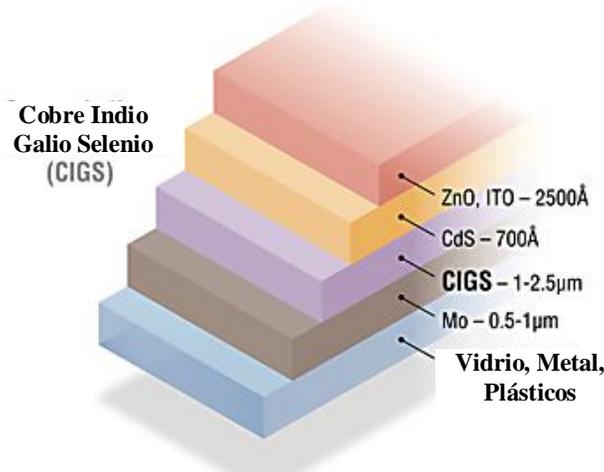


Fig. 1.3 Esquema de la celda CIGS [50].

1.2.2 Celdas CdTe

El CdTe es un semiconductor que posee E_g directa de 1.45 eV y α de 10^5 cm^{-1} en la región VIS con conductividad tipo-p. Las celdas CdTe han sido fabricadas por una gran variedad de técnicas escalables y procesos de bajo costo, tales como: depósito de vapores físicos, rocío pirolítico, serigrafía, y electrodeposición [51]. El proceso más importante es el tratamiento químico de la celda en CdCl_2 a temperaturas de $400 \text{ }^\circ\text{C}$, que beneficia el crecimiento de grano, la evolución de la heterounión $p-i-n$, pasiva la interfase CdTe/CdS. La primera celda tuvo una eficiencia de alrededor del 6 % en 1972

[52]. En la fig. 1.4 se muestra la estructura de una celda solar de CdS/CdTe. La eficiencia de esta celda alcanzada por el año 2000 es del 16.5%, presenta $V_{oc} = 845$ mV, $J_{sc} = 25.88$ mA/cm² y $FF = 75.5$ %. Ha sido desarrollada por NREL¹ en la heterounión Cd₂SnO₄/Zn₂SnO₄/CdS/CdTe/C:HgTe:Cu_xTe producida por sublimación en espacio cercano. En módulos comerciales alcanza eficiencias del 7-11% [53].

Los inconvenientes de esta celda radican en la aplicación de contactos estables al CdTe ya que los metales como el Cu empleado no tienen función de trabajo suficientemente grande para formar un contacto óhmico además de que con el paso del tiempo el Cu se difunde hasta el CdS resultando en la disminución de eficiencia. Otro problema está relacionado a la baja disponibilidad del telurio a < 0.001 ppm en la corteza terrestre y a la elevada toxicidad del Cd. La estructura de esta celda se muestra en la Fig. 1.4. En el desarrollo industrial de la celda se busca reducir el espesor de CdTe hacia 1 μm.

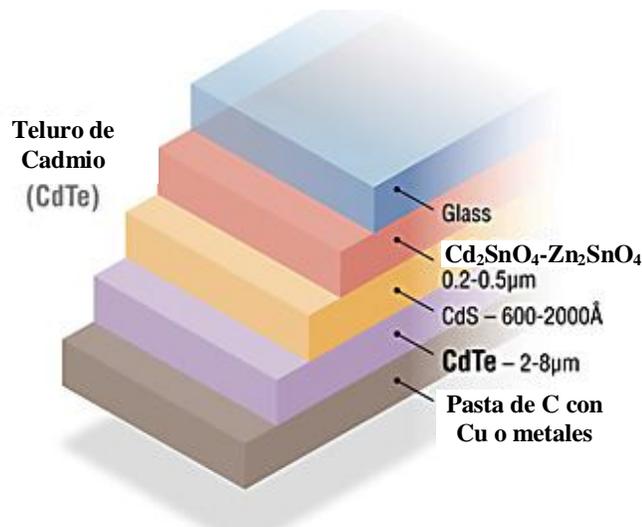


Fig. 1.4 Esquema de la celda solar CdTe [50].

1.2.3 Celdas multiunión

La naturaleza espectral de la luz solar es importante para el diseño de celdas solares eficientes, condicionando las características de los materiales aptos para estas aplicaciones. Estos dispositivos están basados en el depósito sucesivo de capas con E_g diferente, de tal forma que cada celda está interconectada y diseñada para absorber una parte específica del espectro solar. Las primeras celdas solares de multiuniones fueron

desarrolladas en los 90's con eficiencias hasta del 30 % a base de semiconductores III-V en material GaInP/GaAs (2 celdas, 1 sol). Se han alcanzado eficiencias del 42 % en triple-uniones (454 soles) en celdas del tipo $\text{In}_{0.65}\text{Ga}_{0.35}\text{P}/\text{In}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{As}/\text{Ge}$. La aplicación terrestre de estos dispositivos es difícil ya que se emplean materiales y técnicas costosas [54], Sin embargo, se consideran estrategias para su comercialización en modo de módulos fotovoltaicos con concentración solar, en los cuales el área activa del material es de varios órdenes de magnitud menor que el área de colección de la radiación solar.

1.2.4 Celdas solares de tinte

Las celdas solares tradicionales son gobernadas por materiales en estado sólido debido a sus elevadas eficiencias alcanzadas. Hasta el ahora, las tecnologías comerciales fotovoltaicas basadas en materiales inorgánicos, requieren alto costo y consumo de energía en sus métodos de preparación. En adición, algunos materiales como el CdTe, son tóxicos en su desarrollo o poseen baja disponibilidad. Las celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC)¹ ofrecen la perspectiva de fabricación en bajo costo y características escalables a producción industrial. En la actualidad, se utilizan diferentes tipos de electrolitos ya sea líquido, gel o sólido iónico, con el propósito de mejorar la estabilidad. Las DSSC realizan los procesos de absorción óptica y separación de cargas por medio del sensibilizador actuando como un material absorbedor de luz que posee niveles de energía favorables para la transferencia electrónica. Las celdas DSSC se componen de 5 elementos: (1) un sustrato cubierto con un óxido conductor transparente ITO², FTO³; (2) película semiconductor, usualmente TiO₂, ZnO; (3) tinte absorbido en la superficie del semiconductor mesoporoso, usualmente un complejo de Rutenio; (4) un electrolito que contiene un par redox; (5) un contraelectrodo de platino capaz de regenerar el par redox en el electrolito. Hasta el momento, la celda récord utilizando complejos de rutenio ha alcanzado alrededor del 11 % de eficiencia de conversión bajo condiciones de AM1.5 [55]. En este caso la escasez de rutenio se puede presentar como principal limitante. Además no está comprobado, de manera definitiva la estabilidad de estas celdas por periodos prolongados bajo la radiación solar.

¹ Dye Sensitized Solar Cell (DSSC)

² Óxido de indio impurificado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)

³ Óxido de indio impurificado con flúor ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{F}$)

1.2.5 Celdas solares CZTS

Uno de los candidatos más fuertes en celdas solares de película delgada es el material CZTS, el cual se basa en elementos de cobre, estaño, zinc y S/Se en compuestos como $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$. Este tipo de materiales no son tóxicos en su fabricación y sus elementos son abundantes (excepto Se), y además poseen elevado coeficiente de absorción óptica α ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) en el espectro visible [56], brechas de energía de 1.4 a 1.5 eV lo que hace posible su aplicación en celdas solares. Debido a la gran variedad de técnicas escalables de depósito de CZST, es factible su aplicación industrial.

Las primeras celdas CZTS (sin Se) con características notables fueron desarrolladas en procesos de vacío por Katagiri et al, las cuales presentaron eficiencias del 0.66 % [57]. Diez años más tarde, se optimizaron las condiciones de depósito, concentración de metales precursores y procesos de sulfurización en el desarrollo de las celdas, alcanzando eficiencias máximas del 6.8 % [58]. Las técnicas de depósito basadas en solución han recibido una atención considerable debido a su potencial en procesos de bajo costo. Un método reciente basado en hidracina ha producido una celda récord de eficiencia del 9.7 % en material de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ [59]. Sin embargo, la hidracina es altamente tóxica, explosiva e inestable lo que requiere extremas precauciones en su manejo, por lo que se desarrolló una alternativa mediante el uso de síntesis coloidal de nanocrisales que ha permitido alcanzar eficiencias del 7.2 % [60]. Por el método hidracina se alcanzó una eficiencia máxima del 10.1 %, V_{oc} de 517 mV, J_{sc} de 35.2 mA/cm^2 y FF de 63 % en la estructura $\text{Mo/Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4/\text{CdS/ZnO/ITO}$ [61].

1.2.6 Sulfuro de bismuto (Bi_2S_3)

En el desarrollo de las celdas solares, el primer requerimiento es que el semiconductor usado debe tener E_g cercana al máximo de la distribución espectral de flujo de fotones del espectro solar. Así, la mayor eficiencia de conversión es esperada para un semiconductor con E_g de 1.4 eV. Bi_2S_3 es un material apropiado debido a su E_g cercana a este valor. La fotoconductividad del Bi_2S_3 fue descubierta en el año de 1917 por Case [62]. Se han desarrollado diversas técnicas para fabricar películas de este material entre las cuales están: depósito electroquímico, depósito químico y depósito *electroless*. Sus primeras aplicaciones fueron en celdas fotoelectroquímicas (PEC) con eficiencias del 0.12 % [63]. En el año 2007 se reportó la estructura $\text{CdS/Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ que

presenta $V_{oc} = 250$ mV y $J_{sc} = 3.45$ mA/cm² [64]. Recientemente se reportó en la estructura Bi₂S₃/PbS valores de $V_{oc} = 310$ mV y $J_{sc} = 6$ mA/cm² [65].

Tabla 1.2 Películas delgadas de Bi₂S₃ técnicas y aplicaciones

<i>Año</i>	<i>Autor</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Técnica</i>	<i>Referencia</i>
2008	G. R. Fajinmi et al.	E _g - R 0.2 a 0.04 mΩ	Depósito químico	[66]
2007	P. S. Sonawane	E _g 1.4 a 3.6 eV	Depósito químico	[67]
2001	C. D. Lokhande et al.	E _g 3.45 a 3.6eV ρ 10 ⁴ Ωcm	Depósito químico	[68]
2002	H. Sasaki et al.	E _g 1.4 eV	Fotoquímico	[69]
1998	M. Rincon, et al.	E _g 1.4 a 2 eV σ 10 ⁻⁵ a 1 (Ω cm) ⁻¹ Baja cristalinidad	Depósito químico	[70]
		E _g 1 a 1.6 eV σ 1 a 100 (Ω cm) ⁻¹ Elevada cristalinidad	Evaporación	
1997	M. Rincon, et al	E _g 1 a 2 eV σ 10 ⁻⁴ a 10 ⁻² (Ω cm) ⁻¹ Elevada cristalinidad	Transporte vapor	[71]
2006	N. Z. El-Sayed	E _g 3.45 a 3.6 eV ρ 1.4 a 30 ⁻³ Ω cm	Evaporación	[72]
2006	M. Medles et al.	E _g 1.69 eV σ 1.08 (Ω cm) ⁻¹ Baja cristalinidad	Rocío pirólitico	[73]
1999	N. Benramdane et al.	E _g 1.66 eV ρ 1 Ω cm, μ 20 cm ² /Vs Baja cristalinidad	Rocío pirólitico	[74]
1996	C. D. Lokhande et al.	E _g 1.9 eV ρ 10 ⁶ Ω cm Baja cristalinidad	Rocío pirólitico	[75]
2008	A. U. Ubale et al.	E _g 1.86 a 2.35 eV ρ 10 ⁵ Ω cm	SILAR	[76]
1990	M. T. S. Nair et al.	ρ 1 Ω cm	Depósito Químico	[77]
1991	M. T. S. Nair et al.	σ 10 ⁻⁷ 10 ⁻² (Ω cm) ⁻¹ Amorfo-cristalino	Depósito Químico	[78]
		<i>Estructura</i>	<i>Aplicación</i>	
2008	R. Albuquerque et al.	SiO ₂ /Bi ₂ S ₃	Decolorizador de azul de metileno	[79]
2007	R. R. Ahire et al.	CdS/Bi ₂ S ₃	Fotosensor en el espectro VIS-NIR	[80]
2004	J. V. Weber et al.	Bi ₂ S ₃ / TiO ₂	Fotocatalizador	[81]
2007	R.S. Mane et al.	ITO/Bi ₂ S ₃	Celdas PEC (V_{oc} 350mV, J_{sc} 0.024mA/cm ²)	[82]
1998	R. Suarez et al	SnO ₂ /Bi ₂ S ₃	Celdas PEC	[83]
2008	K. Gerasimos et al	metanol-Bi ₂ S ₃	Fotodetector Infrarojo coloidal	[84]
2011	M. Harumi et al.	CdS/Bi ₂ S ₃ /PbS	Celda solar (V_{oc} 280mV, J_{sc} 6 mA/cm ²)	[65]
2006	O. Rabin et al.	Nanoparticulas	Detección de imágenes	[85]

Las propiedades físicas: resistencia (R), la resistividad eléctrica (ρ); conductividad eléctrica $\sigma=\rho^{-1}$; brecha de energía E_g y estructura cristalina de Bi₂S₃ varían según la técnica de fabricación como se muestra en la tabla 1.2. Se ha reportado

que por medio del depósito químico, las películas resultantes son amorfas [78] con una E_g mayor a 2 eV y una transmitancia del 70 % en la región IR cercano. Sin embargo, al aplicar tratamientos térmicos a dadas temperaturas y presiones en ambientes de oxígeno o vacío [86], argón o nitrógeno [87], se pueden obtener películas cristalinas tipo-n de elevada σ de $10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ a $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [88]. Después de los tratamientos en argón se ha reportado una E_g de 1.5 eV [78].

Mediante la técnica de depósito de transporte de vapor, es posible obtener películas de Bi_2S_3 con mejor cristalinidad y elevada conductividad hasta de $25 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Debido a cambios en la temperatura de depósito es posible obtener distintos valores de E_g de 1 eV a 1.3 eV. El material presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red: $a = 11.149 \text{ \AA}$, $b = 11.304$ y $c = 3.981 \text{ \AA}$ [86]. Es posible utilizar la técnica de depósito químico fotoacelerado para aumentar la velocidad de crecimiento de la película y una película de ZnS para obtener mejor adherencia [89]. En la tabla 1.2 también se encuentran algunos reportes en los que se detallan las propiedades y aplicaciones más sobresalientes de las películas de Bi_2S_3 . En el presente trabajo se utilizaron los métodos de depósito químico, transporte de vapor y evaporación térmica en vacío y varios tipos de tratamiento térmico a la película de Bi_2S_3 .

1.2.7 Sulfuro de cadmio (CdS)

CdS es uno de los semiconductores en película delgada más estudiados en los últimos 50 años. En los años 50's la fabricación de la unión en película delgada de $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ produjo el 6% de eficiencia [90]. Este resultado despertó el interés en aplicaciones en celdas solares. En la actualidad, CdS es considerado uno de los mejores semiconductores tipo ventana o *buffer* para las celdas de CdTe y $\text{CuIn}(\text{Ga})_2\text{Se}$. CdS es un compuesto perteneciente al grupo II-VI con E_g directa de 2.5 eV a temperatura ambiente y una transmitancia del 80% en la mayor parte de la región visible y cercano infrarrojo [91]. El material existe en dos diferentes estructuras cristalográficas: fase hexagonal y fase cúbica [92] y es posible tener presentes las dos fases en una película delgada.

Existen varias técnicas de fabricación en película delgada de CdS entre las cuales están evaporación térmica en vacío, *sputtering*, pared caliente, depósito químico, serigrafía, depósito por método electroquímico y por crecimiento epitaxial [93-99].

Las películas delgadas de CdS obtenidas por depósito químico poseen una conductividad eléctrica en la oscuridad (σ_0) del orden de $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [100]. Este material es fotosensible por nueve órdenes de magnitud, con una fotoconductividad de $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ a una intensidad de radiación de 1000 W/m^2 [101]. Es posible crecer las películas con espesores de 50 nm a 100 nm y tamaño de grano de 5 nm a 20 nm en el método de depósito químico [102].

Es posible modificar las propiedades físicas de las películas delgadas de CdS incorporando la difusión térmica de átomos de indio. La incorporación del indio permite recristalizar la película de CdS; incrementar la conductividad eléctrica; y también disminuir E_g a 2.37 eV y crear una capa de In_2O_3 sobre CdS en horneado en aire [103].

1.2.8 Sulfuro de estaño (SnS)

Como elemento compuesto del grupo IV-VI, el SnS, presenta una estructura ortorrómbica, con constantes de red: $a = 3.99 \text{ \AA}$, $b = 4.34 \text{ \AA}$, $c = 11.2 \text{ \AA}$ [104]. Existen diversas técnicas de fabricación de este material como: evaporación al vacío, depósito por haz de electrones, transporte por vapor químico, rocío pirólítico y depósito químico [105-109]. La brecha de energía de las películas delgadas de SnS dependen del método de preparación: E_g indirectas de 1-1.5 eV [105].

En películas de SnS preparadas por depósito químico, se reportan ambos tipos de conductividad, dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico, encontrando tipo-p para 100 a 200 °C, mientras que para 300 °C, es tipo-n; esto se atribuye a la variación de la estequiometría en las muestras y la conversión parcial de la película a SnS_2 y SnO_2 [110]. Algunos autores atribuyen los valores de brecha de energía mayores a 1.4 eV, a la presencia de las fases Sn_2S_3 , y SnS_2 , que tienen brechas de energía mayores (1.9 y 2.3 eV respectivamente) [111]. Se ha demostrado la integración de películas delgadas de SnS depositadas por depósito químico, en estructuras fotovoltaicas: con características: $V_{oc} = 235 \text{ mV}$, $J_{sc} = 3.9 \text{ mA/cm}^2$ y $FF = 0.42$ [112], $V_{oc} = 390 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.7 \text{ mA/cm}^2$ [113].

1.2.9 Sulfuro de antimonio (Sb_2S_3)

Este material presenta estructura cristalina ortorrómbica y E_g directa de 1.7 eV (cristalizado) a 2.2 eV (amorfo) y un elevado α en la región VIS. Su tipo de conductividad puede variar ligeramente de tipo-p, tipo-n o puede ser intrínseco dependiendo el método de fabricación como se discute en [114]. Se han realizado diversas heterouniones con silicio cristalino alcanzado eficiencias del 4 -6 % mostradas en Tabla 1.1 También se ha integrado este material en celdas solares en película delgada con eficiencias cercanas al 1% en estructuras CdS/ Sb_2S_3 /PbS [114]. La aplicación del Sb_2S_3 como sensibilizador y su combinación con el TiO_2 en celdas de estado sólido, ha permitido alcanzar eficiencias del 2.3 % hasta 5.3 % [115,116].

1.2.10 Sulfuro de plomo PbS

PbS presenta E_g de 0.4 eV y elevado α en el IR con conductividad tipo-p. Dependiendo de la técnica de fabricación de las películas delgadas de PbS es posible variar su conductividad desde $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ a $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [64,65]. En los 80's fue reportado un detector IR de la estructura PbS/c-Si y en el 2004 se aplicó a un celda solar p-PbS/n-Si obteniendo eficiencias menores al 1% (tabla 1.1).

1.2.11 Compuesto semiconductor $AgSbSe_2$

El semiconductor $AgSbSe_2$ presenta estructura de cloruro de sodio y E_g de ~ 1 eV, y se puede obtener por diferentes técnicas como evaporación térmica a partir de reacciones con películas de Sb_2S_3 , Ag_2Se y Ag por medio de difusión de impurezas [117]. Se han reportado movilidades Hall en material tipo-p de alrededor de $1500 \text{ cm}^2/\text{V s}$. En el caso de las películas evaporadas, los tratamientos térmicos y/o bombardeo de electrones a la película mejoran su cristalinidad [118]. Las películas pueden ser amorfas, policristalinas o epitaxiales dependiendo del sustrato y temperatura de horneado. En películas evaporadas, la transición amorfa-cristalina se han observado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, pero con fases adicionales de Sb_2Se_3 y Ag_2Se cuando las películas fueron horneadas en vacío a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ [119]. En un detallado análisis de las propiedades ópticas de las películas evaporadas de $AgSbSe_2$, se observaron transiciones indirectas con $E_g = 1.2 \text{ eV}$ siendo películas amorfas y de 1.03 eV en películas policristalinas. Se han reportado estructuras fotovoltaicas [120-122] CdS/ Sb_2S_3 / $AgSbSe_2$ /Ag con $V_{oc} = 550 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 2.3 \text{ mA/cm}^2$

para una intensidad de iluminación de 1 kW/m^2 . En este caso se obtuvo la película AgSbSe_2 por medio de la reacción de las películas de Sb_2S_3 y Ag_2Se a temperaturas de 200-300 °C.

1.3 Estado de arte de silicio en película delgada en celdas solares

La fabricación de celdas solares basadas en películas delgadas de silicio es una de las alternativas con mayor potencial para realizar dispositivos fotovoltaicos de bajo costo y eficientes. Se espera que en el futuro esta tecnología, que usa métodos de depósito en áreas grandes sobre sustratos de vidrio de bajo costo, sea la alternativa para bajar el costo de las celdas solares de silicio. Las celdas solares de silicio en película delgada disponibles en el mercado en la actualidad están basadas en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) y silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si:H}$). La principal ventaja de ambas tecnologías es que las películas delgadas de Si pueden ser preparadas a temperaturas relativamente muy bajas ($\sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$) por técnicas como *Depósito de Vapores Químicos Mejorado por Plasma* (PECVD) [123]. En general, la eficiencia de la celda aumenta con el tamaño de grano. La figura 1.5 muestra las eficiencias obtenidas por varios laboratorios a nivel mundial en este tipo de celdas solares. Las celdas basadas en $\mu\text{c-Si:H}$ con tamaños de grano menores a $1 \mu\text{m}$ sobre vidrio han alcanzado eficiencias de alrededor del 10 %. Este valor es comparable a las de triple unión de a-Si:H y celdas micromorph (combinación de Si nanocristalino “nc-Si” y a-Si:H). Las celdas solares basadas en material con tamaño de grano más grande (silicio policristalino “polyc-Si”) han alcanzado eficiencias alrededor del 17 % que son comparables con las celdas de CdTe y CIGS. Las tecnologías más prominentes de silicio y silicio hidrogenado en película delgada se mencionarán a continuación.

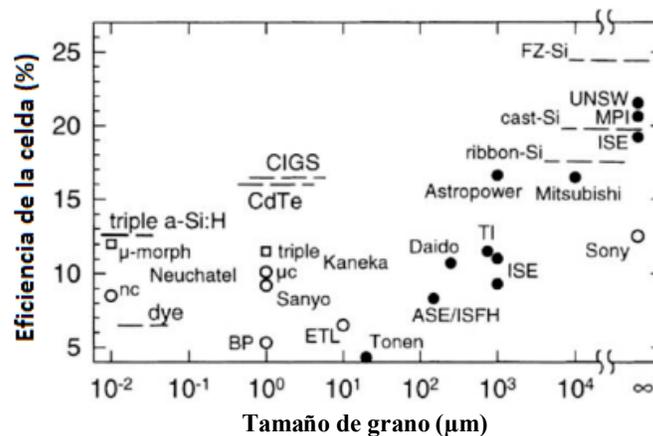


Fig. 1.5 Variación de eficiencia con respecto a tamaño de grano [123].

1.3.1 Silicio amorfo hidrogenado (*a-Si:H*)

Este material fue desarrollado a mediados de los 70's; carece de estructura cristalina y es depositado a temperaturas de alrededor de 200 °C, utilizando silano (SiH_4) por medio de *PECVD*. La incorporación de un 10 % de hidrógeno produce un material con brecha óptica de 1.7 eV y un $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible. La falta de estabilidad bajo la radiación solar de este material explica las bajas eficiencias de celdas solares en una unión simple *a-Si:H*. La impurificación del material degrada severamente la movilidad y el tiempo de vida de los portadores minoritarios. Para mejorar la calidad de estas celdas se desarrolló la unión *p-i-n* por medio de la inserción de una capa intrínseca entre las regiones p y n. Aunque la eficiencia inicial es del 12 % en los laboratorios, al ser expuestos a la luz se reduce aproximadamente al 4-5%. Sin embargo, es posible incrementar la absorción de la luz y mejorar la estabilidad utilizando múltiples estructuras *p-i-n* con diferentes E_g . Al formar aleaciones de *a-Si:H* con germanio es posible obtener E_g más estrechas y al formar aleaciones de *a-Si:H* con carbón se pueden obtener brechas más amplias. La eficiencia más alta reportada para una celda de *a-Si:H* de triple unión es del 15 %, mientras que para un módulo es del 12-13% y comerciales del 9-10% [124].

1.3.2 Silicio microcristalino $\mu\text{c-Si}$

Silicio microcristalino es un material que contiene una fase amorfa *a-Si* y cristalina *c-Si*. Presenta una E_g de 1.1 eV, y una absorción óptica mejor que el *c-Si*. La aplicación en celdas solares de este material requiere espesores de 1 – 3 μm debido a su baja absorción óptica en el visible, por lo que se requieren procesos de depósito de 1-5 nm/s para su escalamiento (VHF PCVD). Se han desarrollado diversos métodos para el confinamiento de la luz por medio de texturización de intercaras, que permiten incrementar el camino óptico de la luz por medio de reflexiones internas y de ese modo incrementar la absorción de los fotones dentro del material. Entre mayor sea la cantidad del hidrógeno en la mezcla de gases SiH_4/H_2 , la cristalización empieza a suceder con mayor facilidad en el silicio. La eficiencia típica de una unión simple de $\mu\text{c-Si:H}$ es del 10 % mientras que para una celda *tándem* es del 13% estabilizada (Fig.1.6).

El uso de bajas temperaturas de fabricación para el $\mu\text{c-Si:H}$, permite la aplicación de sustratos flexibles como el polietileno-naftaleno, con el cual se pueden obtener eficiencias hasta del 10 % estabilizadas [125].

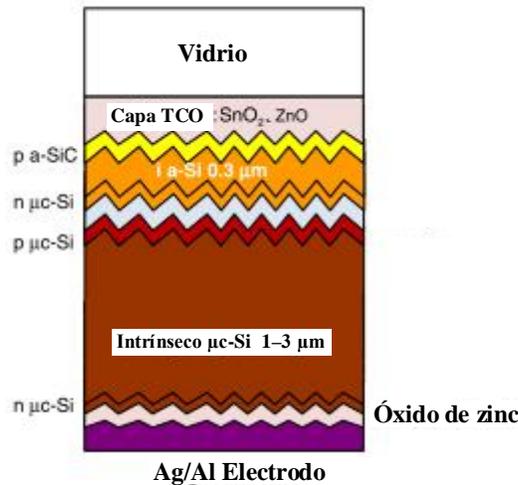


Fig. 1.6 Esquema de la celda solar µc-Si [125].

1.3.3 Silicio policristalino

A mediados de los 90's un nuevo diseño resultó en depositar películas delgadas de silicio policristalino sobre vidrio “*Silicon on Glass Cells*” (SGC), por medio de bajas temperaturas de PECVD obteniendo espesores de 1 µm - 2 µm. Posteriormente el silicio es cristalizado por medio de altas temperaturas (400-650 °C) para producir solo una fase policristalina. Debido a que es un material policristalino, presenta una elevada cantidad de defectos lo que limita la eficiencia. El uso del vidrio como sustrato presenta una gran ventaja ya que es fácil de conseguir, no tóxico y se pueden tener celdas con eficiencia del 9% [126].

En la actualidad se han empleado varios tipos de sustratos con el fin de producir celdas mediante procesos más sencillos. En la Tabla 1.3 se presentan algunas tecnologías de silicio en película delgada de espesores de 2-30 µm en aplicaciones de tecnología fotovoltaica.

Tabla 1.3 Tecnologías de celdas solares de silicio cristalino en película delgada

Ref. Año	Grupo	Sustrato	Concepto	Espesor (µm)	η (%)	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA/cm ²)
[126] 1997	KANEKA	Vidrio	PECVD, poly-Si, STAR estructura	3.5	9.4	480	26.1
[127] 1997	ASE/ISFH	Grafito	CVD-Si, ZMR	30	8.3	561	20.1
[128] 1993	ETL	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ -IL	CVD-Si, Láser ZMR	4.2	6.5	480	25.5
[129] 2003	ETL	Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ -IL	PCVD-Si, Láser EBR	2.0	1.12	450	12.2
[130] 2004	KANEKA	Vidrio	PECVD STAR	2.0	10.1	539	25.8
[131] 1997	Uni Neu.	Vidrio	PECVD, micromorph	-	12	1280	13.5
[132] 1995	SANYO	Metal	SPC	5	9.2	553	25.0

1.4 Teoría de bandas para la heterounión p/n

El diagrama de bandas planas de energía es una aproximación teórica que nos permite calcular el valor máximo de V_{oc} que se puede esperar de la celda, el cual está limitado por el voltaje interno de la heterounión V_{bi} [133]. Este modelo se basa en el trabajo de Shockley. Los cálculos emplean formulas basadas en aproximaciones: a) unión abrupta, b) ecuación basada en la estadística de Fermi y Boltzmann, c) las concentraciones de portadores minoritarios son mucho menores que las de portadores mayoritarios y d) concentración de los huecos o electrones constante a través de la zona de deserción. Por lo tanto las energías de Fermi de los materiales tipo-p (E_{Fp}) y tipo-n (E_{Fn}) están dadas por las siguientes ecuaciones:

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{p}{n_i}\right), \quad (1.1)$$

$$E_{Fn} = \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{q} \ln\left(\frac{n}{n_i}\right), \quad (1.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann; T , la temperatura absoluta (K); q es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C); p concentración de portadores de carga mayoritarios en el material tipo-p y n es la concentración de portadores de carga mayoritarios en el material tipo-n; n_i es la concentración de portadores intrínsecos del semiconductor para la temperatura T . Utilizando N_c y N_v que son los parámetros de la densidad de estados efectivos en la banda de conducción y de valencia respectivamente, para la temperatura de 300 K para el material y E_g en eV, se calcula n_i mediante la ecuación 1.3:

$$n_i(T) = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g q}{2k_B T}\right) \quad (1.3)$$

En el caso de las películas delgadas semiconductoras de Bi_2S_3 , el valor de la afinidad electrónica (χ) es estimado a través de la electronegatividad del compuesto semiconductor (EN_{cs}) y de E_g utilizando la ecuación (1.4) [134]. A su vez EN_{cs} es el promedio geométrico de la electronegatividad de los átomos (EN) que constituyen el semiconductor compuesto expresado en la ecuación (1.5). Para calcular EN se considera el arreglo $A_x B_y$ para el compuesto semiconductor.

$$\chi_i = EN_{cs} - \frac{1}{2} E_g, \quad (1.4)$$

$$EN_{cs} = \sqrt[xy]{(EN)_A^x (EN)_B^y} \quad (1.5)$$

La afinidad electrónica de un semiconductor, es la diferencia en la energía entre el mínimo de la banda de conducción y el nivel de vacío. Una vez calculada la afinidad electrónica y el nivel de Fermi, se puede obtener la función de trabajo (Φ) del semiconductor, la cual es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi del semiconductor:

$$\Phi = \chi + (E_g - E_F) \quad (1.6)$$

Por lo tanto el valor del voltaje interno de la heterounión (V_{bi}) n-p será dado por:

$$qV_{bi} = |\Phi_n - \Phi_p| \quad (1.7)$$

1.5 Análisis teórico de J_L y η_L

La eficiencia óptica (η_L) y la densidad de corriente óptica (J_L) para un material semiconductor puede ser estimada en función de su brecha de energía. Para ello se emplea la distribución espectral del flujo de fotones por m^2 en la radiación solar AM 1.5 con intensidad de 1000 W/m^2 [135]. El flujo total de fotones disponibles en este caso es de $\sim 4.6 \times 10^{21} \text{ fotones (s}^{-1} \text{ m}^{-2})$ que se obtienen al integrar el espectro AM 1.5 (Fig.1.7). Considerando un semiconductor con $E_g = 1.24/\lambda_g(\mu\text{m})$, se puede calcular la energía necesaria para la generación de pares electrón-hueco que contribuyen a la generación de potencia fotovoltaica. Así la eficiencia de conversión óptica de fotones hacia pares electrón-hueco está dado por:

$$\eta_L = \left[\frac{1.602 * 10^{-19} \text{ J/eV}}{1000 \text{ Wm}^{-2}} \right] \left[E_g (\text{eV}) \sum_0^{\lambda_g} N_{ph} d\lambda \right] \quad (1.8)$$

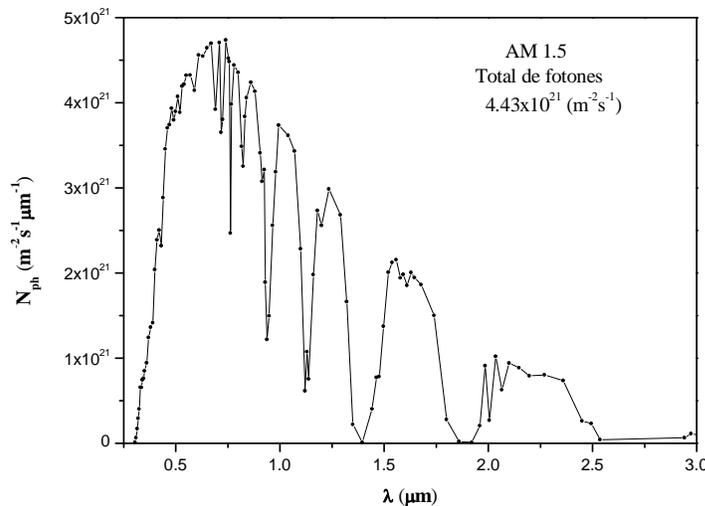


Fig. 1.7 Distribución espectral de fotones $N_{ph} \text{ (m}^{-2} \text{ s}^{-1} \mu\text{m}^{-1})$ AM1.5

Para estimar la densidad de corriente fotogenerada, se multiplica la cantidad de fotones absorbidos por la carga del electrón; se incluye el factor 0.1 para obtener las unidades de mA/cm²:

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = 0.1q \sum_0^{\lambda_g} N_{ph} d\lambda \quad (1.9)$$

Aplicando las ecuaciones anteriores, se obtienen η_L y J_L considerando un espesor infinito. Pero en película delgada, la radiación inicial (I_0) es absorbida y transmitida (I_T) dependiendo del espesor (d) y α , de acuerdo a:

$$I_T = I_0 e^{-\alpha d} \quad (1.10)$$

Por lo tanto al incluir el espesor en la estimación de η_L y J_L se tiene:

$$\eta_L = \left[\frac{1.602 * 10^{-19} J(\text{eV})^{-1}}{1000 \text{Wm}^{-2}} \right] \left[E_g(\text{eV}) \sum_0^{\lambda_g} N_{ph} (1 - e^{-\alpha d}) d\lambda \right] \quad (1.11)$$

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = 0.1q \sum_0^{\lambda_g} N_{ph} (1 - e^{-\alpha d}) d\lambda \quad (1.12)$$

1.6 Aspectos teóricos de celdas solares

1.6.1 Ecuación de la celda solar

Cuando se separan cargas móviles generadas en una celda solar, se desarrolla una diferencia de potencial entre las terminales de la celda. Esta diferencia de potencial genera una corriente que actúa en dirección opuesta a la fotocorriente, y la corriente neta es reducida a un valor de corto circuito. Esta corriente inversa es usualmente llamada densidad de corriente en oscuridad (J_0) fluye a través del dispositivo bajo la influencia de un voltaje aplicado V en la oscuridad. La mayoría de celdas solares se comporta como un diodo en la oscuridad, admitiendo una gran cantidad de corriente en polarización positiva ($V > 0$) que en polarización inversa ($V < 0$). El comportamiento rectificante es una característica de los dispositivos fotovoltaicos. Para una celda solar ideal en oscuridad, la densidad de corriente (J_D) se expresa como:

$$J_D(V) = J_0 \left(e^{\frac{qV}{mk_B T}} - 1 \right) \quad (1.13)$$

donde m es el factor de idealidad y J_o es la densidad de corriente de saturación inversa del diodo y está dada por:

$$J_o = \frac{qD_p p_n}{L_p} + \frac{qD_n n_p}{L_n} \quad (1.14)$$

donde D_n y D_p son los coeficientes de difusión de electrones y huecos: p_n y n_p la concentración de portadores minoritarios y L_n y L_p son las longitudes de difusión de electrones y huecos en material tipo-p y n respectivamente. Bajo condiciones de iluminación $J(V)$ se expresa como:

$$J(V) = J_D - J_L \quad (1.15)$$

Para $V = 0$ la unión está en corto circuito (short circuit) y $J_{sc} = J_L$. Cuando $J = 0$ la unión esta en circuito abierto (open circuit) y el voltaje entre las terminales de la unión V_{oc} está dado por:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad (1.16)$$

1.6.2 Eficiencia de conversión de la celda solar

El intervalo de operación de una celda solar es de $0 < V < V_{oc}$, en el cual la celda entrega potencia. La potencia de la celda esta dada por

$$P = JV \quad (1.17)$$

P alcanza su máximo valor en el punto de potencia máxima (V_m, J_m).

El factor de forma (FF) esta definido como:

$$FF = \frac{J_m V_m}{J_{sc} V_{oc}} \quad (1.18)$$

La eficiencia de la celda η es la potencia generada en el punto de máxima potencia en función de la potencia de luz incidente P_i :

$$\eta = \frac{J_m V_m}{P_i} = \frac{J_{sc} V_{oc} FF}{P_i} \quad (1.19)$$

Estos cuatro parámetros: J_{sc} , V_{oc} , FF y η son los principales valores que permiten conocer las características de una celda solar. Todos ellos deben ser definidos en condiciones de iluminación estándar. Las condiciones de iluminación estándar de

medición de una celda solar son: irradiancia = 1000 W/m², espectro AM 1.5 Global a nivel del mar y temperatura de 25 °C.

En una celda solar real, la curva característica J - V presenta pérdidas por efectos de factor de resistencia en serie (r_s) y paralelo (r_p) en Ω cm², por lo tanto la ecuación (1.15) se modifica a:

$$J(V) = J_0 \left(e^{\frac{q(V-r_s J)}{mk_B T}} - 1 \right) + \left(\frac{V - r_s J}{r_p} \right) - J_L \quad (1.20)$$

1.6.3 Función Lambert-W

Como podemos observar, la relación de J - V de celdas solares es de naturaleza trascendental: viendo la ecuación anterior, no es posible resolver el voltaje en términos explícitos de corriente y viceversa. La función Lambert (W) permite obtener soluciones cerradas y explícitas a la ecuación de la celda solar; elimina la necesidad de iteraciones numéricas y permite evaluar y manipular fácilmente ecuaciones de este tipo. Formalmente W se define como $W(z)e^{W(z)} = z$. En la actualidad se han reportado información acerca de evaluación de curvas J - V de celdas solares utilizando la función W [136]. Aplicando la función LambertW se obtiene:

$$J(V) = -\frac{V}{r_s + r_p} - \frac{\text{LambertW} \left(\frac{R_s J_0 R_p e^{\left(\frac{r_p (r_s J_{ph} + r_s J_0 + V)}{mV_{th}(r_s + r_p)} \right)}}{mV_{th}(r_s + r_p)} \right) mV_{th}}{r_s} + \frac{r_p (J_0 + J_{ph})}{r_s + r_p} \quad (1.21)$$

donde $V_{th} = k_B T/q$ es el voltaje térmico (a 300 K, $V_{th} = 0.0026$ V); J_{ph} es la corriente de corto circuito en iluminación y m es el factor de idealidad del diodo. Utilizando un programa computacional, es posible modelar las curvas J - V de celdas solares. **Variando los parámetros: r_s , r_p , J_0 , J_{ph} y m , es posible extraerlos y obtener sus valores aproximados.**

1.7 Modelación de celdas solares

Las simulaciones de celdas en película delgada están madurando y llegando a ser más complejas en las ultimas dos décadas. Gran número de programas de simulación han sido desarrollados en universidades o institutos de investigación; la mayoría de

ellos están disponibles de manera libre y sin soporte técnico. Este grupo de programas son AMPS-1D, SCAPS-1D, SimWindows, PC-1D, ADEPT-F, ASA, y AFORS-HET. Todos ellos simulan en una dimensión y pueden ser usados directamente o indirectamente para evaluar el funcionamiento de la celda solar. Algunos de ellos incorporan otros experimentos tales como capacitancia (SCAPS-1D, ASA, AFORS-HET). La extensión hacia el modelado en dos y tres dimensiones, el cual permite simular fluctuaciones laterales en celdas solares policristalinas en película delgada (fronteras de grano, etc.), es más difícil de realizar y se incluye en programas comerciales como APSYS, ATLAS 2D, DESSIS, o Medici.

En principio, cualquier programa numérico capaz de resolver las ecuaciones básicas de semiconductores podrá ser utilizado para modelar las celdas solares de película delgada. Las ecuaciones básicas son [133]: la ecuación de Poisson, que relaciona la carga al potencial electrostático φ ; y las ecuaciones de continuidad para electrones y huecos. En una dimensión, la longitud total de la celda (L) se divide en N intervalos, y el valor de φ , la concentración del electrón y hueco, n_i y p_i en cada uno de los intervalos constituyen las incógnitas del problema. Ellas pueden ser encontradas por soluciones numéricas de $3N$ ecuaciones no-lineales.

1.7.1. Ecuación de Poisson

La ecuación de Poisson permite conocer el valor de la densidad de carga (ρ_c), el campo eléctrico (ξ) y el potencial eléctrico (φ) en cualquier posición (x) de la zona de deserción. Cuando existe una región de carga espacial en un medio:

$$\nabla \xi = \frac{\rho_c}{\varepsilon} \quad (1.22)$$

donde: ε es la permitividad del semiconductor y ∇ es nabra y es igual a $\nabla F = \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\partial F}{\partial y} + \frac{\partial F}{\partial z}$ y por definición $\xi = -\nabla \varphi$ se obtiene:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_c}{\varepsilon} = -\frac{q(p - n + N_d - N_a)}{\varepsilon} \quad (1.23)$$

donde: p y n son la concentración de portadores mayoritarios tipo-p y tipo-n respectivamente, y N_d y N_a son las densidades de niveles ionizados tipo donadores y aceptores respectivamente.

1.7.2 Ecuaciones de transporte

En ausencia de campos magnéticos y gradientes de temperaturas, el transporte de carga de un semiconductor es ocasionado por arrastre cuando existe la presencia de un campo eléctrico y por difusión debido a un gradiente de concentración. Esto puede ser expresado como:

$$\begin{aligned} J_p &= q\mu_p p \xi - qD_p \nabla p \\ J_n &= q\mu_n n \xi + qD_n \nabla n \end{aligned} \quad (1.24)$$

donde J_n y J_p son las densidades de corriente de electrones y huecos respectivamente, D_p y D_n es la constante de difusión de portadores $\mu_n(k_B T/q)$ y $\mu_p(k_B T/q)$ de electrones y huecos respectivamente y μ_n ó μ_p son las movilidades de los portadores de carga, de modo que la corriente total J_{cond} será:

$$J_{cond} = J_p + J_n = q\mu_p p \xi - qD_p \nabla p + q\mu_n n \xi + qD_n \nabla p \quad (1.25)$$

1.7.3 Ecuación de continuidad

Las ecuaciones de continuidad tratan el fenómeno de transporte de corriente en función del tiempo (t), considerando la generación y recombinación de los portadores. Cualitativamente, el cambio neto de la concentración de portadores es la diferencia entre la generación y recombinación, en adición a la corriente neta fluyendo adentro y fuera de la región de interés. Las ecuaciones de continuidad son:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = G_n - U_n + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_n \quad (1.26a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_p \quad (1.26b)$$

donde G_n y G_p son la tasas de generación de electrones o huecos respectivamente, causados por influencias externas por la excitación de fotones, etc; U_n y U_p son la tasas de recombinación.

1.7.4 Recombinación

Los defectos relacionados a la recombinación son típicamente descritos por el modelo de Shockley, Read and Hall (SRH). Este modelo es usado para describir estadísticamente la recombinación y generación de huecos y electrones en un semiconductor mediante el mecanismo de trampas.

La transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se refiere como la generación de pares electrón-hueco, un electrón libre no solamente se crea en la banda de conducción, también un hueco en la banda de valencia puede contribuir a la corriente de carga. El proceso inverso es llamado recombinación de los pares electrón-hueco. La brecha de energía entre un nivel mas alto a la banda de valencia y el nivel más debajo de la banda de conducción es muy grande en semiconductores, lo que significa que una gran cantidad de energía es necesaria para un evento de generación banda-banda. La presencia de niveles de trampas dentro de E_g causadas por impurezas del cristal facilita este proceso, el salto puede dirigirse hacia dos partes, cada una de ellas al lugar más fácil en términos de energía. Los mecanismos básicos son ilustrados en la figura 1.8: (a) emisión del hueco (un electrón salta de la banda de valencia a un nivel de trampa); (b) captura del hueco (un electrón se mueve desde una nivel de trampa a la banda de valencia, el hueco desaparece); (c) emisión del electrón (un electrón salta desde un nivel de trampa a la banda de conducción); y (d) captura del electrón (un electrón se mueve desde la banda de conducción al nivel de trampa). En equilibrio los procesos de generación y recombinación ocurren en tasas iguales. En condiciones de luz o voltaje, los procesos de recombinación son dominantes debido a que las tasa de captura de los portadores se incrementan linealmente con las concentraciones de portadores libres en las bandas de valencia o de conducción mientras que en el proceso de generación no.

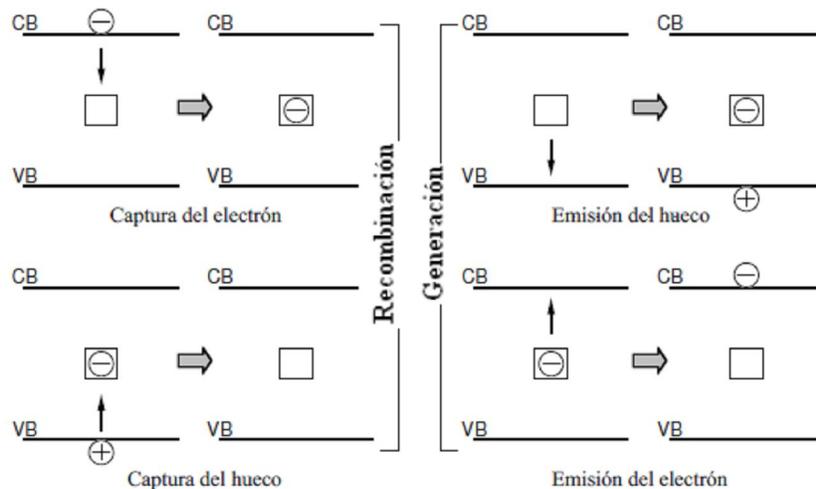


Fig. 1.8 Las cuatro transiciones permitidas en el modelo de SRH.

La tasa de recombinación se describe mediante la siguiente ecuación [133]:

$$U = \frac{\tilde{n}_n \tilde{n}_p v_{th} N_t (pn - n_i^2)}{\tilde{n}_n \left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \right] + \tilde{n}_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \right]} \quad (1.27)$$

donde \tilde{n}_n y \tilde{n}_p son secciones transversales de captura de electrones y huecos respectivamente; v_{th} es la velocidad térmica, N_t es la concentración de trampas en el bulto. Sin derivar esta ecuación podemos observar que la tasa de transición neta es proporcional a $pn - n_i^2$ y el signo determina que es lo que predomina si la generación o la recombinación. Segundo, U es máxima cuando $E_t = E_i$.

De manera similar, la recombinación en las interfases, tales como en el contacto de enfrente o de atrás de la celda solar, interfases del material, o en fronteras de grano, puede ser descrita por [133]:

$$U_s = \frac{(pn - n_i^2)}{\left[n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{k_B T}\right) \right] \frac{1}{N_t v_{th} \tilde{n}_h} + \tilde{n}_p \left[p + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) \right] \frac{1}{N_t v_{th} \tilde{n}_e}} \quad (1.28)$$

Otros procesos de recombinación tales como banda-banda o recombinación Auger pueden ser considerados, pero son insignificantes comparado a la recombinación SRH en un material policristalino.

1.7.5 Generación

Despreciando el efecto de reflexión, se puede definir una tasa de generación (G) en función de la densidad de flujo de fotones N_{ph} . El flujo de fotones varía con respecto a la profundidad de penetración (z) de la iluminación en la celda solar y es igual a:

$$G(z) = -\frac{dN_{ph}}{dz} = \alpha_x \cdot N_{ph}(z_0) \cdot \exp(-\alpha_x(z - z_0)) \quad (1.29)$$

1.7.6 SCAPS-1D “Solar cell CAPacitance Simulation in 1 Dimension” [137]

SCAPS-1D es un software de simulación de dispositivos de celdas solares, que es gratuitamente disponible en la comunidad científica de fotovoltaicos. Fue desarrollado con LabWindows/CVI of National Instruments en *University of Ghent*, Bélgica por el grupo de Marc Burgelman. El software fue originalmente desarrollado

como un simulador de celdas en película delgada de CdTe, CIGS/CIS en sus inicios. Recientemente esto ha sido modificado para aplicaciones en celdas solares cristalinas como Si, GaAs y celdas amorfas (a-Si).

SCAPS-1D encuentra soluciones numéricas en el sistema de tres ecuaciones diferenciales acopladas que constituyen las ecuaciones básicas de un semiconductor (Poisson y continuidad de electrones y huecos). Las condiciones de frontera en interfase semiconductor-semiconductor, suponen que el mecanismo de transporte a través de la heterounión es emisión termoiónica y la recombinación de los portadores de carga ocurre en las interfaces.

La versión 3.0 de SCAPS-1D más reciente actualizada (15/10/2011) en modelación de celdas solares incluye:

- el programa calcula bandas de energía, concentraciones de portadores mayoritarios, $J-V$, respuesta espectral y $C-V$.
- inclusión de más de 7 capas.
- todos los parámetros pueden ser graduales (dependientes de composición o profundidad en la celda): E_g , χ , ε , N_c , N_v , v_{thn} , v_{thp} , μ_n , μ_p , N_A , N_D , todas las concentraciones de trampas N_t .
- mecanismos de recombinación: banda-banda, Auger, tipo-Shockley Read.
- defectos en niveles: en bulto o en interfase; sus estados de carga y recombinación.
- niveles de defectos, tipos de carga: neutrales (ideal), monovalentes (aceptor o donador).
- niveles de defectos, distribuciones energéticas: nivel simple, uniforme, Gauss, *tail*, o combinaciones.
- contactos: función de trabajo; propiedades ópticas.
- tunneling y generación.
- Iluminación: AM0, AM1.5D, AM1.5G.
- Iluminación por lado-p o lado-n.
- puntos de trabajo: voltaje, temperatura, frecuencia.
- cálculos por lote.

El uso de SCAPS-1D en este proyecto fue enfocado a la evaluación de diagrama de bandas de las heterouniones y curvas $J-V$ de las heterouniones c-Si/Bi₂S₃ bajo condiciones de iluminación y considerando defectos presentes en el dispositivo.

1.8 Resumen del capítulo 1

En este capítulo, se describió el estado del arte de las tecnologías en celdas solares más convencionales (c-Si, CdTe, CIGS, etc.), en particular se describieron las celdas solares de silicio cristalino y las heterouniones formadas con c-Si más relevantes. También se planteó que la tecnología de silicio en película delgada posee ciertos aspectos a mejorar, uno de ellos consiste en utilizar un semiconductor en película delgada con un coeficiente de absorción mayor al c-Si permitiendo una mejor absorción óptica de la celda solar produciendo un incremento en la eficiencia de conversión.

1.9 Objetivos

Objetivo general:

- Investigación y desarrollo de heterouniones fotovoltaicas de silicio cristalino y películas delgadas policristalinas por diferentes técnicas.

Objetivos particulares:

- Fabricación y caracterización de heterouniones de c-Si y Bi₂S₃, Sb₂S₃, PbS, CdS, ZnS, SnS como prueba de concepto.
- Utilización de obleas de silicio monocristalino como prueba de concepto.

1.10 Justificación del presente trabajo sobre la heterounión Si/absorbedor MX

En la actualidad solo del 10 al 20 % del mercado fotovoltaico está en celdas solares en película delgada a pesar de sus grandes beneficios. Sin embargo, en el caso de las celdas solares de silicio en película delgada es necesario mejorar en los siguientes aspectos: a) aumentar la eficiencia de conversión por encima del 15 %; b) incrementar la velocidad de depósito del Si; c) emplear equipos y procesos menos costosos, d) lograr la estabilidad y e) mejorar la absorción óptica de la luz en los dispositivos.

Uno de los problemas más fuertes a resolver en celdas solares de c-Si en película delgada, radica en la débil absorción de energía luminosa, debido a su E_g indirecta y a su bajo coeficiente de absorción (α es del orden de 10^3 cm^{-1} en la región NIR-VIS 1 eV - 2.5 eV). Como propósito del presente proyecto doctoral, se pretende presentar el siguiente concepto: la aplicación de una película delgada semiconductor (espesor menor de 300 nm) mediante un proceso sencillo sobre una película delgada de silicio cristalino. Esto permitirá mejorar la absorción óptica de la luz en el dispositivo fotovoltaico dando como resultado el incremento de eficiencia. Un análisis más detallado se hará en el capítulo 3. Como *prueba-de-concepto* se depositaron películas delgadas de compuestos semiconductores (Bi_2S_3 , Sb_2S_3 , SnS y PbS) sobre obleas de silicio cristalino debido a que no se contó con el material de silicio en película delgada y se propone en un trabajo futuro la aplicación de este concepto. Por lo tanto, el uso de obleas de c-Si permite desarrollar y analizar el comportamiento fotovoltaico de estas heterouniones para posteriormente aplicarlas empleando películas delgadas de Si. La ventaja principal de esta tecnología, es la formación de la heterounión c-Si/películas semiconductoras a temperaturas menores a 80 °C y el procesamiento a temperaturas menores a 300 °C mediante procesos más sencillos, logrando evitar los daños causados al c-Si por las altas temperaturas (1000 °C) utilizadas en la fabricación de las celdas convencionales.

CAPÍTULO 2

BOSQUEJO DE HETEROUNIONES p-Si/MX

En el presente capítulo se muestran las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas de CdS, ZnS, y SnS obtenidas por depósito químico. Además se estudió el efecto de tratamientos térmicos en sus propiedades, así como su aplicación en heterouniones de p-Si/MX. También se presentan las características y evaluación de la densidad de corriente y eficiencia óptica teórica en estas heterouniones.

2.1 Metodología de fabricación de celdas solares de Si monocristalino/compuestos semiconductores

En la Fig. 2.1 se muestra el esquema de la fabricación de celdas solares utilizando la técnica de depósito químico para obtención de películas delgadas semiconductoras y posteriormente su aplicación en heterouniones de con p-Si.

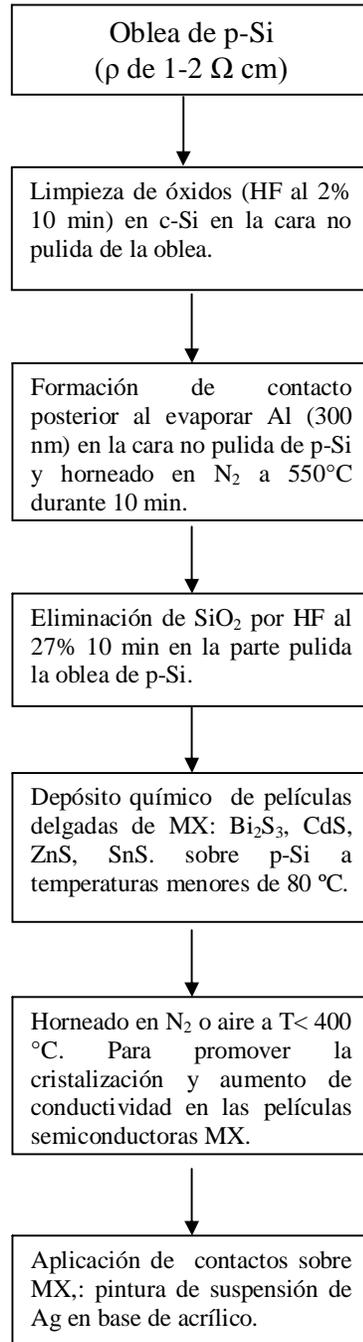


Fig. 2.1 Esquema del proceso de fabricación de heterouniones de p-Si y películas semiconductoras MX.

La fabricación de las heterouniones de p-Si/MX como se describe en Fig. 2.1 involucra los siguientes procesos:

(i) Desarrollo de contactos en la oblea de silicio monocristalino

Para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas, se utilizaron obleas de silicio monocristalino tipo-p (impurificado con Boro) de resistividad de 1 Ω cm (marca Cemat Silicon) de un lado pulido. En la superficie de atrás (cara no pulida) de las obleas se trató de eliminar el óxido de silicio mediante la remoción en una solución al 2% durante 10 min. Posteriormente se evaporó una capa de 300 nm de aluminio sobre esta cara y se aplicó un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a temperatura de 550° C durante 10 minutos en atmósfera de N₂. De acuerdo a la literatura, el aluminio impurifica y hace al silicio p⁺, ayudando a reducir la recombinación en el contacto posterior debido al campo eléctrico que aparece entre las regiones p y p⁺. Al mismo tiempo, esto permite obtener un contacto óhmico con otros metales. La evaporación de aluminio y su aleación al silicio a temperaturas mayores de 575 °C permite reducir la velocidad de recombinación en la superficie posterior. Por esto, este proceso es muy importante. Normalmente se realiza la aleación a temperaturas de 600 °C. La región donde existe una elevada concentración de aluminio, produce una elevada concentración de esfuerzos en la red cristalina. Esto puede ayudar a que sea una región de sumidero para otras impurezas metálicas, por lo que se aprovecharía este fenómeno para extraer las impurezas indeseables desde el volumen de la celda hacia la región superficial, donde aquellas se vuelven eléctricamente inactivas. A este fenómeno se le llama extracción de impurezas metálicas [138].

(ii) Remoción de la capa de óxido de silicio

En la parte superior (pulida) de la oblea se trató de eliminar el óxido con una solución de ácido fluorhídrico (HF) a concentración del 27 % en agua durante diferentes duraciones (1-20 min) antes de depositar la película delgada semiconductor. Se observó que un periodo de reacción de 10 min es suficiente para obtener la superficie libre de la capa nativa de óxido. En este proceso el HF causa la reacción [139]:



(iii) Depósito de la película delgada de compuestos semiconductores

Sobre la oblea de silicio monocristalino sujeta a los procesos (i) y (ii) se deposita una película semiconductor MX por la técnica del depósito químico a temperaturas menores a 80 °C. Después se aplicó un tratamiento térmico post-depósito a temperaturas menores a 300°C.

(iv) Depósito de contactos de plata sobre la película semiconductor

Para los contactos se utilizó pintura de plata marca DUPONT PV470 para formar una red de 2 x 2 mm de apertura y se secó en aire este contacto a 80 °C durante 30 – 40 minutos para obtener una red con resistencia menor a 0.5 Ω a 2 mm de separación.

2.2 Técnicas de caracterización

Caracterización eléctrica

Para el estudio de películas delgadas MX se utilizaron contactos de pintura de plata marca DUPONT y se secaron en aire a 90 °C durante 30 – 40 minutos.

Para la medición de las curvas *J-V* y fotorrespuesta de los semiconductores MX se utilizó el equipo computarizado que consiste en una fuente de voltaje Keithley 230 y un medidor de fuente de corriente Keithley 619. La iluminación fue a través de una lámpara de tungsteno halógeno marca Lumiacion con temperatura de filamento de 3300 K. Se posicionó la lámpara de tungsteno halógeno fue calibrada para proveer la intensidad de iluminación de 1000 W/m² sobre la muestra.

En el caso de la fotorrespuesta se utilizó un voltaje de 10 V entre dos electrodos de pintura de plata de 5 mm de longitud y 5mm de separación entre ellos.

A partir de la medición de la fotorrespuesta se calculó mediante el método de placas planas paralelas la resistividad a través de la siguiente ecuación (2.2) :

$$\rho = \frac{Vad}{Ib} \quad \text{donde: } \begin{array}{l} \rho \text{ resistividad en } \Omega \text{ cm} \\ V \text{ voltaje aplicado en V} \\ d \text{ espesor de la película en cm} \\ a \text{ longitud de electrodos en mm} \\ b \text{ distancia entre electrodos mm} \\ I \text{ corriente en oscuridad A} \end{array} \quad (2.2)$$

Se estimó el producto $\mu\tau$ de los portadores fotogenerados en las películas de Bi_2S_3 . La tasa de generación de los pares electrón-hueco debido a la iluminación de la muestra (G) es igual a N_p/d donde N_p es el flujo de fotones de una lámpara de tungsteno-halógeno con temperatura de filamento de 3300 K. El valor de N_p se obtiene a partir de la absorción óptica de los fotones en $h\nu > E_g$ para cada espesor dado. A partir de la ecuación (2.3):

$$\Delta\sigma = G \mu\tau q$$

donde:
 $\Delta\sigma$ es la diferencia de conductividades en iluminación y en oscuridad
 $\mu\tau$ es el producto de la movilidad por el tiempo de vida

Caracterización óptica

Para los espectros de reflectancia (R) y transmitancia (T) se utilizó el espectrofotometro UV-VIS-NIR marca Simadzu modelo 3101PC. En el cálculo del coeficiente de absorción (α), se consideró reflexiones múltiples mediante la siguiente expresión matemática [140] (2.4):

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

donde:
 α coeficiente de absorción óptica en cm^{-1}
 d espesor de la película en cm
 R reflectancia

Análisis de brechas mediante la gráfica $(\alpha h\nu)^n$ vs $h\nu$ se considera n es 2 para transiciones directas, $2/3$ para transiciones directas prohibidas, $1/2$ transiciones indirectas y $1/3$ para transiciones indirectas prohibidas [140].

Estructura cristalina

Para la caracterización de la estructura cristalina de las películas delgadas, se utilizó la técnica de difracción de rayos X (XRD) mediante el equipo marca RIGAKU modelo DMAX2000 en la configuración de ángulo de haz rasante con radiación de Cu-K α (0.15604 nm). A partir del programa JADE 6.5, se obtuvieron los valores del tamaño de cristal (D - diámetro) en las películas delgadas. Este programa calcula el D a partir de la posición y ancho de cada pico utilizando la fórmula de Scherrer [141] ecuación (2.5):

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos \theta}$$

donde: D diámetro promedio de cristal \AA
 λ longitud de onda de rayos-X (1.5604 \AA)
 β ancho del pico en rad, a la mitad de la altura máxima del pico.
 θ ángulo de Bragg

Se utilizó el perfilometro Alpha Step 100 para obtener los espesores de las películas depositadas por las diferentes técnicas.

2.3 Heterounión p-Si/n-CdS

2.3.1 Depósito de la película CdS

Las películas de CdS se depositaron sobre vidrio para su caracterización óptica y eléctrica. Para este depósito se utilizó la formulación reportada en [91] que se presenta en la tabla 2.1:

Tabla 2.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Nitrato de cadmio	J. T. Baker	0.1 M	25 ml
Citrato de Sodio	Fermont	1 M	15 ml
Hidróxido de amonio	J. T. Baker	16 M	25 ml
Tiourea	Fermont	1 M	5 ml
Agua destilada			53 ml

Se depositó la película de CdS a temperatura de 80 °C durante un tiempo de 60 min y se alcanzó un espesor de 90 a 100 nm.

Caracterización de la película CdS

2.3.2 Estructura cristalina por XRD

Películas delgadas de sulfuro de cadmio con espesor de 90 nm fueron empleadas para la caracterización estructural. En la figura 2.2 se observan el patrón de XRD (Haz rasante 1°) para una película delgada de CdS horneada en aire durante 15 min a temperatura de 250 °C. La película muestra picos en valores de $2\theta = 24.8^\circ$ (100), 26.5° (002) y 28.1° (101). Los picos coinciden con el patrón estándar (41-1049) del mineral Greenockite con estructura hexagonal.

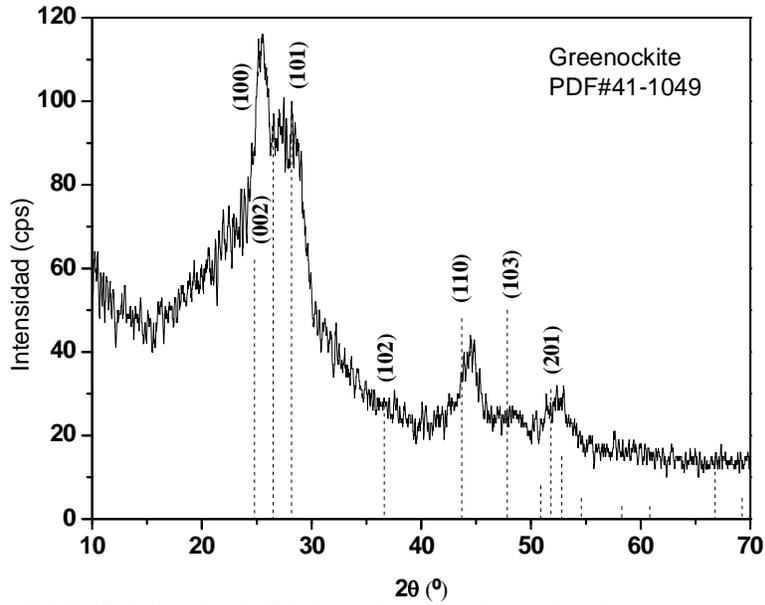


Fig. 2.2 XRD de la película CdS hornada en aire durante 15 min, a temperatura de 250 °C.

2.3.3 Propiedades ópticas de la película CdS

La fig. 2.3 muestra las propiedades ópticas de las películas delgadas de CdS de 95 nm de espesor. En la fig.2.3 a) se muestra el coeficiente de absorción, y se observa un incremento a partir de la energía de 2.4 eV. El análisis de las brechas de energía en base a estos datos, muestran que las películas delgadas de CdS tienen un valor de brecha de energía directa de 2.58 eV. Cuando se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Fig. 2.3b) para transiciones directas se obtiene un factor de correlación R de la regresión lineal > 0.999 .

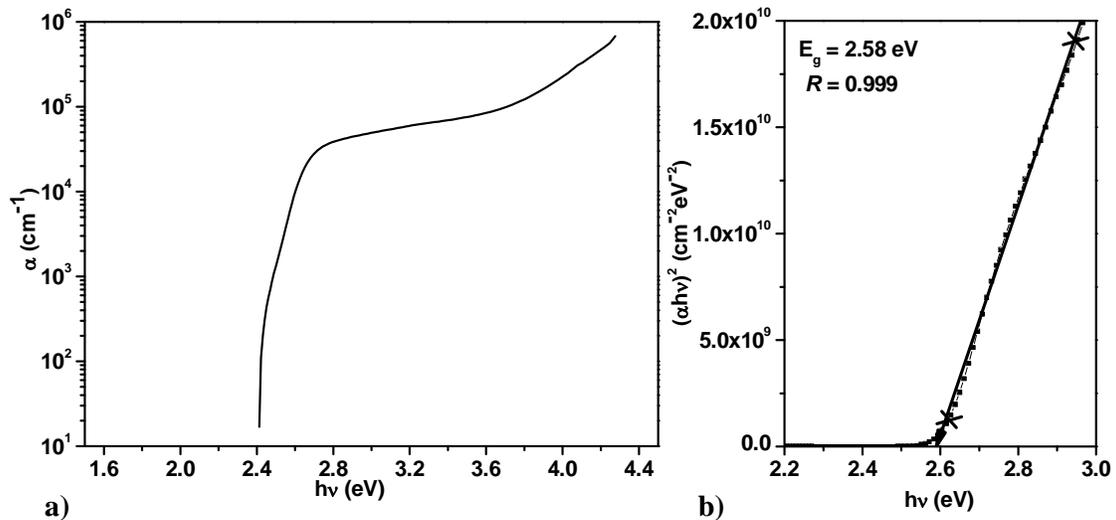


Fig. 2.3 Propiedades ópticas de la película de CdS de 100 nm de espesor.
a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía.

2.3.4 Propiedades eléctricas de la película CdS

En la Fig. 2.4 se muestra la fotoconductividad de la película CdS antes y después de hornear. La conductividad en oscuridad para las películas sin hornear, fue de $3.2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, y en iluminación se incrementó por 5 órdenes hasta $0.05 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. La elevada fotosensibilidad de las películas de CdS por depósito químico se ha reportado anteriormente [91]. Debido a las elevadas concentraciones de trampas en la película de CdS existe una retención de los portadores lo que produce un decaimiento lento de la fotoconductividad después de haberse iluminado.

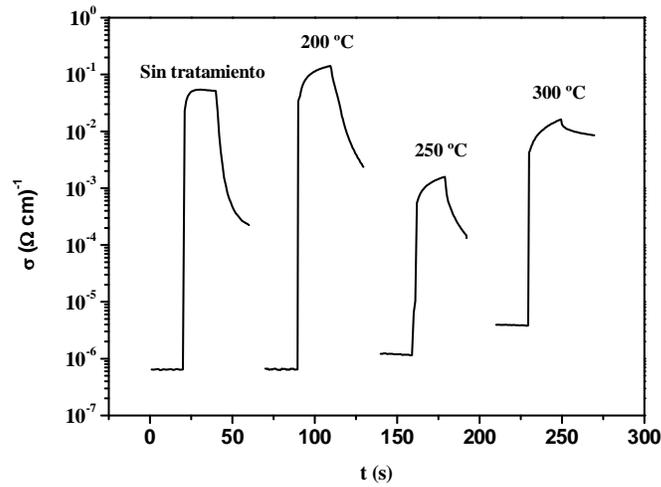


Fig. 2.4 Fotoconductividad la película CdS sometida a diferentes temperaturas de horneado.

2.3.5 Heterounión p-Si/n-CdS diagrama de bandas y curva J-V

En la figura 2.5a) se muestra el diagrama de bandas de energía para la heterounión p-Si/n-CdS en donde se puede observar que la mayor parte de la zona de deserción se abre en el p-Si siendo de alrededor de 250 nm, mientras que en el lado del n-CdS es de alrededor de 30 nm. Por otro lado, en la Fig. 2.5b) se observa que el V_{oc} esperado es de 700 mV y J_{sc} es de 39 mA/cm^2 . De acuerdo a la tabla 1.1, se han alcanzado valores para esta heterounión p-Si/CdS:In/In de V_{oc} de 560 mV y J_{sc} es de 28 mA/cm^2 [10].

La figura 2.5 se obtuvo mediante el programa SCAPS. Los parámetros utilizados en referencias [92,133] y a partir de la caracterización de las películas de CdS se introdujeron en el programa para generar los resultados se presentan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Parámetros utilizados para la heterounión p-Si/n-CdS

	p-Si	n-CdS
d (μm)	500	0.1
E_g (eV)	1.12	2.5
χ (eV)	4.05	4.5
ϵ	11.9	9
σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	1	0.1
μ (cm^2/Vs)	450	350
N_c (cm^{-3})	2.8E19	1.8E19
N_v (cm^{-3})	1.04E19	2.4E18
p ó n (cm^{-3})	10^{16}	10^{15}

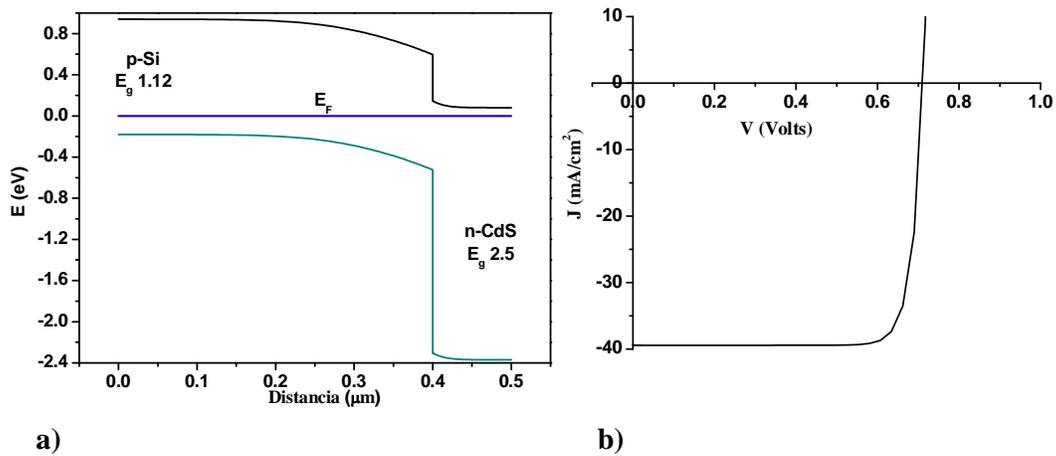


Fig. 2.5 a) Diagrama de bandas de p-Si/n-CdS y b) curva J - V caso ideal.

2.3.6 Curva J - V Heterounión p-Si/n-CdS

En la Tabla 2.3 podemos observar el efecto de la temperatura de horneado en atmósfera de aire de la heterounión p-Si/n-CdS. En todos los casos la estructura presenta efecto fotovoltaico. El V_{oc} es máximo en el caso de la temperatura de horneado de 250 °C donde se observa un V_{oc} de 376 mV, I_{sc} de 3 μA . Al hornear a 300 °C, se degrada la celda: V_{oc} es de 50 mV y I_{sc} es inferior en comparación con las otras temperaturas de horneado. En los otros casos I_{sc} de 2-3 μA .

Tabla 2.3 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-CdS (100 nm) sobre V_{oc} e I_{sc} . Intensidad de 1 kW/m^2 (contacto puntual de Ag).

Temperatura (°C) de horneado	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)
S/T	220	3
200	287	2
250	376	3
300	50	-

En la figura 2.6 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-CdS horneada a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min en atmósfera de aire, la celda presenta un $V_{oc} = 402 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 38 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$. En la tabla 2.4 se muestran los principales parámetros de esta estructura obtenidos mediante la metodología mostrada en la sección 1.6 utilizando la función Lambert-W siendo el principal de ellos, el valor de la eficiencia de conversión de $10^{-3} \%$.

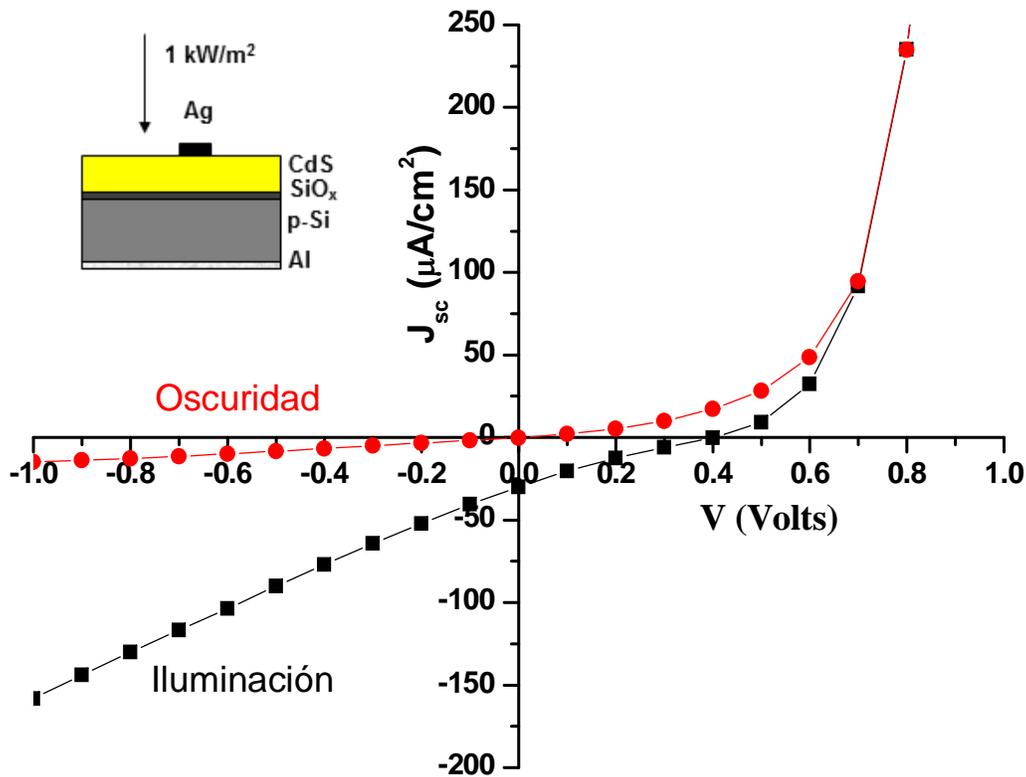


Fig. 2.6 Curvas J - V de la heterounión (p)Si/(n)CdS horneada en atmósfera de aire durante 15 min a $250 \text{ }^\circ\text{C}$. La película de CdS fue depositada durante 6 hr a $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla 2.4 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión (p)Si/(n)CdS.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	402
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.038
Area (cm ²)	0.04	0.04
FF (%)	-	26
η (%)	-	10⁻³
r_s (Ω cm ²)	50	49
r_p (Ω cm ²)	1386	478
M	2.4	2.43
J_0 (mA/cm ²)	1.2E-3	2.00E-03

La eficiencia alcanzada en heterounión p-Si/n-CdS es baja en comparación con los resultados reportados en la tabla 1.1. Por lo que se puede notar que el método de depósito de la capa de CdS sobre el silicio es determinante. Las heterouniones fabricadas por métodos en vacío llevan a eficiencias elevadas ~ 10%. En la sección 3.4 se describen los efectos relacionados a la pérdida de eficiencia de heterouniones fabricadas por depósito químico por presencia de óxido de silicio formado en la interfase de la unión.

2.3.7 η_L y J_L de la heterounión p-Si/n-CdS

En la figura 2.7 podemos observar el cálculo de la eficiencia óptica teórica de la heterounión p-Si/n-CdS a diferentes espesores de silicio y CdS. Claramente se puede observar que tanto la eficiencia como la densidad de corriente dependen fuertemente del espesor del silicio. Para la heterounión con espesor de 300 μ m de silicio y 300 nm de espesor de CdS se obtiene una eficiencia óptica y densidad de corriente teórica aproximadamente del 49% y 39 mA/cm² respectivamente. Sin embargo, con el espesor de la película de CdS (300 nm) y espesores delgados de la película del silicio de 1 μ m es posible obtener eficiencias ópticas hasta del 17%. Al incrementar el espesor de la película de CdS de 50 nm a 300 nm existe un incremento de η_L del 6% en promedio y J_L es dominada por el espesor del silicio, Fig. 2.7b).

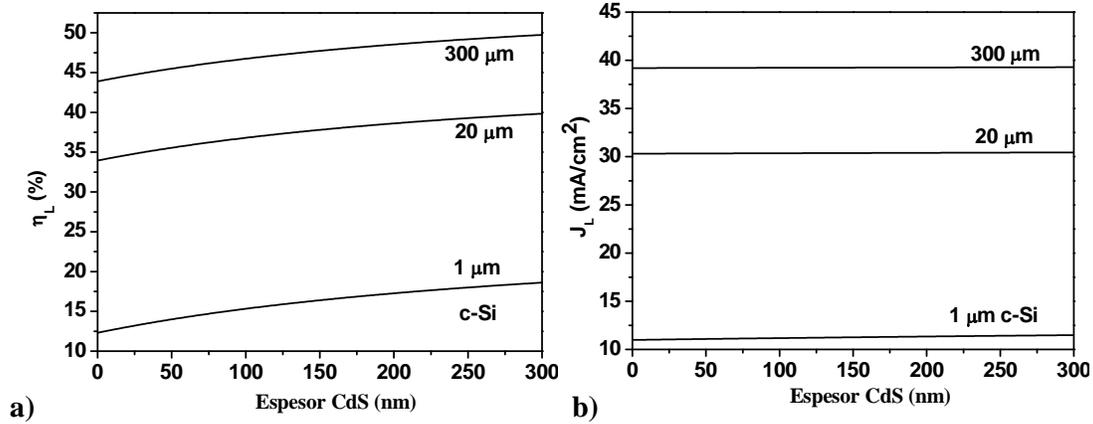


Fig.2.7 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión (p)Si/(n)CdS.

2.4 Heterounión p-Si/ n-sulfuro de zinc (ZnS)

2.4.1 Depósito de la película ZnS

Las películas de ZnS se depositaron sobre vidrio para su caracterización óptica y eléctrica. Se obtuvieron estas películas a partir de la siguiente formulación [142]:

Tabla 2.5 Reactivos para el depósito de películas delgadas de ZnS.

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Sulfato de Zinc	J. T. Baker	1 M	5 ml
Trietanolamina	J. T. Baker	3.7 M	5.4 ml
Solución pH 10	-	-	4.4 ml
Tioacetamida	Industrial	1 M	2 ml
Agua destilada			83.2 ml

Se depositó la película de ZnS a temperatura de 23 °C durante un tiempo de 44 h y se alcanzó un espesor de 260 nm.

Caracterización de la película ZnS

2.4.2 Análisis de estructura cristalina de la película ZnS

Películas delgadas de sulfuro de zinc con espesor de 260 nm fueron empleadas para la caracterización estructural. En la figura 2.8 se observan los patrones de XRD (haz rasante 1 °) para películas delgadas de ZnS horneadas en aire durante 30 minutos a temperatura de 300 °C. No se observan en el patrón de XRD picos de difracción bien definidos para comparar con los minerales wurzita (PDF-36-1450-hexagonal) o sphalerita (PDF-05-0566). Así es difícil poder identificar las fases que están presentes.

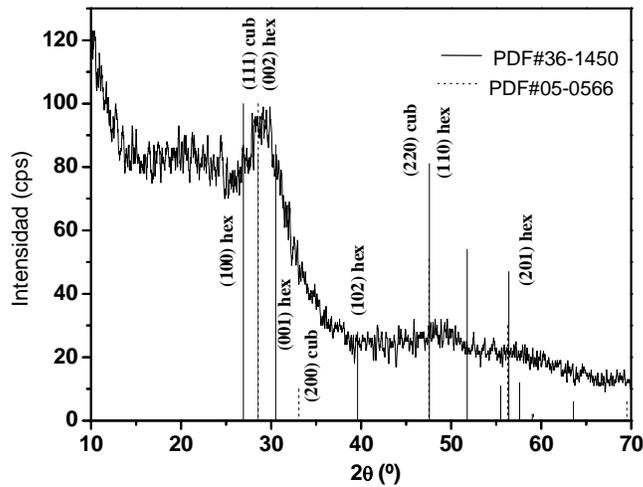


Fig. 2.8 Difractograma de la película ZnS horneada en aire durante 30 min, a temperatura de 300 °C.

2.4.3 Propiedades ópticas de la película ZnS

La fig. 2.9 muestra las propiedades ópticas de las películas delgadas de ZnS de 260 nm. En la fig.2.9a) se muestra el coeficiente de absorción óptica. Se observa un incremento abrupto en α a partir de la energía de fotón de 3.43 eV. El análisis de brechas de energía en base a estos datos, muestra que las películas delgadas de ZnS tienen un valor de brecha de $E_g = 3.43$ eV. Cuando se grafica $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ (Fig. 2.9b) para transiciones directas, el factor de correlación R de la regresión lineal es > 0.998 .

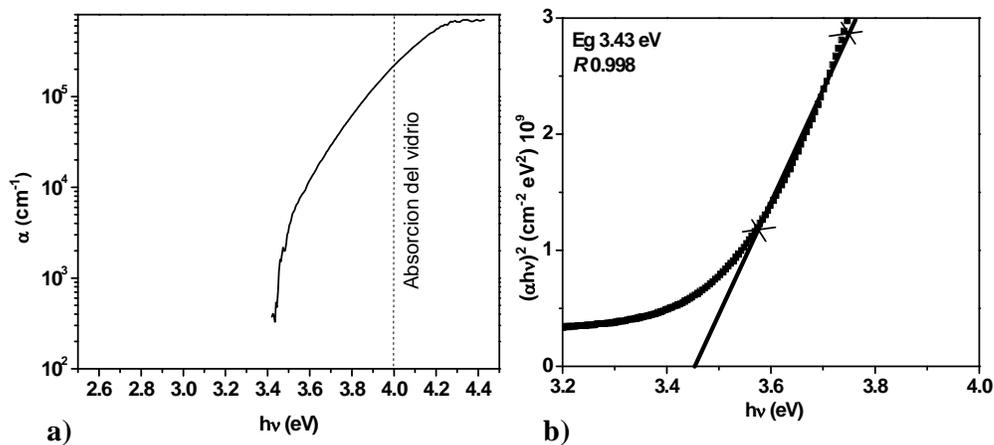


Fig. 2.9 Propiedades ópticas de la película de ZnS (260 nm). a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía.

2.4.4 Propiedades eléctricas de la película de ZnS

En la Fig. 2.10a) se muestra la fotoconductividad de la película ZnS antes y después de hornear. Se observa que la conductividad en las películas sin hornear es de $3.1 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, sin presentar fotosensibilidad. Al hornear la película en aire a 300 y 400 °C durante 30 min, la fotoconductividad en oscuridad de $3.4 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ se incrementa a $0.002 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. En la Fig.2.10b), se muestra la curva I - V de la película de ZnS con contacto de plata, y se observa que el comportamiento es óhmico.

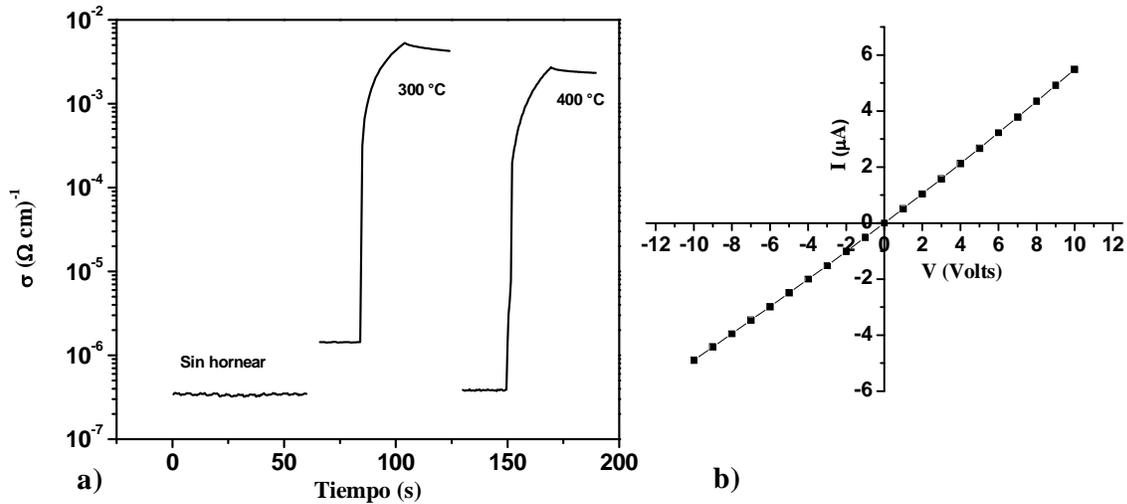


Fig. 2.10 a) Fotoconductividad la película ZnS sometida a diferentes temperaturas de horneado. b) curva I - V de ZnS/Ag.

2.4.5 η_L y J_L de la heterounión p-Si/n-ZnS

En la figura 2.11 podemos observar el cálculo de la eficiencia óptica teórica de la heterounión p -Si/ n -ZnS a diferentes espesores de silicio y ZnS. Claramente se puede observar que tanto la eficiencia como la densidad de corriente dependen fuertemente del espesor del silicio. Para la heterounión con espesor de 300 μm de silicio y 300 nm de espesor de ZnS se obtiene una eficiencia óptica y densidad de corriente teórica aproximadamente del 44% y 39 mA/cm^2 , respectivamente. Sin embargo, con un espesor de la película de ZnS de 300 nm y espesores delgados de la película del silicio de 1 μm es posible obtener eficiencias ópticas hasta del 12.5% y J_L de 11 mA/cm^2 .

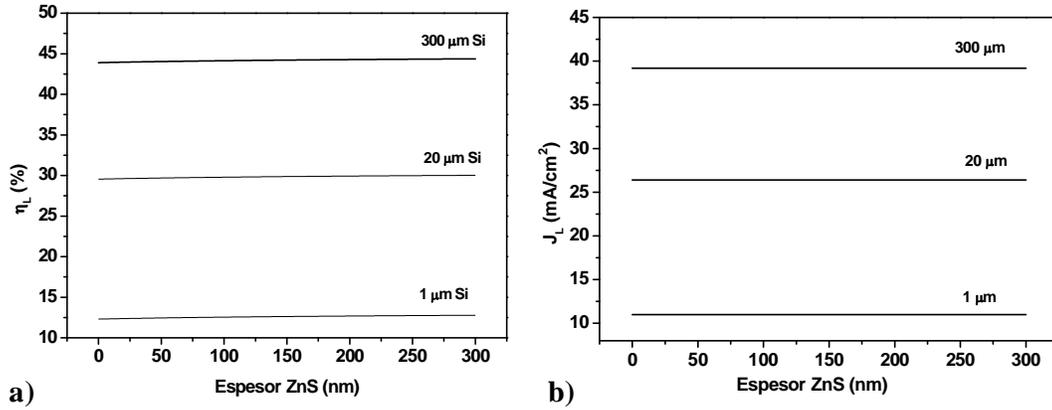


Fig. 2.11 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión p-Si/n-ZnS.

2.4.6 Heterounión p-Si/n-ZnS diagrama de bandas y curva J-V

En la figura 2.12a) se muestra el diagrama de bandas de energía para la heterounión p-Si/n-ZnS en donde se puede observar que la mayor parte de la zona de deserción se abre en el p-Si siendo de alrededor de 250 nm, mientras que en el lado del n-ZnS es de alrededor de 200 nm. Por otro lado, en la Fig. 2.12b) se observa el V_{oc} esperado es de 820 mV y J_{sc} es de 42 mA/cm².

La figura 2.12 se obtuvo mediante el programa SCAPS. Los parámetros utilizados en referencias [92,133] y a partir de la caracterización de las películas de ZnS se introdujeron en el programa para generar los resultados se presentan en la tabla 2.6.

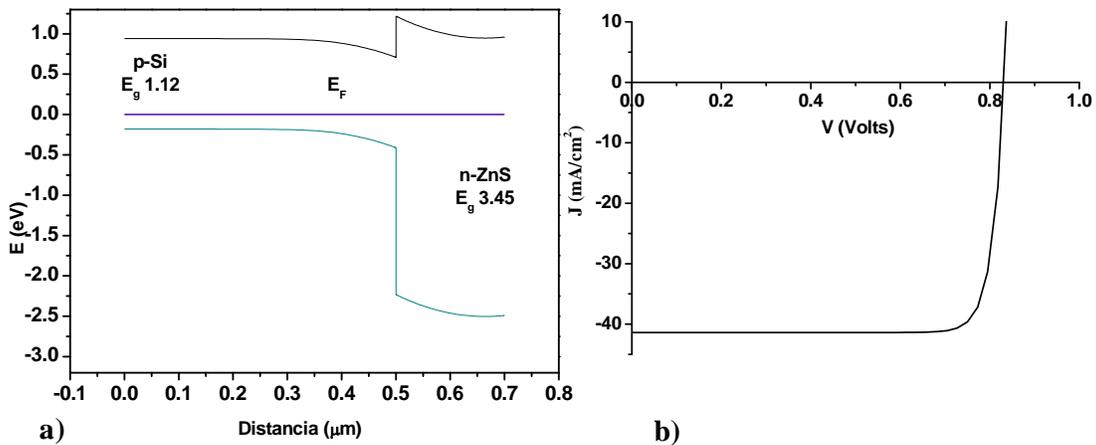


Fig. 2.12 a) Diagrama de bandas de p-Si/n-ZnS y b) curva J-V caso ideal.

Tabla 2.6 Parámetros utilizados para la heterounión p-Si/n-ZnS

	p-Si	ZnS
d (μm)	500	0.2
E_g (eV)	1.12	3.43
χ (eV)	4.05	3.54
E	11.9	9.6
σ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	1	10 ²
μ (cm^2/Vs)	450	130
N_c (cm^{-3})	2.8E19	1.8E19
N_v (cm^{-3})	1.04E19	2.4E18
p ó n (cm^{-3})	10 ¹⁶	10 ¹⁴

2.4.7 Curva J-V de la heterounión p-Si/n-ZnS

En la Tabla 2.7 podemos observar el efecto de la temperatura de horneado en atmósfera de aire de la heterounión p-Si/n-ZnS (260 nm). Sin tratamiento térmico el dispositivo no presenta efecto fotovoltaico. Al hornear, el dispositivo presenta efecto fotovoltaico. Para la temperatura de horneado de 300 °C, se observa que $V_{oc} = 390$ mV y $I_{sc} = 3$ μA .

Tabla 2.7 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-ZnS (260 nm) sobre V_{oc} e I_{sc} . Intensidad de 1 kW/m² (contacto puntual de Ag).

Temperatura (°C) de horneado	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)
S/T	-	-
200	190	-
250	223	1
300	390	3
350	245	3
400	64	-

En la figura 2.13 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-ZnS horneada a 300 °C durante 15 min en atmósfera de aire. La celda presenta un $V_{oc} = 390$ mV e $J_{sc} = 0.046$ mA/cm². En la tabla 2.8 se muestran los principales parámetros de esta estructura obtenidos mediante la metodología mostrada en la sección 1.6 siendo el principal de ellos, el valor de la eficiencia de conversión de 10⁻³ %. Sin embargo, de acuerdo a la simulación de esta heterounión, se observa que la obtenida experimentalmente es cercana a la obtenida por SCAPS, fig. 2.12b), por lo que puede deberse a que la mitad de la zona de deserción se abre del lado del ZnS además de que los portadores generados en el lado del p-Si se recombinan en la interfase al llegar a la capa de ZnS, lo que produce una elevada pérdida de J_{sc} . En la sección 3.4 se

describen los efectos relacionados a la pérdida de eficiencia de estas heterouniones fabricadas por depósito químico.

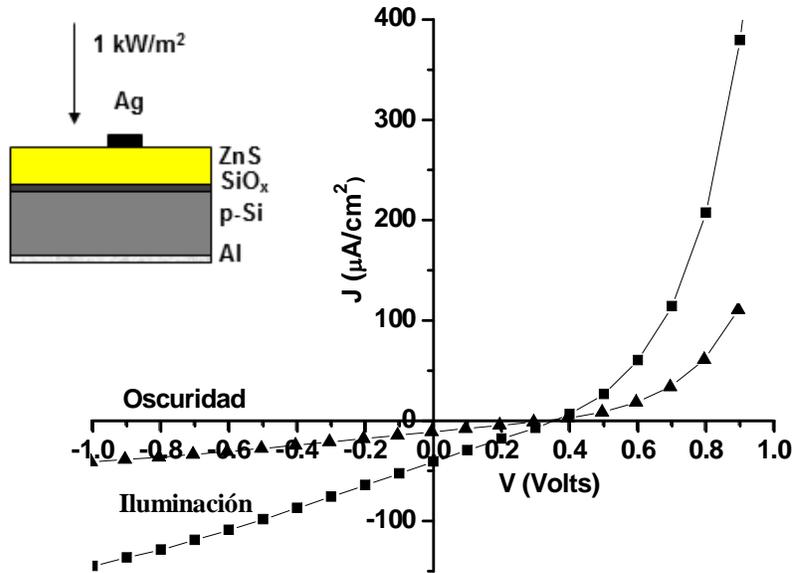


Fig. 2.13 Curvas J - V de la heterounión p-Si/n-ZnS (260 nm) horneada en atmósfera de aire durante 30 min a 300 °C

Tabla 2.8 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-ZnS.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	390
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.046
Area (cm ²)	0.04	0.04
FF (%)	-	25
η (%)	-	10 ⁻³
r_s (Ω cm ²)	56	83
r_p (Ω cm ²)	398	350
m	2.3	2.34
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻³	10 ⁻³

2.5 Heterounión p⁺-Si/p-SnS

2.5.1 Depósito de la película SnS

Las películas de SnS se depositaron sobre vidrio para su caracterización óptica y eléctrica. Se obtuvieron las películas a partir de la siguiente formulación [143]:

Tabla 2.9 Reactivos para el depósito de películas delgadas de SnS.

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
1 gr de Cloruro de estaño	J. T. Baker	Disuelto en acetona	5 ml
Trietanolamina	J. T. Baker	3.7 M	12 ml
Agua destilada	-	-	65 ml
Tioacetamida	Industrial	1 M	8 ml
Hidroxido de amonio	J. T. Baker	4 M	10 ml

Se depositó la película de SnS a temperatura de 55 °C durante un tiempo de 4 h y se alcanzó un espesor de 300 nm.

Caracterización de la película SnS

2.5.2 *Análisis de XRD de la película SnS*

Películas delgadas de sulfuro de estaño con espesor de 300 nm fueron empleadas para su caracterización estructural. En la figura 2.14 se observa el patrón de XRD para película delgada de SnS (haz rasante 2 °) horneadas en aire a 250 °C durante 30 min. En la fig. 2.14 se muestran picos ubicados a $2\theta = 30.49^\circ$ (101) y a 31.53° (111), que es de mayor intensidad (100 %). El material presenta la estructura ortorrómbica similar al mineral Herzenbergita (PDF# 39-0354).

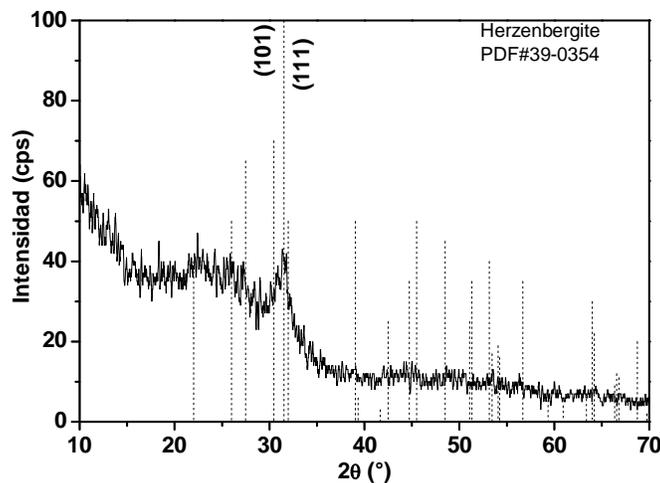


Fig. 2.14 Difractograma de la película SnS hornada durante 30 min, a temperatura de 250 °C.

2.5.3 Propiedades ópticas la película de SnS

La fig. 2.15a) se muestra el coeficiente de absorción óptica de las películas delgadas de SnS (300 nm). El análisis de las brechas de energía en la fig. 2.15b) en base a estos datos, muestra que la película delgada de SnS tiene E_g indirecta de 1.02 eV. Cuando se grafica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ se obtiene un factor de correlación R de la regresión lineal > 0.9998 (Fig 2.15b).

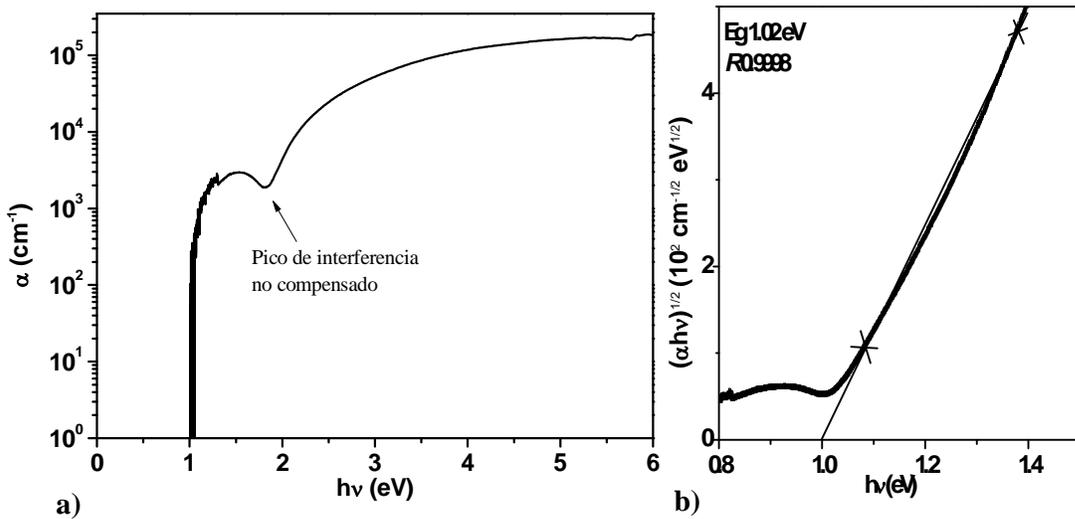


Fig. 2.15 Propiedades ópticas de la película de SnS (300 nm): a) Coeficiente de absorción y b) Análisis de brecha de energía.

2.5.4 Propiedades eléctricas de la película SnS

En la fig. 2.16a) se muestra la fotoconductividad de la película SnS antes y después de hornear. La conductividad en oscuridad para las películas sin hornear, fue de $1.5 \cdot 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que en iluminación aumento a $2.6 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Al hornear en aire a 250°C durante 30 min, σ_o fue de $4.4 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ tipo-p y σ_i fue de $0.006 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Finalmente al hornear en aire a 400°C durante 30 min, la fotoconductividad se incrementa hasta que σ_L fue de $0.17 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ tipo-n. En el caso de la temperatura de 400°C el incremento en la fotoconductividad se debe a la aparición de las fases de $\text{SnS}_2/\text{SnO}_2$ en la superficie, como se había reportado previamente [143]. En la fig. 2.16b), se muestra la curva I - V de la película de SnS con contacto de plata; se observa que el comportamiento es óhmico.

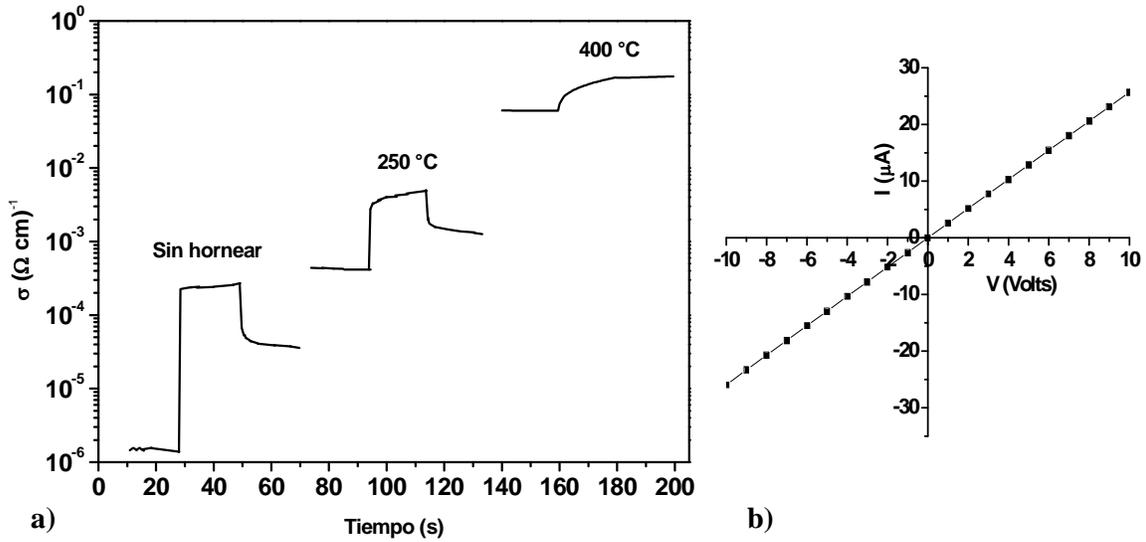


Fig. 2.16 a) Fotoconductividad la película SnS sometida a diferentes temperaturas de horneado. b) curva I - V de SnS/Ag.

2.5.5 Heterounión p^+ -Si/ p -SnS diagrama de bandas y curva J - V

En la figura 2.17a) se muestra el diagrama de bandas de energía para la heterounión p^+ -Si/ p -SnS en donde se puede observar que la mayor parte de la zona de deserción se abre en el p-Si siendo de alrededor de 50 nm, mientras que en el lado del p-SnS es de alrededor de 200 nm. Por otro lado, en la Fig. 2.17b) se observa que el V_{oc} esperado es de 350 mV y J_{sc} es de 39 mA/cm^2 .

La figura 2.17 se obtuvo mediante el programa SCAPS. Los parámetros utilizados en referencias [92,133] y a partir de la caracterización de las películas de SnS se insertaron en el programa para generar los resultados se presentan en la tabla 2.10.

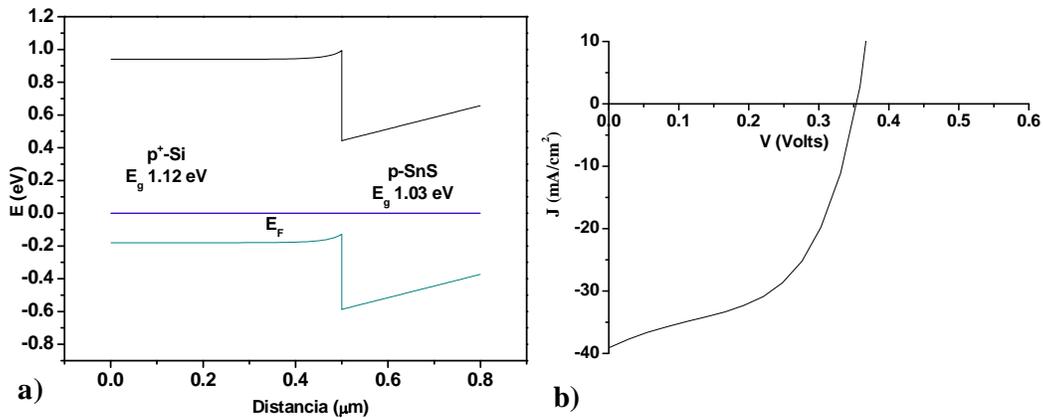


Fig. 2.17 a) Diagrama de bandas de p^+ -Si/ n -SnS y b) curva J - V caso ideal.

Tabla 2.10 Parámetros utilizados para la heterounión p⁺-Si/p-SnS

	p ⁺ -Si	p-SnS
d (μm)	500	0.3
E_g (eV)	1.12	1.03
χ (eV)	4.05	4.6
E	11.9	32
σ ($\Omega\text{ cm}$) ⁻¹	1	10 ⁻²
μ (cm ² /Vs)	450	60
N_c (cm ⁻³)	2.8E19	1.8E19
N_v (cm ⁻³)	1.04E19	2.4E18
p ó n (cm ⁻³)	10 ¹⁶	10 ¹³

2.5.6 η_L y J_L de la heterounión p⁺-Si/p-SnS

En la figura 2.18 podemos observar el cálculo de la eficiencia óptica teórica de la heterounión p⁺-Si/p-SnS a diferentes espesores de silicio y SnS. Claramente se puede observar que tanto la eficiencia como la densidad de corriente dependen fuertemente del espesor del silicio. Para la heterounión con espesor de 300 μm de silicio y 300 nm de espesor de SnS se obtiene una eficiencia óptica y densidad de corriente teórica aproximadamente del 44% y 39 mA/cm² respectivamente. Sin embargo, con el espesor de la película de SnS (300 nm) y espesores delgados de la película del silicio de 1 μm es posible obtener eficiencias ópticas hasta del 17%.

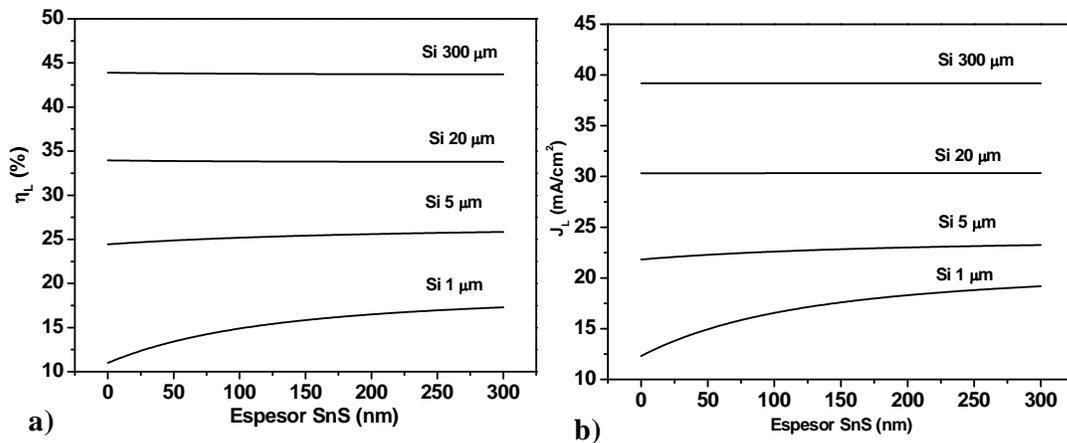


Fig. 2.18 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión (p⁺)Si/(p)SnS.

2.5.7 Curva J-V de la heterounión p⁺-Si/p-SnS

En la Tabla 2.11 podemos observar el efecto de la temperatura de horneado en atmósfera de aire y el espesor del SnS (280 – 430 nm) en la heterounión p⁺-Si/p-SnS, Sin tratamiento térmico el dispositivo no presenta efecto fotovoltaico en ambos casos. V_{oc} es máximo en el caso de la temperatura de horneado de 250 °C donde se observa un V_{oc} de 260 mV para el espesor de SnS de 280 nm . En el caso de 430 nm de espesor se observa un de V_{oc} máximo de 154 mV a 300 °C, por otro lado, I_{sc} es similar en todos los casos de 1 a 2 μ A.

Tabla 2.11 Efecto de la temperatura de horneado y el espesor de SnS en la estructura p⁺-Si/p-SnS sobre V_{oc} e I_{sc} . Las mediciones fueron hechas a intensidad de 1 kW/m² (contacto en un punto de pintura de plata).

Temperatura de Horneado (°C)	SnS (280 nm)		SnS (430 nm)	
	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)
S/T	-	-	-	-
200	200	2	50	-
250	260	1	98	-
300	103	-	154	1
400	92	-	100	1

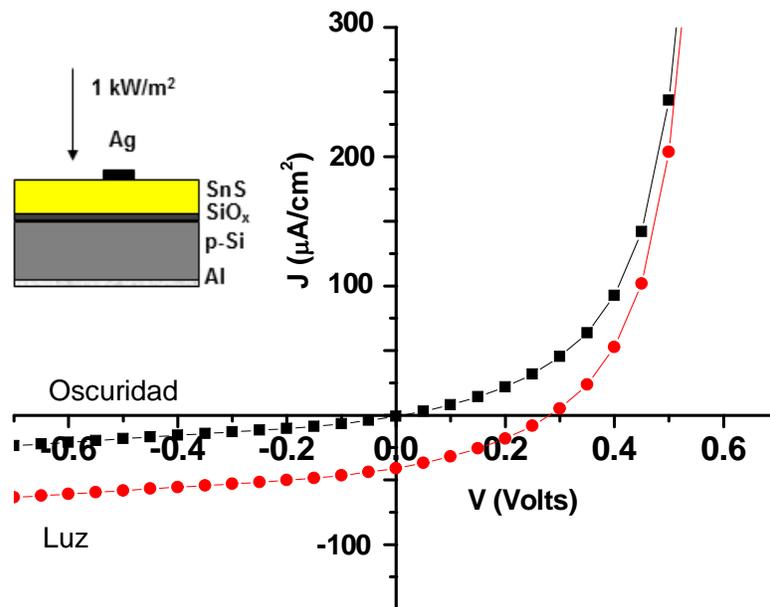


Fig. 2.19 Curvas J-V de la heterounión p⁺-Si/p-SnS (300 nm) horneada en atmósfera de aire durante 30 min a 250 °C.

En la figura 2.19 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p^+ -Si/p-SnS horneada a 250 °C durante 30 min en atmósfera de aire. La estructura presenta un $V_{oc} = 280$ mV e $J_{sc} = 0.047$ mA/cm². En la tabla 2.12 se muestran los principales parámetros de esta estructura. El valor de la eficiencia de conversión es de 10⁻³ %.

Tabla 2.12 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p^+ -Si/p-SnS.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	280
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.047
Area (cm ²)	0.04	0.04
FF (%)	-	29
η (%)	-	10⁻³
r_s (Ω cm ²)	50	45
r_p (Ω cm ²)	572	569
m	2.2	2.3
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

2.6 Resumen de resultados del capítulo 2

A partir del espectro AM1.5 se calculó la eficiencia óptica (η_L) de conversión y densidad de corriente en iluminación teórica (J_L) para las heterouniones, p^+ -Si/p-SnS, p -Si/n-CdS y p -Si/n-ZnS. Se encontró que el incremento del espesor de 50 nm a 300 nm de la películas de SnS contribuye en η_L de alrededor del 7 -10 % a y J_L de 15 a 20 mA/cm² de corriente generada para espesores delgados de silicio (1 μ m a 5 μ m). Por otro lado, a espesores mayores a 20 μ m de silicio, la mayor contribución en la η_L y J_L es dominada por c-Si. En el caso de p -Si/n-ZnS y p -Si/n-CdS, el incremento del espesor de la película no contribuye al aumento de η_L y J_L debido a su elevada E_g .

Las películas delgadas obtenidas por depósito químico fueron caracterizadas como sigue:

Estructura cristalina:

- CdS al hornearse a 250 °C durante 15 min, muestra picos de difracción. Presenta la estructura hexagonal similar al mineral Grenochita (PDF# 41-1049).
- ZnS: Aparentemente no se observan picos de difracción comparables a los minerales wurtzita o sphalerita; es difícil poder identificar las fases

que están presentes; se requiere mediciones más lentas para identificar el tipo de estructura.

- *SnS*: sin hornear y al hornearse a 250 °C durante 30 min, muestra picos de difracción. Presenta la estructura ortorrómbica similar al mineral Herzenbergita (PDF# 39-0354).

Conductividad eléctrica:

- *CdS*: sin hornearse muestran una σ_o de $3.2 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Al hornearse en aire durante 30 min a 250 °C muestran una σ_o de $1.2 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y en iluminación $0.001 \Omega \text{ cm}$.
- *ZnS*: sin hornearse muestran una σ_o de $3.1 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Al hornearse en aire durante 30 min a 300 °C muestran una σ_o de $1.4 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ y en iluminación $0.002 \Omega \text{ cm}$.
- *SnS*: sin hornearse muestran σ_o de $1.5 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y en iluminación de $2.6 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Al hornearse en aire durante 30 min a 250 °C muestran una σ_o de $4.4 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y en iluminación de $0.006 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Brecha de energía:

- *CdS*: se obtuvo una brecha de energía de 2.6 eV con transiciones directas permitidas.
- *ZnS*: se encontró que posee una brecha de energía de 3.4 eV con transiciones directas permitidas.
- *SnS*: se observó una brecha de energía indirecta de 1.04 eV al hornearse a 250 °C en aire.

En el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos por depósito químico, se encontró la temperatura óptima de horneado y se obtuvieron las curvas *J-V* a 1000 W/m^2 :

- *p-Si/n-CdS*: al hornear a 250 °C durante 15 min se observa un V_{oc} de 402 mV y J_{sc} de 0.038 mA/cm^2 (contacto en un punto de plata).
- *p-Si/n-ZnS*: al hornear a 300 °C durante 30 min se observa un V_{oc} de 390 mV y J_{sc} de 0.046 mA/cm^2 (contacto en un punto de plata).
- *p⁺-Si/p-SnS*: al hornear a 250 °C durante 30 min se observa un V_{oc} de 280 mV y J_{sc} de 0.047 mA/cm^2 (contacto en un punto de plata).

En este capítulo, se presentó la metodología para realizar las películas de CdS, ZnS y SnS por depósito químico así como su caracterización óptica, eléctrica y de

estructura cristalina, con el propósito de aplicarse en heterouniones de p-Si cristalino. En todos los casos las heterouniones formadas con p-Si/MX por la técnica del depósito químico, mostraron eficiencias de conversión de 10^{-3} %. En relación a estos resultados y en base a las investigación relacionada con este trabajo reportada en la literatura, se encontró que en la formación de heterouniones de p-Si/MX existe el crecimiento de una capa interfacial de SiO_x en ambientes acuosos. El espesor de esta capa, domina todos los parámetros principales involucrados en la eficiencia de conversión. Por tal motivo, en el siguiente capítulo se presenta la formación de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por diferentes técnicas de depósito para comprobar el efecto del espesor del SiO_x en el funcionamiento de la celda solar.

CAPÍTULO 3

HETEROUNIONES p-Si/n-Bi₂S₃

En el presente capítulo se muestran las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas de Bi₂S₃ obtenidas por los métodos de depósito químico, conversión de Bi a Bi₂S₃ por sulfurización, transporte de vapor Bi₂S₃ y evaporación térmica. Además se estudió el efecto de tratamientos térmicos de las películas en sus propiedades, así como su aplicación en heterouniones de p-Si/n-Bi₂S₃. También se presentan las características y evaluación de la densidad de corriente y eficiencia óptica teórica de la combinación de absorbedores c-Si y Bi₂S₃.

3.1 Heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por depósito químico

3.1.1 Depósito químico de Bi₂S₃

Se utilizó un baño químico preparado como se ha reportado en [77] para depositar las películas delgadas del sulfuro de bismuto sobre vidrio y sobre la oblea de p-Si, posteriormente se realizó su caracterización estructural, óptica y eléctrica. La composición química del baño utilizado esta dado en la Tabla 3.1. Los depósitos fueron realizados a 40 °C durante 2 h.

Tabla 3.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi₂S₃.

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Nitrato de bismuto	Aldrich	0.5 M	10 ml
Trietanolamina	J. T. Baker	3.7 M	8 ml
Tioacetamida	Industrial	1 M	8 ml
Agua destilada			74 ml

La solución de nitrato de bismuto 0.5 M se preparó al disolver 24.25 g de esta sal en 100 ml de trietanolamina 3.7 M.

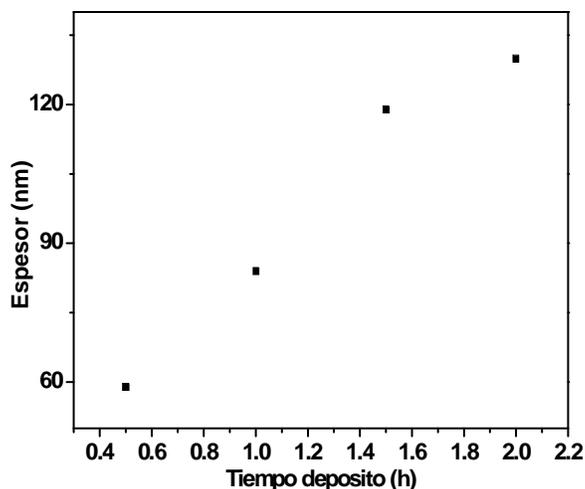


Fig.3.1 Espesores de película de Bi₂S₃ por depósito químico

La fig. 3.1 muestra espesor vs tiempo de depósito de las películas de Bi₂S₃ obtenidas por depósito químico. Las muestras obtenidas fueron horneadas a temperaturas de 200 °C a 300 °C y vacío de 300 mTorr en atmósferas de nitrógeno, con una duración de 30 min.

3.1.2 Análisis de XRD de Bi₂S₃

En la figura 3.2 podemos observar el efecto del tratamiento térmico en la estructura cristalina de la película de sulfuro de bismuto. Se ha reportado que esta película es amorfa sin procesos de horneado [78]. Sin embargo, al ser horneada a cierta temperatura, la película se cristaliza. Al hornear a temperatura 200 °C el patrón de XRD de la película no presenta picos. Al hornear a temperaturas de 250 °C a 300 °C el patrón de XRD de la película presenta picos de difracción que concuerdan con los del mineral Bismutinita (PDF#17-0320) con composición química Bi₂S₃ y presenta tamaños de cristal D de 11-14 nm.

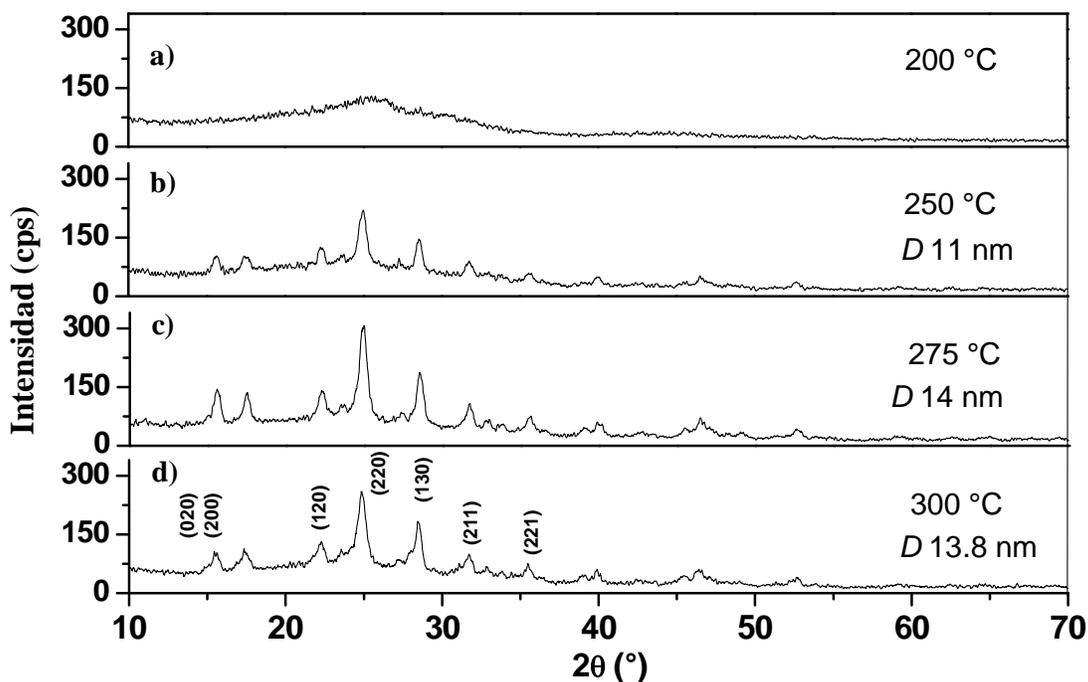


Fig. 3.2 Difractograma de la película Bi₂S₃ horneada a 300 mTorr en nitrógeno durante 30 min: a) 200 °C, b) 250 °C, c) 275 °C, d) 300 °C.

3.1.3 Propiedades ópticas de la película Bi₂S₃.

En la fig. 3.3 se muestran las propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi₂S₃ de espesor de 230 nm. En la fig.3.3a) se muestra el coeficiente de absorción óptica de la película horneada. Se observa un incremento de α a partir de la energía de 1.4 eV. El análisis de las brechas de energía en base a estos datos, muestra que las películas delgadas de Bi₂S₃, tienen un valor de E_g directa de 1.45 eV. Cuando se grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ (Fig 3.3b) se obtiene un factor de correlación R de la regresión lineal > 0.9991 . Así las transiciones son prohibidas a través de una brecha directa.

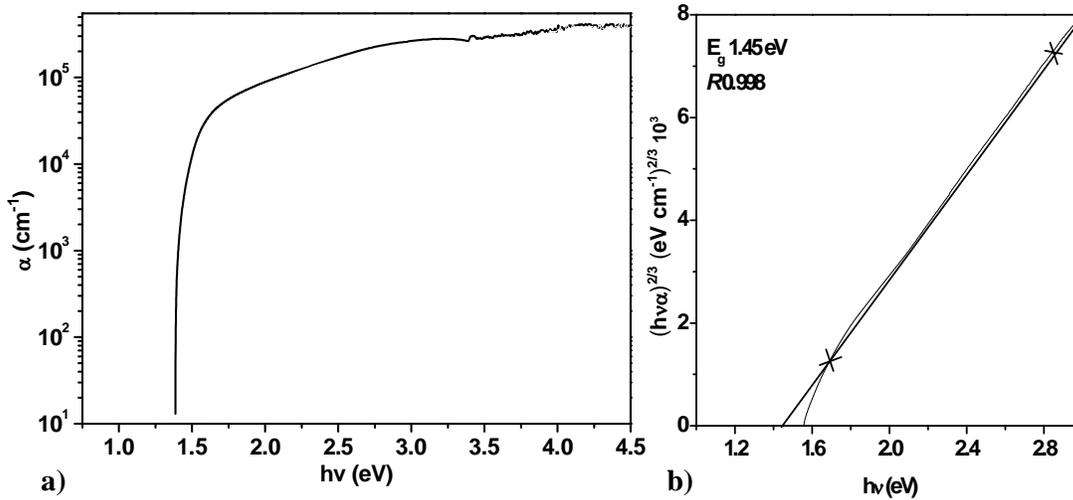


Fig. 3.3 a) Coeficiente de absorción óptica y b) Análisis de brecha de energía de la película Bi₂S₃ horneada a 250 °C en N₂.

3.1.4 Propiedades eléctricas de la película Bi₂S₃

En la figura 3.4a) podemos observar el efecto del tratamiento térmico en la fotoconductividad de la película de Bi₂S₃. Todas las películas presentan fotoconductividad. En el caso de la película sin hornear se observó que tiene la menor conductividad en oscuridad 10⁻⁶ (Ω cm)⁻¹. Al hornear, la película resulta más conductiva, a temperaturas de horneado de 200 °C, 250 °C, 275 °C y 300 °C la conductividad varía de 2x10⁻³ a 4.6 (Ω cm)⁻¹. Al hornear, la conductividad de la película aumenta conforme se aumenta la temperatura de horneado. En la Fig. 3.4b) se observa que el comportamiento es óhmico al utilizar contactos de plata.

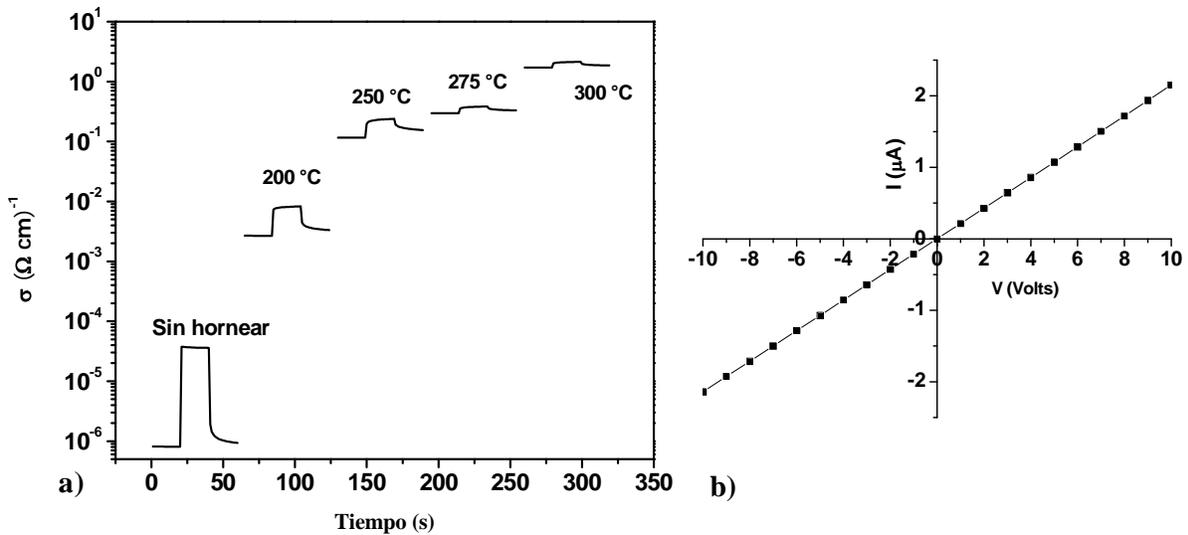


Fig. 3.4 a) Fotoconductividad de la película Bi₂S₃ sometida a diferentes temperaturas de horneado y b) curva I-V de contacto Bi₂S₃/Ag.

3.1.5 Efecto de la concentración de HF sobre la superficie de silicio en las propiedades eléctricas de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃

Las heterouniones de p-Si/n-Bi₂S₃ se fabricaron siguiendo el procedimiento mostrado en la figura 2.1 (Sec. 2.1). En la tabla 3.2 se muestra el efecto de la concentración del HF sobre los parámetros V_{oc} y I_{sc} de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃. El tratamiento de HF se realizó sobre la oblea de p-Si antes de depositar la capa de n-Bi₂S₃ (nm) por depósito químico y posteriormente se horneó en N₂ a 250 °C durante 30 min.

En la tabla 3.2 podemos observar que la variación de V_{oc} e I_{sc} depende de la duración del tratamiento y de la concentración del HF. En el caso de la concentración del 2.2 % se observa un incremento del V_{oc} de 173 a 258 mV e I_{sc} de 2 – 46 μ A al aumentar la duración del ataque químico de 10 a 60 min. Al aumentar la concentración al 27 % del HF se observan valores máximos de V_{oc} de 421 mV e I_{sc} de 102 μ A (a 10 min del ataque químico). Sin embargo, para la fabricación de heterouniones de c-Si, se tomó como referencia del ataque químico la concentración del 27 % HF y duración de la remoción de 10 min. Las propiedades eléctricas de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ dependen fuertemente del tratamiento de la superficie del silicio.

Tabla 3.2 Efecto de la concentración del HF sobre el V_{oc} e I_{sc} de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ (200 nm) (contacto puntual) I = 1kW/m².

Tiempo (min)	Concentración HF									
	2.2 %		9 %		13 %		27 %		36 %	
	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μ A)								
10	173	2	166	8	407	31	421	102	395	80
20	200	20	230	20	428	33	380	60	390	75
30	210	31	380	41	434	36	415	60	380	57
45	190	33	413	42	430	90	408	82	389	54
60	258	46	401	56	402	65	404	74	405	55

La superficie del c-Si es altamente inestable químicamente debido a los enlaces sueltos, de modo que al ser expuesta a medios acuosos o ambientes de aire reaccionará la superficie para formar una película delgada de 1-2 nm de SiO₂ llamada óxido nativo [144]. Cuando una superficie del óxido nativo se expone a una solución de HF, rápidamente el óxido se remueve y produce enlaces con terminaciones en la superficie

en mayor cantidad de Si-H además de Si-F y Si-OH. El efecto de las terminaciones de Si-H y Si-F permitirá una reducción de las recombinaciones superficiales incrementado el tiempo de vida de los portadores minoritarios en la superficie [145]. Se ha reportado que al incrementar la concentración de la solución de HF permitirá mantener la superficie saturada con los enlaces de Si-H y Si-F. Por otro lado, cuando existe una ausencia de los iones de F⁻, los enlaces de Si-OH producirán la formación del SiO₂ nuevamente [143]. En relación a ello, el aumento del V_{oc} e I_{sc} al incrementar la concentración de HF mostrado en la tabla 3.2, se atribuye a la contribución de los enlaces de Si-H y Si-F.

3.1.6 Efecto de la temperatura de horneado en las propiedades eléctricas de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃

Los tratamientos térmicos en las películas delgadas de compuestos semiconductores, permiten mejorar sus propiedades ópticas y eléctricas con el propósito de mejorar el desempeño de la celda solar. En la tabla 3.3 podemos observar el efecto de la temperatura de horneado en uniones de p-Si/n-Bi₂S₃. En el caso de la temperatura de 200 °C se observa un $V_{oc} = 277$ mV y I_{sc} menor a 1 μA. Esto se atribuye a la baja conductividad de la película $10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ de Bi₂S₃ (Fig. 3.4a)) lo que produce una elevada resistencia en serie reduciendo el valor de I_{sc} . Al incrementar la temperatura de horneado hasta 250 °C se observa un $V_{oc} = 425$ mV e $I_{sc} = 130$ μA. Esta mejora es debida al incremento en la cristalinidad y conductividad de la película de Bi₂S₃ (Figs. 3.3 y 3.4).

Tabla 3.3 Efecto de la temperatura de horneado de las heterouniones p-Si/n-Bi₂S₃ sobre el V_{oc} e I_{sc} . $I = 1 \text{ kW/m}^2$ (contacto en un punto de pintura de Ag).

Temperatura (°C) de horneado	V_{oc} (mV)	I_{sc} (μA)
200	277	-
225	327	11
250	425	130
275	380	20
300	344	40

3.1.7 Efecto del óxido nativo de la interfase de p-Si/n-Bi₂S₃ en la curva J-V

En la realización de heterouniones de p-Si utilizando la capa de Bi₂S₃, se obtendrá una estructura del tipo p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃, en donde el SiO₂ es un material aislante y sus propiedades ópticas y eléctricas afectarán de manera directa los parámetros principales de la celda solar. En la tabla 3.4 se muestran las propiedades del SiO₂ en donde se observa su baja conductividad de 10⁻¹⁶ (Ω cm)⁻¹ y su E_g de 9 eV. En relación a ello, la estructura del tipo p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ puede ser considerada como una estructura semiconductor-aislante-semiconductor (SIS).

Tabla 3.4 Propiedades del SiO₂ [133]

Estructura	Amorfa
d (nm)	2
E _g (eV)	9
χ (eV)	0.9
ε	3.9
σ (Ω cm) ⁻¹	10 ⁻¹⁶ -10 ⁻¹⁴

Durante muchos años se han realizado estudios sobre las celdas ¹SIS y ²MIS tales como p-Si/SiO₂/SnO₂, p-Si/SiO₂/Al, etc., ya que han exhibido elevadas eficiencias de conversión > 10 %. Sin embargo, existen reportes documentados en la literatura que indican que para determinada celda SIS existe un buen funcionamiento mientras que en otras no. Al examinar los datos experimentales, se observa que el funcionamiento de estos dispositivos puede ser controlado drásticamente por la presencia de una capa interfacial o aislante. Existen dos modelos que han surgido para explicar el comportamiento del efecto fotovoltaico en celdas SIS y MIS [146]. El primero propone que **los estados de superficie**, que son causados por el cambio de estructura cristalina y las impurezas presentes en la superficie, actúan en la interfase semiconductor-aislante afectando al campo eléctrico en el semiconductor y de ese modo **producirán una alteración en la curva característica J-V** de una barrera Schottky. El segundo modelo sugiere que el espesor de la capa aislante debe ser lo suficientemente delgado para que la corriente fluya a través del aislante por *tunelamiento*. En la figura 3.5 se muestra un esquema del diagrama de bandas que describe de manera gráfica los estados de superficie presentes debidos a la presencia del SiO₂.

¹Celda Semiconductor Aislante Semiconductor

²Celda Semiconductor Aislante Metal

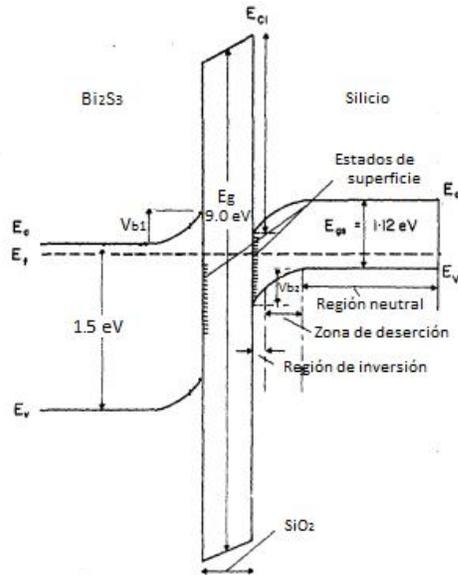


Fig. 3.5 Representación gráfica de los estados de superficie presentes en la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃.

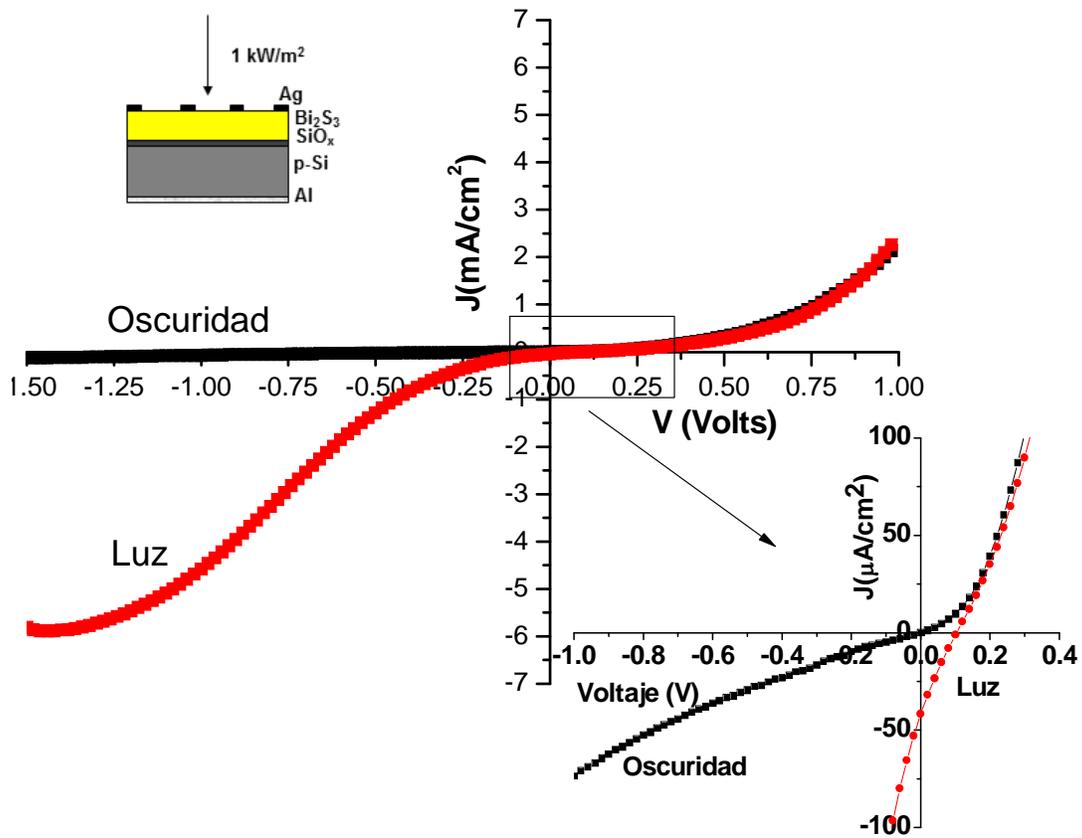


Fig. 3.6 Efecto del óxido nativo en las curvas J - V de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃. La figura del lado derecho representa una amplificación de la escala de J de mA/cm² a µA/cm².

En la figura 3.6 se muestra el efecto del óxido nativo de silicio en las curvas J - V de la estructura p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ horneada a 250 °C durante 30 min en atmósfera de nitrógeno a 300 mTorr. Lo primero que podemos observar es que la forma de la curva característica J - V está alterada en comparación con una *curva ideal* de una celda solar y la estructura presenta valores de V_{oc} de 115 mV, J_{sc} de 0.041 mA/cm² y η de 10⁻⁴ % (tabla 3.5), que son pequeños en comparación con las mejores heterouniones de c-Si presentadas en la tabla 1.1. El efecto del óxido nativo para esta estructura es tan drástico que produce una elevada r_s de 69 Ω cm², de esa manera limitando la J_{sc} a valores bajos.

Tabla 3.5 Efecto del óxido nativo en los parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	115
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.041
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	24
η (%)	-	10⁻⁴
r_s (Ω cm ²)	69	67
r_p (Ω cm ²)	1386	-
m	2.6	-
J_0 (mA/cm ²)	10⁻²	-

Se trató de eliminar la capa de óxido nativo de la superficie del p-Si con tratamientos en HF (27 %) antes de sumergir la oblea de silicio en la solución de Bi₂S₃ (tabla 3.1). En la Fig. 3.7 se puede observar que la forma de la curva característica J - V es similar a la mostrada en la fig. 3.6. Esto implica que los estados de superficie siguen presentes y que el óxido de silicio sigue estando presente en la superficie del p-Si. El SiO₂ vuelve a crecer a pesar de ser removido por el HF debido a que la película de Bi₂S₃ se deposita en medio acuoso. Sin embargo la heterounión p-Si/SiO₂/Bi₂S₃ presenta aumentos significativos en V_{oc} de 330 mV, J_{sc} de 1 mA/cm² y un $FF = 18$ % y $\eta = 0.048$ % (tabla 3.6) mostrando r_s de 60 Ω cm². De esta manera limita J_{sc} a valores bajos. Es importante notar que el valor de J_0 disminuye de 10⁻² a 10⁻⁴ mA/cm² lo que produce un aumento en el V_{oc} de 110-330 mV al disminuir el espesor del óxido interfacial (Figs. 3.6 y 3.7).

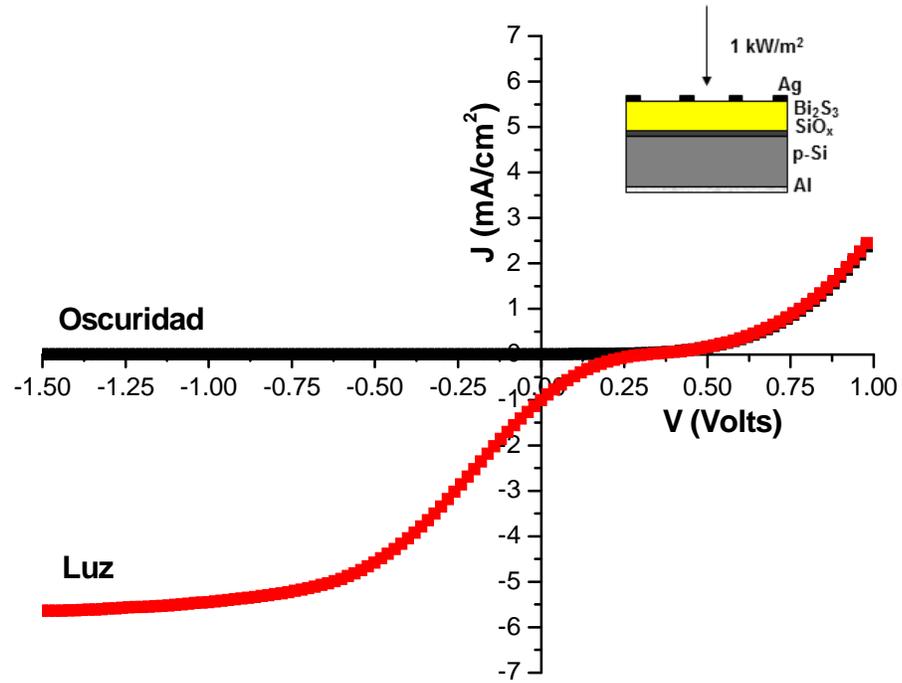


Fig. 3.7 Efecto del SiO₂ en las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃.

Tabla 3.6 Parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	330
J_{sc} (mA/cm ²)	-	1
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	0.18
η (%)	-	10⁻³
r_s (Ω cm ²)	69	67
r_p (Ω cm ²)	1386	-
m	2.6	-
J_0 (mA/cm ²)	10⁻⁴	-

La eficiencia de las celdas solares *SIS* de heterouniones de c-Si depende ampliamente del comportamiento de las propiedades químicas y físicas de las interfaces. En relación a ello, se ha reportado que **el espesor del SiO₂ en las celdas SIS para su**

buen funcionamiento debe ser menor a 3 nm, ya que al sobrepasar este valor, la eficiencia de estos dispositivos se reduce notablemente [146].

La forma de la curva J - V de la heterounión p-Si/SiO₂/Bi₂S₃ mostrada en las Figs. 3.6 y 3.7 es semejante al resultado reportado por Escafe et al en la heterounión p-Si/n-CdS por la técnica de evaporación térmica [10]. En este resultado, se demuestra el efecto del espesor del SiO₂ en la interfase, cuando se incrementa de 1 a 2 nm mientras que el FF también se reduce 68 % a 21 %. En el caso de la heterounión HIT [147] en donde se realizó un tratamiento de HF durante 30 s para remover el SiO₂ de la superficie del c-Si, se observó un comportamiento similar de V_{oc} , J_{sc} y FF y se encontró que disminuyen de 580 a 300 mV, de 33 a 8 mA/cm² y de 60 a 28 % respectivamente (tabla 3.7) en la presencia de SiO₂ de espesor mayor a 1 nm.

Tabla 3.7 Efecto del espesor del SiO₂ en curvas J - V de las heterouniones p-Si/n-CdS y HIT.

SiO ₂ (nm)	p-Si/n-CdS [10]					HIT [147]	
	<1	1.3	1.6	2	5	<1	2
V_{oc} (mV)	580	320	310	310	300	550	330
J_{sc} (mA/cm ²)	33	30	21	8	5	27	0.79
FF (%)	78	25	23	22	18	60	28
η (%)	12	-	-	-	-	-	-

Existen reportes que han demostrado que la fabricación de heterouniones de c-Si por depósito químico resulta en dispositivos que pueden alcanzar eficiencias del 5 % (tabla 1.1). En todos los casos se emplean tratamientos de HF en la superficie del c-Si y posteriormente se realiza el depósito del material para producir la celda. El efecto del SiO₂ no es tan drástico como en nuestro caso, debido a que existen diferentes mecanismos de reacción en la superficie del c-Si que resultan en la *pasivación* de enlaces sueltos mediante el SiO₂. En relación a ello las celdas convencionales de c-Si utilizan capas de SiO₂, SiN:H, etc., para reducir la recombinación en la superficie e incrementar la eficiencia de conversión. Es importante notar, que los contactos en las celdas solares de c-Si están directamente aplicados sobre el c-Si, mientras que en la demás área está cubierta por SiO₂ (fig.1.1) para evitar la recombinación en la superficie.

3.1.8 Efecto de las capas interfaciales de CdS y ZnS en la interfase de p-Si/n-Bi₂S₃ sobre la curva J-V

Es posible mejorar o empeorar las curvas J-V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ modificando químicamente las interfases. En relación a ello, se estudió el efecto de las capas interfaciales de CdS y ZnS en la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃.

Las películas de CdS se depositaron mediante la siguiente formulación [148] que se presenta en la tabla 3.8:

Tabla 3.8 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS (TEA)

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Nitrato de cadmio	J. T. Baker	1 M	5 ml
Trietanolamina	J. T. Baker	3.7 M	5 ml
Hidróxido de amonio	J. T. Baker	16 M	5 ml
Tiourea	Fermont	1 M	5 ml
Agua destilada			80 ml

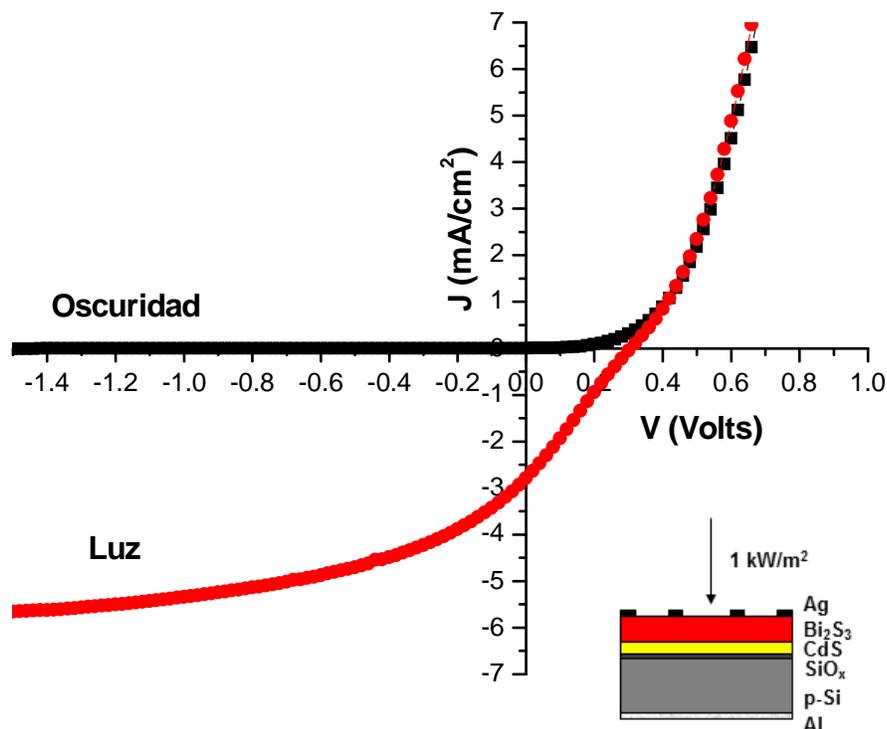


Fig. 3.8 Curvas J-V de la heterounión p-Si/n-CdS (70 nm)/n-Bi₂S₃ horneada en N₂, 300 mTorr 250 °C 30 min.

En la figura 3.8 se muestra el efecto de la capa de CdS (TEA) obtenida por depósito químico en la estructura p-Si/SiO₂/n-CdS (70 nm)/n-Bi₂S₃ (200 nm). La estructura fue horneada a 250 °C durante 30 min en N₂ a 300 mTorr. La presencia de la capa de CdS (TEA) en la interfase permite obtener un $FF = 25\%$ y, $V_{oc} = 310$ mV, $J_{sc} = 2.8$ mA/cm² y $J_o = 10^{-3}$ mA/cm² (Tabla 3.9). Estos valores son mejores que los presentados en las Figs. 3.6 y 3.7. Esto implica que el espesor del SiO₂ formado en la superficie es lo suficientemente delgado como para permitir el transporte de los portadores de carga y pasivar la superficie del c-Si.

Tabla 3.9 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/SiO₂/n-CdS/n-Bi₂S₃.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	310
J_{sc} (mA/cm ²)	-	2.8
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	25
η (%)	-	0.2
r_s (Ω cm ²)	20	21
r_p (Ω cm ²)	-	463
m	2.6	-
J_o (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

En la figura 3.9 se muestra el efecto de la capa de ZnS obtenida por depósito químico en la estructura p-Si/SiO₂/n-ZnS (10 min)/n-Bi₂S₃ (200 nm) horneada a 250 °C durante 30 min en N₂ a 300 mTorr. La presencia de la capa de ZnS depositada durante solo 10 min en la interfase p-Si/n-Bi₂S₃ degrada la forma de la curva J - V y las propiedades obteniendo los valores $FF = 20\%$ y, $V_{oc} = 380$ mV, $J_{sc} = 0.015$ mA/cm² y $J_o = 10^{-3}$ mA/cm² (Tabla 3.10). Estos valores son peores que los presentados en la Fig.3.7. Esto implica que el espesor del SiO₂ formado en la superficie se incrementó obstruyendo el transporte de los portadores de carga, limitando el funcionamiento de la celda.

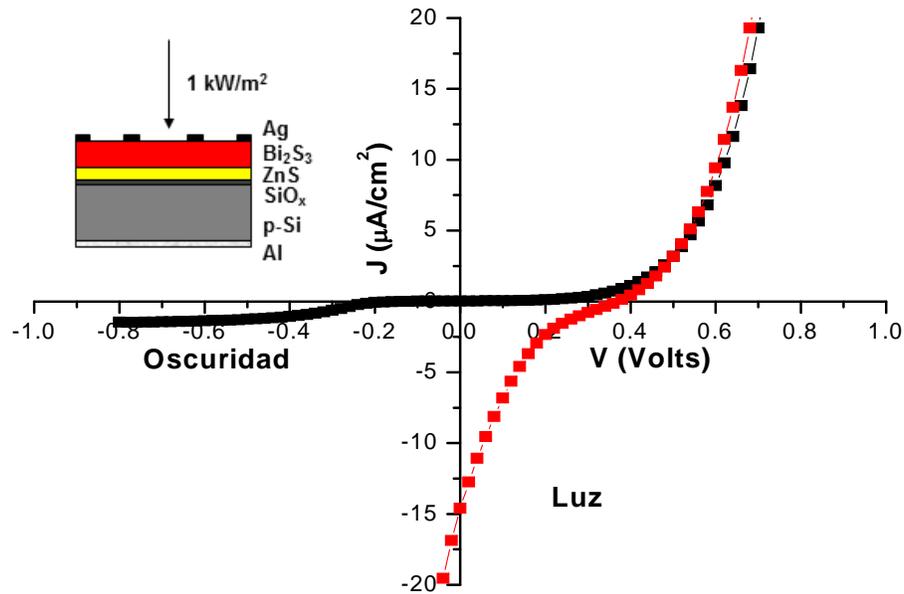


Fig. 3.9 Curvas J - V de la heterounión p-Si/n-ZnS (10 min)/n-Bi₂S₃ horneada en N₂, 300 mTorr 250 °C 30 min.

Tabla 3.10 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/SiO₂/n-ZnS/n-Bi₂S₃.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	380
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.015
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	20
η (%)	-	10⁻⁴
m	2.62	-
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³	-

Los valores bajos de eficiencia obtenidos en las heterouniones de p-Si/n-Bi₂S₃ formadas por depósito químico sugieren que el crecimiento del SiO₂ en la interfase es la principal limitante en el aumento en la eficiencia de conversión de las celdas solares; el crecimiento del SiO₂ sobre la superficie del c-Si se promueve al estar expuesto a la solución acuosa. Se ha reportado que puede crecer hasta 1.2 nm de SiO₂ en 10 min de exposición, lo cual deteriora la eficiencia solar [149]. Por lo que se puede concluir que se requieren procesos de formación de la heterounión p-Si/Bi₂S₃ en ambientes libres de oxígeno. En la próxima sección se presenta el trabajo con el propósito de mejorar el funcionamiento de la celda solar.

3.2 Heterounión de p-Si/Bi₂S₃ por sulfurización/transporte de vapor

3.2.1 Metodología de fabricación de celdas solares de p-Si/n-Bi₂S₃ por sulfurización

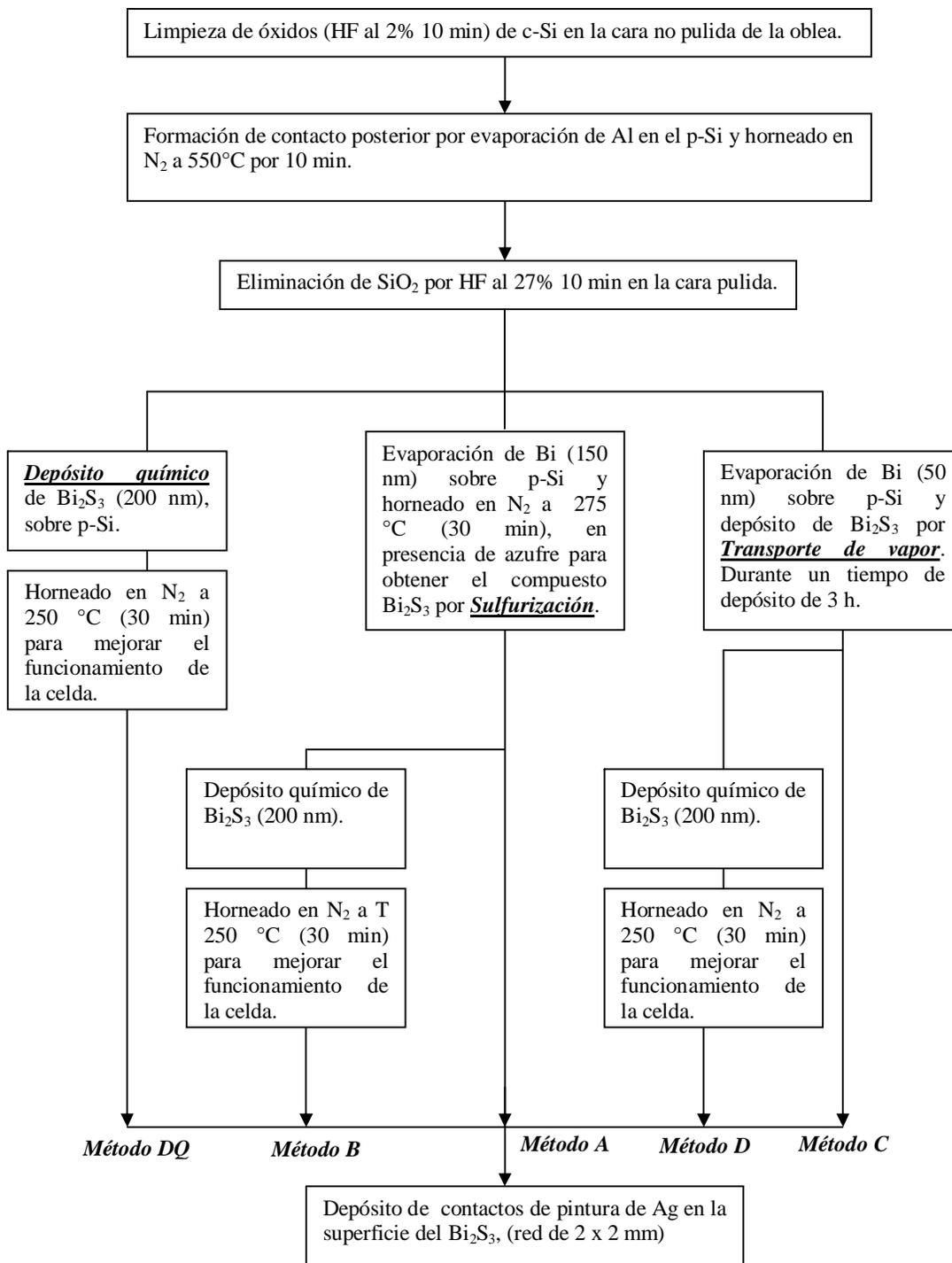
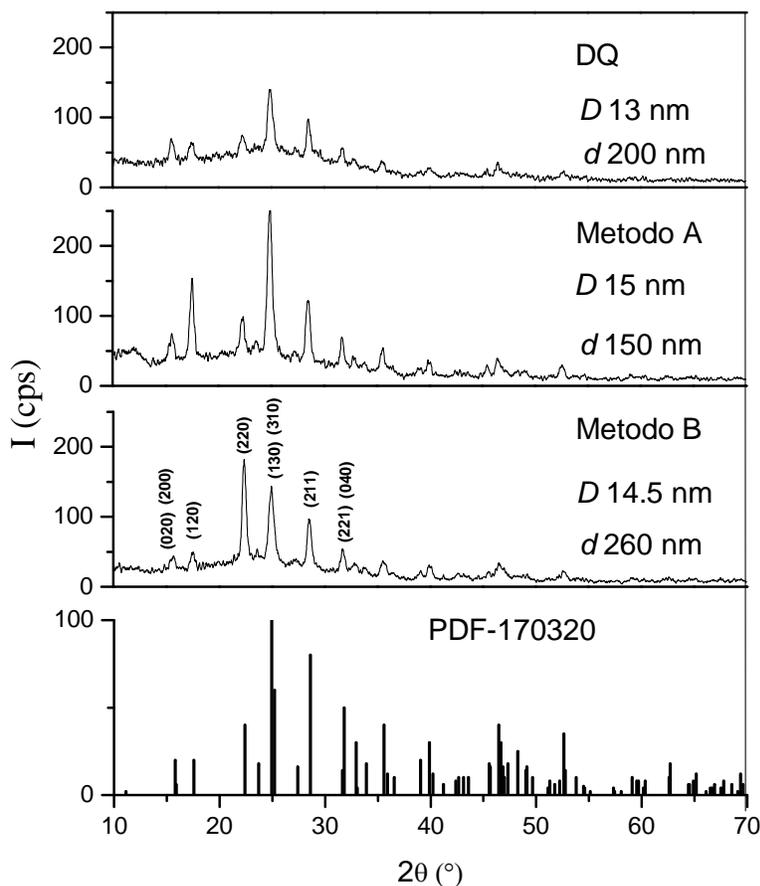


Fig. 3.10 Proceso de fabricación de heterouniones de p-Si/Bi₂S₃.

3.2.2 Estructura cristalina de Bi₂S₃ por diferentes métodos

En la fig. 3.11 se muestra el patrón de XRD (haz rasante de 2°) de películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas por diferentes métodos. Se observa que en todos los métodos de fabricación la película presenta picos de difracción semejantes al mineral Bismutinita (PDF 17-0320), que corresponden a la estructura cristalina ortorrómbica reportada previamente [75]. En el caso del *método DQ* el pico más intenso se encuentra para los planos (130) y (310). En el caso del *método A* el pico más intenso se encuentra también para los planos (130) y (310), pero la intensidad en el plano (120) difiere con la del PDF 17-0320. En el caso del *método B* el pico más intenso se encuentra en el plano (200) seguido por los planos (130) y (310). El tamaño de cristal en todos los casos es de 13 - 15 nm.


 Fig . 3.11 Difractograma de la película Bi₂S₃ obtenida por los métodos DQ, A y B.

La variación de las intensidades de los picos de la película Bi₂S₃ mostrados en la figura 3.11 con respecto a las intensidades del PDF 17-0320 se muestra en tabla 3.11.

El grado de orientación preferencial hacia un determinado plano cristalino se representa por el coeficiente de textura (*CT*), este se calcula mediante la siguiente expresión [150]:

$$CT_{hkl} = \frac{\frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}}{\left(\frac{1}{N}\right) \sum \frac{I_{hkl}}{I_{0(hkl)}}}$$

donde I_{hkl} es la intensidad de la muestra para los planos (hkl), $I_{0(hkl)}$ es la intensidad del patrón para (hkl) y N el número de planos a analizar. Debido a que en algunos casos existen picos muy cercanos, el valor de $I_{0(hkl)}$ se toma como promedio para ajustar con los valores de I_{hkl} .

Tabla 3.11 Intensidad relativa del patrón XRD y coeficientes de textura de la película Bi₂S₃ obtenida por los métodos A y B.

<i>Referencia</i>			<i>Método A</i>			<i>Método B</i>		
<i>Planos</i>	$2\theta_{est}$	I_{est}	$2\theta_{med}$	I_{med}	<i>CT</i>	$2\theta_{med}$	I_{med}	<i>CT</i>
	(°)	(%)	(°)	(%)		(°)	(%)	
(130)	24.92	100	24.91	100	1.3	24.93	79.12	0.85
(310)	25.20	A 60	25.16			25.18		
(120)	17.58	20	17.52	59.0	2.3	17.53	27.4	1.18
(211)	28.62	80	28.58	46.7	0.6	28.52	52.7	0.55
(220)	22.39	40	22.36	38.2	1	22.4	100	2.15
(020)	15.8	20	15.74	28.5	1.5	15.75	21.4	0.4
(200)	15.9	60	15.89			15.91		
(040)	31.65	14	31.68	20.8	0.6	31.61	29	0.79
(221)	31.79	50	31.72			31.7		

En la tabla 3.11 se muestran los valores estimados de *CT* de la película de Bi₂S₃ obtenida por los *métodos A y B*. Los cálculos de $CT > 1$ indican que el métodos muestran orientación preferencial para (120) en el método A y (120) (220) en el método B.

En la Fig. 3.12 se muestra el patrón de XRD (haz rasante de 2°) de películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas por los métodos *C, D y arrastre de vapor* (Sin Bi evaporado en el sustrato). Se observa que en todos los métodos de fabricación, la película presenta picos de difracción semejantes al mineral Bismutinita (PDF 17-0320). En los casos del *método C y método D y arrastre de vapor* el pico más intenso se encuentra para los planos (130) (310); En los casos anteriores la intensidad del plano

(120) difiere con la del PDF 17-03020; La variación del tamaño de cristal en todos los casos es de 11 a 13.7 nm.

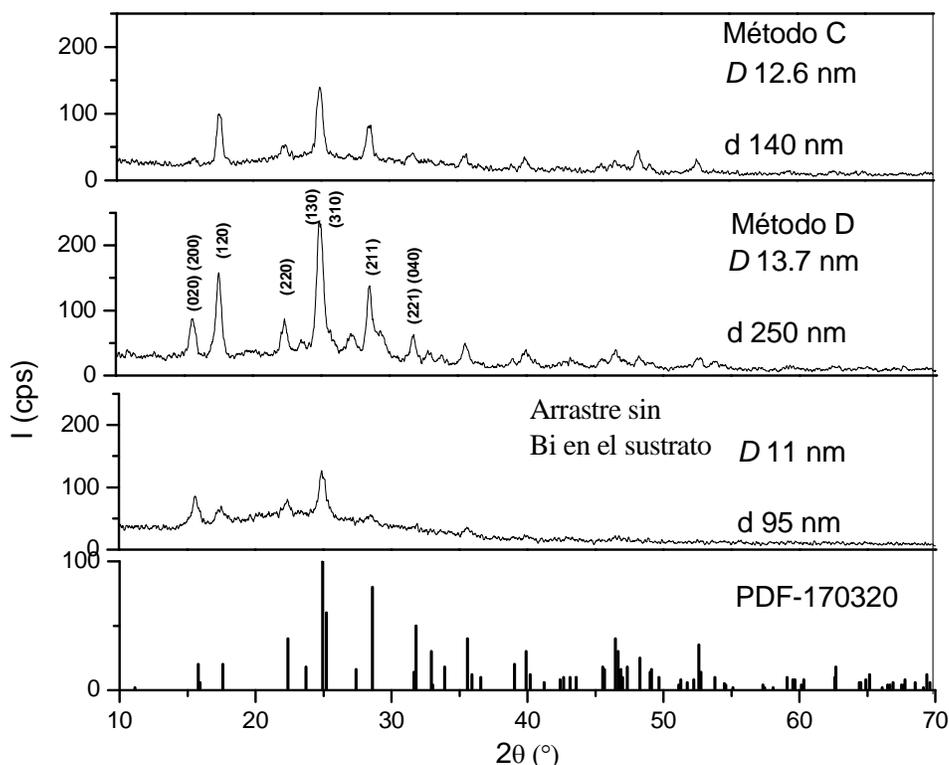


Fig . 3.12 Difractograma de la película Bi₂S₃ obtenida por los métodos *C*, *D* y *arrastrado de vapor*.

La variación de las intensidades de los picos de la película Bi₂S₃ en la figura 3.12 con respecto a las intensidades del PDF 17-0320 se muestran en tabla 3.12. En la tabla 3.12 se evalúan los valores estimados de *CT* de la película de Bi₂S₃ obtenida por los métodos *C* y *D*. Las películas presentan crecimiento preferencial para el plano (120) debido a que el *CT* (1.78) es mayor que uno en ambos casos.

Tabla 3.12 Intensidad relativa del patrón XRD y coeficiente de textura (*CT*) de la película Bi₂S₃ obtenida por los métodos *C* y *D*.

<i>Referencia</i>			<i>Método C</i>			<i>Método D</i>		
<i>Planos</i>	$2\theta_{est}$	I_{est}	$2\theta_{med}$	I_{med}	<i>CT</i>	$2\theta_{med}$	I_{med}	<i>CT</i>
	(°)	(%)	(°)	(%)		(°)	(%)	
(130)	24.92	100	24.9	100	0.99	24.91	100	0.99
(310)	25.20	60	25.1			25.16		
(120)	17.58	20	17.56	70.5	1.78	17.52	67.1	1.78
(211)	28.62	80	28.52	59.0	0.46	28.56	58.4	0.46
(220)	22.39	40	22.38	38	0.75	22.34	36.8	0.75

3.2.3 Propiedades ópticas de la película de Bi₂S₃ por diferentes métodos.

En la fig. 3.13 se muestran las propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas por diferentes técnicas. En la Fig.3.13a) se muestra el coeficiente de absorción óptica. Aquí se observa un incremento de α a partir de la energía de 1.3 a 1.4 eV. La película depositada por el método *DQ* exhibe un orden menos de magnitud de α en comparación con la obtenida por el método *A*. En las figuras 3.13 b) c) y d) se observa que tienen un valor de E_g directa de 1.3 a 1.4 eV con transiciones prohibidas. Las gráficas $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ muestran factores de R de 0.999 a 0.992.

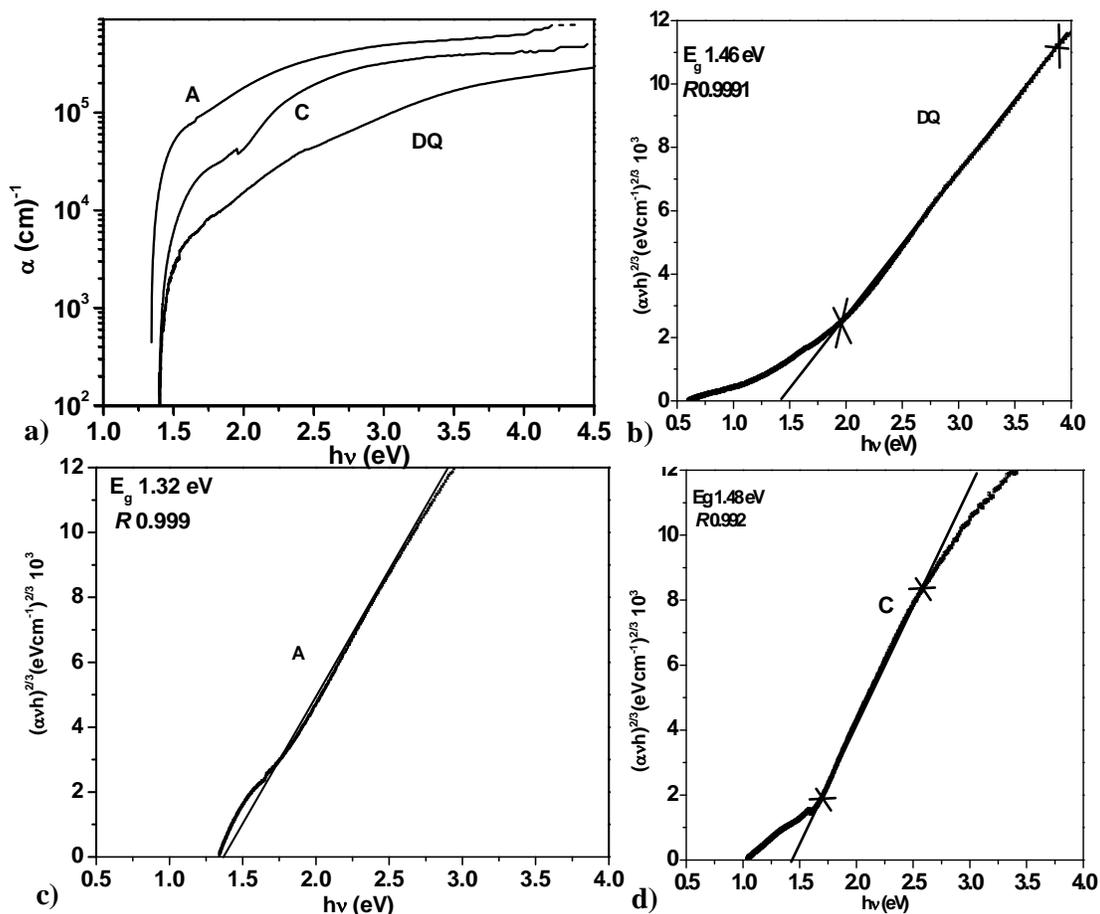


Fig. 3.13 Propiedades ópticas de la película Bi₂S₃ obtenida mediante diferentes técnicas; a) coeficiente de absorción óptica y análisis de brecha de energía; b) por método *DQ*; c) método *A*; y d) método *C*.

3.2.4 Propiedades eléctricas de la película de Bi₂S₃ obtenida por diferentes técnicas.

La Fig. 3.14 muestra que todas las películas de Bi₂S₃ exhiben fotoconductividad al ser depositadas por los distintos métodos descritos. Las películas obtenidas por métodos de sulfurización de Bi y transporte de vapor (*método A y C*) muestran σ_L de 0.05 y 0.68 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ respectivamente, mientras que la película fabricada por la técnica de depósito químico (*método DQ*) muestra una σ_L de 2.2 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Al observar este comportamiento, con el propósito de incrementar la conductividad en la superficie de las películas obtenidas por los *métodos A y C*, se depositó una película por el método DQ sobre su superficie (*métodos B y D*) logrando incrementar su σ hasta 4 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ Fig. 3.14.

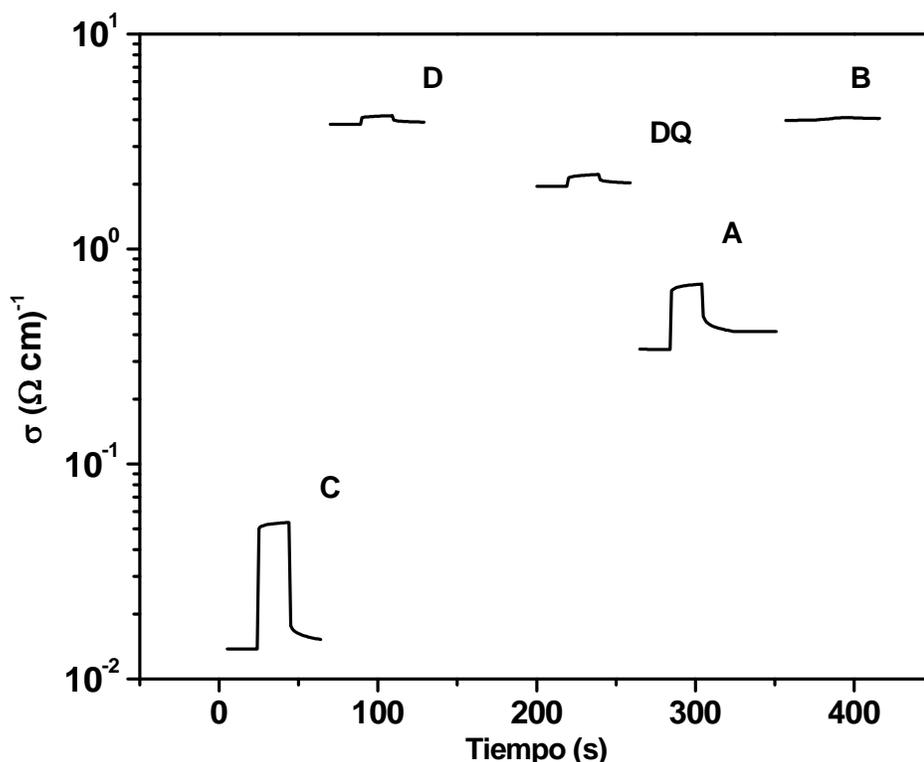


Fig. 3.14 Fotoconductividad de la película Bi₂S₃ obtenida por diferentes métodos.

En la tabla 3.13 se muestran las propiedades eléctricas de las películas de Bi₂S₃. En todos los casos la conductividad es tipo-n exhibiendo movilidades del orden de 1 a 10 cm²/Vs y concentraciones del orden de 10¹⁶ a 10¹⁸ cm⁻³. Las muestras en las que está involucrada la técnica del depósito químico (*métodos DQ, B y D*) exhiben menor resistividad que las que son obtenidas sólo por sulfurización (*métodos A y C*). Sin embargo, no existe un cambio significativo en el producto $\mu\tau$.

Tabla 3.13 Propiedades eléctricas de las películas de Bi₂S₃ en diferentes técnicas de fabricación.

Método	ρ_L (Ω cm)	ρ_{Hall} (Ω cm)	μ (cm ² /Vs)	n (cm ⁻³) 10 ¹⁸	d (nm)	$\Delta\sigma$ (Ω cm) ⁻¹	N_p (s ⁻¹ m ⁻²) 10 ²⁰	G (s ⁻¹ m ⁻²) 10 ²⁷	$\mu\tau$ (m ² V ⁻¹) 10 ⁻¹⁰
DQ	0.83	1.2	9	0.57	200	0.32	5.78	2.89	1.15
A	1.6	17	4	0.18	150	0.33	3.57	2.38	1.44
B	0.24	0.06	11	1.42	260	0.3	5.82	2.23	5.3
C	19	234	2.4	0.01	160	0.04	3.60	2.25	0.18
D	0.28	0.03	13	1.13	250	0.37	5.81	2.32	1.6

3.2.5 Heterounión de p-Si/Bi₂S₃ por métodos A y B

En la fabricación de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ involucrando procesos libres de oxígeno, es posible disminuir el daño causado por SiO₂ sobre las propiedades de la curva característica J - V (Figs. 3.6 y 3.7). En relación a ello, en todas las heterouniones se fabricaron por los métodos A, B, C, y D, se depositó una capa de Bi por evaporación térmica sobre la superficie de p-Si tratada con HF. En la figura 3.15 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/Bi₂S₃ obtenida por el método A. La forma de la curva J - V se mejoró notablemente en comparación con el método DQ (Figs. 3.6 y 3.7). Esto indica que el espesor del SiO₂ es menor que cuando crece en medios acuosos y que los estados de superficie se han reducido a tal grado que no afectan la forma de la curva característica J - V . Se observa un $V_{oc} = 310$ mV, $J_{sc} = 2.53$ mA/cm², $FF = 31\%$ y $\eta = 0.24\%$.

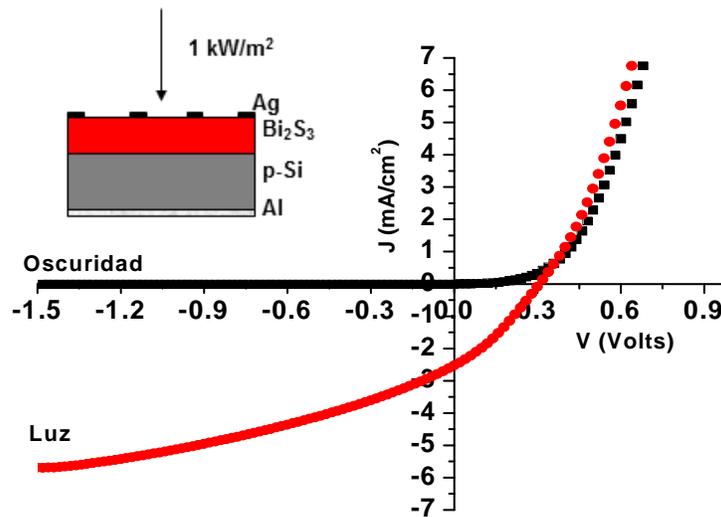


Fig. 3.15 Curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por el método A.

Tabla 3.14 Parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por el *método A*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	310
J_{sc} (mA/cm ²)	-	2.53
Area (cm ²)	1.1	1.1
FF (%)	-	31
η (%)	-	0.24
r_s (Ω cm ²)	58	55
r_p (Ω cm ²)	412	385
m	2.1	2.1
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻³	10 ⁻³

En la tabla 3.14 se muestran los parámetros principales extraídos de la curva característica mostrada en la Fig. 3.15. Aquí se observa que el valor de r_s es de 55 Ω cm², el cual se debe a la elevada resistividad de 10 Ω cm en la superficie del Bi₂S₃ (Tabla 3.13).

Con el propósito de reducir el valor de r_s se utilizó una película de Bi₂S₃ más conductiva en la superficie obtenida por el *método B*. En la figura 3.16 se muestran las curvas *J-V* en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por el *método B*. Se observa un $V_{oc} = 270$ mV, $J_{sc} = 3.32$ mA/cm² $FF = 35$ % y $\eta = 0.35$ %.

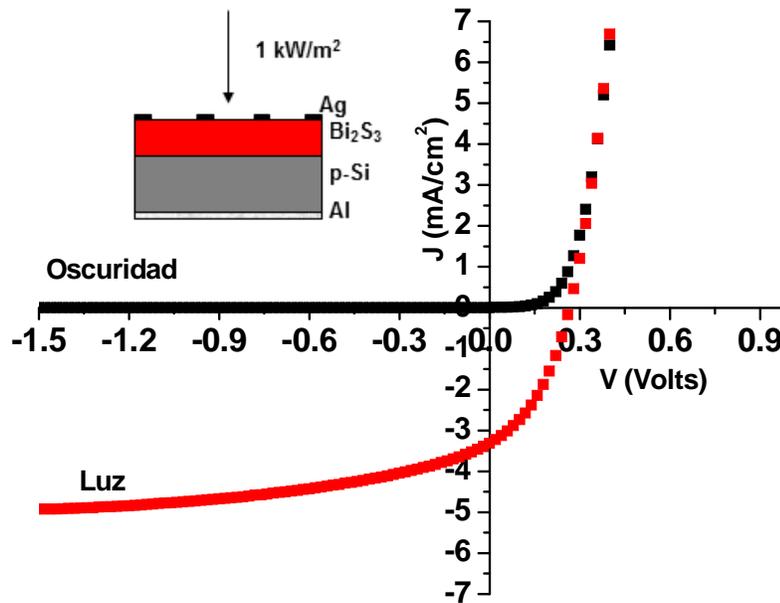


Fig. 3.16 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por el *método B*.

En la tabla 3.15 se muestran los parámetros principales extraídos de la curva característica mostrada en la Fig. 3.16. Se observa la contribución de una película más conductiva de n-Bi₂S₃ obtenida por el *método B* (fig. 3.14): se obtienen valores de $r_s = 48 \Omega \text{ cm}^2$, $FF = 41 \%$ y $\eta = 0.35 \%$, que son mejores en comparación con el *método A*. Sin embargo, los valores de $J_o = 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ obtenidos por el *método A* y *B* siguen siendo elevados.

Tabla 3.15 Parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por el *método B*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	270
J_{sc} (mA/cm ²)	-	3.3
Area (cm ²)	1.1	1.1
FF (%)	-	41
η (%)	-	0.35
r_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	51	48
r_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	804	792
m	2	1.9
J_o (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

3.2.6 Heterounión de p-Si/Bi₂S₃ por los métodos C y D

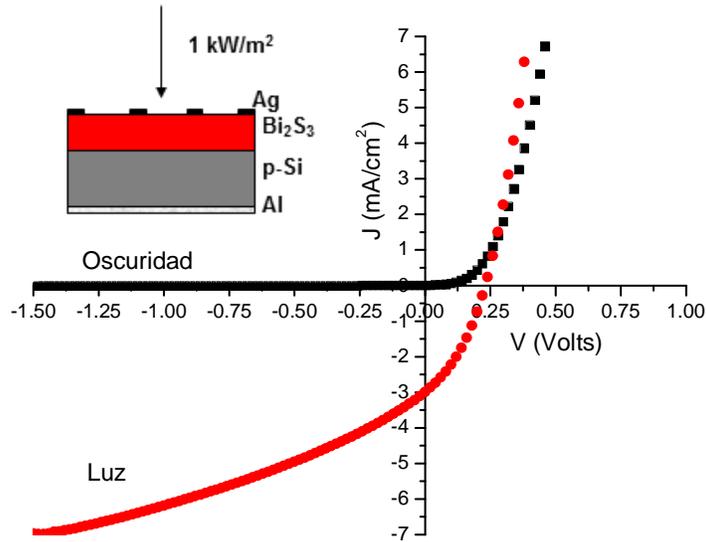


Fig. 3.17 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ *método C*.

En la figura 3.17 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/Bi₂S₃ obtenida por el *método C*. La forma de la curva J - V se mejoró notablemente en comparación con el *método DQ* (Figs. 3.6 y 3.7). Esto indica que el espesor del SiO₂ es menor y los estados de superficie se han reducido. Se observa un $V_{oc} = 230$ mV, $J_{sc} = 2.9$ mA/cm², $FF = 36\%$ y $\eta = 0.24\%$, Tabla 3.16.

Tabla 3.16 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por el *método C*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	230
J_{sc} (mA/cm ²)	-	2.9
Area (cm ²)	1.1	1
FF (%)	-	36
η (%)	-	0.24
r_s (Ω cm ²)	19	17
r_p (Ω cm ²)	410	307
n	2	1.9
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

En la tabla 3.16 se observa que el valor es de $r_s = 17 \Omega$ cm², la reducción se debe a la disminución de la resistividad en la superficie del Bi₂S₃.

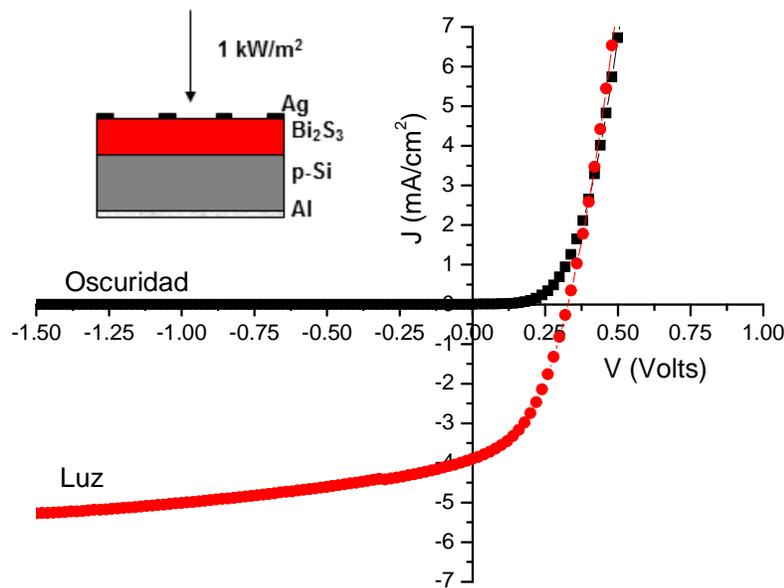


Fig. 3.18 Curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ *método D*.

Con el propósito de reducir el valor de r_s se utilizó una película de Bi₂S₃ mas conductiva en la superficie obtenida por el *método D*. En la figura 3.18 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ por el *método D*

y en la Tabla 3.17 los parámetros estimados. Se observa un $V_{oc} = 330$ mV, $J_{sc} = 3.9$ mA/cm² $FF = 46$ % y $\eta = 0.55$ %.

Tabla 3.17 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por el método D .

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	330
J_{sc} (mA/cm ²)	-	3.9
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	46
η (%)	-	0.55
r_s (Ω cm ²)	13	12
r_p (Ω cm ²)	850	800
m	2	1.8
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

Se observa que la contribución de una película mas conductiva de n-Bi₂S₃ obtenida por el *metodo D* es una reducción de r_s a 12 Ω cm² que eleva el FF a 46 %. Aunque estos valores son mejores en comparación con el *método C*, los valores de J_0 de 10⁻³ mA/cm² obtenidos por el *método C* y D siguen siendo elevados.

Como recopilación de resultados importantes se presentan los siguientes:

La fabricación de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ utilizando un ambiente libre de oxígeno en la interfase. Se realizó mediante la evaporación directa de Bi y su conversión a Bi₂S₃ por métodos de sulfurización (A , B , C , y D). Este proceso permite reducir el espesor del SiO₂ en la interfase resultando en la disminución de r_s hasta alcanzar el valor de 12 Ω cm², permitiendo alcanzar una J_{sc} de 3.9 mA/cm² (Fig. 3.18). Por otro lado al observar que la forma de la curva J - V (Fig. 3.15) es diferente que la obtenida por el *método DQ* (Fig. 3.7), se puede considerar que los estados de superficie se han reducido por lo que se alcanza un valor de FF de 46 % (Fig. 3.18). El mejoramiento de las propiedades en la interfase permite incrementar la η de 10⁻³ a 10⁻¹ % (Fig. 3.7 y Fig. 3.18). Las bajas eficiencias obtenidas se deben a que la obtención de las películas se realiza de manera indirecta por los metodos de sulfurización. Por lo tanto, es factible que exista la difusión de impurezas hacia la interfase, que resultan en un incremento en los estados de superficie causando el deterioro en la eficiencia de conversión del dispositivo. En la siguiente sección se presenta el método de obtención

directa del compuesto semiconductor Bi₂S₃ por evaporación térmica y su efecto en el funcionamiento del dispositivo p-Si/n-Bi₂S₃.

3.3 Heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica (TE)

3.3.1 Metodología de fabricación de celdas solares de p-Si/n-Bi₂S₃ -TE

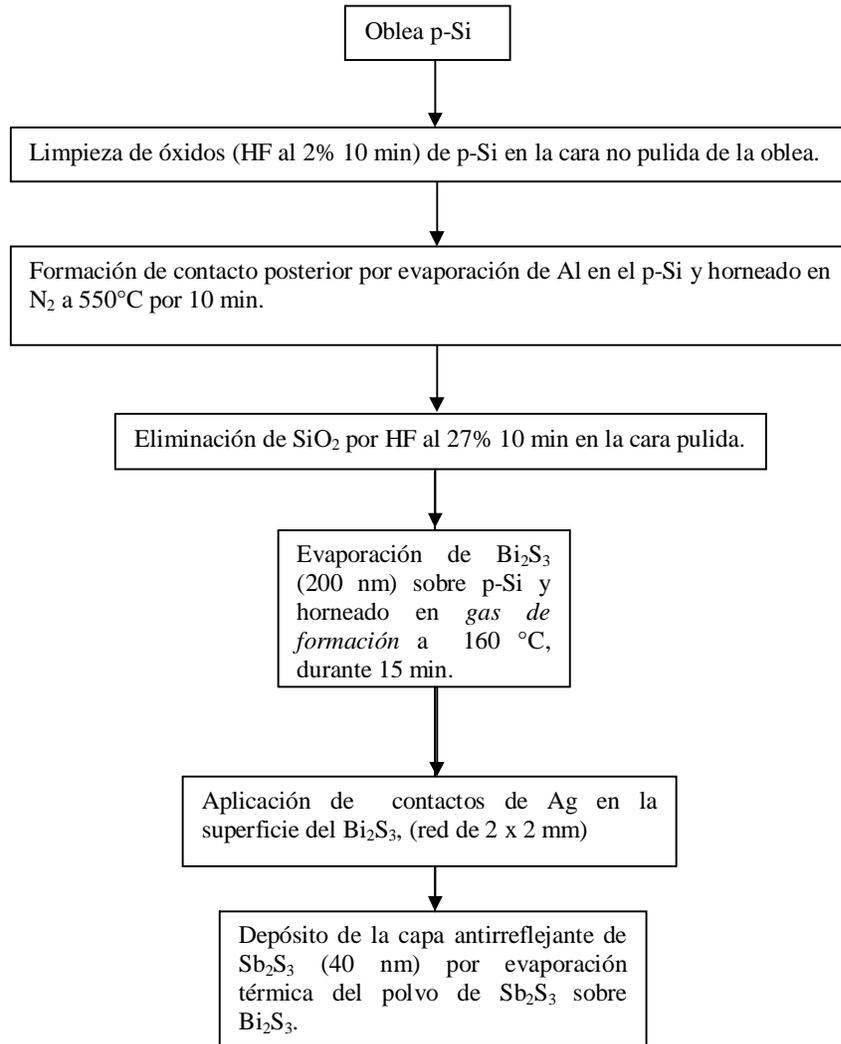


Fig. 3.19 Proceso de fabricación de heterouniones de p-Si/Bi₂S₃ por evaporación térmica (TE).

3.3.2 Análisis de XRD de Bi₂S₃-TE

En la fig. 3.20a) se muestra el patrón de XRD de películas delgadas de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ (210 nm)/Ag, donde la capa de Bi₂S₃ fue obtenida por evaporación térmica. Se observa que presenta picos de difracción semejantes al mineral Bismutinita (PDF 17-0320), que corresponden a la estructura cristalina ortorrómbica reportada previamente [78]. En el ángulo Ω entre el haz y el plano de la muestra de 2° se observa que el pico más intenso es para los planos (130) y (310), pero la intensidad del pico correspondiente a (120) difiere con la del PDF 17-03020. También se observan los picos de difracción de la Ag (111) (200) (220) que son pertenecientes a la carta PDF 04-0783. El tamaño de cristal es de 15 nm. Para Ω de 0.5° no es posible distinguir la presencia del Bi en la superficie ya que los picos se traslapan con los del Bi₂S₃. En la Fig. 3.20 b) se observa que las películas sin hornear son cristalinas y que no se aprecia un cambio significativo cuando son sometidas a tratamientos térmicos en *gas de formación*. La profundidad de muestreo (*SD*) fue estimada para Bi₂S₃ a Ω de 0.5° y 2° y fue de 60.78 nm y 243 nm, respectivamente. Se utilizó la ecuación $SD = (\rho_v^{-1} \mu_L^{-1}) \text{sen} \Omega$ [150], donde la densidad $\rho_v = 6.78 \text{ g/cm}^3$ y el coeficiente de absorción lineal $\mu_L = 1435 \text{ cm}^{-1}$ para Bi₂S₃.

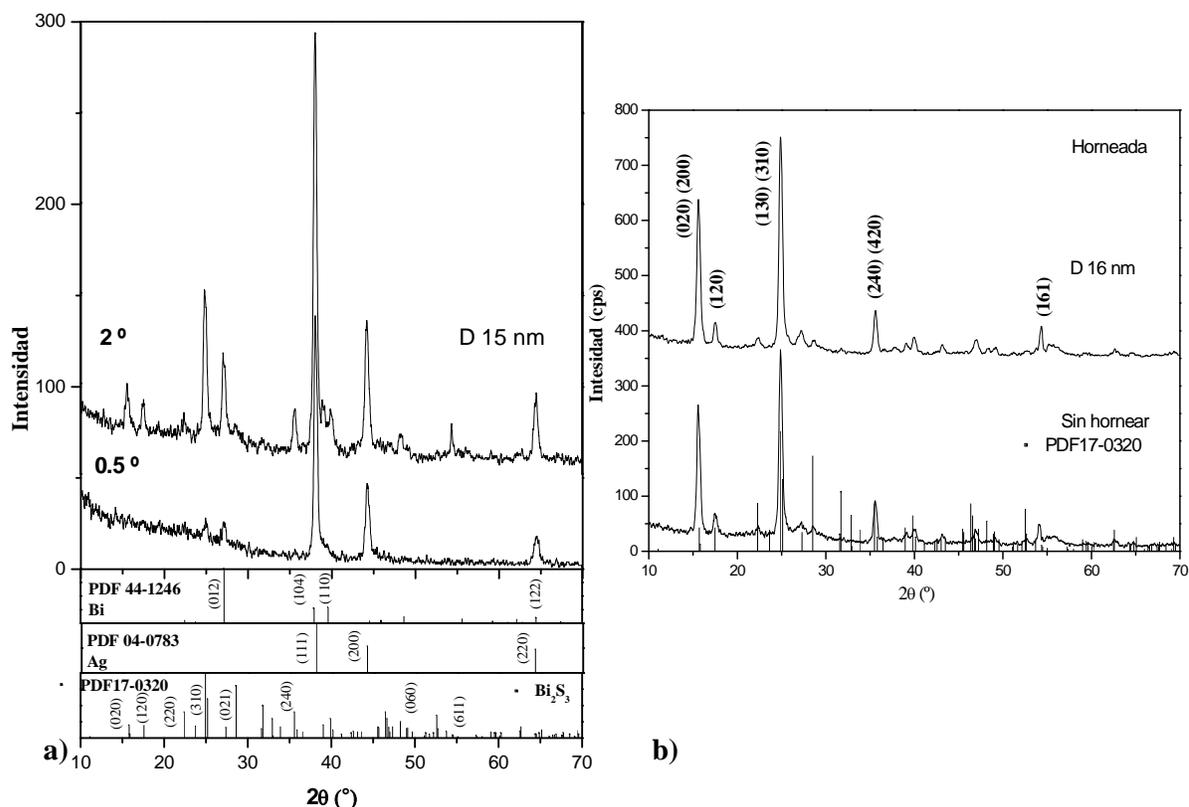


Fig. 3.20 Difractograma de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃/Ag. a) efecto del Angulo de medición en el patrón de difracción de rayos x y b) p-Si/n-Bi₂S₃ efecto del horneado en N₂(95%).H₂(5%) a 160 °C 20 min.

La variación de las intensidades de los picos de la película Bi₂S₃ mostrados en la figura 3.20 con respecto a las intensidades del PDF 17-0320 se muestra en tabla 3.18.

Tabla 3.18 Intensidad relativa del patrón XRD y coeficientes de textura de la película Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica.

<i>Referencia</i>			<i>caso b</i>		
<i>Planos</i>	$2\theta_{est}$	I_{est}	$2\theta_{med}$	I_{med}	<i>CT</i>
	(°)	(%)	(°)	(%)	
(130)	24.92	100	24.89	100	0.8
(310)	25.20	60	25.9		
(020)	15.8	20	15.71	72.0	1.15
(200)	15.9	60	15.88		
(240)	35.58	40	35.5	22.3	0.54
(420)	35.9	12	35.6		
(120)	17.58	20	17.54	16.9	0.53
(161)	54.47	5	54.38	15.3	1.96

En la tabla 3.18 se muestran los valores estimados de *CT* de la película de Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica. Los cálculos de *CT* indican que el material muestra orientación preferencial para los planos (020) (200) y (161).

3.3.3 Efecto de la duración de depósito de Bi₂S₃-TE en las propiedades ópticas

En la fig. 3.21 se muestran las propiedades ópticas de las películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas por evaporación con diferentes duraciones de depósito. En el *caso a*: es para la película depositada durante los primeros 30 minutos de evaporación obteniendo un espesor de 95 nm; el *caso b* es para la película depositada durante 90 min de evaporación obteniendo un espesor de 210 nm; y el *caso c* es para la película depositada durante los últimos 40 min de evaporación obteniendo un espesor de 95 nm. En la fig.3.21a) se muestra el coeficiente de absorción óptica obtenido en los *casos a, b y c*. En la fig. 3.21b) se observa que las películas tienen un valor de E_g directa con transiciones prohibidas de 1.55 a 1.69 eV. Cuando se grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ el factor R es de 0.997.

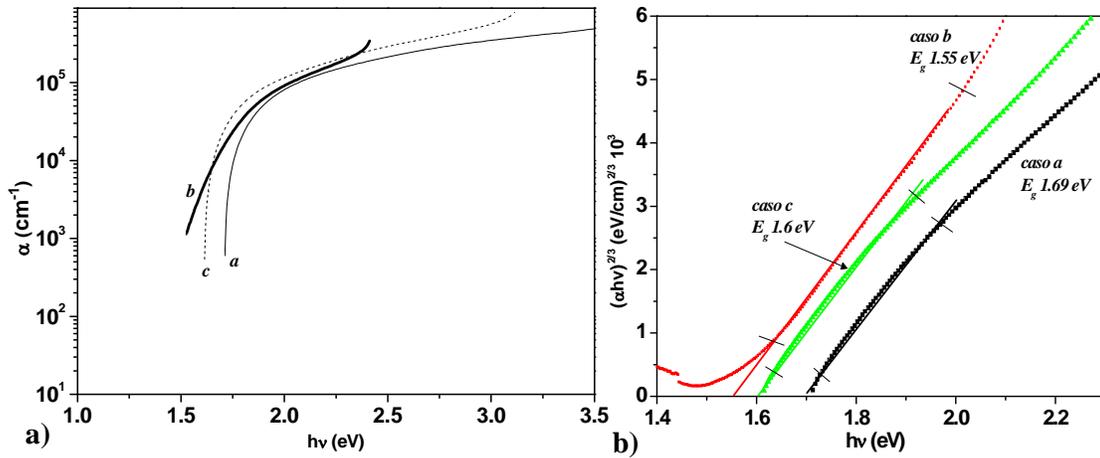


Fig. 3.21 Propiedades ópticas de la película Bi₂S₃ obtenidas en diferentes tiempos de evaporación. a) coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.

3.3.4 Efecto del horneado y duración del depósito en las propiedades ópticas de Bi₂S₃-TE

En la figura 3.22 se observa el efecto del horneado de la película en la mezcla de N_{95%}:H_{5%} (*gas de formación*) a 160 °C durante 20 min en el coeficiente de absorción óptica de la película de Bi₂S₃ para los casos a, b y c. Se observa un corrimiento de E_g hacia el rojo de alrededor de 0.1 eV en todos los casos.

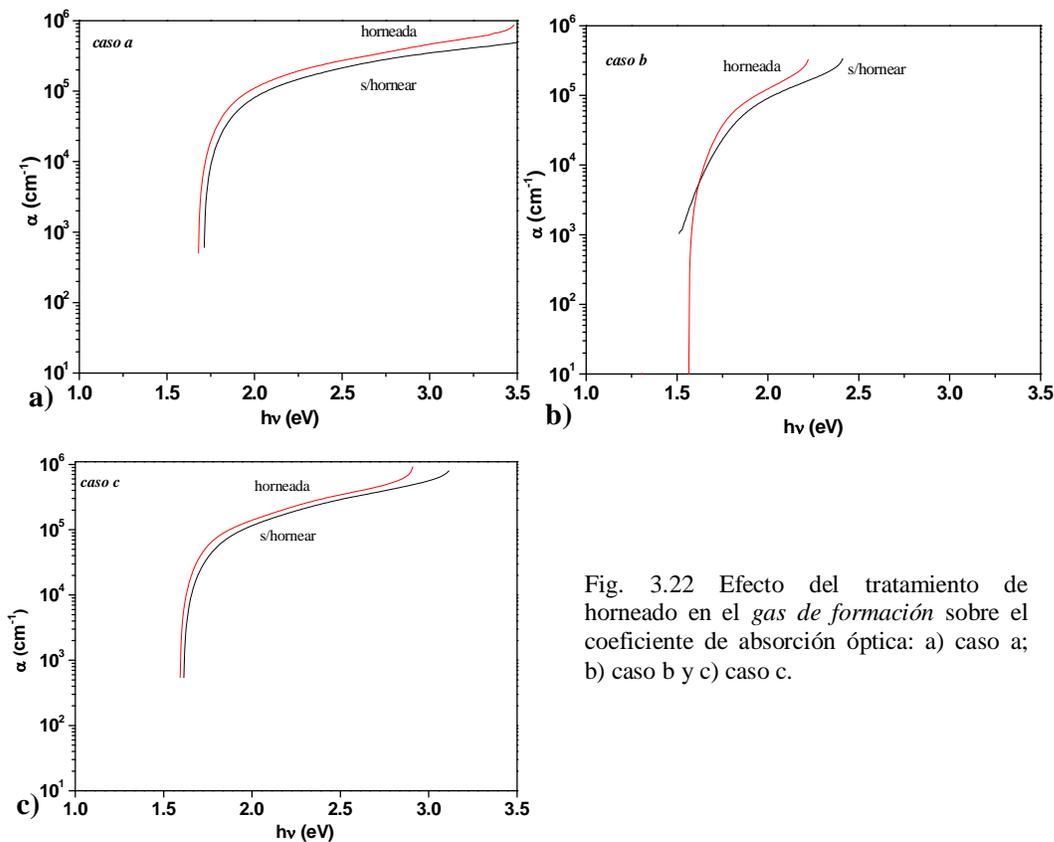


Fig. 3.22 Efecto del tratamiento de horneado en el *gas de formación* sobre el coeficiente de absorción óptica: a) caso a; b) caso b y c) caso c.

3.3.5 Propiedades eléctricas de la película de Bi₂S₃-TE

En la fig. 3.23 se muestra la fotoconductividad de las películas delgadas de Bi₂S₃ obtenidas por evaporación para diferentes duraciones de depósito; En los *casos a, b, c* y *a' b' c'* (películas horneadas en gas N₂(95%):H₂(5%) a 160 °C durante 15 min), se observa que las películas que han sido fabricadas en la primera fase de la evaporación (*a*) poseen baja σ de 4.5×10^{-5} a 7.5×10^{-5} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Esto se debe a que en la primera fase de evaporación la película es más estequiométrica. Al incrementar la duración de evaporación (*b*), existe un incremento de σ a 1.6×10^{-3} a 1.8×10^{-2} ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Esto se debe a que conforme los átomos de azufre empiezan a escasear por la pérdida de bombeo, la película se deposita enriquecida en Bi. Cuando se hornea la película obtenida por el caso *b*, se incrementa la conductividad hasta 10 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Esto implica que el hidrógeno reacciona con el azufre presente en la película de Bi₂S₃ volviéndola más tipo-n debido al aumento del Bi en la superficie. En el caso *c*, se observa σ de 0.02 a 0.18 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Al hornearse, se incrementa la conductividad hasta 50 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹. Las mediciones de resistividad obtenidas por efecto Hall muestran que la elevada conductividad de las películas de los casos *b'* y *c'* es debida al incremento de concentración de portadores hacia 10^{18} cm^{-3} . Por otro lado, la movilidad permanece en intervalos de 1.6 a 12 cm²/Vs (Tabla 3.19). El producto $\mu\tau$ depende de la duración del depósito tendiendo a incrementar su valor a $10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$.

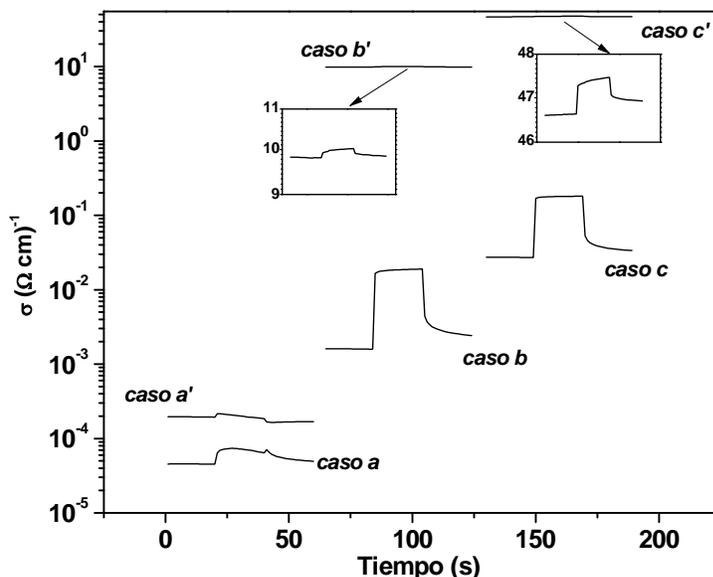


Fig. 3.23 Fotoconductividad la película Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica, efecto de la duración de evaporación y del horneado en *gas de formación*.

Tabla 3.19 Propiedades eléctricas de las películas de Bi₂S₃ por evaporación térmica.

Caso	Horneado	σ_L ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	ρ_{Hall} ($\Omega \text{ cm}$)	μ (cm^2/Vs)	n (10^{18} cm^{-3})	d (nm)	$\Delta\sigma$ ($\Omega \text{ cm}$) ⁻¹	N_p ($\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) 10^{20}	G ($\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$) 10^{25}	$\mu\tau$ ($\text{m}^2 \text{ V}^{-1}$) 10^{-10}
<i>a</i>	No	7.5×10^{-5}	-	-	-	95	2.8×10^{-5}	3.8	4	.04
<i>a'</i>	Si	2×10^{-4}	-	-	-	85	2×10^{-5}	3.83	4.5	.07
<i>b</i>	No	1.8×10^{-2}	52	5.3	0.3	210	0.01	5.71	2.71	20
<i>b'</i>	Si	10	0.41	1.6	9.3	200	0.2	5.73	2.8	400
<i>c</i>	No	0.18	71	10	0.04	95	0.14	5.69	5.9	100
<i>c'</i>	Si	50	0.09	12	2.8	84	0.82	5.7	6.7	700

Heterounión de p-Si/Bi₂S₃ por evaporación térmica (TE)

3.3.6 Efecto del óxido nativo en la interfase de p-Si/n-Bi₂S₃ en las curvas J-V

En la figura 3.24 se muestra el efecto del óxido nativo de silicio en las curvas *J-V* de la estructura p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica (*caso b*). Lo primero que podemos observar es que la forma de la curva característica *J-V* está alterada en comparación con una *curva ideal* de una celda solar y la estructura presenta valores de $V_{oc} = 180 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.231 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 18 \%$ $\eta = 10^{-4} \%$ (tabla 3.20) pequeños en comparación con las mejores heterouniones de c-Si presentadas en la tabla 1.1. Esto implica que los estados de superficie están presentes y que el espesor del óxido de silicio produce una elevada r_s de $82 \Omega \text{ cm}^2$ de esa manera limitando η a valores bajos ($10^{-4} \%$).

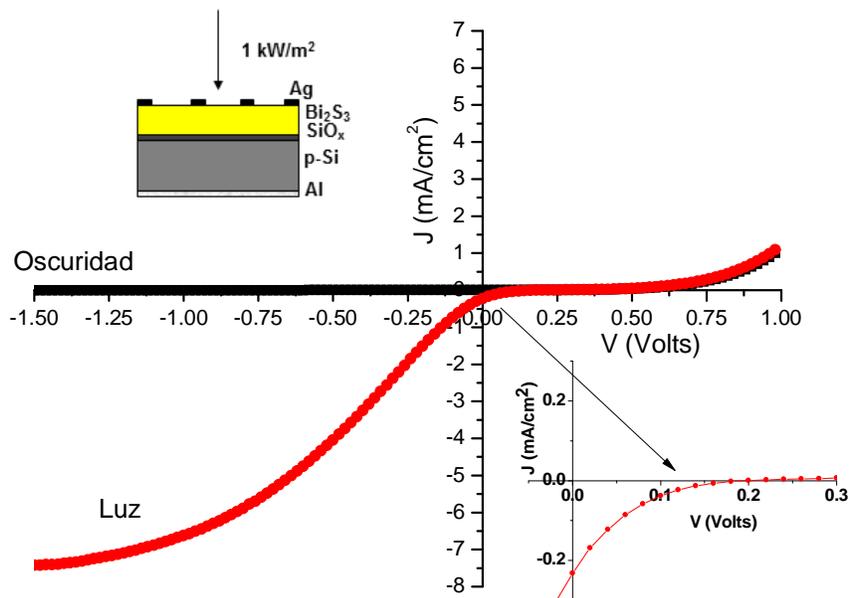


Fig. 3.24 Efecto del óxido nativo en las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ (210 nm) obtenida por evaporación térmica *caso b*.

Tabla 3.20 Parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica, caso b.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	180
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.231
Area (cm ²)	1.1	1.1
FF (%)	-	18
η (%)	-	10 ⁻⁴
r_s (Ω cm ²)	84	82
r_p (Ω cm ²)	1241	-
m	2.4	-
J_0 (mA /cm ²)	10 ⁻³	-

3.3.7 Efecto de la remoción del óxido nativo de la interfase de p-Si/n-Bi₂S₃ en las curvas *J-V*

Mediante la fabricación de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ involucrando procesos de vacío y tratamientos en HF, es posible disminuir el daño causado por SiO₂ sobre las propiedades de la curva característica *J-V* (Figs. 3.6, 3.7 y 3.24). En la figura 3.25 se muestran las curvas *J-V* en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica (*caso a*). La forma de la curva *J-V* se mejoró notablemente en comparación con la estructura p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ *caso b* (Fig. 3.24). Sin embargo debido a que la capa es altamente resistiva de 10⁻⁵ (Ω cm) se observaron valores de $V_{oc} = 270$ mV, $J_{sc} = 0.56$ mA/cm² y un $FF = 22$ % y $\eta = 10^{-3}$ %.

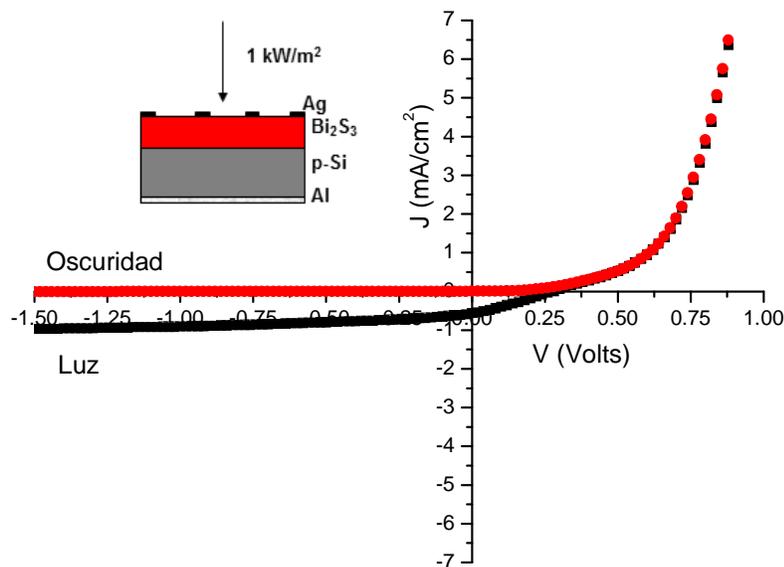


Fig. 3.25 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica *caso a*.

Tabla 3.21 Efecto de la remoción del óxido nativo en los parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso a*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	270
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.56
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	22
η (%)	-	10 ⁻³
r_s (Ω cm ²)	64	62
r_p (Ω cm ²)	1359	1304
m	2.2	2.3
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻³	10 ⁻³

En la tabla 3.21 se muestran los parámetros principales extraídos de la curva característica mostrada en la fig. 3.25. Se observa una película resistiva de n-Bi₂S₃, que causa $r_s = 62 \Omega \text{ cm}^2$ y $FF = 22 \%$. Los valores son mejores en comparación con los presentados sin eliminar el óxido nativo. Sin embargo, el valor de $J_0 = 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ sigue siendo elevado.

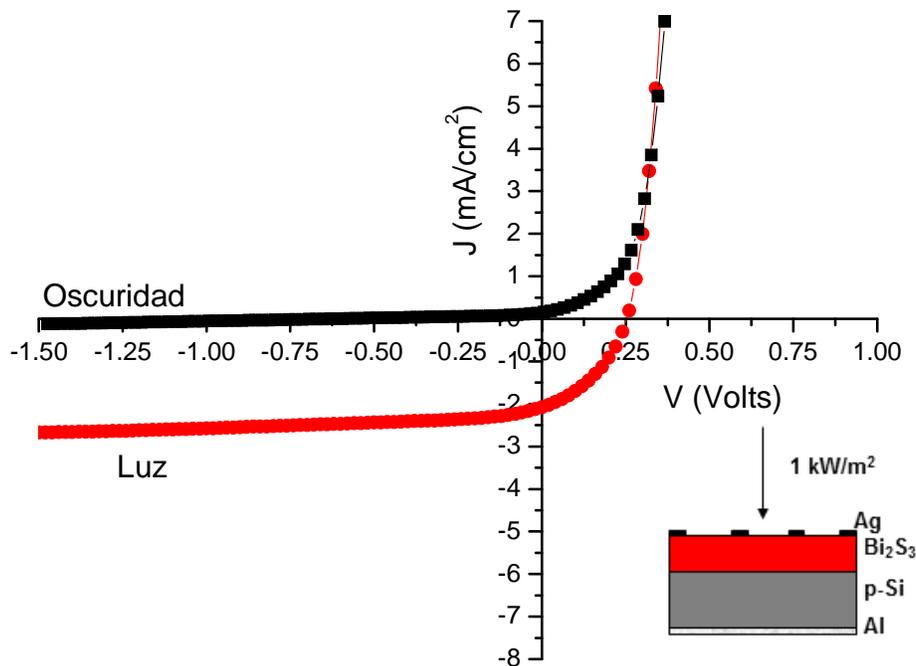


Fig. 3.26 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica *caso b*.

Con el propósito de reducir el valor de r_s , se utilizó una película de Bi₂S₃ mas conductiva de $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ en la superficie (*caso b*). En la figura 3.26 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida en el *caso b*. Se observa un mejoramiento de las características J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ mostrando $V_{oc} = 250 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2 \text{ mA/cm}^2$, un $FF = 44 \%$ y $\eta = 0.25\%$ (Tabla 3.22).

Tabla 3.22 Efecto de la conductividad de la película de Bi₂S₃ en los parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso b*.

	Oscuridad	Luz
$V_{oc} \text{ (mV)}$	-	250
$J_{sc} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	-	2
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	44
η (%)	-	0.25
$r_s \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$	7	6
$r_p \text{ (}\Omega \text{ cm}^2\text{)}$	1450	1400
m	1.9	1.9
$J_0 \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	10⁻³	10⁻³

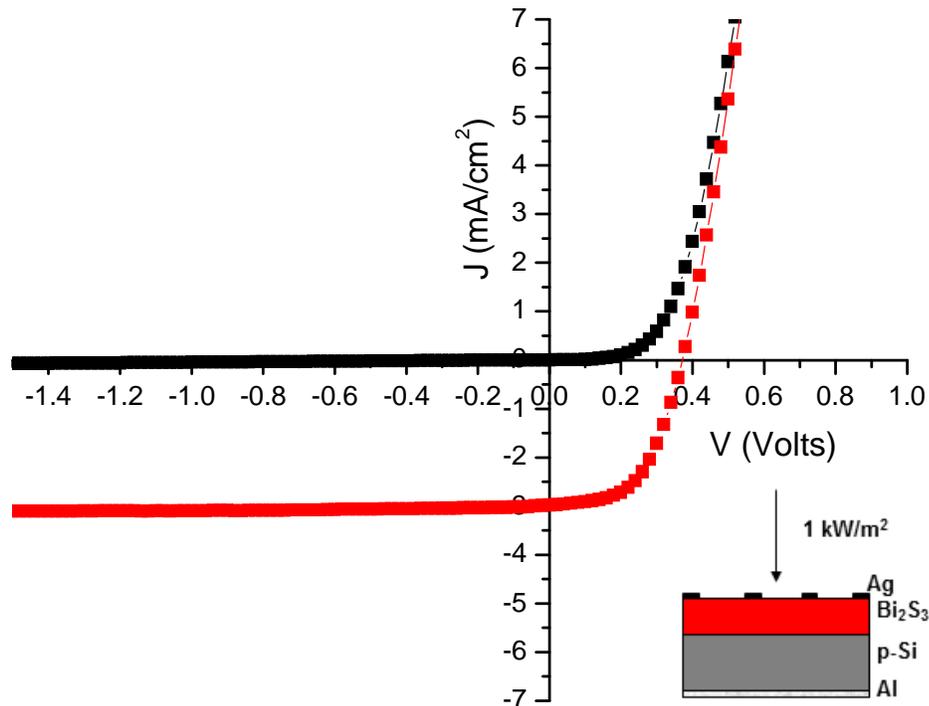


Fig. 3.27 Mejoramiento de la característica J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ debido a la limpieza de la superficie.

Debido a que los parámetros principales de las curvas J - V dependen fuertemente de los contaminantes presentes en la interfase de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃, se realizó un proceso de limpieza de la superficie del p-Si utilizando acetona durante 10 min. En la figura 3.27 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida en el *caso b*. Se observa un mejoramiento de las características J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ mostrando valores de $V_{oc} = 350$ mV, $J_{sc} = 2.96$ mA/cm², un $FF = 54$ % y $\eta = 0.52$ %.

Tabla 3.23 Efecto de la limpieza en los parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso b*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	350
J_{sc} (mA/cm ²)	-	2.96
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	54
η (%)	-	0.52
r_s (Ω cm ²)	-	10
r_p (Ω cm ²)	-	2800
m	-	1.8
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³	10⁻³

En la tabla 3.23 se muestran los parámetros principales extraídos de la curva característica mostrada en la fig. 3.27. Se observa que la limpieza en la superficie utilizando acetona, permite duplicar la eficiencia de 0.25 a 0.52 % (figs. 3.26 y 3.27 respectivamente). La modificación de las propiedades químicas en la interfase p-Si/n-Bi₂S₃ permite mejorar el desempeño de la celda. En relación a ello, en la siguiente sección se plantea la modificación de las propiedades químicas de la interfase mediante procesos de horneado en ambientes de aire y de N₂.

3.3.8 Efecto de la temperatura de horneado en aire o gas de formación (N₂(95%):H₂(5%)) en la característica J - V

En el desarrollo de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ se planteó hornearse en ambientes de aire y *gas de formación* para mejorar su V_{oc} y J_{sc} . En el caso del tratamiento en presencia de aire se encontró que es altamente dañino en las propiedades eléctricas de la curva J - V como se presenta en la tabla 3.24. Sin embargo, en el caso del ambiente *gas de formación* se encontró que existe un mejoramiento en el V_{oc} y J_{sc} , obteniendo un máximo de 310 mV y 5.9 mA/cm² respectivamente a la temperatura de horneado de 160 °C.

Tabla. 3.24 Efecto de horneado en las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ a) horneada en presencia de aire, 15 min y b) horneada en *gas de formación*, 15 min.

Temperatura (°C)	Aire		Gas de formación	
	<i>V_{oc}</i> (mV)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)	<i>V_{oc}</i> (mV)	<i>J_{sc}</i> (mA/cm ²)
110	182	0.44	210	3.5
130	160	0.16	220	4.3
160	150	0.08	310	5.9
220	135	0.01	205	4.2

En la figura 3.28 se muestra el efecto de horneado en aire en sobre las curvas *J-V* de la estructura p-Si/SiO₂/n-Bi₂S₃ obtenida por evaporación térmica (*caso b*). La forma de la curva característica *J-V* está alterada en comparación con una *curva ideal* de una celda solar y la estructura presenta valores de *V_{oc}* = 150 mV, *J_{sc}* = 0.08 mA/cm², *FF* = 19 % $\eta = 10^{-4}$ % (tabla 3.25) pequeños en comparación con las mejores heterouniones de c-Si presentadas en la tabla 1.1. Esto implica que existe la difusión del oxígeno en la interfase, resultando en un incremento en los estados de superficie lo que produce $\eta = 10^{-4}$ %.

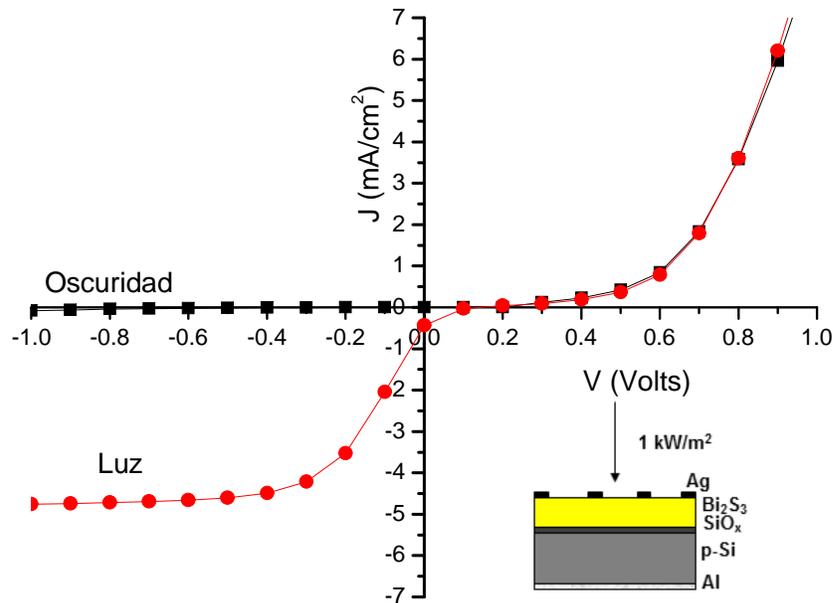


Fig. 3.28 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ horneada en presencia de aire 15 min a 160 °C.

Tabla 3.25 Efecto del horneado en aire sobre los parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso b*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	150
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.08
Area (cm ²)	1.1	1.1
FF (%)	-	19
η (%)	-	10 ⁻⁴
r_s (Ω cm ²)	76	75
r_p (Ω cm ²)	1528	-
m	2.6	-
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻³ -10 ⁻²	-

De acuerdo al resultado anterior se realizó la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ utilizando un procedimiento de remoción del óxido de silicio (tratamiento HF). Con la evaporación de Bi₂S₃ durante 90 min con el propósito de tener una superficie conductiva y un tratamiento en ambiente de *gas de formación* a 160 °C durante 20 min, se logró obtener la celda con $V_{oc} = 420$ mV, $J_{sc} = 7.2$ mA/cm², un $FF = 41$ %, $\eta = 1.7$ %, $r_s = 25$ Ω cm², $r_p = 2000$ Ω cm², $m = 2$ y $J_0 = 10^{-3}$ mA/cm², Fig.3.29 y Tabla 3.26.

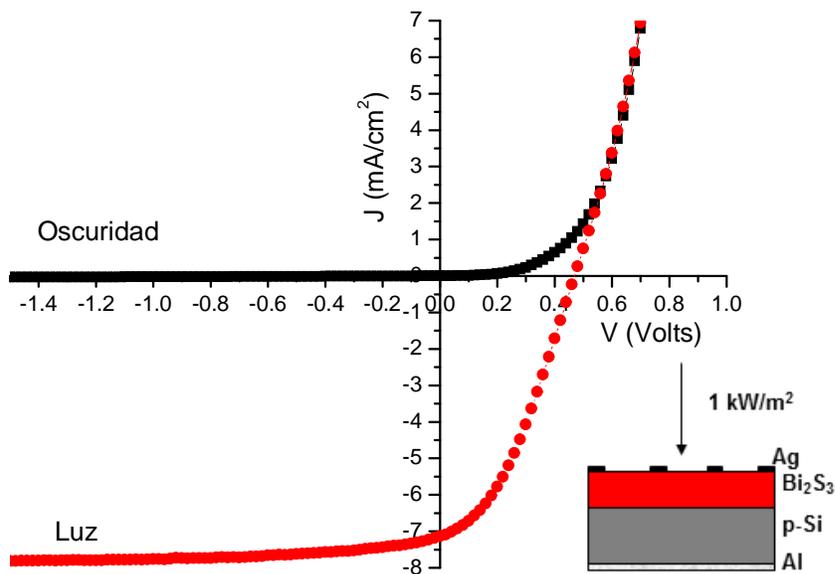


Fig. 3.29 Curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ horneada en presencia de *gas de formación* 15 min a 160 °C.

Tabla 3.26 Efecto del horneado en *gas de formación* sobre los parámetros principales de las curvas *J-V* de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso b'*.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	420
J_{sc} (mA/cm ²)	-	7.2
Area (cm ²)	1.1	1.1
FF (%)	-	41
η (%)	-	1.7
r_s (Ω cm ²)	26	25
r_p (Ω cm ²)	2078	2000
m	2	2
J_0 (mA/cm ²)	10⁻³-10⁻²	10⁻³

El mejoramiento en las propiedades de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ horneadas en *gas de formación* mostradas en la Tabla 3.26, se atribuye a la difusión del H₂ y N₂ hacia la interfase resultando en la pasivación de los enlaces en la superficie del p-Si [151-153]. En relación a ello, los estados de superficie se reducen permitiendo el mejoramiento del dispositivo, alcanzando eficiencias del 1.7 %.

3.4 Diseño de capas antirreflejantes de Sb₂S₃

La densidad de corriente de 7.2 mA/cm² de la celda es baja en comparación con las celdas comerciales de c-Si (arriba de 35 mA/cm²), por lo que es necesario observar que las pérdidas por reflexión también son causantes de las pérdidas de densidad de corriente. En la fig. 3.30a) se muestra la reflectancia de la superficie de la oblea de c-Si, de la estructura de p-Si/n-Bi₂S₃ sin tratamiento y horneada en *forming gas*. Es importante notar que en la región visible existe una elevada reflectancia de alrededor del 50 % en promedio en los casos de p-Si/n-Bi₂S₃. Esto se debe al elevado índice de refracción de alrededor de 5 [154] en la región VIS. Esto causa pérdidas en la absorción de fotones y desviación de la densidad de corriente. En la fig. 3.30b) se observa que para el espesor de 500 μ m de c-Si hay un valor de J_L de 44 mA/cm² sin considerar pérdidas por reflexión, mientras que este valor se reduce a 13 mA/cm² al considerar 60 % de reflexión en la superficie, fig. 3.30b).

Las pérdidas causadas por reflexión pueden ser minimizadas por procesos de texturización en la superficie mediante procesos químicos básicos o ácidos y mediante el uso de capas antirreflejantes con el propósito de incrementar la eficiencia de la celda [138].

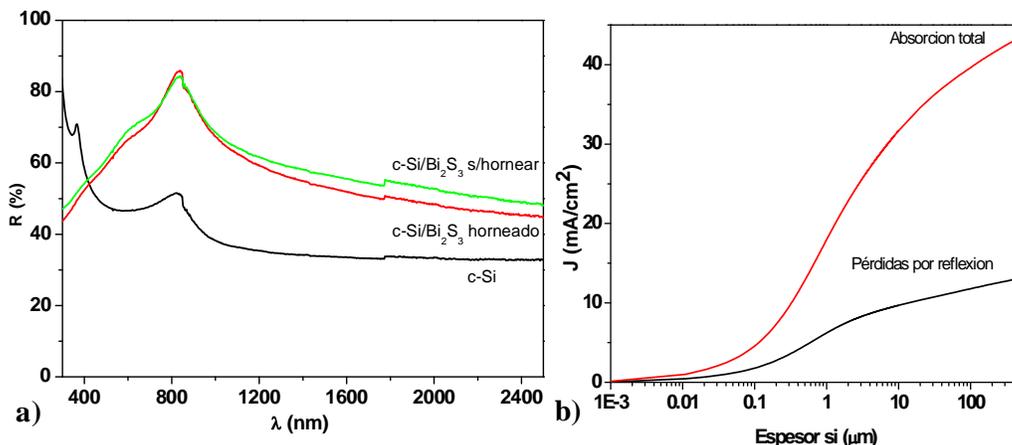


Fig. 3.30 a) Espectro de reflectancia de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ b) cálculo de densidad de corriente de c-Si tomando en consideración las pérdidas por reflexión en la superficie mostrada en la fig. 3.30a).

3.4.1 Propiedades ópticas del Sb₂S₃

Debido a la elevada reflexión de más del 50% de la superficie p-Si/n-Bi₂S₃, se propone una capa que sea transparente en la región visible. En la fig.3.31a) se muestra las propiedades ópticas de la película de Sb₂S₃, en las que se presenta una transmitancia del 70 % en λ de 600 nm y un coeficiente de absorción que se incrementa a partir de 2.8 eV (Fig. 3.31b). Estas características permiten que pueda ser empleada como capa antirreflejante.

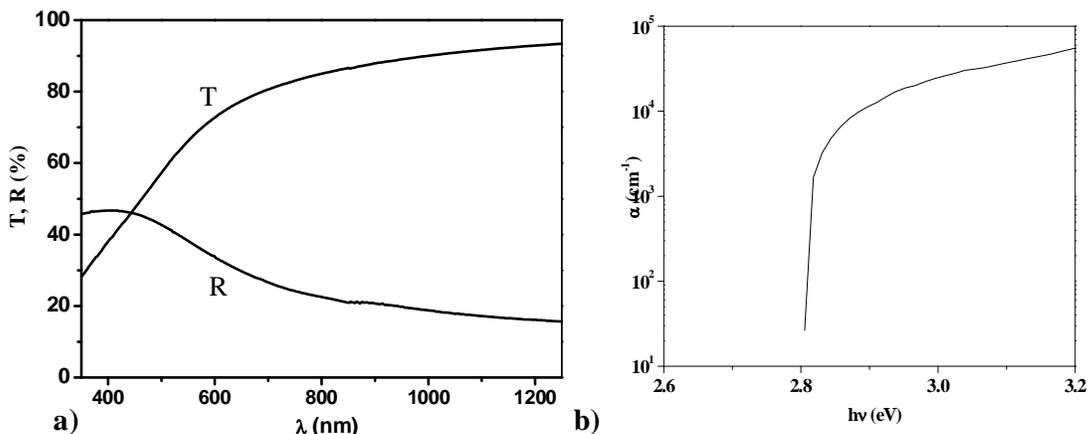


Fig. 3.31 Propiedades ópticas de la película Sb₂S₃ (40 nm).

En la fig. 3.32a) se muestra el efecto del espesor de la capa de Sb₂S₃ sobre la reflectancia de la película de Bi₂S₃ (depositada sobre vidrio). Claramente podemos observar la disminución de la reflectancia desde 50 % hasta el 5 % en (λ 600 nm) al depositar una capa de Sb₂S₃ de alrededor de 40 nm de espesor. Sin embargo, en las

longitudes de onda mayores a 600 nm empieza a incrementarse hasta alcanzar un valor máximo del 70 % en λ de 800 nm. En la fig. 3.32b) se observa que la reflectancia de la superficie p-Si/Bi₂S₃ disminuye desde 50 % hasta menos del 10 % en (λ 600 nm) para p-Si/Bi₂S₃/Sb₂S₃. En las longitudes de onda mayores a 600 nm empieza a incrementarse la reflectancia hasta alcanzar un valor del 20 % en λ de 800 nm. La variación de los índices de refracción del vidrio y del c-Si son 1.5 y 4.0 respectivamente afectan en la reflexión de la superficie [155].

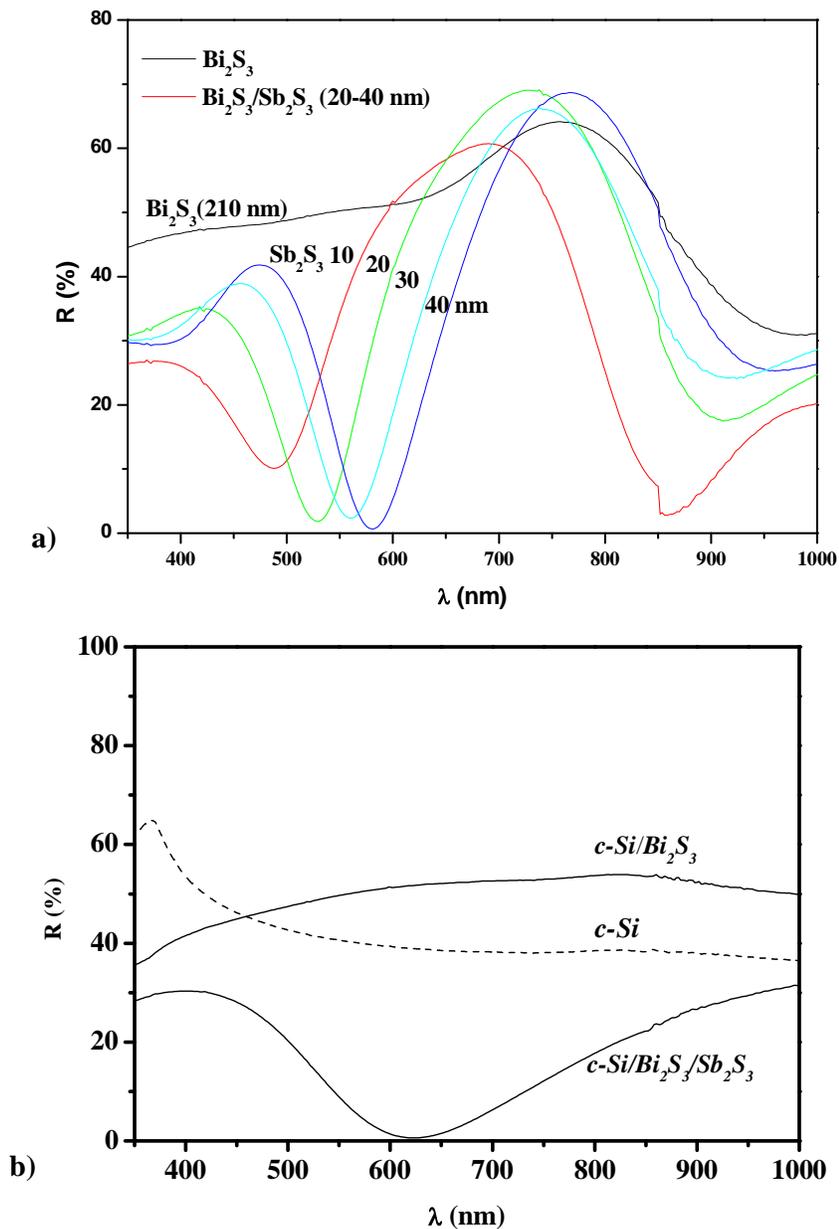


Fig. 3.32 a) Efecto de espesor de la capa Sb₂S₃ en la reflectancia de la superficie de Bi₂S₃/Sb₂S₃, b) aplicación de la capa antirreflejante de Sb₂S₃ en la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃.

3.4.2 Aplicación de Sb₂S₃ como capa antirreflejante en la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃

De acuerdo al resultado anterior se realizó la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ utilizando la capa de Sb₂S₃ (40 nm) como antirreflejante con el propósito de incrementar la corriente fotogenerada de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃. En la fig. 3.33 se observa un incremento de J_{sc} de 7.2 (Fig. 3.29) a 10.0 mA/cm² al aplicar la capa antirreflejante de Sb₂S₃. Con esta metodología se logró obtener la celda con las mejores características hasta el momento con valores de $V_{oc} = 480$ mV, $J_{sc} = 10.0$ mA/cm² y un $FF = 51$ %, $\eta = 2.4$ %, $r_s = 25 \Omega \text{ cm}^2$, $r_p = 2000 \Omega \text{ cm}^2$, $m = 2$ y $J_0 = 10^{-4}$ mA/cm² (Tabla 3.27).

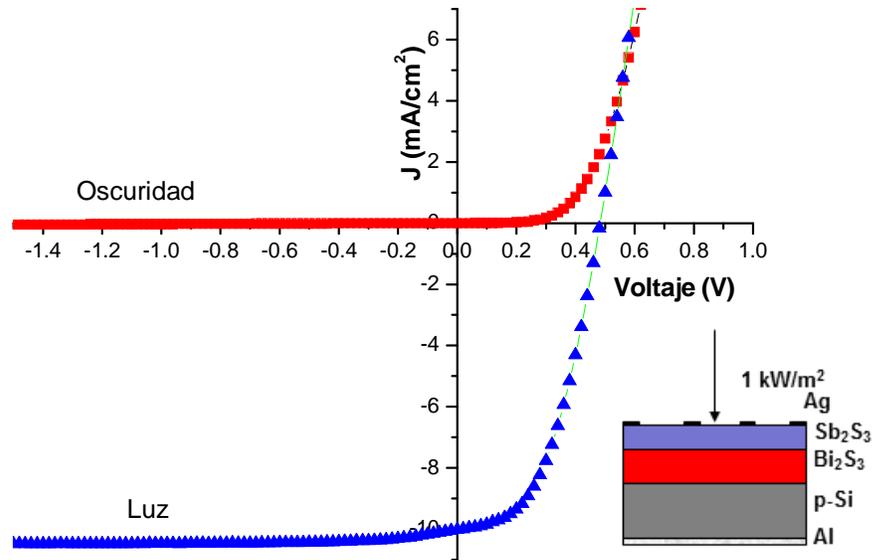


Fig. 3.33 Curvas J - V de la heterounión p-Si/ n-Bi₂S₃(210 nm)/ Sb₂S₃ (40 nm).

Tabla 3.27 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ por evaporación térmica *caso b'* con capa antirreflejante de Sb₂S₃.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	480
J_{sc} (mA/cm ²)	-	10
Area (cm ²)	1.2	1.2
FF (%)	-	51
η (%)	-	2.4
r_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	25	23
r_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	1973	1968
m	2	2
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻⁴	10 ⁻³

3.5 Perspectivas de la heterounión p-Si/Bi₂S₃

3.5.1 Evaluación de η_L y J_L de la celda solar p-Si/Bi₂S₃

La estimación de J_L (cap 1 sec. 1.5) para una celda solar usando la combinación de un material absorbedor en película delgada y una película delgada de c-Si puede ser realizada. Suponemos que se desarrolla la celda solar sobre un sustrato de c-Si en película de espesor constante (0.2, 0.5, 1, 3 o 8 μm) en la cual se deposita una película delgada de Bi₂S₃ de espesores de hasta 300 nm por evaporación térmica (*TE*). La radiación solar será incidida a través de la película de Bi₂S₃ (semiconductor-1) de la celda y ésta atraviesa la película de c-Si (semiconductor-2) con α conocido [156], sometidos a la absorción óptica en ambos materiales. Para estimar J_L , se utilizaron valores del coeficiente de absorción de los materiales (fig. 3.34a) y el flujo de fotones ($N_{\text{ph}} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ eV}^{-1}$) fig. 3.34b). Los resultados mostrados en la fig.3.34c) permiten observar lo siguiente:

- J_L se incrementa de 4.7 a 18.3 mA/cm², cuando el espesor de c-Si se incrementa de 0.2 a 3 μm , y se incrementa lentamente después: 25 mA/cm² a 8 μm .
- El valor de J_{sc} para 8 μm de c-Si es comparable con el reportado para una celda solar de $\mu\text{c-Si } p-i-n$ con un espesor de absorbedor de $\mu\text{c-Si } 2 \mu\text{m}$. En ese caso, se utilizó un reflector de superficie y una estructura de atrapamiento de luz que incrementa el espesor efectivo del absorbedor hacia 6-8 μm [157-158].
- Una J_L de 18.3 mA/cm² para una película delgada de 3 μm puede ser alcanzada a través de la estructura c-Si (0.2-0.5 μm)/Bi₂S₃(200 nm). Esto sugiere que, una estructura de celda solar con J_{sc} comparable a ésta puede ser fabricada en espesores de absorbedores mucho menores por medio del uso de esta estructura, en lugar de usar únicamente el silicio para absorber la luz.

La fig.3.34d) muestra que en el caso de c-Si/p-Bi₂S₃, la eficiencia óptica puede ser superior para cualquier combinación de espesores comparados con cualquier espesor único de c-Si. Esto es así, porque la absorción de un fotón de 2.25 eV en Bi₂S₃ (Eg, 1.5 eV), implica un desperdicio de energía de fotón del 33 % de la energía en la generación de pares electrón-hueco, mientras que para el silicio (Eg, 1.12 eV), el desperdicio es del 50 %.

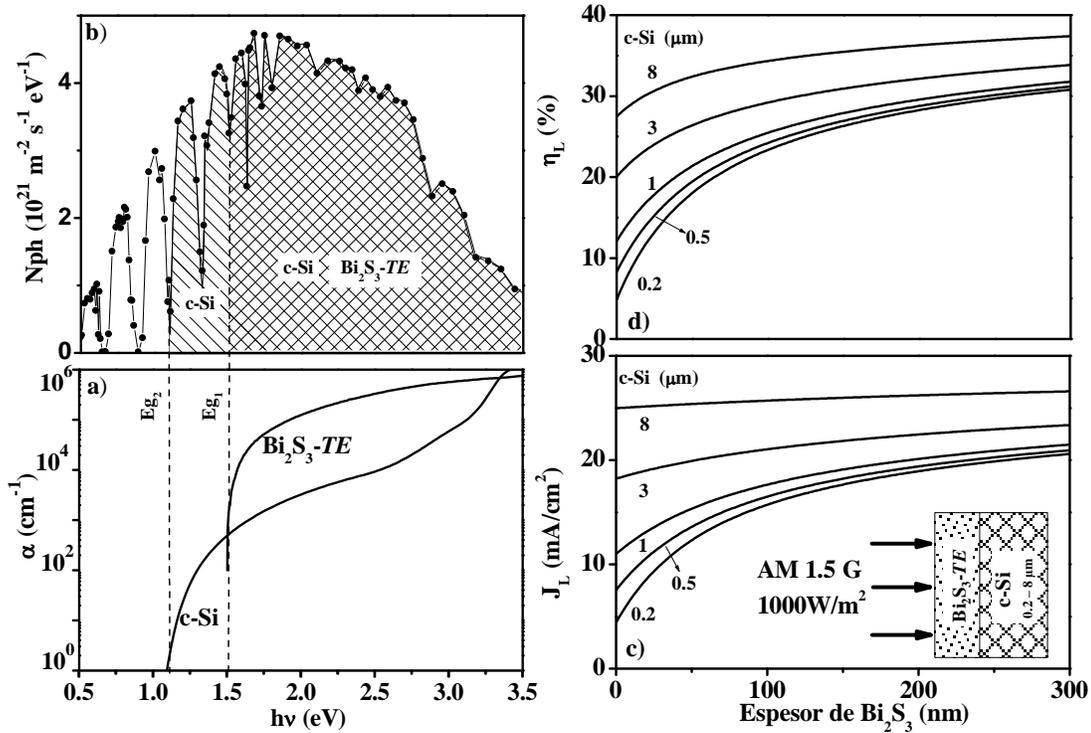


Fig. 3.34 a) Coeficientes de absorción óptica (α) de Bi₂S₃-TE y c-Si [153]; b) distribución espectral de fotones AM 1.5 G; c) densidad de corriente generada por radiación solar (J_L) de la estructura c-Si (0.2-8 μ m)/Bi₂S₃(0-300nm) bajo radiación de AM1.5 G; d) eficiencia (η) del aprovechamiento de energía de AM1.5 G para la producción de pares electrón-hueco en la estructura.

3.5.2 Diagrama de niveles de energía de la heterounión p⁺/p c-Si/n/n⁺ Bi₂S₃

En la fig. 3.35a) se propone el diagrama de niveles de energía de la heterounión p⁺/p c-Si/n/n⁺ Bi₂S₃. Utilizando E_g de 1.51 eV se estima el orden de magnitud de los portadores de carga intrínsecos de la película de Bi₂S₃ ($n_i \sim 10^{24} \cdot \exp[-E_g(\text{eV})/(2 \cdot 0.026 \text{ eV})]$) como 10^{11} m^{-3} y para c-Si como $1.4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ [133]. La posición del nivel de Fermi está dada por las ecuaciones (1.1) y (1.2). La concentración de portadores de carga de Bi₂S₃ (10^{24} m^{-3}) fue determinada por efecto Hall. La afinidad electrónica (χ) para Bi₂S₃ (4.5 eV) fue estimada a partir de la electronegatividad (EN) del compuesto (5.28 eV) y E_g utilizando las ecuaciones (1.4) y (1.5). Para c-Si, χ es 4.05 eV [133]. Basados en esos parámetros, el diagrama de niveles de energía de la fig. 3.33a) fue determinado. El valor de V_{bi} empleando la ecuación (1.6) para la estructura p⁺Si/n⁺Bi₂S₃ es de 570 mV. El valor reportado para la estructura amorfo-Bi₂S₃/c-Si es de 470 mV [40]. En la fig. 3.35b), los niveles de energía de la unión ideal se describen habiendo sido evaluadas utilizando el programa SCAPS-1D. La presencia de una capa delgada n⁺

⁺ Semiconductor altamente dopado

(20 nm) de la capa Bi₂S₃-TE sujeta a un tratamiento térmico en el *gas de formación*, y la capa p⁺ formada por la difusión de aluminio en el contacto de atrás, producen el doblamiento de bandas en los extremos de la celda. Los parámetros utilizados en referencias [92,133] y a partir de la caracterización de las películas de Bi₂S₃-TE se introdujeron en el programa para generar los resultados se presentan en la tabla 3.28.

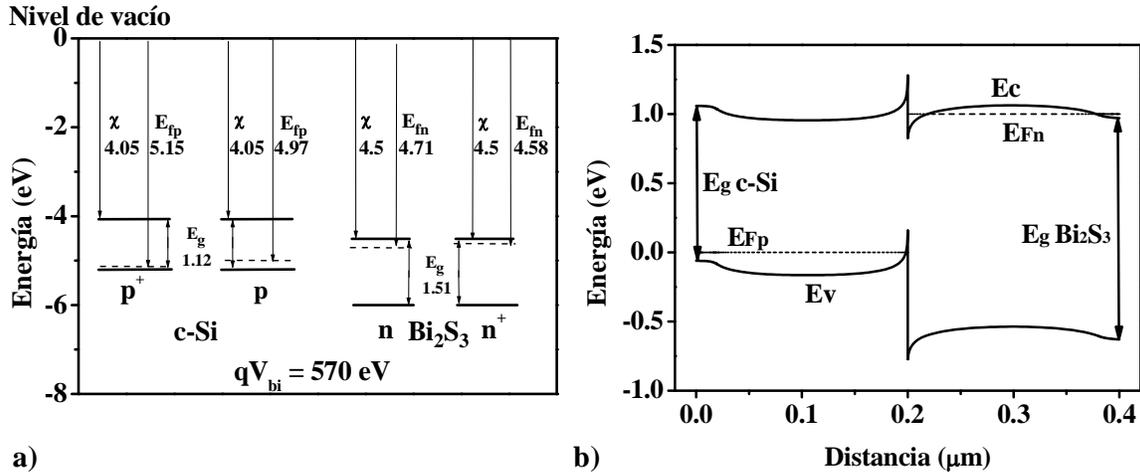


Fig. 3.35 a) Diagrama de niveles de energía de materiales que constituyen la heterounión c-Si/Bi₂S₃-TE. Los valores fueron estimados a partir de la propiedades eléctricas y ópticas de los materiales; b) Diagrama de niveles de energía de la heterounión c-Si/Bi₂S₃ simulado utilizando el programa SCAPS-1D.

Tabla 3.28 Parámetros utilizados para estimar el diagrama de bandas de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃

	p-Si	Bi ₂ S ₃
d (μm)	500	0.2
E_g (eV)	1.12	1.51
χ (eV)	4.05	4.5
ϵ	11.9	120
μ (cm^2/Vs)	450	10
N_c (cm^{-3})	2.8E19	1.8E19
N_v (cm^{-3})	1.04E19	2.4E18
n_i (cm^{-3})	10 ¹⁰	10 ⁵
p ó n (cm^{-3})	10 ¹⁶	10 ¹⁶ -10 ¹⁸

3.5.3 Características fotovoltaicas y perspectivas de mejora en c-Si/Bi₂S₃

La figura 3.36 (curva 0.2 μm) muestra la curva J - V en oscuridad y en iluminación para una celda típica p-Si/n-Bi₂S₃ evaluada con SCAPS. También se muestran valores sin pérdidas ópticas. Se presenta las curvas adicionales para celdas con espesores de c-Si de 0.5, 1, 3 y 8 μm . Se observa que para espesores de c-Si de 0.2-8 μm la J_{sc} de las celdas de: 14.5, 15.0, 16.0, 17.6 y 21 mA/cm^2 . Los valores son comparables con el valor de J_L estimando para una película de 200 nm de Bi₂S₃ mostrado en la fig.

3.34c). El V_{oc} de las celdas es de 595 mV, que es cercano al valor de V_{bi} (570 mV) como se muestra en la fig.3.35a). Sin embargo, la presencia de estados interfaciales podría reducir el V_{oc} : a 518 y 360 mV considerando densidades de estados superficiales de 10^{12} y 10^{14} m⁻² eV⁻¹ [151-153] como se muestra en la figura 3.36.

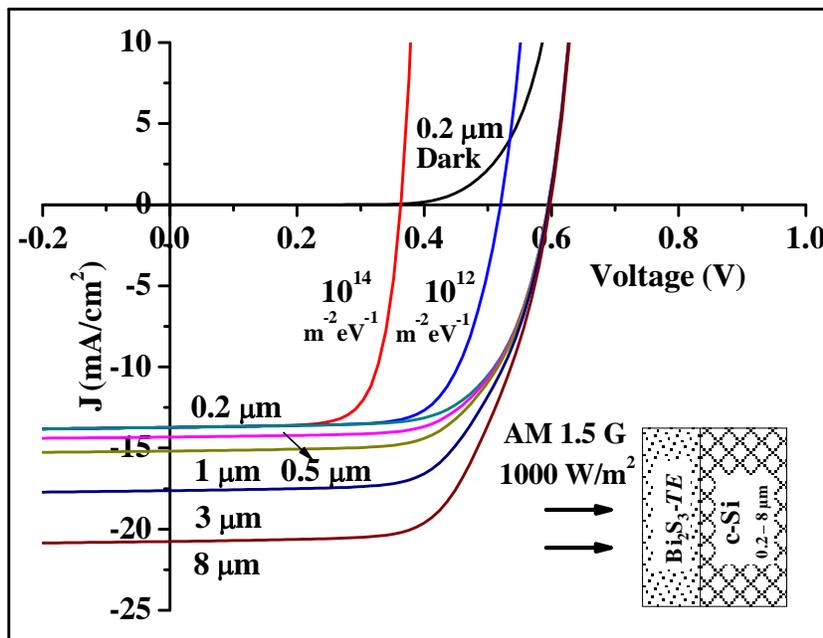


Fig. 3.36 Curvas J - V simuladas para una celda solar ideal c-Si/Bi₂S₃-TE (200 nm) en oscuridad y bajo radiación solar AM1.5G para espesores de c-Si de 0.2, 0.5, 1, 3 y 8 μm , considerando densidad de estados interfaciales de 10^{12} y 10^{14} m⁻² eV⁻¹ evaluado utilizando el programa SCAPS-1D.

La presencia de una capa de óxido de espesores mayores a 1 nm o de estados de trampas profundas en la capa de Bi₂S₃ puede causar la deformación de la curva J - V así como la reducción de valores J_{sc} y V_{oc} en las heterouniones de CdS/p-Si, c-Si/ZnO [159]. En la tabla 3.7 se muestra que para uniones de c-Si/CdS formadas por evaporación de películas delgadas de CdS sobre p-Si para el espesor del SiO₂ de 1-5 nm. El efecto de la capa de óxido es insignificante cuando su espesor es menor a 1.3 nm. A espesor de SiO₂ de 2 nm, el V_{oc} baja de 540 a 310 mV y J_{sc} de 33 a 8 mA/cm². En celdas c-Si/ZnO, $V_{oc} = 400$ mV y $J_{sc} = 17.3$ mA/cm² disminuye a 300 mV y 11.1 mA/cm². Mientras que un espesor óptimo de SiO_x es deseable en estructura MIS y SIS, con el propósito de pasivar la superficie del silicio y por lo tanto disminuir los estados interfaciales, el SiO_x debe ser muy delgado para permitir el paso de los portadores de carga. Un espesor mayor de 2 nm del SiO₂ causa la caída de la generación de energía en celdas solares. En relación a ello, en la celda solar de c-Si/Bi₂S₃ formada en ambientes sin vacío sobre obleas de silicio, se espera un deterioro en las características de la celda.

Tabla 3.29 Parámetros de celdas solares estimados a partir de las curvas J-V de las celdas c-Si/Bi₂S₃-TE (fig. 3.33) y c-Si/Bi₂S₃-TE(A) (fig.3.20) y para la celda con una capa antirreflejante de fig. 3.26 dadas en sus respectivas columnas.

Parámetros	Sin hornear	Horneada	Horneada + AR	Celdas simuladas		
	c-Si/Bi ₂ S ₃ -TE	c-Si/Bi ₂ S ₃ -TE (A)	c-Si/Bi ₂ S ₃ -TE (A) + Sb ₂ S ₃	(r _s)	(J ₀)	AR ^a
η (%)	0.52	1.7	2.4	6.3	8.3	10.1
V _{oc} (mV)	350	485	480	490	590	600
J _{sc} (mA/cm ²)	3.0	7.1	10.0	20.0	20.0	26.0 ^a
FF	0.54	0.52	0.51	0.64	0.68	0.71
Area (cm ²)	1.1	1.1	1.2	1	1	1
r _i (Ω cm ²)	10	25	23	1 ^a	1 ^a	1 ^a
r _p (Ω cm ²)	2800	1970	1968	2000	2000	2000
m	2	2.1	2.2	1.8 ^a	1.8 ^a	1.8 ^a
J ₀ (mA/cm ²)	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻⁶	10 ^{-7,a}	10 ^{-7,a}

^a Parámetros con asteriscos en las últimas tres columnas se modificaron de las celdas experimentales c-Si/Bi₂S₃-TE (A)+Sb₂S₃ para representar los parámetros de las celdas que pueden ser modificados al mejorar los métodos de fabricación. Estos parámetros se usaron para simular las características en la fig. 3.37.

Las curvas J - V (fig.3.37) fueron generadas por la función Lambert-W (cap 1 sec.1.6). Los parámetros de celdas solares fueron estimados y dados en las primeras tres columnas de la tabla 3.29. Las celdas presentan elevada resistencia en serie (r_s) de 10-25 $\Omega \text{ cm}^2$ que es mucho más en comparación con las celdas solares de alta eficiencia ($< 1 \Omega \text{ cm}^2$), mientras que la resistencia en paralelo de aproximadamente 2000 $\Omega \text{ cm}^2$ parece ser adecuada. La mejor celda producida en este trabajo es de $\eta = 2.4 \%$, $V_{oc} = 480 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 10.0 \text{ mA/cm}^2$. En un trabajo futuro consideramos que podemos reducir r_s a 1 $\Omega \text{ cm}^2$ optimizando el espesor de la capa de Bi₂S₃ y SiO₂; $J_0 = 10^{-6}$ a 10^{-7} mA/cm^2 utilizando sustratos de p-Si con menor resistividad, $m = 2.2$ a 1.8 y mantener $r_p = 2000 \Omega \text{ cm}^2$.

Las curvas simuladas 1 y 2 mostradas en Fig.3.33 fueron obtenidas modificando los parámetros listados en las columnas r_s y J_0 , con los parámetros que son modificados marcados con ^a. La reducción de J_0 en un orden de magnitud mejora el V_{oc} a 590 mV y η a 8.3% debido a la reducción en m , r_s y J_0 . Sin embargo, para incrementar J_{sc} , las pérdidas por reflexión deben disminuirse usando una mejor capa antirreflejante sobre la película de Bi₂S₃. La *curva-3* en la fig.3.37 fue evaluada considerando una pérdida por reflexión en la superficie del 10% de la radiación incidente. En este caso, es posible obtener $\eta = 10.1\%$, $V_{oc} = 600 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 26 \text{ mA/cm}^2$.

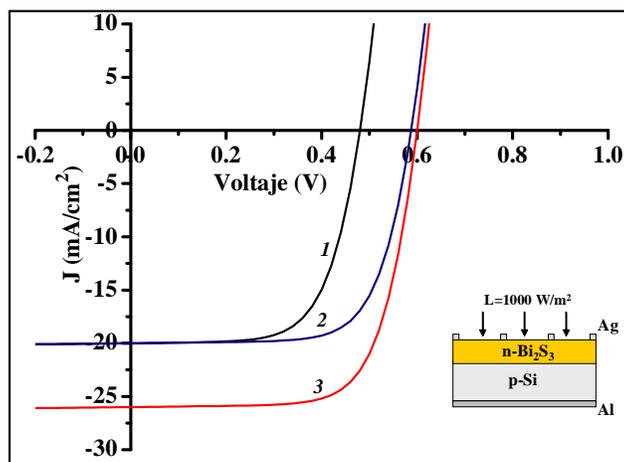


Fig. 3.37 Curvas J - V simuladas para una celda solar c-Si/Bi₂S₃/Sb₂S₃. Curva-1, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$; Curva-2, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$; Curva-3, con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $J_0 = 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ y $J_L = 26 \text{ mA/cm}^2$ alcanzada por medio del uso una capa antirreflejante mejor. Las curvas fueron evaluadas utilizando la función Lambert-W.

Las curvas evaluadas y los parámetros analizados arriba son obtenidos basados en datos experimentales a partir de las celdas fabricadas sobre obleas de silicio de

espesores de 600 μm , pero no de la unión de películas delgadas de 500 nm de c-Si/Bi₂S₃ como se consideró en la fig. 3.34.

3.6 Resumen del capítulo 3

Los resultados presentados en este capítulo permiten concluir que la eficiencia de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ depende fuertemente de las propiedades químicas y físicas presentes en la interfase. Cuando está presente una capa del óxido nativo en la interfase la eficiencia de conversión del dispositivo se reduce hasta 10^{-4} %. Sin embargo, cuando se eliminan los elementos que favorecen en la formación del SiO_x utilizando ambientes libres de oxígeno se permite incrementar su eficiencia de conversión hasta 0.52 %. El horneado de la estructura en el *gas de formación* permite pasivar los enlaces sueltos del p-Si reduciendo las recombinaciones presentes en la interfase. Esto resulta en un aumento en la eficiencia de conversión hasta el 1.7 %. Sin embargo, hay una elevada reflexión en la superficie del dispositivo de alrededor del 60% en la región visible del espectro solar, lo que produce pérdidas de J_{sc} , por lo que se aplicó una capa antirreflejante de Sb₂S₃. Esto permitió reducir la reflexión en la superficie hasta el 5 % ($\lambda = 600$ nm). Esto resultó en el incremento de la eficiencia de conversión hasta del 2.4 %. Es posible incrementar la eficiencia teórica del dispositivo hasta el 10 %, Utilizando una capa con índice de refracción menor de alrededor de 2 y 3 que permita disminuir la reflexión de la superficie hasta menos del 10 % en la región visible; reduciendo el valor de r_s hasta $1 \Omega \text{ cm}^2$; y disminuyendo J_0 hasta 10^{-7} mA/cm^2 .

CAPÍTULO 4

HETEROUNIONES n-Si/MX

La heterounión de c-Si con mayor eficiencia de conversión del 22.8 % de tipo HIT ha sido reportada en sustratos tipo-n. En este capítulo se presentan las heterouniones formadas sobre n-Si con compuestos semiconductores MX. También se muestran las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas de Sb_2S_3 , $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$, PbS, obtenidas por depósito químico y de la película AgSbSe_2 por evaporación térmica. Además se estudió el efecto de tratamientos térmicos en sus propiedades. Las heterouniones de n-Si/MX sirven como prueba de concepto.

4.1 Metodología de fabricación de heterouniones de n-Si/MX

En la figura 4.1 se muestra la metodología empleada para fabricar celdas n-Si/MX. Se siguió el procedimiento de limpieza de óxidos antes de depositar las películas semiconductoras sobre la oblea de n-Si. Las técnicas de caracterización de las películas delgadas se han presentado en la sección 2.2. Aquí se presentan los resultados sobre los materiales MX y las heterouniones n-Si/MX.

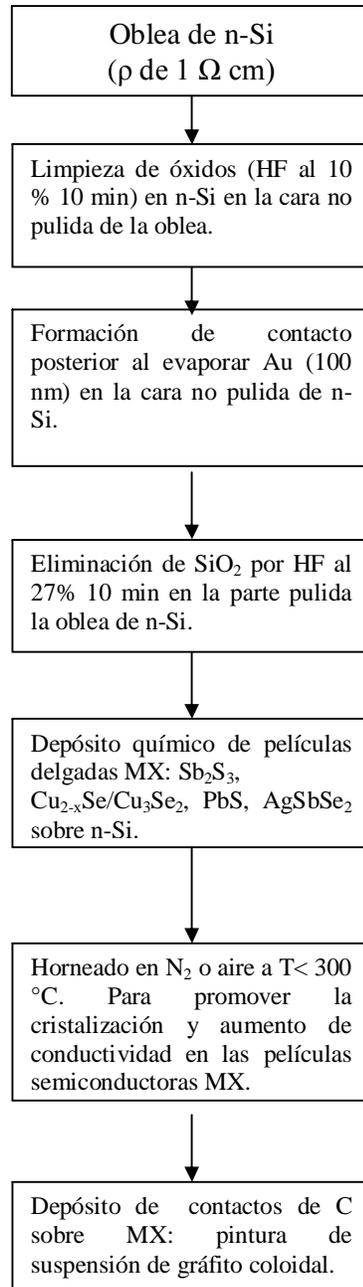


Fig. 4.1 Proceso de fabricación de heterouniones de n-Si y películas semiconductoras MX.

4.2 Heterounión n-Si/Sb₂S₃/Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂

4.2.1 Depósito de la película Sb₂S₃

Las películas de Sb₂S₃ se depositaron sobre porta-objeto Corning para su caracterización óptica y eléctrica. Para este depósito se utilizó la formulación reportada que se presenta en la tabla 4.1 [160]:

Tabla 4.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Sb₂S₃

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Cloruro de antimonio 650 mg	Aldrich	-	-
Acetona	J. T. Baker	-	5 ml
Tiosulfato de sodio	J. T. Baker	1 M	25 ml
Agua destilada			70 ml

Se depositó la película de Sb₂S₃ a temperatura de 10 °C durante un tiempo de 2.5 h y se alcanzó un espesor de 250 nm. Posteriormente se horneó la película a 300 °C durante 30 min en nitrógeno (300 mTorr).

Caracterización de la película Sb₂S₃

4.2.2 Estructura cristalina por XRD de la película Sb₂S₃

Películas delgadas de Sb₂S₃ con espesor de 250 nm fueron empleadas para la caracterización estructural. En la figura 4.2 se observan los patrones de XRD (Haz rasante de 2°) para películas delgadas de Sb₂S₃ horneadas en N₂ (300 mTorr) durante 30 min a 300 °C. Se ha reportado que el horneado a temperaturas mayores de 250 °C favorece la cristalinidad de las películas de Sb₂S₃ [161]. En la Fig. 4.2 se observan los picos correspondientes al patrón estándar de mineral estibinita de Sb₂S₃ (PDF 42-1393) con estructura ortorrómbica: a = 11.239 Å, b = 11.313 Å y c = 3.841 Å. El tamaño de cristal se estimó utilizando el valor del ancho de pico a mitad de altura (FWHM) para el pico (120); es de 17 nm.

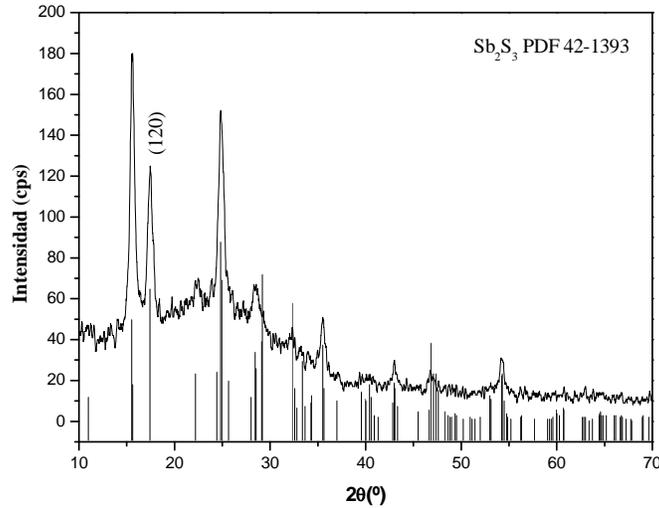


Fig. 4.2 XRD de la película Sb_2S_3 hornada en N_2 a 300 mTorr durante 30 min a la temperatura de 300 °C.

4.2.3 Propiedades ópticas de la película Sb_2S_3

En la fig. 4.3 se muestran las propiedades ópticas de la película delgada de Sb_2S_3 de 250 nm de espesor horneada a 300 °C en nitrógeno. En la fig. 4.3a) se muestra el coeficiente de absorción óptica como función de la energía de fotón. Se observa un incremento abrupto de α a partir de la energía de 1.7 eV. El análisis de la brecha de energía en base a estos datos en la Fig. 4.3b), muestra que la película delgada de Sb_2S_3 tiene un valor de brecha de energía directa con transiciones electrónicas prohibidas de 1.68 eV. La gráfica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ (Fig. 4.3b) estimada posee un factor de correlación R de la regresión lineal > 0.999 .

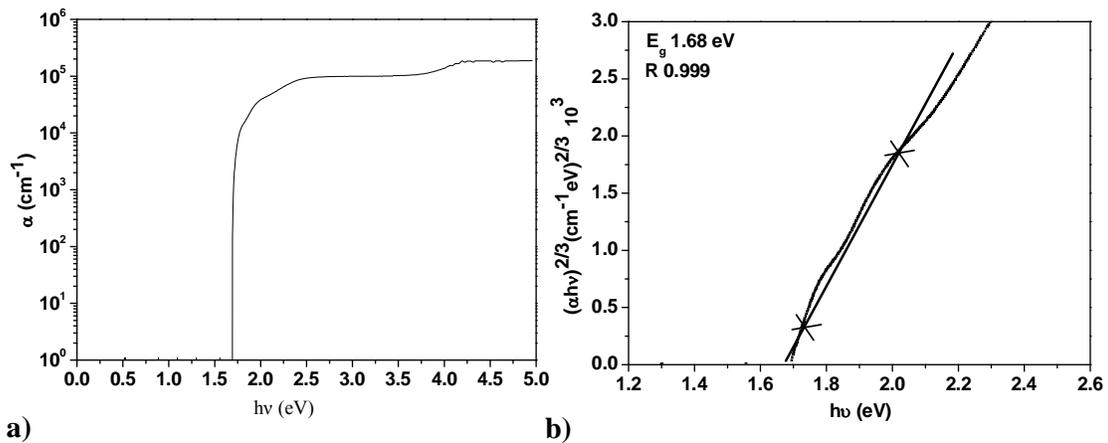


Fig. 4.3 Propiedades ópticas de la película de Sb_2S_3 250 nm hornada en N_2 .
a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.

4.2.4 Propiedades eléctricas de la película Sb_2S_3

En la Fig. 4.4 se muestra la fotoconductividad de la película Sb_2S_3 (250 nm) horneada a 300 °C en nitrógeno (300 mTorr). La conductividad eléctrica en oscuridad para las películas fue $1.39 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que en iluminación ésta aumentó a $2.33 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

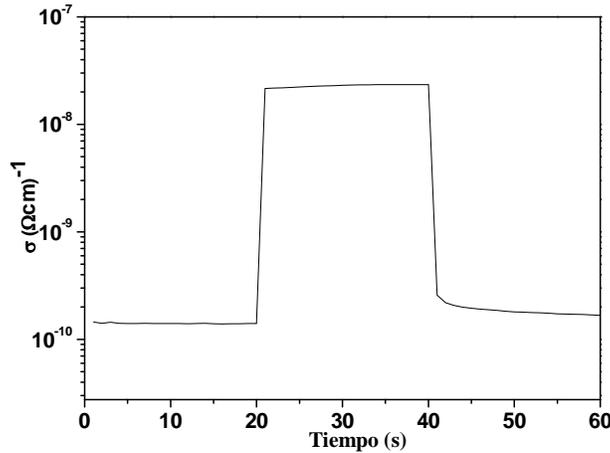


Fig. 4.4 Fotoconductividad de la película de Sb_2S_3 (250 nm) horneada en N_2 .

4.2.5 Depósito de la película de $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$

Las películas de $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$ se depositaron sobre vidrio para su caracterización óptica y eléctrica. Se obtuvieron las películas a partir de la siguiente formulación [162]:

Tabla 4.2 Reactivos para el depósito de películas delgadas de $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	Aldrich	0.5 M	10.0 ml
NH_3 (acuoso)	J. T. Baker	15 M	1.5 ml
Na_2SeSO_3	J. T. Baker	1 M	12.0 ml
Agua destilada			76.5 ml

Las películas de $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$ se depositaron sobre vidrio a temperatura de 23 °C durante 3 h alcanzando un espesor de 100 nm.

Caracterización de la película $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$

4.2.6 Estructura cristalina por XRD de la película $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$

Se analizó la estructura cristalina de las películas delgadas de $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$ con espesor de 100 nm. En la figura 4.5 se observan los patrones de XRD (Haz rasante

1.5 °) de la película delgada de Cu_{2-x}Se . Los picos de XRD corresponden a Cu_{2-x}Se con estructura cristalina cúbica (berzelianite PDF 06-0680). También está presente Cu_3Se_2 con estructura cristalina tetragonal con tamaño de cristal de 15 nm a partir del pico (101) (umangite PDF 47-1745).

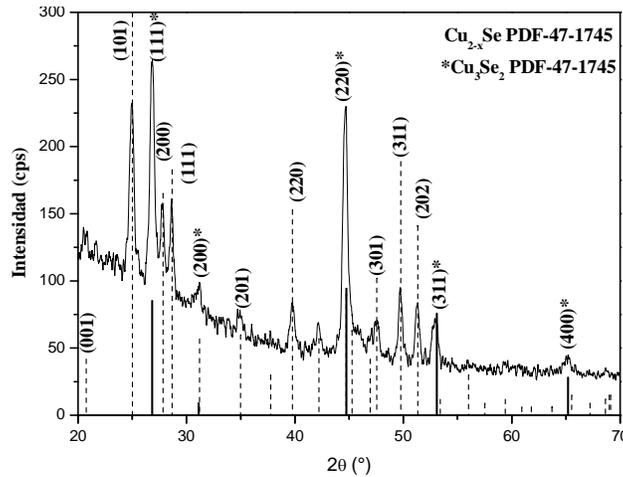


Fig. 4.5 DRX de la película Cu_{2-x}Se $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ (100 nm) horneada a 300 °C en N_2 .

4.2.7 Propiedades ópticas de la película $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$

La fig. 4.6 muestra las propiedades ópticas de las películas delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ de 100 nm de espesor. En la fig. 4.6a) se muestra el coeficiente de absorción óptica. Se observa un incremento en α a partir de la energía de fotón de 2.2 eV. El análisis de E_g en base a estos datos, muestra que las películas delgadas de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ tienen un valor de brecha de energía indirecta de 2.2 eV, cuando se grafica $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs $h\nu$ (Fig. 4.6b) con un factor de correlación R de 0.9993.

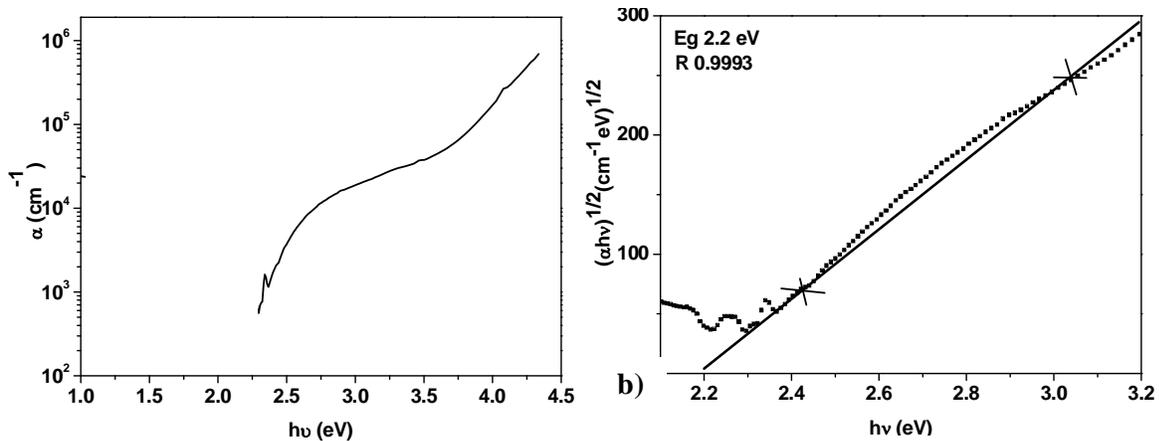


Fig. 4.6 Propiedades ópticas de la película de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ horneada a 300 °C en N_2 .
 a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.

4.2.8 Propiedades eléctricas de la película $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$

En la Fig. 4.7a) se muestra la fotoconductividad de la película $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ (100 nm). La conductividad en oscuridad para las películas fue de $160 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que en iluminación aumentó ligeramente a $163 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ tipo p [162]. En la fig. 4.6b), se muestra la curva I - V de la película de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ con contacto de plata, se observa que el comportamiento es óhmico.

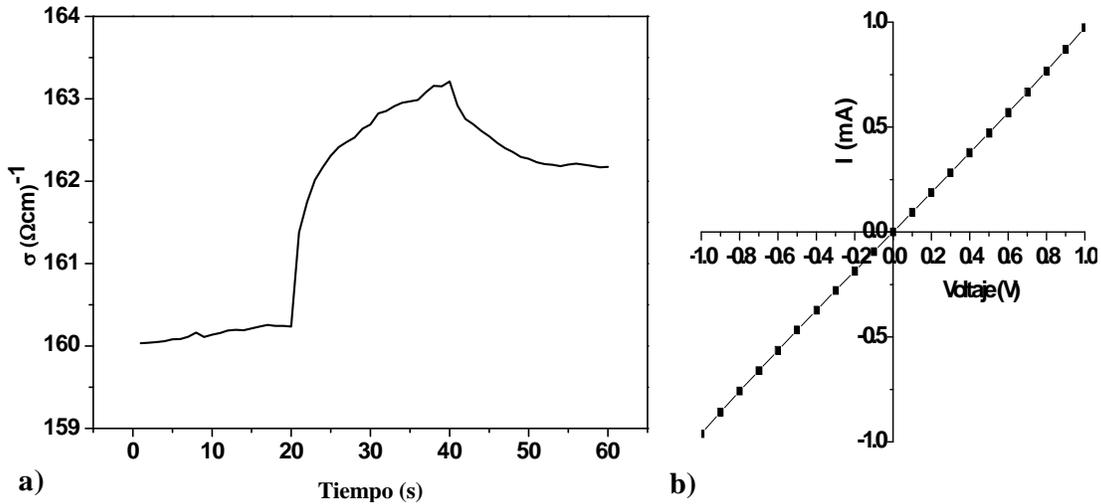


Fig. 4.7 a) Fotoconductividad de la película de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$. b) curva I - V de $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{Ag}$.

4.2.9 Heterounión $n\text{-Si}/i\text{-Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ diagrama de bandas y curva J - V

En la fig. 4.8a) se propone el diagrama de niveles de energía de la heterounión $n\text{-Si}/i\text{-Sb}_2\text{S}_3/p\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ (100 nm). Utilizando una E_g de 1.7 eV para Sb_2S_3 se estima el orden de magnitud de los portadores de carga intrínseco de la película de Sb_2S_3 ($n_i \sim 10^{24} \cdot \exp[-E_g(\text{eV})/(2 \cdot 0.026 \text{ eV})]$) como 10^{10} m^{-3} . Para $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ utilizando un E_g de 2.2 eV se obtiene un valor de $n_i \sim 10^6 \text{ m}^{-3}$ y para $n\text{-Si}$ $n_i \sim 1.4 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$ [133]. La concentración de portadores de carga de Sb_2S_3 es de 10^{15} m^{-3} y para el $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ de 10^{25} m^{-3} fue estimada de los valores de σ suponiendo la movilidad de 10^{-4} y $10^{-3} \text{ m}^2/\text{Vs}$ respectivamente [133]. La afinidad electrónica (χ) para Sb_2S_3 (4.72 eV) fue estimada a partir de la electronegatividad (EN) del compuesto (5.63 eV) y E_g (ecuaciones (1.4) y (1.5)) Para $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ $\chi = 3.8 \text{ eV}$ fue estimada a partir de la electronegatividad (EN) del compuesto (4.9 eV) y $E_g = 2.2 \text{ eV}$. Para $c\text{-Si}$, χ es 4.05 eV [133]. Basados en esos parámetros, los niveles de energía de la unión ideal se ha evaluada utilizando el programa SCAPS-1D. En la tabla 4.3 se dan los parámetros para

obtener la estimación. En la Fig. 4.8a) se observa que la zona de deserción se abre en el n-Si siendo de alrededor de 300 nm, mientras que en el lado del i-Sb₂S₃ es de alrededor de 200 nm y del lado del Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂ se observan 100 nm que contribuyen en la zona de deserción. Por otro lado, en la Fig. 4.8b) se observa que el V_{oc} esperado es de 600 mV y $J_{sc} = 26 \text{ mA/cm}^2$.

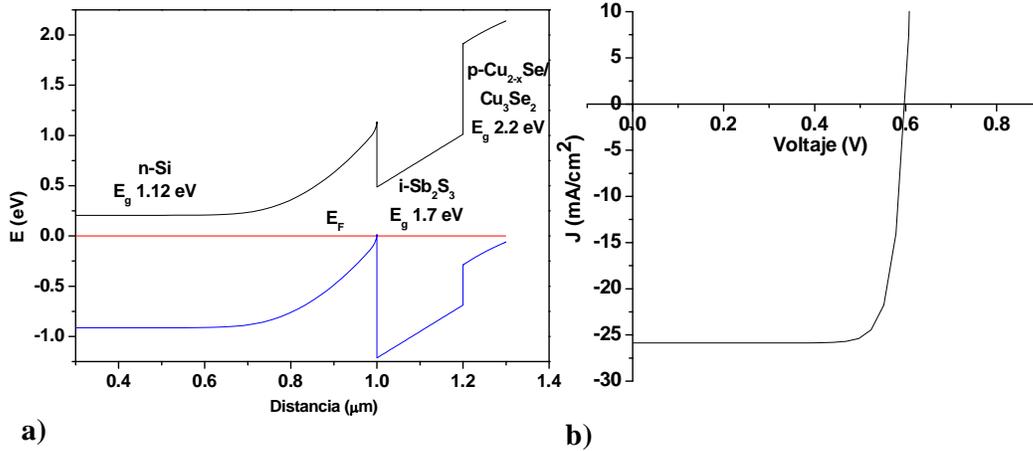


Fig. 4.8 a) Diagrama de bandas de n-Si/i-Sb₂S₃/p-Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂ y b) curva J - V caso ideal.

Tabla. 4.3 Parámetros utilizados para la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/p-Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂.

	n-Si	Sb ₂ S ₃	Cu _{2-x} Se/ Cu ₃ Se ₂
d (μm)	500	0.2	0.13
E_g (eV)	1.12	1.7	2.2
χ (eV)	4.05	4.7	3.8
ε	11.9	180	11.6
μ (cm^2/Vs)	1500	10^0	10^1
n_i (cm^{-3})	10^{10}	10^4	10^0
p ó n (cm^{-3})	10^{15}	10^9	10^{19}

4.2.10 Curva J - V de la heterounión n-Si/SiO₂/i-Sb₂S₃/p-Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂

En la figura 4.9 se muestran las curva J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura n-Si/SiO₂/i-Sb₂S₃/p-Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂. Se presenta un $V_{oc} = 250 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 0.33 \text{ mA/cm}^2$. La deformación de la curva J - V es similar a la de p-Si/n-Bi₂S₃ obtenida por baño químico y por evaporación térmica sin eliminar el óxido nativo (Figs. 3.6 y 3.22). Sin embargo, estas características son bajas en comparación con las de las heterouniones presentadas en la tabla 1.1. Los efectos que causan el deterioro de la curva J - V también se pueden atribuir a que el paso de los portadores minoritarios del lado n-Si hacia el Sb₂S₃ se ven afectados por la barrera causada por la diferencia de

afinidades electrónicas entre el p-Si y el Sb_2S_3 que impide su paso tal como se muestra en el diagrama de bandas (fig. 4.8). En este estudio se observó que el depósito químico de Sb_2S_3 con complejo sb-tiosulfato no es compatible sobre la superficie de la oblea n-Si.

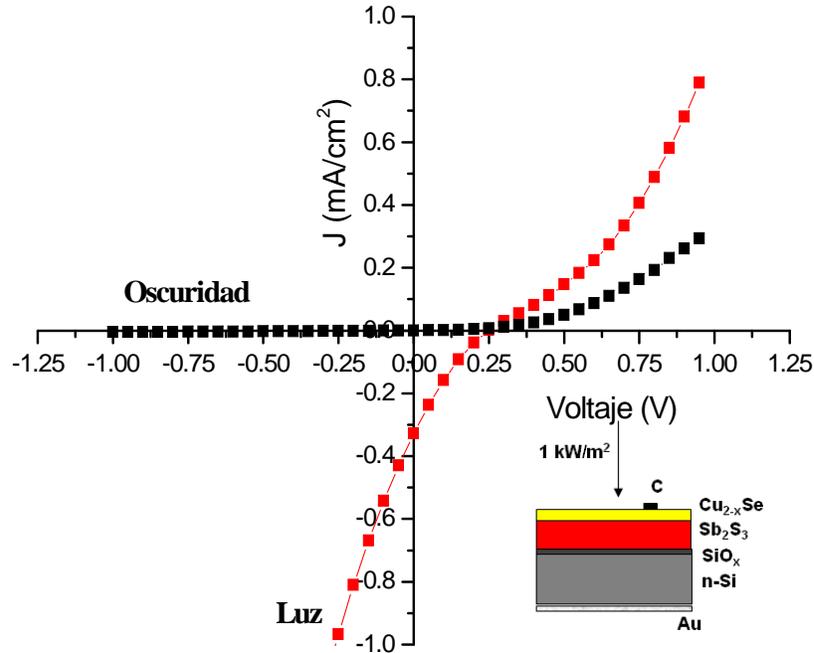


Fig. 4.9 Curvas J - V de la heterounión n-Si/i- Sb_2S_3 /p- $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$ horneada a $300\text{ }^\circ\text{C}$ 30 min en N_2 .

En la tabla 4.4 se muestran los principales parámetros de esta estructura obtenidos mediante la metodología mostrada en el capítulo 1, sección 1.6 mediante la función Lambert-W. El valor de la eficiencia de conversión es de $10^{-4}\%$, causado por la presencia de una capa de óxido de silicio en la interfase n-Si/ Sb_2S_3 .

Tabla 4.4 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/ SiO_2 /i- Sb_2S_3 / $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{Cu}_3\text{Se}_2$.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	250
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.33
Area (cm ²)	1	1
FF (%)	-	23
η (%)	-	10^{-4}
r_s (Ω cm ²)	86	79
r_p (Ω cm ²)	1249	-
m	2.3	-
J_0 (mA/cm ²)	10^{-3}	-

4.3 Heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/p-PbS

4.3.1 Depósito de la película de PbS

Las películas de PbS se depositaron sobre vidrio para su caracterización óptica y eléctrica se obtuvieron a partir de la siguiente formulación [163]:

Tabla 4.5 Reactivos para el depósito de películas delgadas de PbS

<i>Reactivos</i>	<i>Marca</i>	<i>Concentración</i>	<i>Volumen</i>
Pb(NO ₃) ₂	J. T. Baker	1 M	5.0 ml
NaOH	J. T. Baker	1 M	20.0 ml
(NH ₂) ₂ CS	Fermont	1 M	6.0 ml
N(C ₂ H ₄ OH) ₃	J. T. Baker	1 M	4.0 ml
Agua destilada			65.0 ml

Se depositaron las películas de PbS a temperatura de 40 °C durante 1 h alcanzando un espesor de 130 nm.

Caracterización de la película PbS

4.3.2 Estructura cristalina por XRD de la película PbS

Se analizó la estructura cristalina de las películas delgadas de PbS con espesor de 130 nm. En la figura 4.10 se observa el patrón de XRD (Haz rasante de 1.0 °) de la película delgada de PbS. Los picos corresponden al mineral galena (PDF 05-0592) con estructura cristalina cúbica y tamaño de cristal de 16 nm estimado del pico (200).

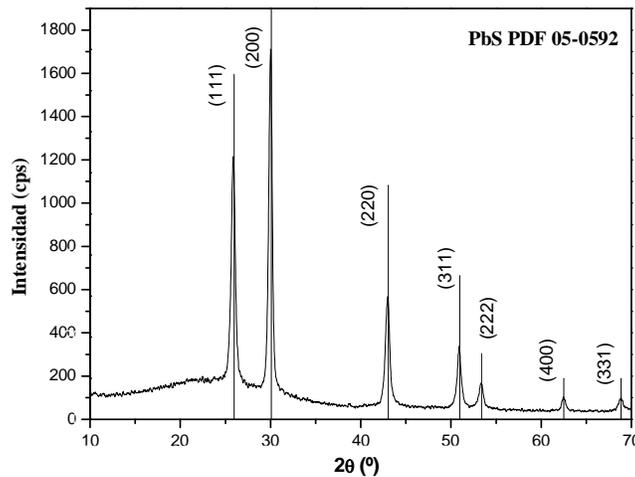


Fig. 4.10 XRD de la película PbS de 130 nm de espesor.

4.3.3 Propiedades ópticas de la película PbS

La fig. 4.11 muestra las propiedades ópticas de las películas delgadas de PbS de 130 nm de espesor. En la fig. 4.11a) se observa que el coeficiente de absorción óptica incrementa a partir de la energía de fotón de 0.52 eV. El análisis de la brecha de energía en base a estos datos en la Fig. 4.11b), muestra que la película delgada de PbS tiene un valor de brecha de energía directa prohibida de 0.52 eV. La grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ provee un factor de correlación R de 0.9997.

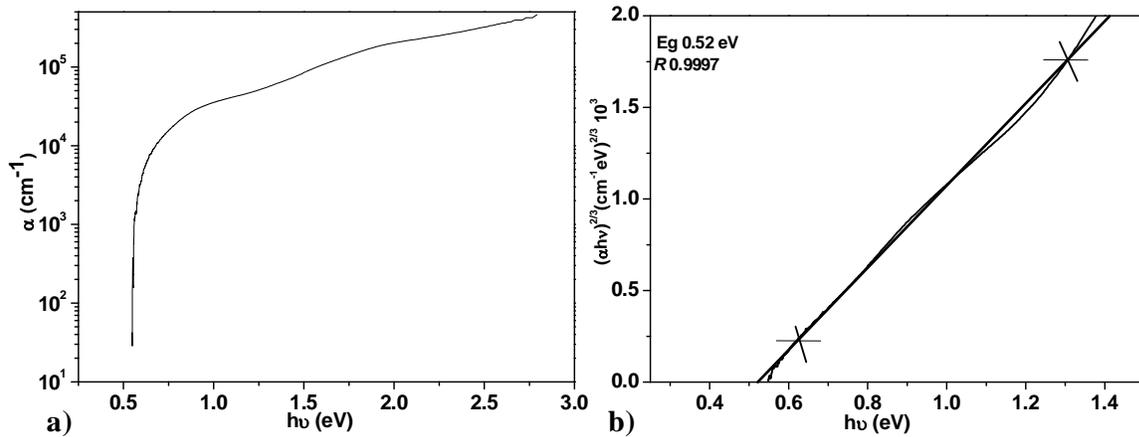


Fig. 4.11 Propiedades ópticas de la película de PbS (130 nm). a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.

4.3.4 Propiedades eléctricas de la película PbS

En la Fig. 4.12 se muestra la fotoconductividad de la película PbS (130 nm). La conductividad en oscuridad para las películas fue de $0.0285 (\Omega\text{cm})^{-1}$, mientras que en iluminación aumentó ligeramente a $0.031 (\Omega\text{cm})^{-1}$ tipo p [62].

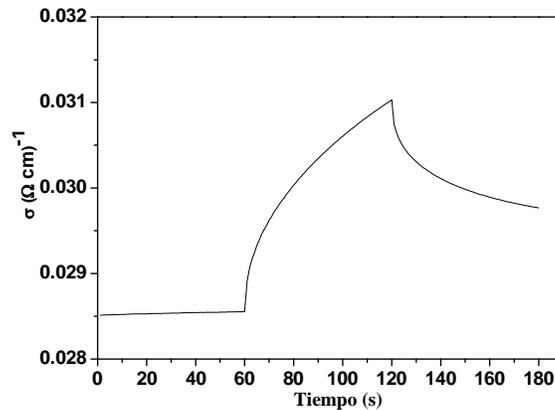


Fig. 4.12 Fotoconductividad de la película de PbS (130 nm).

4.3.5 Heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/p-PbS diagrama de bandas y curva J-V

En la fig. 4.13a) se propone el diagrama de niveles de energía de la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/p-PbS (130 nm). En la sección anterior se mencionaron los valores para el Sb₂S₃ y n-Si. Para la película de PbS, $n_i \sim 10^{24} \cdot \exp[-E_g(\text{eV})/(2 \cdot 0.026 \text{ eV})]$ es 10^{19} m^{-3} . La concentración de portadores de carga de PbS de 10^{24} m^{-3} fue estimada suponiendo la movilidad de $10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$ [133]. El valor de χ para PbS (4.6 eV) fue estimada a partir de EN del compuesto (4.91 eV) y E_g de 0.6 eV, a través de las ecuaciones (1.4) y (1.5). Basados en esos parámetros, los niveles de energía de la unión ideal se evaluaron utilizando el programa SCAPS-1D. En la tabla 4.6 se dan los parámetros para obtener la estimación. En la Fig. 4.13a) se observa que la zona de deserción se abre en el n-Si siendo de alrededor de 400 nm, mientras que en el lado del Sb₂S₃ es de alrededor de 200 nm. Por otro lado, en la Fig. 4.13b) se observa que el V_{oc} esperado es de 705 mV, J_{sc} es de 16 mA/cm^2 .

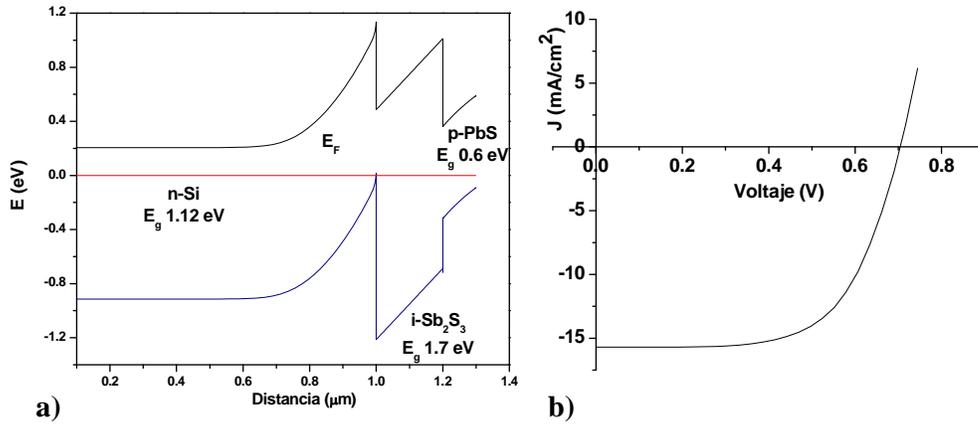


Fig. 4.13 a) Diagrama de bandas de n-Si/i-Sb₂S₃/p-PbS (130 nm) y b) curva J-V caso ideal.

Tabla 4.6 Parámetros principales de las curvas J-V de la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/p-PbS.

	n-Si	Sb ₂ S ₃	PbS
d (μm)	500	0.2	0.1
E_g (eV)	1.12	1.7	0.6
χ (eV)	4.05	4.7	4.6
ϵ	11.9	180	120
μ (cm^2/Vs)	1500	10^0	10^2
n_i (cm^{-3})	10^{10}	10^4	10^{13}
p ó n (cm^{-3})	10^{15}	10^9	10^{18}

4.3.6 Curva J - V de la heterounión n -Si/SiO₂/i-Sb₂S₃/p-PbS

En la figura 4.14 se muestran las curvas J - V en oscuridad y en iluminación de la estructura n -Si/SiO₂/i-Sb₂S₃/p-PbS. Se presenta un $V_{oc} = 400$ mV y $J_{sc} = 0.048$ mA/cm². La deformación de la curva J - V es similar a la de p -Si/ n -Bi₂S₃ obtenida por baño químico y por evaporación térmica sin eliminar el óxido nativo (Figs. 3.6 y 3.22). Las características son inferiores en comparación con las de las heterouniones presentadas en la tabla 1.1. Los efectos que causan el deterioro de la curva J - V también se pueden atribuir a que el paso de los portadores minoritarios del lado n -Si hacia el Sb₂S₃ se ven afectados por la barrera causada por la diferencia de afinidades electrónicas entre el p -Si y el Sb₂S₃ que impide su paso tal como se muestra en el diagrama de bandas (fig. 4.13).

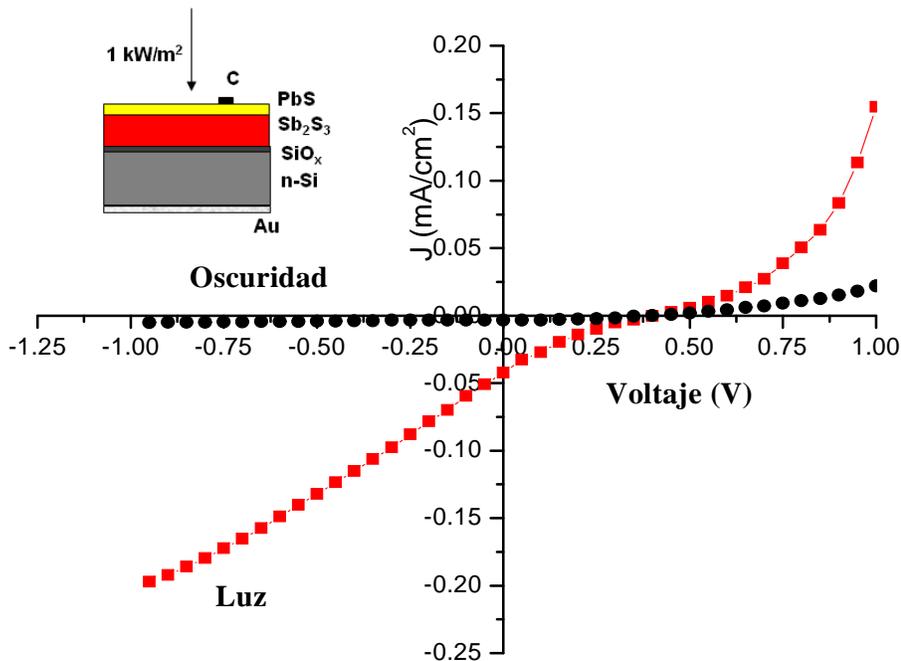


Fig. 4.14 Curvas J - V de la heterounión n -Si/SiO₂/Sb₂S₃/p-PbS.

En la tabla 4.7 se muestran los principales parámetros de esta estructura. El V_{oc} es de 400 mV y los demás parámetros son inferiores que los del caso ideal de la Fig 4.13b).

Tabla 4.7 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/SiO₂/Sb₂S₃/p-PbS.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	400
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.048
Area (cm ²)	0.3	0.3
FF (%)	-	23
η (%)	-	10 ⁻⁴
r_s (Ω cm ²)	94	78
r_p (Ω cm ²)	1702	-
m	2.7	-
J_0 (mA/cm ²)	10 ⁻³	-

4.4 Evaluación teórica de η_L y J_L de la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃

En la figura 4.15 podemos observar el cálculo de la eficiencia óptica teórica de la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃ a diferentes espesores de silicio y i-Sb₂S₃. Claramente se puede observar que tanto la eficiencia como la densidad de corriente dependen fuertemente del espesor del silicio a espesores pequeños de 1-3 μ m. Para la heterounión con espesor de 10 μ m de silicio y 300 nm de espesor de Sb₂S₃ se obtiene una eficiencia óptica y densidad de corriente teórica aproximadamente del 39 % y 27 mA/cm² respectivamente. Sin embargo, con el espesor de la película de Sb₂S₃ (300 nm) y espesores delgados de la película del silicio de 1 μ m es posible obtener eficiencias ópticas hasta del 27 % y $J_L = 17.5$ mA/cm², estos valores son alcanzables con mayor espesor de silicio.

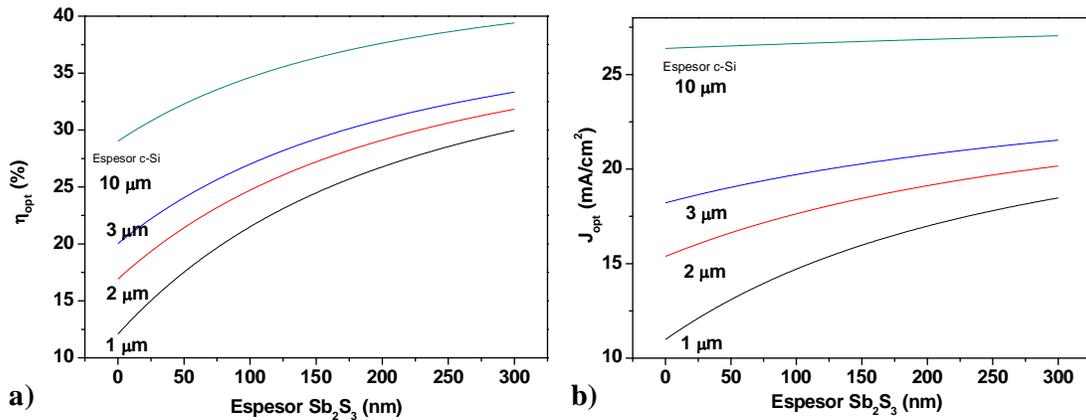


Fig. 4.15 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃.

4.5 Heterounión n-Si/Sb₂S₃/AgSbSe₂ por evaporación térmica (TE)

4.5.1 Metodología de fabricación de celdas solares de n-Si/Sb₂S₃/AgSbSe₂

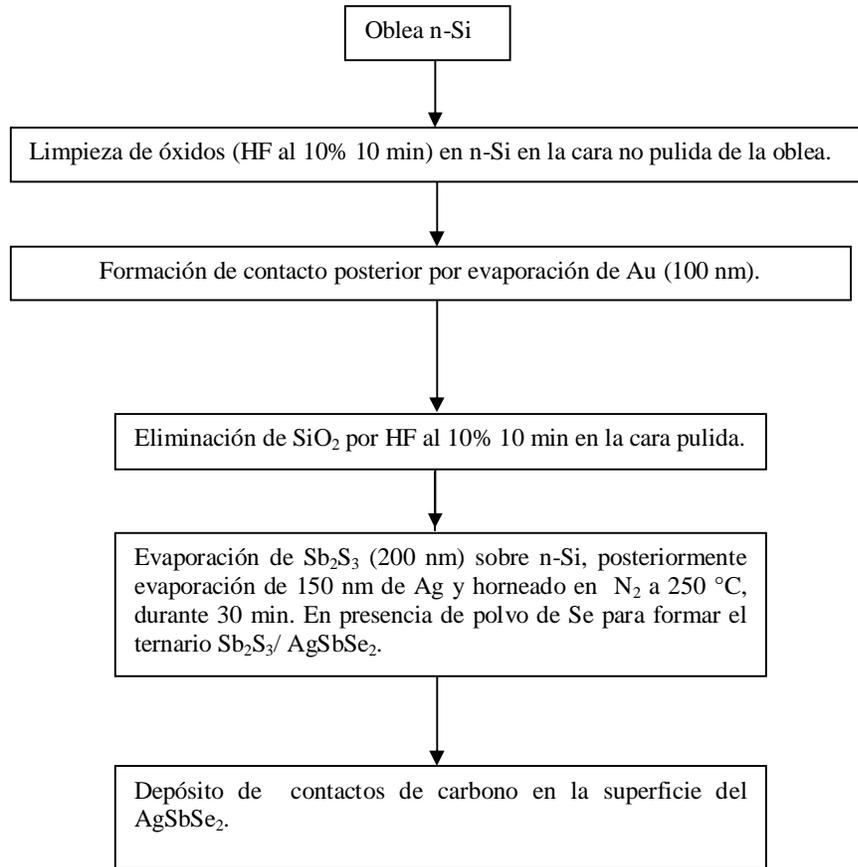


Fig. 4.16 Proceso de fabricación de heterounión de n-Si/i-Sb₂S₃/AgSbSe₂ por evaporación térmica (TE).

4.5.2 Análisis de XRD de la película Sb₂S₃/AgSbSe₂

En la fig. 4.17 se muestra el patrón de XRD a diferentes ángulos de incidencia (0.5° y 3.0°) de la película de Sb₂S₃/AgSbSe₂ sobre vidrio obtenida por evaporación térmica horneada a 250 °C en N₂. Se observa que a 0.5°, la superficie de película presenta solo picos (111) (200) (220) (311) (222) (400) de difracción que coinciden con el mineral AgSbSe₂ (PDF 12-0379). Al incrementar el ángulo a 3° se observa la presencia de picos (200) (120) (101) correspondientes al patrón estándar del mineral estibinita (Sb₂S₃ PDF 42-1393) que presenta la estructura ortorrómbica. Sin embargo, es difícil determinar si está presente la fase de Sb₂Se₃ ya que se traslapa con los picos de Sb₂S₃ y es posible también que está presente la solución sólida Sb₂Se_{3-x}S en el material.

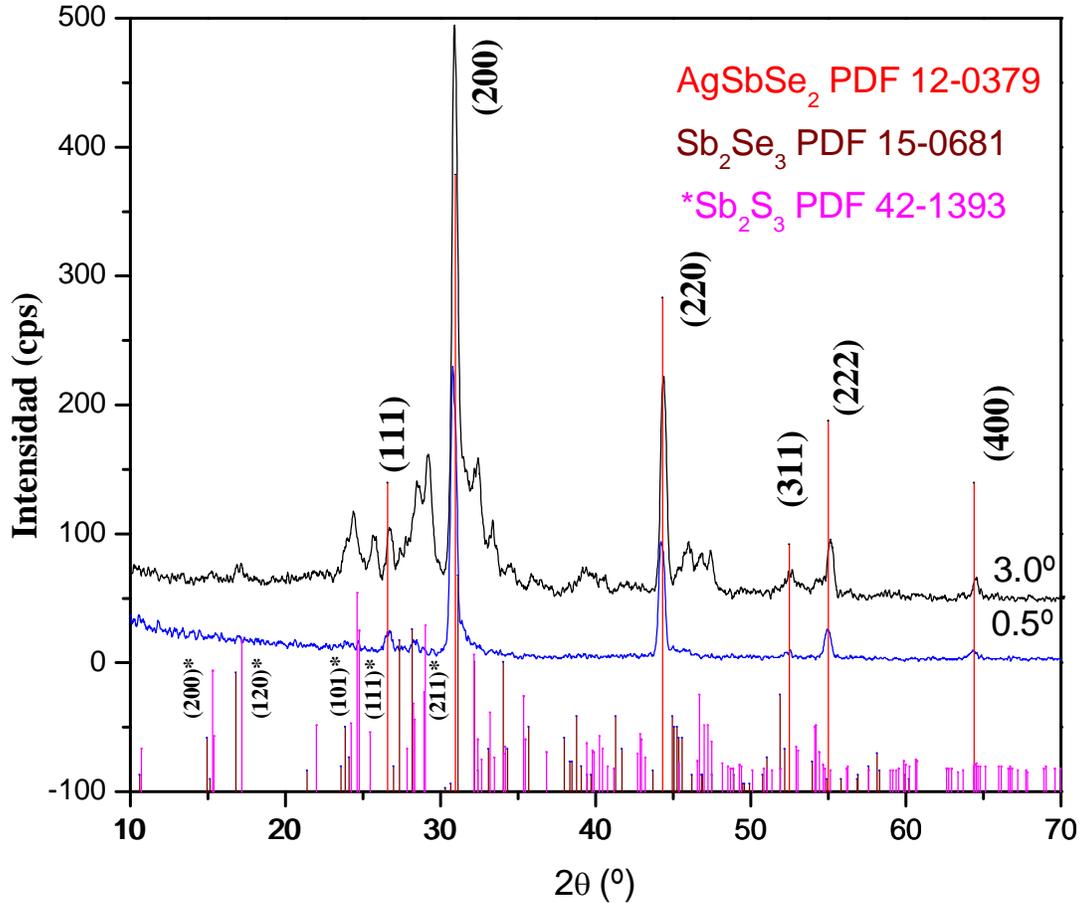


Fig. 4.17 XRD de la película $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ horneada a 250 °C en N_2 .

4.5.3 Propiedades ópticas de la película $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$

En la fig. 4.18 se muestra las propiedades ópticas de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ de 500 nm de espesor horneada en nitrógeno a 250 °C. En la fig. 4.18a) se muestra el coeficiente de absorción óptica. Se observa un incremento abrupto de α a partir de la energía de fotón de 0.92 eV. El análisis de la brecha de energía en base a estos datos en la Fig. 4.18b), muestra que la película delgada de $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{AgSbSe}_2$ tiene un valor de brecha de energía directa con transiciones electrónicas prohibidas de 0.91 eV. La grafica $(\alpha h\nu)^{2/3}$ vs $h\nu$ pesee un factor de correlación R de 0.999.

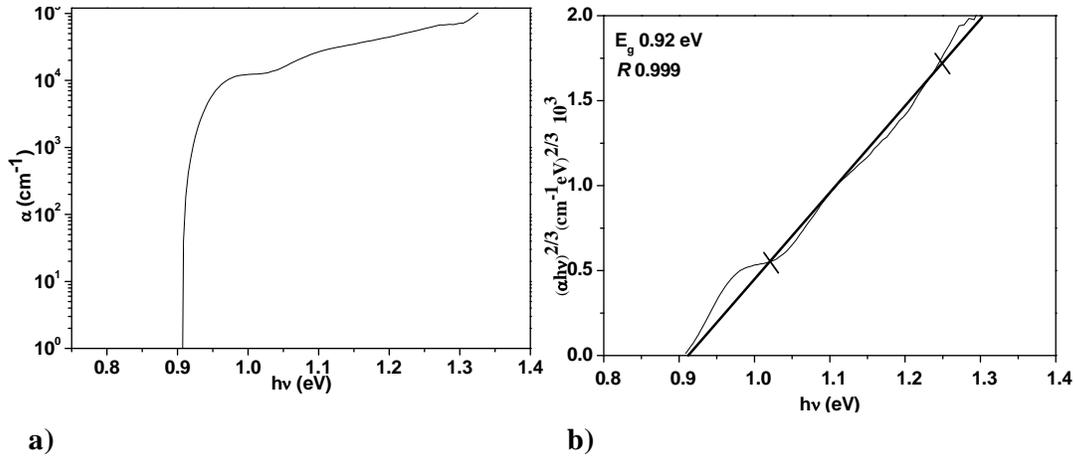


Fig. 4.18 Propiedades ópticas de la película de Sb₂S₃/AgSbSe₂ de 500 nm. a) Coeficiente de absorción óptica y b) análisis de brecha de energía.

4.5.4 Propiedades eléctricas de la película Sb₂S₃/AgSbSe₂

En la Fig. 4.19 se muestra la fotoconductividad de la película Sb₂S₃/AgSbSe₂ preparada por horneado en presencia de Se a 250 °C durante 30 min en N₂ (500 nm). La conductividad en oscuridad para las películas fue de 0.05 (Ω cm)⁻¹, mientras que en iluminación aumentó a 0.11 (Ω cm)⁻¹ exhibiendo conductividad tipo-p [120].

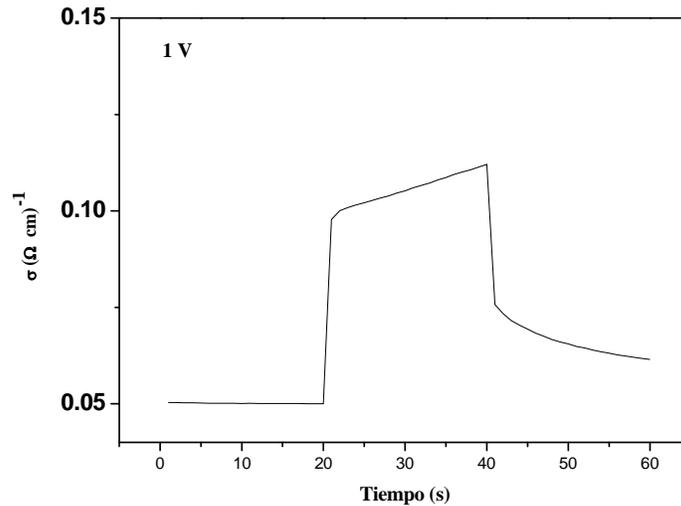


Fig. 4.19 Fotoconductividad de la película de Sb₂S₃ /AgSbSe₂ (500 nm)

4.5.5 Heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/AgSbSe₂ diagrama de bandas y curva J-V

En la figura 4.20a) se muestra el diagrama de bandas de energía para la heterounión n-Si/i-Sb₂S₃/AgSbSe₂. Para la película de AgSbSe₂ ($n_i \sim 10^{24} \cdot \exp[-E_g(\text{eV})/(2 \cdot 0.026 \text{ eV})]$) es 10^{16} m^{-3} . La concentración de portadores de carga de Sb₂S₃/AgSbSe₂ de 10^{22} m^{-3} fue estimada de la conductividad (Fig. 4.19) suponiendo la movilidad de $10^{-2} \text{ m}^2/\text{Vs}$. El valor de χ para AgSbSe₂ (4.75 eV) fue estimada a partir de EN del compuesto AgSbSe₂ (5.22 eV) y E_g de 0.92 eV. Basados en esos parámetros, los niveles de energía de la unión ideal se evaluaron utilizando el programa SCAPS-1D. En la tabla 4.8 se dan los parámetros para obtener la estimación. En la Fig. 4.19a). Se observa que la zona de deserción en el n-Si es de 400 nm, mientras que en el lado de AgSbSe₂ es de 350 nm. Por otro lado, en la Fig. 4.20b) se observa que el V_{oc} esperado es de 650 mV, J_{sc} es de $29 \text{ mA}/\text{cm}^2$, FF de 83 % y $\eta = 16 \%$.

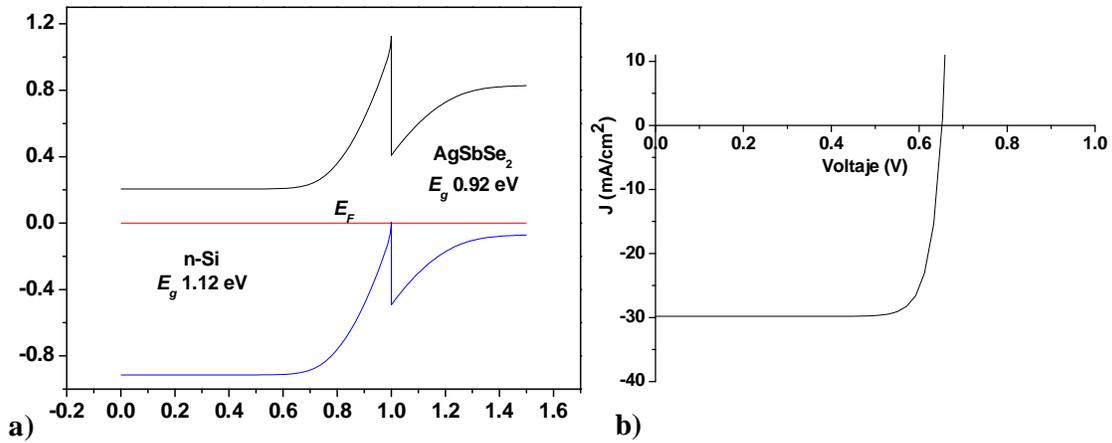


Fig. 4.20 a) Diagrama de bandas de energía n-Si/p-AgSbSe₂ (130 nm) y b) curva J-V caso ideal.

Tabla 4.8 Parámetros principales de las curvas J-V de la heterounión n-Si/AgSbSe₂.

	n-Si	AgSbSe ₂
$d (\mu\text{m})$	500	0.5
$E_g (\text{eV})$	1.12	0.92
$\chi (\text{eV})$	4.05	4.75
ϵ	11.9	180
$\mu (\text{cm}^2/\text{Vs})$	1500	10^2
$n_i (\text{cm}^{-3})$	10^{10}	10^{10}
$p \text{ ó } n (\text{cm}^{-3})$	10^{15}	10^{16}

4.5.6 Evaluación teórica de η_L y J_L de la heterounión n-Si/AgSbSe₂

En la figura 4.21 podemos observar el cálculo de la eficiencia óptica teórica de la heterounión n-Si/AgSbSe₂ a diferentes espesores de silicio y AgSbSe₂. Para la heterounión con espesor de 10 μm de silicio y 300 nm de espesor de AgSbSe₂ se obtiene una eficiencia óptica y densidad de corriente teórica aproximadamente del 30 % y 33 mA/cm^2 respectivamente. Con el espesor de la película de AgSbSe₂ de 300 nm y el espesor delgado de la película del silicio tipo-n del orden de 1 μm es posible obtener eficiencias ópticas hasta del 26 % y J_L del 29 mA/cm^2 mientras que este valor de J_L se puede alcanzar con 10 μm de espesor de silicio.

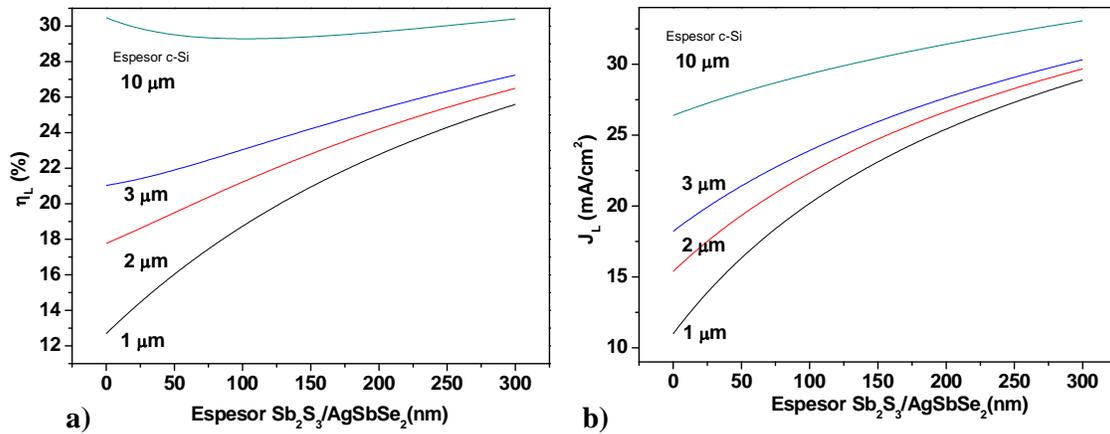


Fig. 4.21 Eficiencia óptica de conversión (a) y densidad de corriente teórica (b) para la heterounión n-Si/AgSbSe₂.

4.5.7 Curva J-V de la heterounión n-Si/p-AgSbSe₂

En la tabla 4.9 se muestran el efecto del tiempo y temperatura de horneado de la estructura estructura n-Si/AgSbSe₂ sobre el V_{oc} e I_{sc} . En todos los casos la estructura presenta efecto fotovoltaico. El V_{oc} es máximo en el caso de la temperatura de horneado de 250 $^{\circ}\text{C}$ donde se observa un valor de 250 mV e I_{sc} de 4 μA . Al hornear a temperatura de 275 $^{\circ}\text{C}$, se degrada la celda: V_{oc} es de 207 mV y I_{sc} es menor a 1 μA .

Tabla 4.9 Efecto de la temperatura de horneado en la estructura n-Si/p-AgSbSe₂.
Contacto en un punto de Ag.

T(°C); Duración	V _{oc} (mV)	I _{sc} (μA)
200; 1.5 h	200	1
225; 1.0 h	216	4
250; 1.0 h	250	4
275; 0.5 h	207	2

En la figura 4.22 se muestran las curvas *J-V* en oscuridad y en iluminación de la estructura n-Si/AgSbSe₂, que presenta un *FF* = 25 %, *V_{oc}* = 250 mV y *J_{sc}* = 0.06 mA/cm².

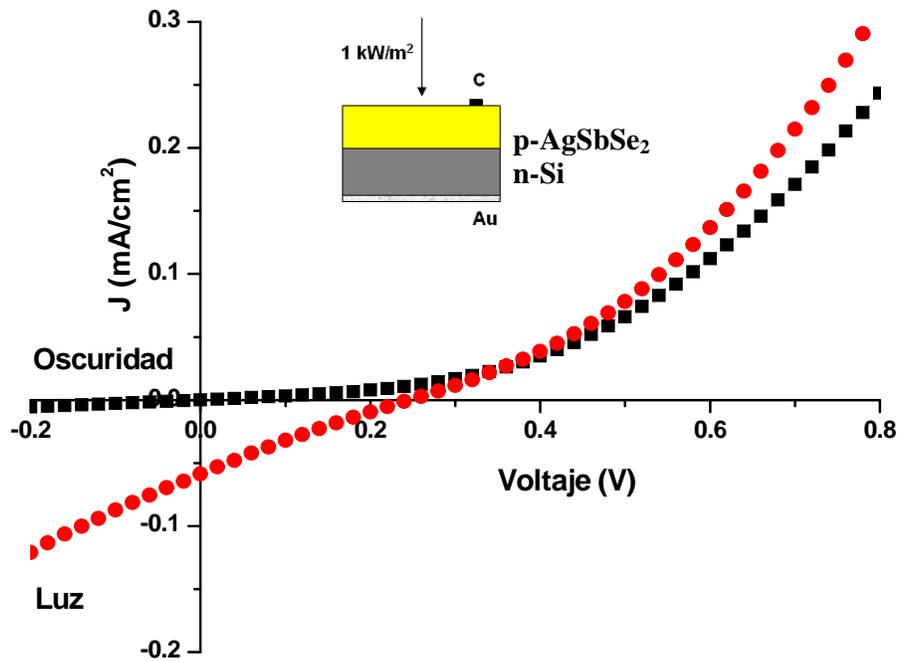


Fig. 4.22 Curvas *J-V* de la heterounión n-Si/AgSbSe₂/C.

En la tabla 4.10 se muestran los principales parámetros de esta estructura n-Si/AgSbSe₂, El *V_{oc}* = 250 mV y la eficiencia de conversión es de 10⁻⁴ %.

Tabla 4.10 Parámetros principales de las curvas J - V de la heterounión n-Si/p-AgSbSe₂.

	Oscuridad	Luz
V_{oc} (mV)	-	250
J_{sc} (mA/cm ²)	-	0.060
Area (cm ²)	0.3	0.3
FF (%)	-	25
η (%)	-	10 ⁻⁴
r_s (Ω cm ²)	76	67
r_p (Ω cm ²)	1202	1183
m	2.5	2.2
J_0 (mA /cm ²)	10 ⁻³	10 ⁻⁶

4.6 Resumen de la capítulo 4

A partir del espectro AM1.5 se calculó la eficiencia óptica (η_L) de conversión y densidad de corriente en iluminación teórica (J_L) para las heterouniones n-Si/i-Sb₂S₃, n-Si/p-AgSbSe₂. Se encontró que el incremento del espesor de 50 nm a 300 nm de la películas de Sb₂S₃ y AgSbSe₂ contribuye a η_L de alrededor del 15 -30 % y J_L de 13 a 25 mA/cm² para espesores delgados de silicio (1 μ m a 3 μ m). Por otro lado, a espesores mayores a 20 μ m de silicio, la mayor contribución en la η_L y J_L es dominada por el mismo silicio.

Las películas delgadas fueron caracterizadas como sigue:

Estructura cristalina:

- Sb₂S₃ al hornearse a 300 °C se observa la formación de picos correspondientes al patrón estándar de mineral estibinita (PDF 42-1393) que presenta la estructura ortorrómbica.
- Cu_{2-x}Se/Cu₃Se₂: con estructura cristalina tetragonal y con tamaño de cristal de 16 nm a partir del pico (111) (berzelianita PDF 06-0680) y Cu_{2-x}Se₃ con estructura cristalina cúbica con tamaño de cristal de 15 nm a partir del pico (101) (umangita PDF 47-1745).
- PbS: los picos corresponden al mineral galena (PDF 05-0592) con estructura cristalina cúbica y tamaño de cristal de 16 nm a partir del pico (200).
- Sb₂S₃/AgSbSe₂ producida por evaporación, al hornearse a 250 °C en N₂ durante 30 min, se observa la formación de picos correspondientes al patrón estándar de mineral AgSbSe₂ (PDF 42-1393) y el mineral estibinita (PDF 42-1393).

Conductividad eléctrica:

- Sb_2S_3 : al hornearse a 300 °C en N_2 muestran σ_o de $1.39 \times 10^{-9} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que en iluminación este aumentó a $2.33 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.
- $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$: mostró una σ_o de $160 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y en iluminación $164 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.
- PbS : mostró una σ_o de $0.02 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y en iluminación $0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.
- $Sb_2S_3/AgSbSe_2$ producida por evaporación, al hornearse a 250 °C en N_2 durante 30 min, muestra σ_o de $0.05 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, mientras que en iluminación este aumentó a $0.12 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Brecha de energía:

- Sb_2S_3 : Al hornearse en N_2 durante 30 min a 300 °C se observó que posee una brecha de energía directa de 1.68 eV con transiciones prohibidas.
- $Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$: se observó una brecha de energía indirecta de 2.2 eV.
- PbS : mostró que las películas delgadas tienen un valor de brecha de energía directa prohibida de 0.52 eV.
- $Sb_2S_3/AgSbSe_2$ producida por evaporación, al hornearse a 250 °C en N_2 durante 30 min, se observó que posee una brecha de energía directa de 0.92 eV con transiciones prohibidas.

En el desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos por depósito químico, se encontró la temperatura óptima de horneado y se obtuvieron las curvas $J-V$ a 1000 W/m^2 :

- $n-Si/Sb_2S_3/p-Cu_{2-x}Se/Cu_3Se_2$ al hornear a 300 °C en N_2 durante 30 min se observa un V_{oc} de 250 mV y J_{sc} de 0.33 mA/cm^2 .
- $n-Si/Sb_2S_3/p-PbS$ al hornear a 300 °C en N_2 durante 30 min se observa un V_{oc} de 400 mV y J_{sc} de 0.06 mA/cm^2

Como observación principal de los resultados presentados aquí, las heterouniones por depósito químico sobre n-Si, se obtuvieron como parte del bosquejo en el capítulo 1. Se debe emplear la técnica de vacío para la elaboración de las heterouniones sobre n-Si.

Conclusiones

Los resultados indican que la fabricación de la heterouniones c-Si con los semiconductores CdS, ZnS, SnS, Bi₂S₃, Sb₂S₃ por depósito químico en medio acuoso causa la formación de la capa de óxido interfacial que perjudica las propiedades eléctricas de la heterounión resultando en eficiencias de 10⁻⁴-10⁻³ %. La deformación de las curvas *J-V* se debe a la presencia de los estados de superficie que son producto de los contaminantes presentes en el proceso de fabricación, además del cambio de red cristalina del c-Si con el semiconductor MX. Estos efectos causan la reducción de la eficiencia de conversión. Por otro lado en la fabricación de heterouniones de c-Si y películas semiconductoras, se ha reportado que el espesor de la capa de óxido de la superficie del c-Si, causa una resistencia al paso de los portadores de carga que resulta en pérdidas de *J_{sc}*. Los resultados obtenidos hasta el momento, nos indican que es posible que ambos efectos estén presentes y son los causantes de la pérdida de las densidades de corriente y voltajes fotogenerados en la formación de la heterounión en ambientes acuosos. De ese modo se exploró la formación de la unión en métodos de vacío.

En particular se estudió a fondo la heterounión de p-Si/n-Bi₂S₃ debido a que mostró las mejores características fotovoltaicas.

Semiconductor Bi₂S₃

Ha sido obtenida la película de Bi₂S₃ por medio de la evaporación de Bi y su conversión a partir de polvo de azufre o Bi₂S₃ haciendo uso de procesos de horneado a temperaturas de 250 °C a 275 °C. Las películas se caracterizaron mediante las siguientes técnicas:

- *Difracción de rayos X (XRD)*: en todos los métodos de fabricación la película cristaliza en el mineral bismutinita (PDF#17-0320). Ha sido encontrado que las películas presentan crecimiento preferencial en el plano (120) para todos los métodos.
- *Propiedades eléctricas*: Por sulfurización del Bi en presencia de S se obtienen películas de Bi₂S₃ con resistividades de 17 a 234 Ω cm en los *métodos A y C*

respectivamente, mientras que al utilizar el *método B* y una combinación de técnicas con DQ (*método D*) es posible disminuir la resistividad. En el caso del *método C* se tiene una resistividad de 234 Ω cm; y al agregar una película por DQ ésta disminuye hasta 19 Ω cm. Por otro lado, la movilidad y la concentración de portadores son incrementadas de 2 a 13 cm^2/Vs y 1.8×10^{17} a $1.12 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ respectivamente al combinar los métodos de sulfurización (*A* y *C*) con métodos de depósito químico (*B* y *D*).

- *Propiedades ópticas*: se determinaron los coeficientes de absorción y brechas de energía de 1.3 a 1.5 eV de las películas de Bi_2S_3 obtenidas por diferentes métodos.

Heterounión p-Si/n-Bi₂S₃

En el desarrollo de la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 se encontró que la remoción de la capa de óxido de la superficie pulida de la oblea de c-Si, antes del depósito químico de la película de Bi_2S_3 , es de crucial importancia para obtener valores de V_{oc} , J_{sc} , FF y η mayores.

En la heterounión p-Si/n- Bi_2S_3 por depósito químico sin quitar el óxido nativo se encontró eficiencia de conversión bajas de 10^{-4} % con valores de $V_{oc} = 110$ mV, $J_{sc} = 0.04$ mA/cm² y $FF = 12$ %. Al remover el óxido nativo, la eficiencia de conversión aumentó a 10^{-3} % con valores de $V_{oc} = 330$ mV, $J_{sc} = 1$ mA/cm², $FF = 13$ %. En relación a ello se encontró que la remoción de la capa de óxido de silicio de la superficie pulida de la oblea de c-Si, antes del depósito de la película de Bi_2S_3 es de crucial importancia para aumentar la η . Por tal motivo se utilizaron diferentes procesos de sulfurización tratando de evitar el contacto con el oxígeno en el ambiente y se logró alcanzar la eficiencia de conversión hasta del 0.55 % y valores de $V_{oc} = 330$ mV, $J_{sc} = 3.9$ mA/cm² y $FF = 43$ %.

Debido a que la formación de la heterounión p-Si/ Bi_2S_3 requiere una interfase libre de óxido de silicio, se exploró la técnica de formación de la película de Bi_2S_3 en vacío como una alternativa que permita mejorar la eficiencia de conversión.

Se encontró que la evaporación térmica de las películas de Bi_2S_3 puede llevarse a cabo a partir de la evaporación directa de los polvos de Bi_2S_3 (obtenidos por precipitación química). Los resultados obtenidos de caracterización concuerdan con los que han sido reportados anteriormente:

1. *Difracción de rayos X (XRD)*: se encontró que película cristaliza en la estructura cristalina semejante al mineral bismutinita (PDF 17-0320). El horneado en presencia de $\text{N}_{2(95\%)}:\text{H}_{2(5\%)}$ no mostró cambios significativos.
2. *Propiedades eléctricas*: Se encontró que la primera fase de evaporación de 30 min (*caso a*) produce películas de Bi_2S_3 con elevada resistividad $10^4 \Omega \text{ cm}$, mientras que al incrementar el tiempo de evaporación a 60 (*caso b*) y 90 min (*caso c*) la resistividad disminuye hasta 52 y 71 $\Omega \text{ cm}$ respectivamente. Al hornear en presencia de $\text{N}_{2(95\%)}:\text{H}_{2(5\%)}$ la resistividad disminuye de valores de 0.41 y 0.09 en los *casos b* y *c* respectivamente. Este fenómeno se atribuye a la reacción del hidrógeno con el azufre presente en la película produciendo un incremento de la concentración de portadores de carga de 10^{17} a 10^{18} cm^{-3} .

Propiedades ópticas: se determinaron los coeficientes de absorción y brechas de energía de 1.3 a 1.5 eV de las películas de Bi_2S_3 obtenidas por diferentes métodos. Al hornear en presencia de $\text{N}_{2(95\%)}:\text{H}_{2(5\%)}$ se incrementa la reflectancia de la superficie alrededor del 10%.

Se encontró que en la estructura *p-Si/n-Bi₂S₃* obtenida por evaporación de polvos de Bi_2S_3 sin eliminar el óxido nativo, presenta un comportamiento de elevada recombinación en la interfase y daño en las propiedades eléctricas con $\eta = 10^{-4} \%$.

Se encontró que las propiedades eléctricas de la estructura *p-Si/n-Bi₂S₃* obtenida por evaporación térmica mejoran al efectuar la remoción parcial del óxido de silicio por medio de la reacción con HF, obteniendo valores de $V_{oc} = 350 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.96 \text{ mA/cm}^2$ y un $FF = 54 \%$, $\eta = 0.52 \%$, $r_s = 10 \Omega \text{ cm}^2$, $r_p = 2000 \Omega \text{ cm}^2$, $m = 1.8$ y $J_0 = 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$.

El tratamiento térmico en aire degrada las propiedades eléctricas de la estructura *p-Si/n-Bi₂S₃* obteniendo eficiencias de $10^{-4} \%$, mientras que al hornearse en la mezcla del gas *gas de formación* se mejoran notablemente las propiedades eléctricas obteniendo

valores de $V_{oc} = 420$ mV, $J_{sc} = 7.2$ mA/cm² y un $FF = 41$ %, $\eta = 1.7$ %, $r_s = 25$ Ω cm², $r_p = 2000$ Ω cm², $m = 2$ y $J_0 = 10^{-3}$ mA/cm².

Heterounión p-Si/n-Bi₂S₃ con capa antirreflejante de Sb₂S₃

Se encontró que la elevada reflectancia de la superficie de la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ es de alrededor del 50 % en la región visible lo que produce un elevado porcentaje de pérdida en la densidad de corriente generada.

La evaporación térmica de las películas de Sb₂S₃ puede llevarse a cabo a partir de la evaporación directa de los polvos de Sb₂S₃ (obtenidos por precipitación química). Y es posible disminuir la reflexión en la superficie en la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ (hasta el 15 %) utilizando capas antirreflejantes de Sb₂S₃ (40 nm) obtenidas por evaporación térmica, que poseen brechas de energía de 2.8 eV.

Al aplicar la capa Sb₂S₃ (40 nm) como antirreflejante sobre la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ se incrementa la J_{sc} de 7.2 a 10 mA/cm² y la η de 1.7 a 2.4 % mientras que los demás valores se mantienen $V_{oc} = 480$ mV, $FF = 51$ %, $r_s = 25$ Ω cm², $r_p = 2000$ Ω cm², $m = 2$ y $J_0 = 10^{-4}$ mA/cm².

En relación a la estructura fotovoltaica de n-Si/Sb₂S₃/AgSbSe₂/C obtenida por evaporación térmica se observa una eficiencia menor al 0.1 %, lo que implica que se requieren mejores procesos de limpieza y preparación de la superficie de c-Si antes del depósito de las capas posteriores.

Análisis teórico de la heterounión p-Si/n-Bi₂S₃

El análisis teórico de J_L a partir del flujo de fotones AM1.5G en celdas solares de c-Si/Bi₂S₃ muestra valores >20 mA/cm² para Bi₂S₃ (200 nm) y c-Si (200 nm). Tal densidad de corriente se logra sólo para celdas solares de película delgada de c-Si arriba de 2 μ m de espesor utilizando estructuras de atrapamiento de luz, lo cual mejora la longitud óptica hacia 6-8 μ m. Debido a que las películas delgadas de c-Si o una mezcla con a-Si:H y silicio microcristalino se producen utilizando mezclas bien diluidas de silano/hidrógeno, la habilidad de alcanzar densidades de corriente aceptables para

celdas solares de c-Si/Bi₂S₃ con espesores totales de 500 nm o menos es una conclusión de gran interés. El análisis de la heterounión mostró un valor de $V_{bi} = 590$ mV y es posible obtener V_{oc} cercano a este valor. Mientras se preparaban las celdas de prueba de concepto sobre obleas de silicio tipo p, se encontró que una capa de óxido de silicio se produce en la intercara de la heterounión en procesos de depósito de película en ambiente no vacío. Este causa el deterioro de los parámetros de celda solar alcanzando eficiencias menores al 1 %. Se logró obtener $V_{oc} = 485$ mV en celdas formadas con películas delgadas evaporadas de Bi₂S₃, con una $J_{sc} = 10$ mA/cm² y eficiencias de 2.4 %; Esta se alcanzó solamente cuando se empleó una capa antirreflejante de Sb₂S₃ de 40 nm sobre la capa de Bi₂S₃ por medio de evaporación térmica. La optimización de las características de la celda solar considerando: a) resistencia en serie de 1 Ω cm² en lugar de 25 Ω cm²; b) J_0 de 10^{-7} en lugar de 10^{-6} mA/cm² y c) el uso de una mejor capa antirreflejante. Se observó en la estructura p-Si/n-Bi₂S₃ $J_{sc} > 20$ mA/cm², $V_{oc} = 600$ mV y $\eta = 10$ %. Estos parámetros pueden ser obtenidos a través de mejores procesos experimentales.

Trabajo Futuro

- Debido a que la interfase presente entre el c-Si y el compuesto semiconductor es de gran importancia, se propone el uso de la técnica “*silicio limpiado por iones*” como un método capaz de eliminar los óxidos en las interfases y las impurezas de la oblea de c-Si. Es importante notar que es posible mejorar la eficiencia de la heterounión de c-Si aplicando esta técnica de limpieza respaldada por varias publicaciones.
- Se propone la aplicación de los métodos convencionales RCA en la preparación de la superficie antes del depósito de la película delgada semiconductor con el propósito de mejorar la interfase, lo que resultará en un mejor desempeño de la celda solar.
- Realizar un estudio que involucre la variación del contenido del H₂ en los tratamientos de horneado y su efecto en las propiedades eléctricas de la heterounión de c-Si.
- El empleo de una película semiconductor antirreflejante con menor índice de refracción con el propósito de reducir la reflexión superficial a menos del 20 % en la región visible.
- Optimización de contactos sobre la película semiconductor con el propósito de evitar pérdidas de densidad de corriente y voltaje.

Publicaciones y congresos

Publicación:

- D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Analysis of a Bismuth Sulfide/Silicon Junction for Building Thin Film Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 158 (2011) (2011) H741-H749.

Congresos

- D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Photovoltaic characteristics of c-Si/Metal chalcogenide heterojunctions, MRS Workshop Series 2010, SYMPOSIUM B: Photovoltaic Materials and Manufacturing Issues, Denver CO. EUA Oct. 2010, en la sesión de póster.
- D. Becerra, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Heterojunction solar cells of crystalline silicon and chemically deposited compound semiconductor thin films- a survey of possibilities, Symposium M: Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics, Materials Research Society (MRS) 2009 Spring Meeting en San Francisco CA. EUA abril 2009, en la sesión de póster.

REFERENCIAS

- [1] US Energy Information Administration (EIA), *International Energy Outlook*, (2010) p. 1.
- [2] K. R. Pachauri y A. Reisinger, *Cambio Climático*, IPCC (2007) p. 3.
- [3] Ch. E. Fritts, On a new Selenium cell, and some new discoveries made by its use, *Am. J. Sci.*, 26 (1883) 465-472.
- [4] R. S. Ohl, Light sensitive electric device, US Patent 240252 (1941).
- [5] D. M. Chapin, C. S. Fuller, and G. L. Person, A new silicon *p-n* junction photocell for converting solar radiation into electrical power, *J. Appl. Phys.*, 8 (1954) 676-677.
- [6] M. A. Green, A. W. Blakers, and C. R. Osterwald, Characterization of high-efficiency silicon solar cells, *J. Appl. Phys.*, 58 (1985) 4402-4409.
- [7] J. Zhao, A. Wang, M. Green, and F. Ferrazza, 19.8 % efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 73 (1998) 1991-1993.
- [8] A. Jäger-Waldau, PV Status Report, *European Commission Joint Research Centre, Institute of Energy*, (2010) p.9 y p.48.
- [9] I. E. Morales-Fernández, M. I. Medina-Montes, L. A. González, B. Gnade, M. A. Quevedo-López, and R. Ramírez-Bon, Electrical behavior of p-type PbS-based metal-oxide-semiconductor thin film transistors, *Thin Solid Films*, 519 (2010) 512-516.
- [10] E. Scafé, G. Maletta, R. Tomaciello, P. Alessandrini, A. Camanzi, L. De Angelis, and F. Galluzzi, Indium-doped CdS film on p-type silicon: An efficient heterojunction solar cell, *Solar Cells*, 10 (1983) 17-32.
- [11] M. E. Moussa, M. Y. Feteha, and M. F. M. Hassan, Gamma irradiated CdS(In)/p-Si heterojunction solar cell, *Renew. Energ.*, 23 (2001) 361-367.
- [12] A. S. Abdinov, H. M. Mamedov, H. A. Hasanov, and S. I. Amirova, Photosensitivity of p, n-Si/n-Cd_{1-x}Zn_xS heterojunctions manufactured by a method of electrochemical deposition, *Thin Solid Films*, 480 (2005) 388-391.
- [13] A. R. Ismail and A. O. Abdulrazaq, A new route for fabricating CdO/c-Si heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 91 (2007) 903-907.
- [14] A. A. Ibraim and A. Ashour, ZnO/Si solar cell fabricated by spray pyrolysis technique, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 17 (2006) 835-839.

- [15] K. Lagha, M. S. Belkaid, L. Escoubas, and M. Pasquinelli, Elaboration of heterojunction solar cells by the deposit of tin oxide thin films on silicon by APCVD, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1218-1221.
- [16] J. E. Manificier and L. Szepessy, Efficient sprayed $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ n-type silicon heterojunction solar cell, *Appl. Phys. Lett.*, 31 (1977) 459-462.
- [17] R. A. Ismail, D. N. Raouf, and D. F. Raouf, High efficiency $\text{In}_2\text{O}_3/\text{c-Si}$ heterojunction solar cells produced by rapid thermal oxidation, *J. Optoelectron. Adv. M.*, 8 (2006) 1443-1446.
- [18] G. G. Untila, T. N. Kost, and A. B. Chebotareva, Fluorine doped indium oxide films for silicon solar cells, *Thin Solid Films*, 518 (2009) 1345-1349.
- [19] S. Sh. Abdinov, H. M. Mamedov and S. I. Amirova, Preparation and investigation of electrodeposited p-Si/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ heterojunction, *ESPIE Proceedings* 6636 (2007) 663613-663617.
- [20] R. A. Ismail, O. A. Abdulrazaq, and J. Koshaba, Some critical issues on structural and photovoltaic properties of Ge/Si heterojunction, *Mater. Lett.*, 60 (2006) 2352-2356.
- [21] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, and M. Tanaka, Twenty-two percent efficiency HIT solar cell, *Solar Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93 (2009) 670-673.
- [22] S. Lien, D. Wu, B. Wu, R. Horng, M. Tseng, and H. Yu, Hot-wire CVD deposited n-type $\mu\text{-Si}$ films for $\mu\text{-Si}/\text{c-Si}$ heterojunction solar cell applications, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 765-769.
- [23] K. R. Joshi, A. Kanjilal, and H. K. Sehgal, Solution grown PbS nanoparticle films, *App. Surf. Sci.*, 221 (2004) 43-47.
- [24] O. Savadogo and K. C. Mandal, Low-cost technique for preparing n-Sb₂S₃/p-Si heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 63 (1993) 228-230.
- [25] K. F. Abd-El-Rahman and A. A. A. Darwish, Fabrication and electrical characterization of p-Sb₂S₃/n-Si heterojunctions for solar cells application, *Curr. Appl. Phys.*, 11 (2011) 1265-1268.
- [26] M. M. El-Nahass, H. E. A. El-Sayed, and A. M. A. El-Barry, Transport mechanisms and photovoltaic characteristics of p-S_xSe_{100-x}/n-Si heterojunctions, *Solid State Electron.*, 50 (2006) 355-361.
- [27] A. J. Varkey, Photovoltaic effect of chemically deposited Cu₂S/c-Si heterojunctions, *Solar Wind Tech.* 7 (1990) 619-621.
- [28] S. Chavhan and R. Sharma, Growth and optoelectronic characteristic of n-Si/p-CuIn(S_{1-x}Se_x)₂ thin film solar cell by solution growth technique, *J. Cryst. Growth*, 293 (2006) 52-56.

- [29] H. M. Zeyada, M. M. El-Nahass, and E. M. El-Menyawy, Fabrication and transport mechanisms of 2-(2,3-dihydro-1,5-dimethyl-3-oxo-2-phenyl-1*H*-pyrazol-4-ylimino)-2-(4-nitrophenyl)acetonitrile/p-silicon hybrid solar cell, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 92 (2008) 1586-1592.
- [30] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyadab, M. S. Aziz, and M. M. Makhlouf, Current transport mechanisms and photovoltaic properties of tetraphenylporphyrin/n-type silicon heterojunction solar cell, *Thin Solid Films*, 492 (2005) 290-297.
- [31] H. Rahnamai and J. N. Zemel, The PbS/Si heterojunction II: Electrical properties, *Thin Solid Films*, 74 (1980) 17-22.
- [32] M. Yokota, K. Yasuda, M. Niraula, K. Nakamura, H. Ohashi, R. Tanaka, M. Omura, S. Minoura, I. Shinguand, and Y. Agata, Fabrication and Characterization of MOVPE-Grown CdTe-on-Si Heterojunction Diode-Type Gamma-Ray Detectors, *J. Electron. Mater.*, 37 (2008) 1391-1395.
- [33] C. Boschetti, I. N. Bandeira, H. Closs, A.Y. Ueta, P. H. O. Rappl, P. Motisuke, and E. Abramof, Molecular beam epitaxial growth of PbTe and PbSnTe on Si(100) substrates for heterojunction infrared detectors, *Infrared Phys. Tech.*, 42 (2001) 91-99.
- [34] R. A. Ismail, A. Al-Naimi, and A. A. Al-Ani, Studies on fabrication and characterization of a high-performance Al-doped ZnO/n-Si (111) heterojunction photodetector, *Semicond. Sci. Technol.*, 23 (2008) 075030-075030.
- [35] L. Colace, G. Masini, G. Assanto, H.-C. Luan, K. Wada, and L. C. Kimerling, Efficient high-speed near-infrared Ge photodetectors integrated on Si substrates, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 1231-1233.
- [36] E. Aperathitis, M. Kayiambaki, V. Foukaraki, G. Halkias, P. Panayotatos, and A. Georgakilas, Heterojunction diodes *nGaAs/pSi* with ideal characteristics, *App. Surf. Sci.*, 102 (1996) 208-211.
- [37] A. Soeno, D. Kajita, J. Suda, and H. Matsunami. GaP/Si Heterojunction with Ohmic Conduction Fabricated by Wafer Fusion Technique, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39 (2000) L905-L907.
- [38] M. Niraula, K. Yasuda, K. Noda, K. Nakamura, I. Shingu, M. Yokota, M. Omura, S. Minoura, H. Ohashi, R. Tanaka, and Y. Agata, Characterization of CdTe/*n*⁺-Si Heterojunction Diodes for Nuclear Radiation Detectors, *IEEE T. Nucl. Sci.*, 54 (2007) 817-820.
- [39] R. A. Ismail, Characteristics of p-Cu₂O/n-Si Heterojunction Photodiode made by Rapid Thermal Oxidation, *J. Semicond. Technol. Sci.*, 9 (2009) 51-54.
- [40] B. K. Singh, T. Acharjee, A. N. Daw, and R. N. Mitra, Properties of amorphous Bi₂S₃-crystalline silicon heterojunctions, *Solid State Electron.*, 35 (1992) 1027-1029.
- [41] D. Reynolds, G. Leies, L. Antes, and R. Marburger, Photovoltaic Effect in Cadmium Sulfide, *Phys. Rev.*, 96 (1954) 533-534.

- [42] A. M. Barnett, J. A. Bragagnolo, R. B. Hall, J. E. Phillips, and J. D. Meakin, Achievement of 9.15% efficiency in thin film CdS/Cu₂S solar cells, *Photovoltaic Specialists Conference*, 13th, Washington, D.C., June 5-8, 1978, Conference Record. (A79-40881 17-44) New York, Institute of Electrical and Electronics Engineers, Inc., 1978, p. 419, 420.
- [43] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, and H. M. Kasper, CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Appl. Phys. Lett.*, 25 (1974) 434-435.
- [44] L. L. Kazmerski, M. S. Ayyagari, G. A. Sanborn, and F. R. White, Growth and properties of vacuum deposited CuInSe₂ thin films, *J. Vac. Sci. Technol.*, 13 (1976) 139-144.
- [45] M. Bushama, S. Johnson, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, and R. Noufi, Properties of ZnO/CdS/CuInSe₂ solar cells with improved performance, *Prog. Photovoltaics*, 12 (2004) 39-45.
- [46] L. L. Kazmerski, Photovoltaics: A review of cell and module technologies, *Renew. Sust. Energy Rev.*, 1 (1997) 71-170.
- [47] T. M. Friedemeier, D. Braunger, D. Hariskos, M. Kaiser, H. N. Wanka, and H. W. Wchock, Nucleation and growth of the CdS buffer layer on Cu(In,Ga)Se₂ thin films, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (IEEE, New York, 1996) 845-848.
- [48] M. Ruckh, D. Hariskos, U. Ruhle, and H. W. Schock, Application of ZnO in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, *Proceedings of the 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (IEEE, New York, 1996) 835-838.
- [49] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, C. DeHart, and J. Scharf, Characterization of 19.9%-Efficient CIGS Absorbers, *Conference Paper NREL*, CP-520-42539 (2008).
- [50] L. L. Kazmerski, Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, *J. Electron Spectrosc.*, 150 (2006) 105-135.
- [51] D. Bonnet, The evolution of the CdTe thin film solar cell, *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference-Paris*, WIP Munich (2004) 1657-1662.
- [52] K. Zanio, Cadmium Telluride, (*Academic Press*, New York, 1975).
- [53] M. Powalla and D. Bonnet, Thin Film Solar Cells Based on the Polycrystalline Compound Semiconductors CIS and CdTe, *Adv. Optoelectron.*, (2007) ID 97545.
- [54] K. Tanabe, A Review of Ultrahigh Efficiency III-V Semiconductor Compound Solar Cells: Multijunction Tandem, Lower Dimensional, Photonic Up/Down Conversion and Plasmonic Nanometallic Structures, *Energies*, 2 (2009) 504-530.

- [55] M. Grätzel, Dye-sensitized solar cells, *J. Photoch. Photobio. C.*, 4 (2003) 145-153.
- [56] D. B. Mitzi, O. Gunawan, T. K. Todorov, K. Wang, and S. Guha, The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 95 (2011) 1421-1436.
- [57] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, and T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 49 (1997) 407-414.
- [58] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, and A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2455-2460.
- [59] T. K. Todorov, K. B. Reuter, and D. B. Mitzi, High-efficiency solar cell with earth-abundant liquid-processed absorber, *Adv. Mater.*, 22 (2010) E156-E159.
- [60] Q. Guo, H.W. Hillhouse, and R. Agrawal, Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanocrystal in its use for solar cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 132 (2009) 11672-11673.
- [61] D. Aaron, R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov and D. B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cell, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, (2011) 6-11.
- [62] T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light, *Phys. Rev.*, 9 (1917) 305.
- [63] A. S. Baranski, W. R. Fawcett and C. M. Gilbert, The structural and compositional characterization of bismuth sulfide films grown by cathodic deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 130 (1983) 2423-2427.
- [64] H. Moreno-García, O. Gomez-Daza, J. Campos, M. T. S. Nair, and P. K., Nair, Revisiting CdS-PbS solar cell structure, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, San Francisco 1012, Materials Research Society, (2007) 451-455.
- [65] H. Moreno-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ solar cells, *Thin Solid Films*, 519 (2011) 2287-2295.
- [66] G. R. Fajinmi and J. S. A. Adelabu, Bismuth Sulphide Thin Films by Chemical Deposition for Photoconductivity Application, *Resp. J. Appl. Sci.*, 3 (2008) 521-523.
- [67] P. S. Sonawane and L. A. Patil, Effect of nonstoichiometry on structural and optical properties of nanostructured Bi_2S_3 thin films prepared chemically at room temperature, *Mater. Chem. Phys.*, 105 (2007) 157-161.
- [68] R. R. Ahire, B. R. Sankapal, and C. D. Lokhande, Preparation and characterization of Bi_2S_3 thin films using modified chemical bath deposition method, *Mater. Res. Bull.*, 36 (2001) 199-210.

- [69] H. Sasaki, K. Shibayama, M. Ichimura, and K. Masui, Preparation of $(\text{Bi,Sb})_2\text{S}_3$ semiconductor films by photochemical deposition method, *J. Cryst. Growth*, 237 (2002) 2125-2129.
- [70] M. E. Rincon, M. Sanchez, P. J. George, A. Sanchez, and P. K. Nair. Comparison of the Properties of Bismuth Sulfide Thin Films Prepared by Thermal Evaporation and Chemical Bath Deposition, *J. Solid State Chem.*, 136 (1998) 167-174.
- [71] M. E. Rincón and P. K. Nair, Low-temperature vapour phase deposition of bismuth sulphide films, *Semicond. Sci. Technol.*, 12 (1997) 467-474.
- [72] N. Z. El-Sayed, Physical characteristics of thermally evaporated Bismuth thin films, *Vacuum*, 80 (2006) 860-863.
- [73] M. Medles, N. Benramdane, A. Bouzidi, A. Nakrela, H. Tabet-Derraz, Z. Kebbab, C. Mathieu, B. Khelifa, and R. Desfeux, Optical and electrical properties of Bi_2S_3 films deposited by spray pyrolysis, *Thin Solid Films*, 497 (2006) 58-64.
- [74] N. Benramdane, M. Latreche, H. Tabet, M. Boukhalifa, Z. Kebbab, and A. Bouzidi, Structural and optical properties of spray-pyrolysed Bi_2S_3 thin films, *Mat. Sci. Eng. B*, 64 (1999) 84-87.
- [75] V. V. Killedar, C. D. Lokhande, C. H. Bhosale, Preparation and characterization of Bi_2S_3 thin films spray deposited from non-aqueous media, *Thin Solid Films*, 289 (1996) 14-16.
- [76] A. U. Ubale, A. S. Daryapurkar, R. B. Mankar, R. R. Raut, V. S. Sangawar, and C. H. Bhosale, Electrical and optical properties of Bi_2S_3 thin films deposited by successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Mater. Chem. Phys.*, 110 (2008) 180-185.
- [77] M. T. S. Nair and P. K. Nair, Photoconductive bismuth sulphide thin films by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.*, 5 (1990) 1225-1230.
- [78] P. K. Nair, J. Campos, A. Sanchez, L. Baños, and M. T. S. Nair, Amorphous – crystalline transformation and conductivity enhancement in annealed bismuth sulphide thin films, *Semicond. Sci. Technol.*, 6 (1991) 393-396.
- [79] R. Albuquerque, M. C. Nieves, M. H. Mendonc, T. Trindade, and O. C. Monteiro, Adsorption and catalytic properties of $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process, *Colloid. Surf. A.*, 328 (2008) 107-113.
- [80] R. R. Ahire, N. G. Deshpande, Y. G. Gudage, A. A. Sagade, S. D. Chavhan, D. M. Phase, and R. Sharma, A comparative study of the physical properties of CdS, Bi_2S_3 and composite CdS– Bi_2S_3 thin films for photosensor application, *Sensor. Actuator.*, A 140 (2007) 207-214.

- [81] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber, Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant, *J. Photoch. Photobio. A.*, 163 (2004) 569-580.
- [82] R. S. Mane, J. D. Desai, O. S. Joo, and S. H. Han, Surface Morphology and Optical Studies of Non-aqueous Bi₂S₃ Thin Films, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2 (2007) 141-148.
- [83] R. Suarez, P. K. Nair, and V. P. Kamat, Photoelectrochemical behavior of Bi₂S₃ nanoclusters and nanostructured thin films, *Langmuir*, 14 (1998) 3236-3241.
- [84] G. Konstantatos, L. Levina, J. Tang, and E. H. Sargent, Sensitive Solution-Processed Bi₂S₃ Nanocrystalline Photodetectors, *Nano Lett.*, 8 (2008) 4002-4006.
- [85] O. Rabin, J. M. Perez, J. Grimm, G. Wojtkiewicz, and R. Weisslede, An X-ray computed tomography imaging agent based on long-circulating bismuth sulphide nanoparticles, *Nature Mater.*, 5 (2006) 118-122.
- [86] P. K. Nair, M. T. S. Nair, H. M. K. K. Pathirana, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers, Structure and Composition of Chemically Deposited Thin Films of Bismuth Sulfide and Copper Sulfide: Effect on Optical and Electrical Properties, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 754-759.
- [87] M. E. Rincón and P. K. Nair, Kinetics of electrical conductivity enhancement bismuth sulphide thin films. Part I: Argon and hydrogen annealing, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1937-1945.
- [88] M. E. Rincón, R. Suarez, and P. K. Nair, Kinetics of electrical conductivity enhancement bismuth sulphide thin films. Part II: optoelectronics properties (film) and phase transformations (powder) under oxygen annealing, *J. Phys. Chem. Solids*, 57 (1996) 1947-1955.
- [89] R. S. Parra, P. J. George, A. E. Jiménez-González, L. Baños, and P. K. Nair, Structural and Electrical Properties of Annealed In-Bi₂S₃ Thin Films, *J. Solid State Chem.*, 138 (1998) 290-296.
- [90] R. H. Bube. Photovoltaic Materials, (*Imperial College Press*, London, (1998)) p. 1.
- [91] M. T. S. Nair, P. K. Nair, E. A. Meyers and R. A. Zingaro, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reactions, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 1557.
- [92] O. Madelung, *Data in science and technology - Semiconductors: Other than group IV elements and III-V compounds*. (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992).
- [93] P. K. Nair and M. T. S. Nair, Prospects of chemically deposited CdS thin films in solar cell applications, *Sol. Cells*, 22 (1987) 103-112.
- [94] A. Sánchez, P. J. Sebastian, and O. Gómez-Daza, Low-resistivity CdS thin films formed by a new chemical vapour transport method, *Semicond. Sci. Technol.*, 10 (1995) 87-90.

- [95] N. A Zeenat, K. P. Varkey, and K. P. Vijayakumar, Electrical studies on trap levels present in n- and p-type spray pyrolysed CdS thin films, *J. Phys.: Condens Matter.*, 10 (1998) 2053-2063.
- [96] B. S. Moon, J. H. Lee, and H. Jung, Comparative studies of the properties of CdS films deposited on different substrates by R. F. sputtering, *Thin Solid Films*, 511 (2006) 299-303.
- [97] J. Lee, Comparison of CdS films deposited by different techniques: Effects on CdTe solar cell, *Appl. Surf. Sci.*, 252 (2005) 1398-1403.
- [98] S. Chaudhuri, J. Bhattacharyya, D. De, and A. K. Pal., Characterization of CdS film prepared by hot wall technique, *Sol. Energ. Mater.*, 10 (1984) 223-233.
- [99] G. Perna, V. Capozzi, S. Pagliara, M. Ambrico and D. Lojacono, Reflectance and photoluminescence characterization of CdS and CdSe heteroepitaxial films deposited by laser ablation technique, *Thin Solid Films*, 387 (2001) 208-211.
- [100] P. K. Nair, O. Gomez-Daza, A. Arias-Carvajal Readigos, J. Campos, and M. T. S Nair, Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating, *Semicond. Sci. Technol.*, 16 (2001) 651-656.
- [101] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Campos, and L. E. Sansores, A critical discussion of the very high photoconductivity in chemically deposited cadmium sulfide thin films: Implications for solar cell technology, *Sol. Cells*, 22 (1987) 211-227.
- [102] P. J. Sebastian, J. Campos and P. K. Nair, The effect of post-deposition treatments on morphology, structure and opto-electronic properties of chemically deposited CdS thin films, *Thin Solid Films*, 227 (1993) 190-195.
- [103] P. J. George, A. Sánchez, P. K. Nair, and L. Huang, Properties of chemically deposited CdS thin films converted to n-type by indium diffusion, *J. Cryst. Growth*, 58 (1996) 53-60.
- [104] M. M. Nassary, Temperature dependence of the electrical conductivity, Hall effect and thermoelectric power of SnS single crystals, *J. Alloy. Compd.*, 398 (2005) 21-25.
- [105] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, and N. A. El-Ghamaz, Optical properties of thermally evaporated SnS thin films, *Opt. Mater.*, 20 (2002) 159-164.
- [106] A. Tanusevski and D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 80 (2003) 297-303.
- [107] A. Ortiz, J. C. Alonso, M. Garcia, and J. Toriz, Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.*, 11 (1996) 243-247.

- [108] K. T. Ramakrishna Reddy, P. Purandar Reddy, R. W. Miles, and P. K. Datta, Investigation on SnS thin films deposited by spray pyrolysis, *Opt. Mater.*, 17 (2001) 295-298.
- [109] A. Tanusevsky, Optical and photoelectric properties of SnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Semicond. Sci. Technol.*, 18 (2003) 501-505.
- [110] P. K. Nair, M. T. S. Nair, E. A. Meyers, and R. A. Zingaro, XRD, XPS, optical and electrical studies on the conversion of SnS thin films to SnO₂, *Thin Solid Films*, 239 (1994) 85-92.
- [111] N. K. Reddy and K. T. R. Reddy, SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed Sn_xS_y films, *Physica B*, 368 (2005) 25-31.
- [112] D. Avellaneda, "Celdas solares por depósito químico utilizando calcogenuros de estaño como capa absorbedora", Tesis de Doctorado en Ingeniería, UNAM, (2009) 99.
- [113] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sul de thin films, *Thin Solid Films*, 517 (2009) 2500-2502.
- [114] S. 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) 5777-5782.
- [115] E. L. Gui, A. M. Kang, S. S. Pramana, N. Yantara, N. Mathews, and S. Mhaisalkar, Effect of TiO₂ Mesoporous Layer and Surface Treatments in Determining Efficiencies in Antimony Sulfide (Sb₂S₃) Sensitized Solar Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (2012) B247-B250.
- [116] S. J. Moon, Y. Itzhaik, J. Yum, S. M. Zakeeruddin, G. Hodes, and M. Gratzel, Sb₂S₃ -Based Mesoscopic Solar Cell using an Organic Hole Conductor, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1 (2010) 1524-1527.
- [117] H. S. Soliman, D. Abdel-Hady and E Ibrahim, Optical properties of thermally vacuum evaporated AgSbSe₂ thin films, *J. Phys.: Condens. Mater.*, 10 (1998) 847-856.
- [118] A. R. Patel, D. Lakshminarayana, and K. V. Rao, Growth and crystallization of AgSbSe₂ films, *Thin Solid Films* 94 (1982) 51-57.
- [119] H. El-Zahed, Electrical and structural studies of AgSbSe₂ thin films, *Thin Solid Films*, 238 (1994) 104-109.
- [120] K. Bindu, J. Campos, M. T. S. Nair, A. Sanchez, and P. K. Nair, Semiconducting AgSbSe₂ thin films and its application in a photovoltaic structure, *Semicond. Sci. Technol.*, 20 (2005) 496-504.
- [121] K. Bindu, M. T. S Nair, T. K. Das Roy, and P. K. Nair, Chemically deposited photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide absorber films, *Electrochem. Solid State Lett.*, 9 (2006) G195-G199.

- [122] J. G. Garza, S. Shaji, A. C. Rodriguez, T. K. Das Roy, and B. Krishnan, AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin films for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 10834-10838.
- [123] R. B. Bergmann, Crystalline Si thin-film solar cells: a review, *Appl. Phys. A: Mat. Sci. Process.*, 69 (1999) p. 187-194.
- [124] H. S. Ullal, Overview and Challenges of Thin Film Solar Electric Technologies, *Conference Paper NREL, ASE, CP-520-43355* (2008).
- [125] M. Konagai, Present Status and Future Prospects of Silicon Thin-Film Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 50 (2011) 030001-30012.
- [126] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Okamoto, Y. Tawada, and A. Nakajima, Thin film poly-Si solar cell with "star structure on glass" substrate fabricated at low temperatures, *Proceedings of the 26 IEEE-PVSC, Anaheim, IEEE (1997) 575-580*.
- [127] R. Auer, J. Zettner, J. Krinke, G. Polliski, T. Hierl, R. Hezel, M. Schulz, H.-P. Strunk, F. Koch, D. Nikl, and H.V. Campe, Improved performance of thin film silicon solar cells on graphite substrates, *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, IEEE (1997) 739*.
- [128] K. Ishii, H. Nikishikawa, T. Takahashi, and Y. Hayashi, Sub-5 μm thin film crystalline silicon solar cell on alumina ceramic substrate, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 (1993) L770-L773.
- [129] R. Shimokawa, H. Takato, H. Abe, M. Yamanaka, T. Takahashi and T. Hidaka, Very low temperature emitter growth in n+ p solar cells on 2 μm poly-Si/Al₂O₃ substrates, in : *3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka Japan, WCPEC (2003) 1245*.
- [130] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, Y. Tawada,, Y. Okamoto, A. Nakajima, and S. Igari, Below 5 μm thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature, *Proceedings of 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, Vienna, Austria, Joint Research Centre European Commission, Ispra, (1998) 1284-1289*.
- [131] A. Shah, J. Meier, P. Torres, U. Kroll, D. Fischer, N. Beck, N. Wyrsh, and H. Keppner, Recent progress on microcrystalline solar cells, *Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA, IEEE (1997) 569-574*.
- [132] T. Baba, M. Shima, T. Matsuyama, S. Tsuge, K. Wakisaka, and S. Tsuda, 9.2 % efficiency thin film polycrystalline silicon solar cell by a novel solid phase crystallization method, *Proceedings of the 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice*, edited by W. Freiersleben, W. Palz, H. A. Ossenbrink, and P. Helm (1995) 1708-1711.
- [133] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, Wiley, (2007) New Jersey.

- [134] R. G. Pearson, Absolute Electronegativity and Hardness: Application to Inorganic Chemistry, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 734-740.
- [135] P. Würfel, *Physics of Solar Cells*, Wiley-Vch, Verlag (2005) p. 182.
- [136] A. Jain and A. Kapoor, A new approach to study organic solar cell using Lambert W-function, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 81 (2004) 269-277.
- [137] M. Burgelman and M. Topie, *Proceedings of NUMOS—International Workshop on Numerical Modelling of Thin Film Solar Cells, SCAPS - Department of Electronics and Information Systems (ELIS) of the University of Gent, Belgium, (2007) p. 33.*
- [138] A. Morales-Acevedo, Diseño óptimo y realización de celdas solares de silicio para producción industrial: Estado del arte de la investigación en México, *Rev. Mex. Fis.*, 50 (2004) 431-442.
- [139] J. S. Judge, A study of the dissolution of SiO₂ in Acidic Fluoride Solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1772-1775.
- [140] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Dover, New York (1971) p. 36.
- [141] C. S. Barrette and T. M. Masalski, *Structure of Metals*, McGraw Hill, New York (1966) 668.
- [142] P. K. Nair and M. T. S. Nair, Chemically deposited ZnS thin films: application as substrate for chemically deposited Bi₂S₃, Cu_xS and PbS thin films, *Semicond. Sci. Tech.*, 7 (1992) 1323 – 1330.
- [143] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5771-5776.
- [144] H. Souha, D. Viale, G. Weber, and B. Gillot, Effects of a silicon oxide layer on reactivity of silicon with copper(I) chloride, *J. Mater. Sci.*, 24 (1989) 1767-1771.
- [145] K. W. Kolasinski, Etching of Silicon in Fluoride Solutions, *Surf. Sci.*, 603 (2009) 1904-1911.
- [146] J. Shewchun, D. Burk and B. M. Spitzer, MIS and SIS solar cells, *IEEE T. Electron Dev.*, 274 (1980) 705-716.
- [147] B. Jagannathan, W. A. Anderson, and J. Coleman, Amorphous silicon/p-type crystalline silicon heterojunction solar cells, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 46 (1997) 289-310.
- [148] M. T. S. Nair, P. K. Nair, and J. C. Campos, Effect of bath temperature on the optoelectronic characteristics of chemically deposited CdS thin films, *Thin Solid Films*, 161 (1988) 21-34.

- [149] F. Li, M. K. Balaz, and S. Anderson, Effects of Ambient and Dissolved Oxygen Concentration in Ultrapure Water on Initial Growth of Native Oxide on a Silicon (100) Surface *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) G669-G673.
- [150] B. E. McCandless, Glancing incidence x-ray diffraction of polycrystalline thin films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 865 (2005) 75-86.
- [151] D. S. Kumar, Y. Jinsu, K. Kyunghae, K. Bojan, S. Hwang, M. Devanesan, and Y. Junsin, Effect of pressure on surface passivation of silicon solar cell by forming gas annealing, *Mater. Sci. Semicond. Process*, 7 (2004) 427-431.
- [152] Y. Tomita and M. Isomura, Microcrystalline-silicon thin films prepared by chemical transport deposition, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 93(2009) 816-819.
- [153] A. Ebong, P. Doshi, S. Narasimha, A. Rohatgi, J. Wang, and M. A. El-Sayed, The Effect of Low and High Temperature Anneals on the Hydrogen Content and Passivation of Si Surface Coated with SiO₂ and SiN Films, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 1921-1924.
- [154] A. Cantarero, J. P. Martinez, A. Segura, and A. Chevy, Refractive index of bismuth sulfide in the infrared region, *Phys. Status Solidi A*, 101 (1987) 603-608.
- [155] C. D. Salzberg and G. G. Villa, "Infrared Refractive Indexes of Silicon Germanium and Modified Selenium Glass, *J. Opt. Soc. Am.*, 47 (1957) 244-247.
- [156] M. Vaneek, A. Poruba, Z. Remes, N. Beck, and M. Nesladek, Optical properties of microcrystalline materials, *J. Non-Cryst. Solids*, 227 (1998) 967-972.
- [157] H. Sai, H. Jia, and M. Kondo, Impact of front and rear texture of thin-film microcrystalline silicon solar cells on their light trapping properties, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010) 044505.
- [158] R. Dewan, V. Jovanov, C. Haasel, H. Stiebig, and D. Knipp, Simple and Fast Method to Optimize Nanotextured Interfaces of Thin-Film Silicon Solar Cells, *Appl. Phys. Express.*, 3 (2010) p. 092301-092303.
- [159] L. Shen, Z. Q. Ma, C. Shen, F. Li, Bo. He, and F. Xu, Studies on fabrication and characterization of a ZnO/p-Si-based solar cell, *Superlattices Microstruct.*, 48, (2010) 426-433.
- [160] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, and P. K. Nair, Chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS thin films, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2113-2120.
- [161] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) H327-H332.
- [162] V. M. García, Películas delgadas de selenuros de metales (Bi, Cd, Cu y Zn), Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias UNAM, (1998) p. 209.

[163] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez, and M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 22 (1989) 829-836.