



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA**

**CELDA SOLARES DE HETEROUNIONES DE PELÍCULAS DELGADAS DE
SULFUROS DE ESTAÑO**

TESIS

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTORA EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:
ANA ROSA GARCIA ANGELMO**

TUTOR PRINCIPAL

**DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T., INSTITUTO DE ENERGÍAS
RENOVABLES-UNAM**

COMITÉ TUTOR

**DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P., INSTITUTO DE ENERGÍAS
RENOVABLES-UNAM**

**DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ, INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES-
UNAM**

**DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ, CIICAp-UAEM
DR. DAVID AVELLANEDA AVELLANEDA, UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE
NUEVO LEÓN**

TEMIXCO, MORELOS, SEPTIEMBRE 2016

JURADO ASIGNADO

Presidente: DR. AARÓN SÁNCHEZ JUÁREZ
Secretario: DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.
1er. Vocal: DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T.
2do. Vocal: DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ
3er. Vocal: DR. DAVID AVELLANEDA AVELLANEDA

Lugar o lugares en donde se realizó la tesis: IER-UNAM, TEMIXCO, MORELOS

TUTOR DE TESIS

DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL THANKAMMA

FIRMA

“El que entre ustedes quiera ser grande, deberá servir a los demás; y el que entre ustedes quiera ser el primero, deberá ser su esclavo. Porque, del mismo modo el hijo del hombre no vino para que le sirvan sino para servir.”

San Mateo 20: 26 – 28

Para una gran persona, que solo vino y esta para ayudar:

José Luis Castorena Almazán

Y para las personas que estuvieron, pero tuvieron que marcharse (D.E.P.):

Christian Colín García

Tonantzín Díaz Vences

Salustia Mongoy Elacio

Josefa Cárdenas Monroy

“Si alguien se cree sabio y bien educado, que lo demuestre por su bondad y que su conducta sea un ejemplo para todos”

Santiago 3: 13

A mi hijo:

Oscar Nicolás

A mis padres:

Nicolasa y Amador

A mis hermanos:

Simón, Amado, María Luis y Juan Carlos

A los amigos (Dalia Mazón, Zeuz Montiel, Antonio Verde y Laura Vereá) y a José Campos Álvarez que más que un amigo es como un Padre.

A la Dra. Nair y Dr. Nair

En especial a la Familia: **Colín García**

Gracias por todos los momentos compartidos y por el gran apoyo brindado.

Agradecimientos

Gracias a **Dios** por permitirme llegar a este punto de mi vida, por acompañarme siempre y hacer que pueda conseguir mis metas.

Agradezco a mi tutor la **Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma** y al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy** por toda su paciencia, consejos, conocimientos y tiempo invertido para la realización de este trabajo, más que tutores de tesis, me adoptaron como una hija. De igual forma, agradezco a los demás miembros del jurado por sus comentarios y sugerencias, para mejorar éste trabajo: **Dra. María Elena Nicho Díaz**, **Dr. Aarón Sánchez Juárez** y al **Dr. David Avellaneda Avellaneda**.

Agradezco al **Ing. Oscar Gómez-Daza Almendaro** por el apoyo brindado en el laboratorio, a la **M. C. María Luisa Ramón García** y **Dra. Patricia E. Altuzar Coello** por las mediciones de rayos X. Al **Ing. José Ortega Cruz** y **M. C. José Campos Álvarez** por las dudas disipadas en cuanto a caracterización de celdas solares y caracterización de materiales. Al **Dr. José Escorcía García** y a **Jorgeli Riquelme A.** por el apoyo para las mediciones de curva I - V bajo radiación solar y **Tec. Yareli Colín Garcia** por el apoyo en las mediciones de V_{oc} e I_{sc} bajo radiación solar. Al **Dr. Román Romano**

Trujillo por el apoyo en el uso del equipo de sputtering. A **Rogelio Morán** por las mediciones de FESEM.

A mis amigos y compañeros del laboratorio: **Enue Barrios, Rocío de la luz Santos, Dalia Martínez, Christian Guadalupe García, Harumi Moreno, Arturo Martínez Ayala, Rebeca Aragón, Victoria E. Gonzalez, Luis Alberto, Yareli Colín, Diego Gonzaga, Jorge Toledo, Fabiola Debray, Alma Muños, Giovanni, Omar Castelo** y a todas las personas que estuvieron presentes, MUCHAS GRACIAS.

A la secretaria de Mat. Solares (**Paty**), a **Margarita Pedraza** de Computo, a las muchachas de la Administración, a **Lourdes Araujo, Norma Becerril** y **Don Miguel** de Posgrado y al personal del taller, gracias por su apoyo.

Al **CONACyT** por la beca de doctorado otorgada. Al apoyo brindado por los proyectos **PAPIIT IN117912** y **116015, CeMIE-Sol-35, y CeMIE-Sol-50**, ayudante de SNI y a la **UNAM** por los apoyos de viáticos para la asistencia a dos congresos.

Un especial agradecimiento a **Cementos Pórtland Moctezuma, S. A. de C. V.** por el “Programa de becas escolares para las comunidades de Tetecalita, Tepetzingo y Tezoyuca” en el 2001, beca que necesitaba para comprar una ficha de examen para ingresar al nivel Medio Superior y poder seguir mis estudios de Preparatoria y llegar hasta donde estoy ahora: Terminando un Posgrado (Doctorado en Ingeniería).

“Si nos tomamos el tiempo, no importa lo locos y con problemas que nos sintamos, podemos encontrar algo que agradecer”

Índice

Dedicatorias	ii
Agradecimientos	iv
Índice de Figuras	x
Índice de Tablas	xvi
Prefacio	xviii
Resumen	xxi
Abstract	xxiii
Símbolos y abreviaturas	xxv

Capítulo 1 Antecedentes

1. Introducción	1
1.1 Estado del arte de las celdas solares de película delgada	2
1.1.1 Celdas solares de Si y de a-Si:H	2
1.1.2 Celdas de CIGS y CdTe	3
1.1.3 Celdas solares de CZTS(S/Se)	4
1.2 Conversión fotovoltaica	4
1.2.1 Homounión.....	5

1.2.2 Heterounión	11
1.2.3 Caracterización <i>J-V</i>	13
1.2.4 Respuesta espectral	16
1.3 Películas delgadas de SnS como capa absorbidora	17
1.4 Estado del arte de las celdas solares de SnS	20
1.5 Alcance del presente trabajo.....	22

Capítulo 2 Películas delgadas absorbedoras de sulfuro de estaño (SnS) con estructura cúbica u ortorrómbica

2. Introducción	24
2.1 Detalles experimentales	25
2.1.1 Depósito de la película delgada	25
(a) Reactivos	25
(b) Sustratos.....	25
(c) Depósito de la película delgada de SnS-ORT y SnS-CUB.....	25
(d) Depósito de la película delgada de SnS-CUB.....	26
(e) Tratamientos térmicos	27
2.1.2 Caracterización	27
2.2 Resultados y discusión.....	28
2.2.1 Crecimiento de la película de SnS-ORT y SnS-CUB	28
2.2.2 Composición química.....	29
2.2.3 Morfología de la superficie del material.....	31
2.2.4 Estructura cristalina	34
(a) Estructura cristalina de las películas delgadas con variación en la temperatura durante el depósito	42
(b) Tamaño de cristal	44
(c) Estabilidad de la fase cúbica con tratamiento térmico hasta 400 °C	47
2.2.5 Transmitancia, reflectancia y coeficiente de absorción (α).....	50
2.2.6 Conductividad eléctrica	54
(a) Fotorrespuesta	54

(b) Producto $\mu\tau$ de SnS-CUB	55
2.3 Conclusiones.....	57

Capítulo 3 Celdas solares de SnS en configuración superestrato y sustrato

3. Introducción	59
3.1 Detalles experimentales.....	61
3.1.1 Desarrollo de celdas solares.....	61
(a) Materiales empleados.....	62
(b) Solución para el depósito químico de la capa de sulfuro de cadmio (CdS)	62
(c) Solución para el depósito químico de la capa de sulfuro de Zinc (ZnS) [123] ..	62
(d) Capa de óxido de Zinc, ZnO y ZnO:Al	63
(e) Depósito de estructuras en configuración superestrato	63
(f) Depósito de estructuras en configuración sustrato.....	65
3.1.2 Caracterización.....	68
3.2 Resultados y discusiones	69
3.2.1 Configuración superestrato.....	69
(a) TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag	69
(b) TCO/CdS/SnS-CUB/C-Ag.....	70
(c) TCO/CdS/SnS-CUB/C ó Mo	71
(d) TCO/CdS/SnS-CUB/ Au ó Au/Mo.....	72
(e) TCO/SnO ₂ (150 nm)/CdS(120 nm)/SnS-CUB-C	73
(f) TCO/ZnO(90 nm)/CdS/(120 nm)/SnS-CUB(550 nm)-C.....	74
(g) Comparación entre celdas superestrato	75
3.2.2 Celdas solares en configuración sustrato.....	76
(a) SS(acabado espejo)/SnS-CUB (550 nm)/ ZnO/ZnO:Al (450 nm).....	76
(b) SS(acabado espejo)/SnS-CUB(550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm)	77
(c) SS(T. HCl)/SnS-CUB (550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO(180 nm)/ ZnO:Al(450 nm).....	79
(d) Comparación de las curvas <i>J-V</i> de las celdas solares elaboradas sobre acero inoxidable en acabado espejo y con tratamiento de HCl	82
3.3 Conclusiones.....	84

Capítulo 4 Celdas solares de SnS-CUB: El desempeño fotovoltaico bajo concentración solar y prototipos de módulos

4. Introducción	86
4.1 Detalles experimentales	87
4.1.1 Sustratos.....	87
4.1.2 Preparación de módulos	87
4.1.3 Caracterización	87
4.2 Resultados y discusiones	88
4.2.1 Curva característica J - V bajo concentración solar.....	88
4.2.2 Módulo fotovoltaico de celdas de SnS-CUB.....	91
4.2.3 Simulación de las curvas J - V de la celda M1C1	100
4.3 Conclusiones.....	101
Conclusiones generales y sugerencias para trabajo futuro.....	102
Publicaciones y congresos	105
Bibliografía	107
Apéndice A	117
Apéndice B	118
Apéndice C	124

Índice de Figuras

Fig.	Descripción	Pág.
1.1	(a) Absorción de fotones en una celda solar y (b) espectro electromagnético.	5
1.2	Unión p-n abrupta en equilibrio térmico, a) Homounión p-n, b) Distribución de carga espacial, c) Distribución del campo eléctrico y d) Variación del potencial en la unión con la distancia.	6
1.3	Tipos de alineación en bandas de conducción (a) “ <i>cliff</i> ”, (b) “ <i>flat</i> ” y (c) “ <i>spike</i> ” [27].	12
1.4	(a) Celda solar ideal, (b) Celda solar real y (c) curva característica J - V de un diodo y de una celda solar ideal bajo iluminación.	14
1.5	(a) como se afecta la densidad de corriente cuando r_s aumenta su valor, (b) como se afecta el voltaje cuando r_p disminuye y (c) como afecta el voltaje cuando J_0 aumenta.	16
1.6	Gráfica de eficiencia cuántica [34].	17
2.1	Espesor de las películas delgadas de SnS depositadas a varias temperaturas con diferente duración de depósito, con las regiones marcadas para 100-160 nm (<i>pequeño</i>), 230-350 nm (<i>intermedio</i>) y 500-600 nm (<i>mayor espesor</i>) de espesor. Se observa en el cuadro insertado la tasa de crecimiento aproximada contra la temperatura de depósito.	29

- 2.2 Análisis de composición por EDX de las películas depositadas por el baño químico de 2.1.1 c): (a) Espectro EDX de las películas de espesor “pequeño”; (b) Espectro EDX de las películas de espesor “intermedio”. La gráfica marcada con H indica que ha sido sometidas a tratamientos térmicos. (c) Relación molar elemental S/Sn obtenida del software de análisis para las películas depositadas a diferentes temperaturas. 30
- 2.3 Micrografías de las películas depositadas del baño químico 2.1.1 c): A. (a-d) Micrografías FESEM de las películas de espesor *pequeño*, 110-160 nm; (e-h) de espesor *intermedio* de 230-330 nm; depositadas de 20-40°C (i, j) de espesor *grueso*, 500-600 nm, depositadas a 35 y 40 °C. B. (e', f', h' y j') FESEM de las vistas de sección transversal correspondiente a las micrografías e, f, h y j de las películas en A. 34
- 2.4 Patrón de XRD en haz rasante para las películas: (a) de espesor *pequeño* 20-110 y 30-110 con estructura predominantemente cúbica y 35-120 y 40-160 con estructura predominantemente ortorrómbica; (b) de espesor *intermedio* 20-230, 30-305, etc.; y (c) de *mayor espesor* 35-500, 40-510, y 40-600. Los archivos estándar de la difracción del polvo para la fase cúbica (SnS-CUB) y fase ortorrómbica (SnS-ORT) de sulfuro de estaño (II) también se presentan en la gráfica. 37
- 2.5 (a): Patrón de XRD de la película de SnS de 550 nm de espesor depositada por el método 2.1.1 d), asignada anteriormente a la estructura zinc blenda [34]; la inexplicable marca del triple pico se encierra dentro de una elipse. Las posiciones de los picos y las intensidades relativas se muestran en la parte inferior de la figura que es para la estructura zinc blenda propuesta con constante de red (a) de 5.7972 Å; (b) Intensidades relativas en escala logarítmica que permite la asignación de los índices (hkl) para todos los picos difractados observados que se basaron en una estructura cúbica simple con $a= 11.5944$ Å, el doble de la estructura cúbica zinc blenda propuesta anteriormente. 39
- 2.6 Los patrones de XRD de las películas delgadas de SnS depositadas de los baños 2.1.1 c): (a) La película depositada a 30 °C; b) y c) depositada a 20 °C durante 24 h y 68 h, respectivamente; d) Patrón de XRD de las películas de SnS con espesor de 300 nm depositada a 40 °C por el método 2.1.1 d). Los principales picos de difracción coinciden con el PDF 39-0354 para el SnS-ORT. 40
- 2.7 (a)-(f) Escala logarítmica de la intensidad de difracción de la *Figura 2.5 (b)* ampliada en la escala 2θ , indicando 2θ (°), distancia interplanar, d y las intensidades relativas (%) de los picos difractados para los planos (hkl) de SnS-CUB. 41
- 2.8 Patrones de XRD de las películas elaboradas con el método 2.1.1 c): (a) Película de SnS de 250 nm de espesor depositada a 20 °C durante 12 h y después a 35 °C por 12 h más en el mismo baño, mostrado al ángulo de incidencia (0.5°) y la profundidad de muestreo (60 nm) etiquetado como 0.5-60, etc; (b) película de SnS 44

	de 300 nm de espesor depositada primero a 50 °C por 4.5 h y después a 20 °C por 12 h.	
2.9	De-convolución de los picos de difracción de rayos X de las fases cúbica y ortorrómbica para ayudar a la evaluación de los parámetros dados en la Tabla 2.	46
2.10	Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) SnS(4D) depositado por la formulación 2.1.1.d), cuatro depositos, (b) S1, (c) S2 y (d) S3 sin tratamiento térmico.	47
2.11	Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) S1, (b) S2 y (c) S3 horneadas a 350 °C, 30 min en atmosfera de nitrógeno a 10 Torr.	48
2.12	Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) S1, (b) S2 y (c) S3 horneadas a 400 °C, 30 min en atmosfera de nitrógeno a 10 Torr.	49
2.13	(a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de SnS-CUB de 550 nm, SnS-ORT de 300 nm de espesor; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón (hv); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-ORT, SnS-CUB (2.1.1 c)) y SnS-CUB (2.1.1 d).	51
2.14	(a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de las muestras de SnS-CUB S1, S2 y S3; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón (hv); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-CUB.	52
2.15	(a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de las muestras de SnS-CUB S1, S2 y S3 con tratamiento térmico a 400 °C; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón (hv); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-CUB.	53
2.16	(a) Respuesta de la fotoconductividad de la película SnS-ORT; (b y c) SnS-CUB por el método 2.1.1 c); y (d) SnS-CUB por el método 2.1.1 d); todas las mediciones se hicieron en el plano de la muestra bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de 1000 W/m ² en el periodo de 20-40s.	54
2.17	(a) Respuesta de fotoconductividad de la película de SnS-CUB (método 2.1.1 d)) a una intensidad de iluminación de 1000 W/m ² de una lámpara de tungsteno halógeno (línea negra) y bajo iluminación monocromática proporcionada a través de un filtro de interferencia para una longitud de onda de 600 nm; (b) distribución espectral del flujo de fotones de la lámpara de tungsteno-halógeno; (c) transmitancia óptica del filtro (T_{filtro}) y absortancia de la película ($A_{\text{película}}$); (d) razón de absorción volumétrica de fotones $9.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ en la película durante la medición de respuesta fotoconductive (línea roja de (a)).	57

3.1	(a) Distribución espectral de la densidad del flujo de fotones (N_{ph}) contra longitud de onda (λ) en una masa de aire de 1.5 e intensidad de radiación solar global de 1000 W/m^2 ; (b) densidad de corriente máxima fotogenerada (J_{Lmax}) en el absorbedor de la celda solar con brecha de energía óptica E_g ; (c) densidad de corriente fotogenerada (J_L) como función del espesor de las películas SnS-CUB (por el método 2.1.1 d)), SnS-CUB (por el método 2.1.1 c)) y SnS-ORT con coeficiente de absorción óptico como se muestra en la Figura 2.13 (c). El espesor necesario para alcanzar $(0.75)J_{Lmax}$ está indicado en la figura (c). La gráfica superior es para una película de (SnS-CUB)-(SnS-ORT) con la primera de 300 nm y la segunda de 0-2000 nm de espesores.	60
3.2	Diagrama de bandas planas.	61
3.3	(a) Esquema de la sección transversal de la configuración superestrato; (b) fotografía de la estructura superestrato sin electrodos; (c) fotografía de la estructura superestrato con 12 celdas, cada electrodo de carbón es una celda; (d) Esquema de la sección transversal de la estructura de la celda SS – SnS(CUB) – CdS – ZnO – ZnO:Al; (e) fotografía de cuatro celdas solares, cada una de las áreas de aproximadamente 1 cm^2 hechas sobre una hoja de SS de $2.5 \times 7.5 \text{ cm}^2$ en las que se hicieron las mediciones de GIXRD y reflectancia óptica; (f) celdas terminadas con cable fijado con pintura de plata coloidal.	66
3.4	Esquema de las celdas en configuración sustrato y superestrato.	68
3.5	Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño ortorrómbico con CdS de 100 nm de espesor.	70
3.6	Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 c) con CdS de 100 nm de espesor.	71
3.7	Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 c) con CdS de 100 nm de espesor.	72
3.8	Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 d) con CdS de 100 (puntos rojos) y 120 nm (puntos azules) de espesor.	73
3.9	(a) Estructura de celdas solares con espesor de de SnS-CUB de 420 nm (3 depósitos), (b) estructura con SnS-CUB de espesor de 550 nm (4 depósitos).	74
3.10	Estructura de celda solar de SnS-CUB con ZnO y CdS.	74
3.11	Comparación de celdas superestrato.	75
3.12	Curva característica J-V de la estructura SS/SnS(550 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm).	76

3.13	Curva característica J-V de la estructura SS/SnS (550 nm)/CdS (50 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm), con diferentes espesores de ZnO.	77
3.14	Curva característica J-V de la estructura SS/SnS/CdS (50 nm)/ZnO (180 nm)/ ZnO:Al (450 nm) con SnS-CUB de espesores de 550 nm y 1000 nm.	78
3.15	Estructura SS/SnS/CdS (120 nm)/ZnO:Al (450 nm) con espesores de SnS-CUB de 550 y 1000 nm.	78
3.16	En la parte inferior: intensidades relativas para los planos de SnS-CUB de estructura rock salt reportada en el PDF 77-3356; (a) patrón de GIXRD a $\delta=1.5^\circ$ para la película de SnS de 550 nm de espesor depositada sobre sustrato de vidrio con la posición de los picos principales correspondientes a este PDF; (b) patrón de XRD de la celda solar con las intensidades en escala logarítmica que muestra los picos de difracción correspondientes a SnS, ZnO (PDF 36-1451), CdS Hexagonal y sustrato de SS (PDF 34-0396 para Fe-Cr); (c) patrón de difracción de la gráfica (a) en escala logarítmica, que muestra todos los picos asignados a planos (hkl) de una celda unitaria con arista de 1.1592 nm para la película de SnS.	80
3.17	Característica $J - V$ de la celda solar medida en el sistema de pruebas fotovoltaicas bajo condiciones estándar de medición.	81
3.18	Eficiencia cuántica externa (EQE, línea negra) de la celda solar y la transmitancia óptica (T) de las películas que la componen; las longitudes de onda que corresponden a la E_g son indicadas.	82
3.19	Características J-V de celdas solares de configuración sustrato.	83
3.20	(a) Densidad de flujo de fotones del espectro solar, (b) reflectancia especular y difusa del sustrato de acero inoxidable.	84
4.1	Esquema de la medición de la celda solar bajo concentración solar de 1-16 soles en el exterior.	88
4.2	(a) Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y (b) densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de la celda solar medida bajo radiación solar en un intervalo de intensidad de 1-16 soles; la línea punteada indica la variación de J_{sc} con la intensidad de iluminación (L).	90
4.3	Curva característica I-V de la celda solar medida en condiciones estándar en el sistema de pruebas fotovoltaicas (std int.) y las medidas bajo radiación solar (1 sol = 1000 W/m ²) de 1 - 4.31 soles.	91
4.4	Curva característica J-V de las celdas MC32, MC12 y MC13.	93
4.5	(a) Módulo fotovoltaico M1; (b) Módulo fotovoltaico M2.	93

4.6	(a) Curva <i>J-V</i> de las celdas del módulo M1 y (b) curva <i>J-V</i> de las celdas del módulo M2.	94
4.7	(a) Celdas C1 y C2 del módulo M1, interconectadas en serie y paralelo, (b) celdas C5 y C6 del módulo M2, interconectadas en serie y paralelo, (c) celdas C1-C5 del módulo M1, interconectadas en serie y (d) celdas C1, C3-C6 del módulo M2, interconectadas en serie.	95
4.8	(a) Curva característica <i>J-V</i> de las celdas del módulo M1 y (b) curva característica <i>J-V</i> de las celdas del módulo M2; medidas cuatro meses después de que se hicieron los módulos.	97
4.9	(a) Curva característica <i>J-V</i> de la celda C1 del módulo M1, (b) Curva <i>J-V</i> de la celda C2 del módulo M1 y (c) Curva <i>J-V</i> de la celda C6 del módulo M2.	99
4.10	Celda C1 del módulo M1.	100
A.1	Evolución de eficiencias de celdas solares certificadas por NREL.	117
B.1	(a) Programa para solucionar la ecuación de una celda real, y (b) gráfica de los datos teóricos con los experimentales.	119
C.1	Programa para normalizar los datos simulados de la curva I-V a 1000 W/m ² .	125

Índice de Tablas

Tabla	Descripción	Pág.
1.1	Parámetros de la curva característica J-V	16
1.2	Técnicas de depósito de SnS.	18
1.3	Eficiencias de celdas solares de SnS en diferentes estructuras.	21
2.1	Parámetro de red cúbica (a) calculada a partir de la Figura 2.4 (a) y (b), lo que da un promedio de $a=0.5792\pm 0.0012$ nm. En las dos últimas columnas se calculó $2\theta_{(hkl)}$ y la distancia interplanar $d(hkl)$ a partir del valor promedio, a , para planos (hkl) específicos.	38
2.2	Tamaño de cristal de las fases cúbica (CUB) y ortorrómbica (ORT) de las películas de diferentes espesores de SnS depositadas a diferentes temperaturas que se presentaron en la Figura 2.6. La última columna representa la medición de abundancia relativa de la fase SnS-ORT con respecto a la fase de SnS-CUB, $ORT(111)/CUB(400)$.	46
2.3	Parámetro de red de las muestras S1, S2 y S3, sin tratamiento térmico y horneadas a 350 y 400 °C.	49
3.1	Parámetros de las celdas en configuración superestrato	75
4.1	Resumen de los parámetros de la celda solar a partir de las mediciones presentadas en las Figuras 3.17, 4.2 y 4.3.	89

4.2	Parámetros de las celdas serie 1 y 2 que se utilizaron para los módulos fotovoltaicos.	92
4.3	Parámetros de las celdas del módulo M1 y M2.	94
4.4	Parámetros evaluados de la <i>Figura 4.7</i> (a)-(d) de las celdas interconectadas en serie o paralelo en cada uno de los módulos.	96
4.5	Estabilización de las celdas del módulo bajo radiación solar.	97
4.6	Parámetros de las celdas de los módulos cuatro meses después de su fabricación	98
4.7	Parámetros de la celda M1C1	100

Prefacio

Calcogenuros de estaño con composiciones binarias (SnS , SnSe , Sn_2S_3) y aleaciones de calcogenuros de estaño están emergiendo como materiales absorbedores prometedores en celdas solares de películas delgadas para una tecnología fotovoltaica sustentable y de gran escala. Una eficiencia de conversión (η) de 12.6 % en celdas solares usando películas delgadas de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}/\text{Se})_4$ (CZTS), es frecuentemente llamado como kesterita por su tipo de estructura cristalina que como absorbedor es impresionante. Esto provee perspectivas para el material kesterita como un candidato absorbedor que contiene elementos abundantes en la corteza terrestre y de baja toxicidad y costo. Los dos absorbedores bien conocidos CdTe y CuInGaSe_2 (CIGS), para los que a pesar de sus η record por arriba del 21 % en celdas solares, plantean preocupaciones por los caros y escasos elementos de Te , In y Ga , además de su toxicidad ambiental del Te , en el uso a gran escala que requieren las aplicaciones fotovoltaicas. Aunque la disponibilidad de los elementos no es un problema para el material kesterita, el control de la uniformidad en relación a los componentes de las películas delgadas y la separación de fases es su problema principal. Estos problemas son mínimos en películas delgadas de compuestos binarios. Con brechas de energía (E_g) en el intervalo

de 1-1.5 eV (directa), coeficiente de absorción (α) $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ y conductividad tipo-p, los compuestos de SnS, SnSe y Sn_2S_3 son absorbedores potenciales para obtener eficiencias comparables como las que se han reportado para celdas de CdTe y CuInGaSe_2 .

En adición a la baja toxicidad y alta abundancia de los elementos de los materiales semiconductores, la aplicación fotovoltaica también requiere métodos de bajo costo y producción de alto rendimiento de sus películas delgadas. El depósito químico tiene la capacidad de producir películas delgadas uniformes y en áreas grandes de sustratos de cualquier forma sumergidos en o en contacto con soluciones diluidas que contienen iones que se requieren para formar compuestos de calcogenuros de metal. En algunos casos se requiere tratamientos post depósito que pueden ser usados para adecuar las características de las películas para su aplicación en celdas solares. Por lo tanto, en el presente trabajo, este método fue utilizado para el depósito de calcogenuros de películas delgadas. Como no fue posible obtener películas delgadas de una sola fase de SnS_2 y Sn_2S_3 el primero como semiconductor tipo-n, por un método químico directo o por un simple tratamiento post depósito, esta tesis se basa sólo en los resultados del desarrollo de películas delgadas y celdas solares del compuesto binario de sulfuro de estaño(II) (SnS).

La tesis está dividida en 4 Capítulos principales y una sección de conclusiones generales y sugerencias para trabajo futuro. Algunos datos útiles y detalles sobre el análisis matemático involucrado en este trabajo se separan en la sección de apéndice. Como el desarrollo de celdas solares es el tema de tesis, en el Capítulo 1 se presenta un breve estudio de la tecnología de celdas solares de película delgada, los conceptos básicos de la conversión fotovoltaica, el análisis de la curva corriente contra voltaje (I - V) y la respuesta espectral en celdas solares. También se presenta brevemente los avances en el depósito y el uso de las películas de SnS como absorbedor en celdas solares y el estado del-arte de las celdas solares de SnS para justificar la necesidad de llevar a cabo el presente proyecto.

Cuando se inició este proyecto, la literatura existente sobre el depósito químico de las películas delgadas demuestra que, dependiendo de la composición química y el pH de las soluciones usadas, las películas formadas son de estructura cristalina ortorrómbica (SnS-ORT) o polimórfica que consistía de las estructuras ortorrómbica y zinc blenda (SnS-ZB), con algunas diferencias en sus propiedades ópticas y eléctricas. En el presente estudio, el depósito químico de las películas delgadas de SnS fue investigado con el fin de encontrar las condiciones adecuadas para obtener películas compactas y de mejor adherencia con características reproducibles para el depósito

secuencial de los diferentes componentes según se requiera para las estructuras de celdas solares de película delgada. Muy pronto se encontró que la asignación del polimorfismo no podría explicar todos los picos del patrón de difracción de rayos X (XRD) de las películas denominadas como SnS-ZB, de la que se necesitaba mayor investigación. Tales investigaciones en el presente trabajo, llevaron a la identificación por primera vez de una estructura cúbica alargada en películas delgadas de SnS. En el Capítulo 2 se presentan los detalles de las condiciones de preparación junto con las discusiones en la morfología, propiedades ópticas, eléctricas y otras características de las películas delgadas de SnS con estas dos estructuras cristalinas.

Cuando se analiza teóricamente en base a la brecha de energía y suponiendo que el cien por ciento de los fotones es absorbido y cada fotón genera un par electrón-hueco para una masa de aire de AM 1.5 y una intensidad de radiación global de 1000 W/m^2 , podemos ver que la máxima densidad de corriente fotogenerada (J_{Lmax}) será de 20.4 y 43.9 mA/cm^2 para el SnS-CUB con E_g de 1.7 eV y SnS-ORT con E_g de 1.1 eV, respectivamente. El Capítulo 3 trata sobre el desarrollo de celdas solares de SnS en configuración superestrato y sustrato utilizando las películas delgadas de SnS, presentando la evaluación de los parámetros de celdas solares en base a las características J - V y respuesta espectral de dichas celdas.

La estabilidad de las celdas solares bajo radiación solar y su comportamiento en módulos fotovoltaicos es uno de los aspectos importantes en las celdas solares. En el Capítulo 4 se presentan las características bajo concentración solar de hasta 16 soles y de los módulos fotovoltaicos de las celdas solares de SnS desarrolladas en este trabajo. La tesis concluye con una discusión de las conclusiones generales de todos los resultados de este trabajo, mencionando algunas sugerencias para trabajos futuros que mejoren el desempeño de las celdas solares de SnS por depósito químico.

Resumen

En trabajos previos del grupo del IER-UNAM y otros grupos reportan que las películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) depositadas químicamente pueden ser de estructura cristalina ortorrómbica (SnS-ORT) o polimórfica que se compone de las estructuras zinc blenda y ortorrómbica, y que estas películas son idóneas para su aplicación en celdas solares. Esta tesis trata sobre el depósito químico de películas delgadas de SnS adherentes y compactas con características reproducibles, identificada de sus estructuras cristalinas ortorrómbica y cubica, además del desarrollo de celdas solares utilizando estas películas absorbedoras.

Para el desarrollo de las películas delgadas de SnS, se utilizaron baños químicos que contienen soluciones de estaño(II) disuelto en acetona o ácido, trietanolamina y amonía acuosa en diferentes concentraciones. Independientemente de la composición molar de los componentes del baño químico o la solución de Sn(II) usada para el depósito en este trabajo, las películas delgadas de SnS obtenidas a temperaturas menores de 30 °C son compactas y adherentes con propiedades ópticas, eléctricas y patrón de difracción de rayos-X (XRD) semejantes. Su estructura cristalina se determinó como un cubo alargado (SnS-CUB) con parámetro de red $a = 11.5944 \text{ \AA}$. Encontrada por primera vez en este tipo de películas delgadas con esta estructura se pueden identificar todos los picos observados en el patrón de difracción de rayos X que se le atribuía anteriormente a la estructura polimórfica. Las películas depositadas a temperaturas mayores a 35 °C son de estructura

ortorrómbica (SnS-ORT) y presentan una morfología menos compacta. Su brecha de energía óptica (E_g) de 1.12 eV (indirecta) para el SnS-ORT y 1.7 eV (directa prohibida) para SnS-CUB con coeficiente de absorción (α) $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ se encuentran en un rango deseable para ser absorbedores en celdas solares. Las películas de SnS-ORT presentan mayor conductividad eléctrica (tipo-p) que las de SnS-CUB.

Estas películas se utilizaron como absorbedores en celdas solares. En configuración superestrato con SnS-ORT como absorbedor formando una heterounión con CdS, depositado químicamente sobre sustrato de vidrio con recubrimiento de conductor transparente óxido de estaño $\text{SnO}_2:\text{F}$ (TCO), TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag, presenta un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.27 V y densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de 1.13 mA/cm^2 . En el caso de esta configuración con SnS-CUB, la estructura TCO/CdS/SnS-CUB/Au tiene un V_{oc} de 0.53 V y J_{sc} de 4.18 mA/cm^2 resultando en una eficiencia (η) de conversión fotovoltaica de 0.8 %. En estructuras con configuración sustrato utilizando películas de SnS-CUB depositadas sobre acero inoxidable (SS), SS/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al, tiene una η de 1.28 %, V_{oc} de 0.47 V, J_{sc} de 6.23 mA/cm^2 y factor de forma (FF) de 0.44. En el estudio de respuesta espectral de esta celda solar, indican que tiene una eficiencia cuántica externa (EQE) de 37 %. Otros parámetros de esta celda solar como J_o , n , r_s y r_p fueron evaluados con la ecuación de Shockley. Esta celda solar permanece estable aún bajo radiación solar concentrada de hasta 16 soles, aunque el incremento en J_{sc} no fue lineal como se predice para celdas solares ideales, pero J_{sc} alcanzó hasta 35 mA/cm^2 .

Se fabricaron dos módulos fotovoltaicos utilizando las películas delgadas de SnS-CUB desarrolladas en este trabajo. Un módulo con cinco celdas interconectadas en serie presenta un V_{oc} de 2.6 V y corriente de corto circuito (I_{sc}) de 4.6 mA. Los dos módulos interconectados en serie-paralelo presentan un V_{oc} de 2.54 V e I_{sc} de 9.8 mA. El rendimiento de los módulos es estable aún después de un año de su fabricación.

Abstract

Previous work from the group of IER-UNAM, and other very recent literature show that chemically deposited SnS thin films can either be of orthorhombic, SnS-ORT, crystal structure or polymorphic, SnS-ZB, consisting of zinc blende and orthorhombic structures, and are suitable for application as absorbers in solar cells. This thesis is on the chemical deposition of adherent and compact thin films of SnS with reproducible characteristics, identification of orthorhombic and cubic crystal structures in these films, and on developing solar cells using these films.

The chemical baths used for the deposition of the films consisted of Sn(II) chloride dissolved in acetone or in acid, triethanolamine, thioacetamide, and aqueous ammonia mixed in different proportions. Irrespective of the molar composition of the different components or the solution of Sn(II) used in the bath, the SnS thin films deposited at temperatures lower than 30 °C are compact and adherent and showed similar X-ray Diffraction (XRD) patterns and optical and electrical properties. The crystal structure of these films is determined as a large cube, SnS-CUB, with lattice parameter $a = 11.5944 \text{ \AA}$. Identified for the first time in thin films, this crystal structure of the SnS films accounts for all the observed peaks, including those left unidentified, in the XRD pattern, which was previously attributed to the polymorphic structure of the films. The films deposited at temperatures higher than 35 °C are orthorhombic, SnS-ORT, and show a less compact morphology. Their optical band gaps, E_g , 1.12 eV (indirect) in SnS-ORT films and 1.7 eV (direct forbidden) in SnS-

CUB films with absorption coefficient, α , $> 10^4 \text{ cm}^{-1}$ are in the desirable range for absorbers in solar cells. The SnS-ORT films show a higher electrical conductivity (p-type) than the SnS-CUB films.

These films were incorporated in solar cells as absorbers. The superstrate structure of SnS-ORT as absorber forming heterounion with chemically deposited CdS on SnO₂:F (TCO)-coated glass substrate, TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag, showed open circuit voltage (V_{oc}) of 0.27 V and short circuit current density (J_{sc}) of 1.13 mA/cm². In the case of SnS-CUB films in this configuration, the structure TCO/CdS/SnS-CUB/Au showed a V_{oc} of 0.53 V and a J_{sc} of 4.18 mA/cm² resulting in photovoltaic conversion efficiency (η) of 0.8. The substrate configuration using thin films of SnS-CUB developed on stainless steel (SS), SS/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al, showed an efficiency η of 1.28 %, V_{oc} of 0.470 V, J_{sc} of 6.23 mA/cm² with fill factor (FF) of 0.44. The spectral response studies of this solar cell indicated an external quantum efficiency of 37%. The other parameters of the solar cells were also evaluated. These cells remained stable even under concentrated solar radiation of 16 suns, even though the increase in J_{sc} was not linear as expected.

Photovoltaic modules were produced using the solar cells of SnS-CUB thin films developed in this work. A module consisting of five of these solar cells connected in series showed V_{oc} of 2.6 V, and I_{sc} of 4.6 mA. Two such modules connected in parallel showed V_{oc} of 2.54 V and I_{sc} of 9.8 mA. The performance of the modules was stable even after one year from their fabrication.

Símbolos y abreviaturas

Símbolo	Nombre	Unidad
η	Eficiencia de conversión fotovoltaica	%
α	Coeficiente de absorción óptico	cm^{-1}
χ	Afinidad electrónica	eV
c	Velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s)	m/s
CBM	Mínimo de la banda de conducción	eV
CBO	<i>offset</i> de la banda de conducción	eV
D	Tamaño de grano del cristal	Å
d(hkl)	Distancia interplanar	Å
ϵ	Permitividad del material ($\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$, $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m)	F/m
E	Energía	eV
E_C	Energía de la banda de conducción	eV
E_F	Energía de Fermi	eV
E_g	Brecha de energía	eV
E_V	Energía de la banda de valencia	eV
ϕ	Función de trabajo	eV
FF	Factor de forma	-
h	Constante de Planck (6.628×10^{-34} J s)	J s
I	Corriente	A
J	Densidad de corriente	mA/cm^2
J_L	Densidad de corriente fotogenerada	mA/cm^2
J_{max}	Densidad de corriente máxima	mA/cm^2

J_o	Densidad de corriente de saturación	mA/cm ²
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito	mA/cm ²
k_B	Constante de Boltzmann (1.381×10 ⁻²³ J/K)	J/K
λ	Longitud de onda	nm
μ	Movilidad de portadores de carga (n ó p)	cm ² /V-s
μ_{li}	Coeficiente de absorción lineal	
N_A	Concentración de aceptadores	cm ⁻³
N_D	Concentración de donadores	cm ⁻³
n_n	Concentración de portadores de carga mayoritarios tipo-n	cm ⁻³
n_p	Concentración de portadores de carga minoritarios tipo-n	cm ⁻³
N_{ph}	Densidad de flujo de fotones	s ⁻¹ m ⁻²
∇	Operador del ($\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i} + \frac{\partial}{\partial y} \hat{j} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$)	
∇^2	Laplaciano de un escalar	
$P_{incidente}$	Potencia incidente	W/m ² ó W/cm ²
P_{max}	Potencia máxima	W
p_n	Concentración de portadores de carga minoritarios tipo-p	cm ⁻³
p_p	Concentración de portadores de carga mayoritarios tipo-p	cm ⁻³
q	Carga del electrón igual a 1.602 x 10 ⁻¹⁹	C
$\rho(x)$	Densidad de carga espacial	C/cm ⁻³
ρ_{μ}	Densidad de masa de la muestra	g/cm ³
r_p	Resistencia en paralelo	$\Omega \chi\mu^2$
r_s	Resistencia en serie	$\Omega \chi\mu^2$
σ	Conductividad eléctrica	$\Omega^{-1} \chi\mu^{-1}$
SD	Profundidad de muestreo	nm
T	Temperatura	K
τ	Tiempo de vida libre del portador de carga	s
V	Voltaje	V
VBM	Máximo de la banda de valencia	eV
V_{max}	Voltaje máximo	V
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto	V
\vec{E}	Campo eléctrico	V/m
x_p	Ancho de la zona de deserción o agotamiento en el lado-p	m ó cm
x_n	Ancho de la zona de deserción o agotamiento en el lado-n	m ó cm
\mathcal{V}	Potencial electrostático	V
w	Ancho de la zona de deserción o agotamiento en la unión n-p	m ó cm
\mathcal{V}_{bi}	Voltaje interno en la unión n-p	V
\mathcal{V}_{bin}	Voltaje interno del lado-n	V
\mathcal{V}_{bip}	Voltaje interno del lado-p	V

Abreviaturas

Abrev.	Nombre
Ag	Plata
a-Si:H	Silicio amorfo hidrogenado
Au	Oro
C	Carbón
CdS	Sulfuro de cadmio
CdTe	Teluro de cadmio
CIGS	Sulfuro ó Selenuro de Cobre Indio Galio
Cu	Cobre
Cu ₂ Te	Teluro de cobre
CZTS	Sulfuro ó selenuro de Cobre Zinc Estaño (Kesterita)
EDX	Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X
FESEM	Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo
Ga	Galio
HCl	Ácido clorhídrico
In	Indio
Mo	Molibdeno
Ni	Nikel
NIR	Infrarrojo cercano
Si	Silicio
SnS	Sulfuro de estaño
SnS-CUB	Sulfuro de estaño de estructura cúbica
SnS-ORT	Sulfuro de estaño de estructura cristalina ortorrómbica
SnS-ZB	Sulfuro de estaño de estructura cristalina zinc blenda
SS	Acero inoxidable
TA	Tioacetamida
TCO	Óxido conductor transparente
Te	Telurio
TEA	Trietanolamina
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
XRD	Difracción de rayos X
ZnO	Óxido de zinc
ZnO:Al	Óxido de zinc impurificado con aluminio
ZnS	Sulfuro de zinc

“El principal mérito de una teoría es que servirá de guía a un experimento y sin impedir el progreso de la teoría verdadera cuando ella aparezca”
James Clerk Maxwell

Capítulo 1

Antecedentes

1. Introducción

Las celdas solares basadas en películas delgadas semiconductoras de $\text{Cu}(\text{In-Ga})(\text{S,Se})_2$ (CIGS) [1] y CdTe [2] han alcanzado eficiencias de conversión fotovoltaica estables (η), arriba del 20 %. Sin embargo, la escasez de los elementos Te, In y Ga en la corteza terrestre, hacen que las investigaciones se enfoquen en nuevos materiales absorbedores formados de materiales abundantes [3] y a la fabricación a bajo costo, para una producción masiva de celdas solares durante varios años. El compuesto binario, sulfuro de estaño(II), (SnS), es de los elementos abundantes en la corteza terrestre y de menos toxicidad. Con un intervalo de brecha de energía (E_g) de 1.1 - 1.7 eV, así como también un coeficiente de absorción óptico (α), alto (10^5 cm^{-1}), y una conductividad eléctrica (σ), tipo-p en películas delgadas de este material depositadas por diferentes técnicas son características deseables para su aplicación como capas absorbedoras en celdas solares.

El enfoque de la presente tesis se basa en el desarrollo de películas de sulfuro de estaño por el método químico, las cuales serán utilizadas para la fabricación de celdas solares en configuración sustrato y superestrato.

En este capítulo se presenta una revisión breve de los avances alcanzados en las tecnologías más destacadas de celdas solares basadas en películas delgadas, así, como los principios básicos más importantes. También se hablara del estado del-arte en el desarrollo de las películas delgadas y celdas solares basadas en SnS. Todos estos principios serán aplicados como base de este trabajo.

1.1 Estado del arte de las celdas solares de película delgada

1.1.1 Celdas solares de Si y de a-Si:H

Las celdas solares de película delgada de Si, tienen características en común con otras tecnologías de película delgada (CdTe y CIS/CIGS): los dispositivos se fabrican sobre sustratos (vidrio, metal o polímeros flexibles), la capa de óxido conductor transparente (TCO) se utiliza normalmente para el contacto frontal, mientras que un material reflectivo se emplea como contacto trasero para mejorar la captura de la luz dentro de la capa absorbadora. Dependiendo de la aplicación, las celdas pueden ser fabricadas en configuración “sustrato” o “superestrato”. En la configuración “superestrato” el depósito inicia con el contacto transparente de la capa ventana, seguido de la unión de la celda solar y termina con un contacto reflectivo en la parte superior. En la configuración “sustrato” la fabricación de la celda solar inicia con el contacto trasero reflectivo y termina con la capa de TCO.

El silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H es un material con E_g (directa prohibida) de 1.7-1.8 eV y tiene un α alto ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) para fotones con energía mayor al de E_g . Esto permite tener capas absorbadoras mucho más delgadas, lo que significa que se tendrían materiales de menor costo comparadas con la de silicio cristalino. La configuración que utilizan las celdas solares de a-Si:H es del tipo p-i-n, donde la capa intrínseca actúa como un absorbedor. Debido a su alto valor de E_g que tiene el a-Si:H se obtienen altos voltajes de circuito abierto, V_{oc} , sin embargo, la corriente generada es limitada por la porción tan pequeña que absorbe el material [4]. La primera celda solar fabricada con a-Si:H fue reportada en 1976 con η de 2.4 % [5]. Una manera para mejorar la eficiencia de celdas solares con a-Si:H fue el diseño de celdas con doble o triple unión [6] obteniéndose una η de

11.8 % en el 2002. Hasta la fecha la máxima eficiencia obtenida en celdas solares de película delgada de silicio amorfo es de 13.6 % en una estructura de triple unión a-Si:H/ μ c-Si:H/ μ c-Si:H en configuración sustrato [7].

1.1.2 Celdas solares de CIGS y CdTe

Kazmerski en 1976 obtuvo 5.7 % de eficiencia en heterouniones CuInSe₂/CdS, en el que la película de 6 μ m de espesor de CuInSe₂ se depositó por evaporación al vacío sobre un sustrato con recubrimiento de Au, seguida por la capa de CdS del mismo espesor [8]. En 1984 Mickelsen alcanzó una η de 11 % en una estructura del tipo CuInSe₂/CdZnS. El CuInSe₂ se depositó por un proceso de co-evaporación donde el Cu, In y Se se depositan de diferentes fuentes de evaporación [9]. Quince años después Gabor añadió Ga al CIS, formando CuIn_xGa_{1-x}Se₂ por medio de una película precursora de (In_xGa_{1-x})₂Se₃; obteniendo una η de 15.9 % [10]. Mediante la optimización de la capa ventana de ZnO, capa buffer CdS y variando la brecha de energía de CIGS con diferentes concentraciones de Ga e In para incrementar el V_{oc} , Ramanathan [11] alcanzó una η de 19.2 % en la estructura ZnO/CdS/CuInGaSe₂. Actualmente el récord de η es 22.3 % en celdas solares de película delgada de CIGS, lo tiene la compañía Solar Frontier para una celda de 0.5x0.5 cm² [12].

Las celdas solares de CdTe también han tenido un gran desarrollo por tener E_g parecida al CIGS y un alto valor de α . En 1963 desarrollaron la primera celda solar de CdTe, con la estructura n-CdTe/p-Cu₂Te. Este dispositivo alcanzó una η del 6 %, pero era muy inestable por la difusión del cobre, por lo que se tenía que buscar otro material para formar la heteroestructura con el CdTe [13]. En 1976 Nakayama presentó la estructura CdS/CdTe, desarrollando el CdTe por serigrafía y con un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno a una temperatura entre 500-800 °C, obteniendo un espesor de 10 μ m con una resistividad de 0.1 - 10 Ω cm. La capa ventana de CdS también fue depositada por serigrafía con un espesor de 20 μ m y resistividad de 0.2 Ω cm. La eficiencia obtenida en este tipo de estructura fue de 8.1 % [14]. Se han utilizado diferentes técnicas de depósito y tratamientos para mejorar la eficiencia de estas celdas solares. En 1994 se alcanzó una η de 15.8 %, depositando CdTe por sublimación en espacio cercano sobre el CdS, utilizando contactos de grafito que contiene mercurio (Hg) para formar contactos óhmicos [15]. La η récord de 22.1% de este tipo de celdas solares está reportada por First Solar en 2016 [16].

1.1.3 Celdas solares de CZT(S/Se)

Los avances en celdas solares de $\text{CdS}/\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) son notables en las investigaciones hacia el desarrollo de una tecnología de celdas solares basada en materiales libres de In o Te. En celdas solares de vidrio/Mo/CZTS/CdS/ZnO:Al, están reportadas η de 6.7% [17]. En esta se utilizaron películas delgadas de CZTS preparadas por sulfurización de las películas precursoras de SnS, Cu y ZnS depositada por co-pulverización. En el 2010 se logró la η de 9.7% [18] en celdas utilizando las películas de CZTS(Se) obtenidas por tratamientos térmicos de capas de tintas, que consiste en partículas de $\text{ZnS}(\text{Se})\text{N}_2\text{H}_4$ dispersadas en soluciones de Cu-Sn-S-Se basadas en hidracina, depositadas por el método de *spin coating*. Barkhouse et al en el 2012 reporta una η del 10.1% en una celda solar de $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ fabricada a través de un proceso con solución a base de hidracina [19]. El $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), tiene conductividad eléctrica tipo p, E_g de 1.45 eV y α de 10^4 - 10^5 cm^{-1} en la región visible. En el caso de las celdas solares de CZTSSe, Wang et al reportó que con la optimización de las capas de TCO y CdS para obtener una máxima transmisión de fotones hacia el absorbedor y mejoramiento en la calidad del CZTSSe con una solución pura de hidracina, alcanzo una η de 12.6 % [20], la más alta hasta ahora [2]. La abundancia de zinc (75 ppm), cobre (35 ppm) y estaño (2.2 ppm) en la corteza terrestre, comparadas con la del indio (0.049 ppm) y el telurio (0.002 ppm) resaltan al (CZTS) así como al (CZTS/Se) en materiales prometedores para la producción de módulos fotovoltaicos de área grande y bajo costo [21]. En el **Apéndice A** se presenta una gráfica de la evolución de eficiencias de las mejores celdas solares certificadas por NREL.

1.2 Conversión fotovoltaica

La conversión de energía fotovoltaica en una celda solar de unión p-n consiste en la generación de un campo eléctrico interno debido a la diferencia de portadores de cargas libres que presentan los materiales semiconductores con los que se formó la estructura fotovoltaica (*Figura 1.2 (a)*). Sobre la celda solar incide la radiación solar (*Figura 1.2 (b)*) que está compuesta por fotones de energía relacionados a las longitudes de onda, λ , de la radiación electromagnética:

$$E(\lambda) = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.1)$$

donde h es la constante de Planck (6.628×10^{-34} J s) y c es la velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s). Esta energía tiene que ser mayor que la E_g del semiconductor para que los fotones sean absorbidos y generen pares electrón-hueco. Estos electrones y huecos generados se separan de la unión p-n (los electrones se acumulan en el contacto frontal y los huecos en el contacto trasero) para ser colectados y así es como se genera la conversión de energía solar a energía eléctrica directa [22].

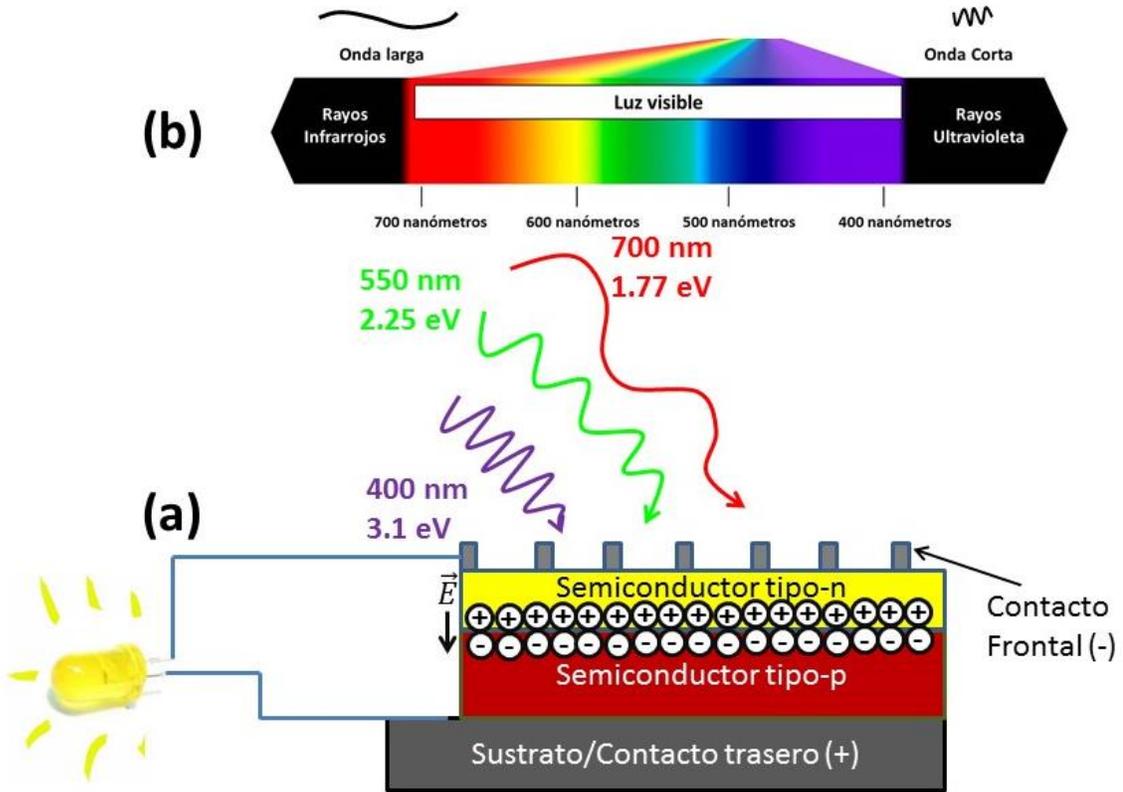


Figura 1.1 (a) Absorción de fotones en una celda solar y (b) espectro electromagnético.

1.2.1 Homounión

Una homounión es la unión de dos semiconductores con igual E_g ($E_g = E_C - E_V$) y diferente concentración de portadores de cargas libres. El caso más común de homounión es el de las celdas solares de silicio. Se considera materiales homogéneos para la unión n-p, es decir, que la permitividad del material, ϵ , es independientemente de la posición [23].

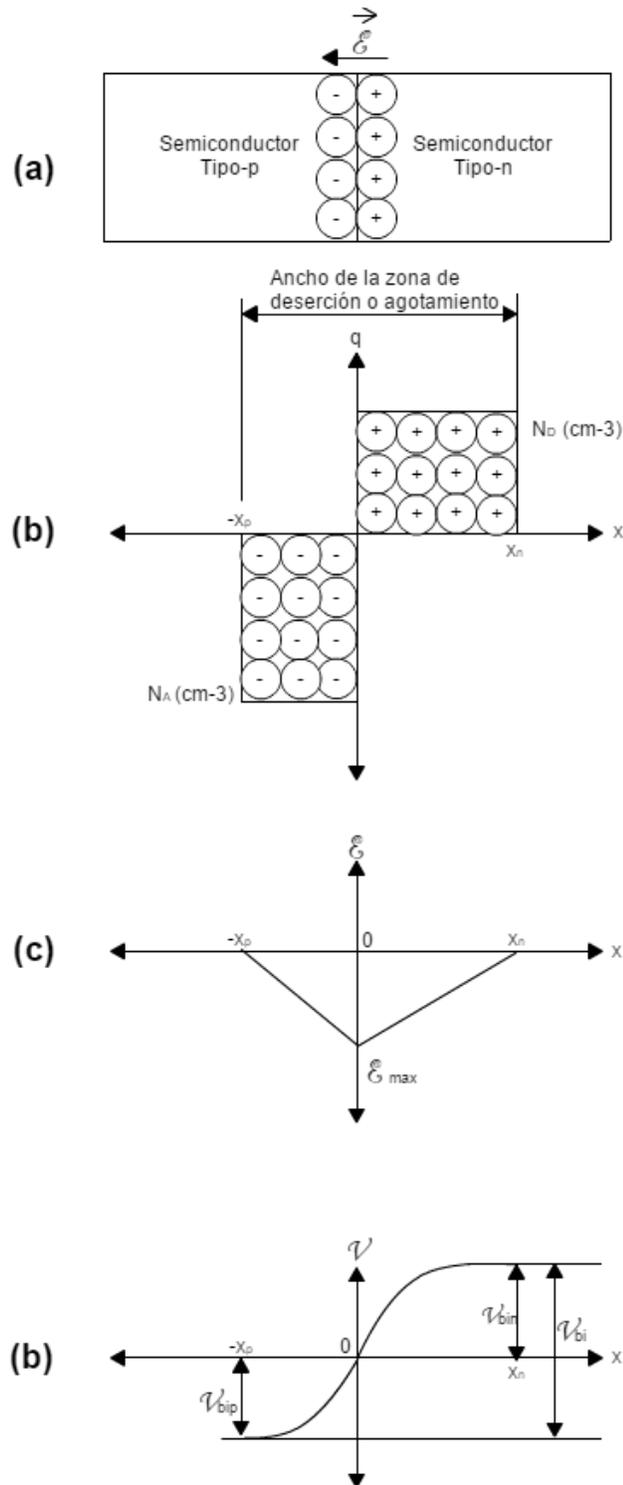


Figura 1.2 Unión p-n abrupta en equilibrio térmico, a) Homounión p-n, b) Distribución de carga espacial, c) Distribución del campo eléctrico y d) Variación del potencial en la unión con la distancia.

Partiendo de la ley de Gauss en su forma diferencial, para la carga espacial (ρ), tenemos:

$$\nabla \cdot \vec{\mathcal{E}} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (1.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial x} + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial y} + \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial z} = \frac{\rho}{\epsilon} \quad (1.3)$$

Para la unión p-n el campo eléctrico que se forma por la acumulación de cargas ionizadas consideramos que es en una sola dirección, lo que la ecuación anterior para una dimensión nos queda (*Figura 1.2 (a)*):

$$\frac{d\mathcal{E}(x)}{dx} = \frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1.4)$$

La función para densidad de carga $\rho(x)$ está relacionada a la concentración de aceptadores (N_A) y donadores (N_D) (*Figura 1.2 (b)*):

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & -\infty < x < -x_p \\ -qN_A & -x_p \leq x \leq 0 \\ qN_D & 0 \leq x \leq x_n \\ 0 & x_n < x < \infty \end{cases} \quad (1.5)$$

Integramos la ecuación (1.4) para obtener el campo eléctrico $\mathcal{E}(x)$

$$\int d\mathcal{E}(x) = \int \frac{\rho(x)}{\epsilon} dx \quad (1.6)$$

$$\mathcal{E}(x) = \int \frac{\rho(x)}{\epsilon} dx \rightarrow \mathcal{E}(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon} x + A \quad (1.7)$$

Para el lado-p de $-x_p \leq x \leq 0$ $\mathcal{E}(-x_p) = 0$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{qN_A}{\epsilon} x + A$$

$$\mathcal{E}(-x_p) = -\frac{qN_A}{\epsilon} (-x_p) + A = 0 \rightarrow A = -\frac{qN_A}{\epsilon} x_p$$

$$\mathcal{E}(x) = -\frac{qN_A}{\epsilon} x - \frac{qN_A}{\epsilon} x_p \rightarrow \mathcal{E}(x) = -\frac{qN_A}{\epsilon} (x + x_p) \quad \text{Lado -p} \quad (1.8)$$

Para el lado -n $0 \leq x \leq x_n$ $\mathcal{E}(x_n) = 0$

$$\mathcal{E}(x) = \frac{\rho(x)}{\epsilon} x + A \quad \rho(x) = qN_D$$

$$\mathcal{E}(x_n) = \frac{qN_D x_n}{\epsilon} + A = 0 \rightarrow A = -\frac{qN_D x_n}{\epsilon}$$

$$\mathcal{E}(x) = \frac{qN_D x}{\epsilon} - \frac{qN_D x_n}{\epsilon} \rightarrow \mathcal{E}(x) = \frac{qN_D}{\epsilon} (x - x_n) \quad \text{Lado -n} \quad (1.9)$$

El campo eléctrico máximo está en $x = 0$, lo que nos queda (Figura 1.2 (c)):

Para el lado $-p$

$$\mathcal{E}(0) = -\frac{qN_A}{\varepsilon}(0 + x_p) = -\frac{qN_A}{\varepsilon}x_p$$

Para el lado $-n$

$$\mathcal{E}(0) = \frac{qN_D}{\varepsilon}(0 - x_n) = -\frac{qN_D}{\varepsilon}x_n$$

$$\mathcal{E}_{max} = -\frac{qN_A}{\varepsilon}x_p = -\frac{qN_D}{\varepsilon}x_n \quad (1.10) \quad \rightarrow \quad N_A x_p = N_D x_n \quad (1.11)$$

El perfil del potencial electrostático lo podemos obtener a partir de la ecuación de Poisson (Figura 1.2 (d)):

$$\nabla^2 \mathcal{V} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial^2 \mathcal{V}(x)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{V}(y)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \mathcal{V}(z)}{\partial z^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (1.13)$$

Consideramos que sólo es en una dimensión quedara:

$$\frac{d^2 \mathcal{V}(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon} \quad (1.14)$$

La función para densidad de carga es la misma de la ecuación (1.5); $\rho(x)$ es:

$$\rho(x) = \begin{cases} 0 & -\infty < x < -x_p \\ -qN_A & -x_p \leq x \leq 0 \\ qN_D & 0 \leq x \leq x_n \\ 0 & x_n < x < \infty \end{cases}$$

$$\int d \frac{d\mathcal{V}(x)}{dx} = -\int \frac{\rho(x)}{\varepsilon} dx \quad (1.15)$$

$$\frac{d\mathcal{V}(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}x + A = -\mathcal{E}(x)$$

$$\int d \mathcal{V}(x) = \int \left(-\frac{\rho(x)}{\varepsilon}x + A\right) dx$$

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{\rho(x)}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B \quad (1.16)$$

Para el lado-p $-x_p \leq x \leq 0$ $\rho(x) = -qN_A$

Condiciones de frontera: en $x = -x_p$, $\frac{d\mathcal{V}(-x_p)}{dx} = -\mathcal{E}(-x_p) = 0$ y en $x = 0$, $\mathcal{V}(0) = 0$

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{\rho(x)}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B = -\frac{-qN_A}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B = \frac{qN_A}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B$$

$$\mathcal{V}(0) = \frac{qN_A}{2\varepsilon}(0)^2 + A(0) + B = 0 \rightarrow \mathbf{B = 0}$$

$$\frac{d\mathcal{V}(x)}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon}x + A = -\frac{-qN_A}{\varepsilon}x + A = \frac{qN_A}{\varepsilon}x + A$$

$$\frac{d\mathcal{V}(-x_p)}{dx} = \frac{qN_A}{\varepsilon}(-x_p) + A = -\frac{qN_A}{\varepsilon}x_p + A = 0 \rightarrow \mathbf{A = \frac{qN_A}{\varepsilon}x_p}$$

Sustituyendo A y B en la ecuación $\mathcal{V}(x)$ para el lado-p:

$$\mathcal{V}(x) = \frac{qN_A}{2\varepsilon}x^2 + \frac{qN_A x_p}{\varepsilon}x + 0 \rightarrow \mathcal{V}(x) = \frac{qN_A}{\varepsilon}\left(\frac{x^2}{2} + x_p x\right) \text{ para el lado-p} \quad (1.17)$$

$$\text{Entonces } \mathcal{V}(-x_p) = \frac{qN_A}{\varepsilon}\left(\frac{x_p^2}{2} + x_p(-x_p)\right) = \frac{qN_A}{\varepsilon}\left(\frac{x_p^2}{2} - x_p^2\right) = -\frac{qN_A}{2\varepsilon}x_p^2 = \mathcal{V}_{bip} \quad (1.18)$$

Para el lado-n $0 \leq x \leq x_n$ $\rho(x) = qN_D$

Condiciones de frontera: en $x = x_n$, $\frac{d\mathcal{V}(x_n)}{dx} = -\mathcal{E}(x_n) = 0$ y en $x = 0$, $\mathcal{V}(0) = 0$

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{\rho(x)}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B = -\frac{qN_D}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B$$

$$\frac{d\mathcal{V}(x)}{dx} = -\frac{qN_D}{\varepsilon}x + A \quad \frac{d\mathcal{V}(x_n)}{dx} = 0$$

$$0 = -\frac{qN_D x_n}{\varepsilon} + A \rightarrow \mathbf{A = \frac{qN_D x_n}{\varepsilon}}$$

En $x = 0$ $\mathcal{V}(0) = 0$

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon}x^2 + Ax + B$$

$$\mathcal{V}(0) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon}(0)^2 + A(0) + B = 0 \rightarrow \mathbf{B = 0}$$

Sustituyendo los valores de A y B en la ecuación $\mathcal{V}(x)$ para el lado-n:

$$\mathcal{V}(x) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon}x^2 + \frac{qN_D x_n}{\varepsilon}x + 0 \rightarrow \mathcal{V}(x) = \frac{qN_D}{\varepsilon}\left(x_n x - \frac{x^2}{2}\right) \text{ para el lado-n} \quad (1.19)$$

$$\text{Entonces } \mathcal{V}(x_n) = \frac{qN_D}{\varepsilon}\left(x_n x_n - \frac{x_n^2}{2}\right) = \frac{qN_D}{\varepsilon}\left(x_n^2 - \frac{x_n^2}{2}\right) = \frac{qN_D}{2\varepsilon}x_n^2 = \mathcal{V}_{bin} \quad (1.20)$$

Por lo tanto, \mathcal{V}_{bi} sería igual a la diferencia entre \mathcal{V}_{bin} y \mathcal{V}_{bip} :

$$\mathcal{V}_{bi} = \mathcal{V}_{bin} - \mathcal{V}_{bip} \quad (1.21)$$

$$\mathcal{V}_{bi} = \frac{qN_D}{2\varepsilon} x_n^2 - \left(-\frac{qN_A}{2\varepsilon} x_p^2 \right) = \frac{qN_D}{2\varepsilon} x_n^2 + \frac{qN_A}{2\varepsilon} x_p^2 = \frac{q}{2\varepsilon} (N_D x_n^2 + N_A x_p^2) \quad (1.22)$$

De la ecuación del campo eléctrico máximo:

$$N_A x_p = N_D x_n \text{ al elevarla al cuadrado } N_A^2 x_p^2 = N_D^2 x_n^2 \quad (1.23)$$

Despejamos x_p^2 y la sustituimos en \mathcal{V}_{bi} :

$$x_p^2 = \frac{N_D^2 x_n^2}{N_A^2}$$

$$\mathcal{V}_{bi} = \frac{q}{2\varepsilon} (N_D x_n^2 + N_A x_p^2) = \frac{q}{2\varepsilon} \left(N_D x_n^2 + \frac{N_A N_D^2 x_n^2}{N_A^2} \right) = \frac{q N_D x_n^2}{2\varepsilon} \left(1 + \frac{N_D}{N_A} \right)$$

$$\mathcal{V}_{bi} = \frac{q N_D x_n^2}{2\varepsilon} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A} \right) \quad (1.24)$$

Entonces x_n sería igual a:

$$x_n = \sqrt{\frac{2\varepsilon N_A \mathcal{V}_{bi}}{q N_D (N_A + N_D)}} \quad (1.25)$$

Despejando x_n^2 y sustituyendo en \mathcal{V}_{bi} , nos quedaría:

$$x_n^2 = \frac{N_A^2 x_p^2}{N_D^2}$$

$$\mathcal{V}_{bi} = \frac{q}{2\varepsilon} (N_D x_n^2 + N_A x_p^2) = \frac{q}{2\varepsilon} \left(N_D \frac{N_A^2 x_p^2}{N_D^2} + N_A x_p^2 \right) = \frac{q N_A x_p^2}{2\varepsilon} \left(\frac{N_A}{N_D} + 1 \right)$$

$$\mathcal{V}_{bi} = \frac{q N_A x_p^2}{2\varepsilon} \left(\frac{N_A + N_D}{N_D} \right) \quad (1.26)$$

Entonces x_p sería igual a:

$$x_p = \sqrt{\frac{2\varepsilon N_D \mathcal{V}_{bi}}{q N_A (N_A + N_D)}} \quad (1.27)$$

Por lo tanto, para una homounión p-n el ancho de la zona de deserción o zona de agotamiento es (Figura 1.2 (b)):

$$w = x_p + x_n \quad (1.28)$$

1.2.2 Heterounión

Se conoce como una heterounión cuando se unen dos materiales semiconductores diferentes con diferente E_g para formar una celda solar. Aplicando la teoría de homounión, pero para una heterounión se obtiene el ancho de la zona de deserción ó agotamiento. Una condición de frontera es la de continuidad del desplazamiento eléctrico, que es, $\varepsilon_1 \mathcal{E}_1 = \varepsilon_2 \mathcal{E}_2$ en la interface. Se obtiene [24]

$$x_p = \sqrt{\frac{2N_{A2}\varepsilon_1\varepsilon_2(\psi_{bi}-V)}{qN_{D1}(\varepsilon_1N_{D1}+\varepsilon_2N_{A2})}} \quad (1.29)$$

y

$$x_n = \sqrt{\frac{2N_{D2}\varepsilon_1\varepsilon_2(\psi_{bi}-V)}{qN_{A1}(\varepsilon_1N_{D1}+\varepsilon_2N_{A2})}} \quad (1.30)$$

donde V es un voltaje aplicado a la heterounión y la suma de $x_p + x_n = w$ que es el ancho de la zona de deserción o agotamiento en la heterounión.

En este tipo de unión se presenta una discontinuidad en el borde de la banda de conducción y valencia debido al cambio en la brecha de energía [23]. Esta discontinuidad dependerá de la diferencia entre las afinidades electrónicas (χ) y las funciones de trabajo (ϕ) de los materiales. Para calcular teóricamente la función de trabajo del material, es necesario conocer las propiedades de conductividad eléctrica (σ), movilidad (μ) y concentración de portadores de carga mayoritarios (n_n o p_p) para obtener el valor teórico del nivel de Fermi (E_F) y poder estimar el valor de función de trabajo por medio de la siguiente ecuación [26]:

$$\phi = \chi_{material} + (E_{g-material} - E_{F-material}) \quad (1.31)$$

La alineación de las bandas de conducción (CBM) y banda de valencia máxima (VBM) juegan un papel muy importante para el transporte de carga en las celdas solares. Hay tres formas generales de cómo se alinean las bandas de conducción en la interfaz, así como se muestra en la *Figura 1.3* [27].

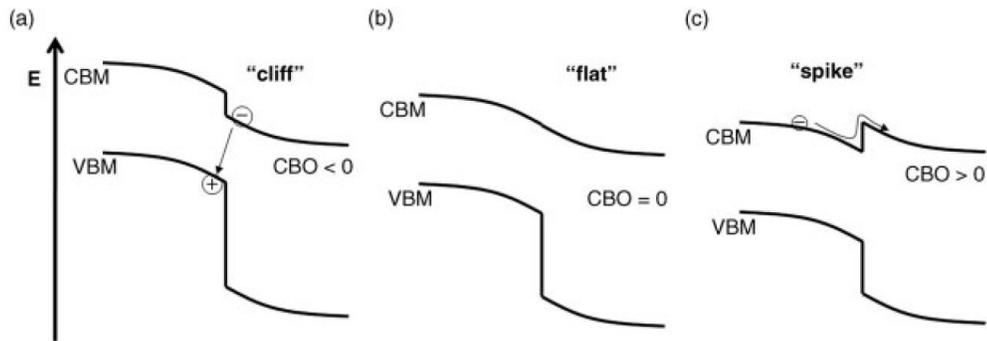


Figura 1.3 Tipos de alineación en bandas de conducción (a) “cliff”, (b) “flat” y (c) “spike” [27].

En la *Figura 1.3 (a)* se muestra un escalón hacia abajo en la banda de conducción, por lo que da un *offset* de la banda de conducción negativo (CBO, también llamado “cliff”) lo cual es indeseable porque reduce la barrera de recombinación, afectando la eficiencia de conversión de la celda solar [28]. La otra alineación con un escalón hacia arriba en la banda de conducción, dando un *offset* positivo (“spike”), como en la *Figura 1.3 (c)*, lo cual, tampoco es beneficioso para la eficiencia de conversión de la celda solar porque impide el transporte de electrones a través de la interfaz. Un punto de transición entre una alineación del tipo “cliff” y “spike”, da una alineación plana, como se muestra en la *Figura 1.3 (b)* [27], que da un $CBO=0$ y esto permite obtener una mayor eficiencia de conversión.

La técnica más utilizada para determinar el *offset* de la banda de conducción es la técnica de XPS, en la que un fotón de rayos X (50-1500 eV) incide sobre la superficie del material, interactuando con la muestra excitando a un electrón de un estado electrónico ocupado a un estado desocupado [27]. Esta técnica ha sido mayormente utilizada en celdas de silicio y recientemente se ha utilizado en celdas de películas delgadas de sulfuro de estaño. En 2010 Haleem e Ichimura presentaron el *offset* de la banda de conducción de heterouniones de SnS/CdS y SnS/InS_xO_y, para el SnS de estructura ortorrómbica depositado por electrodeposición y depósito por baño químico. Para la primera estructura con SnS depositado por electrodeposición y baño químico, obtuvo un *offset* de -0.24 y -0.49 eV respectivamente. Para la estructura SnS/InS_xO_y fue 0.68 eV por el método de electrodeposición y 0.71 eV por depósito químico. La mejor eficiencia de conversión se obtiene cuando el *offset* de la banda de conducción es pequeño y positivo ($0 \text{ eV} < CBO < 0.1 \text{ eV}$). Si el CBO

es negativo, el voltaje de circuito abierto es limitado por el voltaje interno, el cual es más pequeño que la brecha de energía del material absorbedor por -CBO. Pero si es positivo, el CBO bloqueará del flujo de electrones que vienen de la capa absorbidora a la capa ventana [29]. Para una estructura CdS/SnS y SnS/SnO₂ en la que el SnS se obtuvo por evaporación y sulfurización del precursor Sn, obtuvieron un CBO de 0.4 y 1.0 eV, respectivamente [30]. En 2013 Burton y Walsh recomiendan realizar nuevas configuraciones para celdas solares con SnS-ORT, ya que la mayoría de estos dispositivos ha seguido la configuración de las estructuras de CdTe y CIGS [31]. Dichos autores en su reporte sugieren la utilización de capas ventana de (Zn,Cd)S, Zn(S,Se), Zn(O,S), con contactos de titanio, tungsteno y estaño. En el mismo año Sinsermsuksakul et al elaboraron un dispositivo con la configuración: Vidrio/Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO, en la que el SnS se depositó por el método de deposición por vapor químico pulsado (pulsed-CVD) y variando la concentración de S/Zn encontraron que la mejor eficiencia de conversión es a una razón de 0.37; lo que demostró que tenían una mejor alineación entre sus bandas de conducción [32].

1.2.3 Caracterización J-V

Una celda solar ideal puede ser representada como se muestra en la *Figura 1.4(a)* con una fuente de corriente conectada en paralelo con un diodo rectificador. La corriente de una celda solar ideal se describe por la ecuación de Shockley:

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1 \right) - J_L \quad (1.32)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$), T temperatura en K, q es la carga del electrón ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$), V es el voltaje del diodo y J_0 es conocida como la corriente de saturación del diodo.

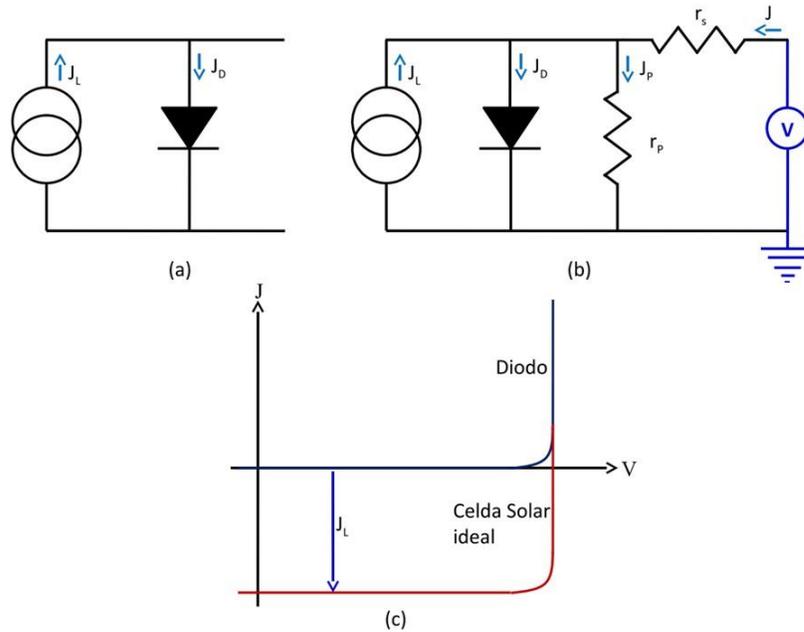


Figura 1.4 (a) Celda solar ideal, (b) Celda solar real y (c) curva característica J - V de un diodo y de una celda solar ideal bajo iluminación.

La curva característica J - V de una celda solar ideal en obscuridad se representa como la curva característica de un diodo (Figura 1.4 (c)). La corriente fotogenerada (J_L) está relacionada con la incidencia del flujo de fotones sobre la celda, para este caso, la corriente de corto circuito (J_{sc}) es igual a la J_L y el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) está dado por [25]:

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \tag{1.33}$$

Sin embargo, para una celda real se incluyen las pérdidas por resistencias en serie (r_s) y en paralelo (r_p) como se observa en la Figura 1.4 (b) y resolviendo el circuito para la densidad de corriente (J) nos queda que J es igual a la suma de las corrientes del diodo, la que pasa por r_p y la fotogenerada J_L :

$$J = J_D + J_p - J_L$$

Donde $J_D = J_0 \left(e^{\frac{qV_D}{k_B T}} - 1 \right)$

Sustituyendo J_D y J_p

$$J = J_0 \left(e^{\frac{qV_D}{k_B T}} - 1 \right) + \frac{V_D}{r_p} - J_L$$

donde $V_D = V - Jr_s$

Nos queda la siguiente ecuación:

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V-r_s J)}{nk_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V-r_s J}{r_p} - J_L \quad (1.34)$$

Donde r_s y r_p están en unidades de ($\Omega \text{ cm}^2$) y n es el factor de idealidad. Para los dispositivos no-ideales el valor de n es mayor a 1. Al resolver esta ecuación podemos observar como varían los parámetros de J_{sc} y V_{oc} de la celda solar con respecto a los valores de r_s , r_p , n y J_0 . El método utilizado para resolver esta ecuación es el de Newton-Rapson, el cual es un método iterativo que nos permite aproximar la solución de una ecuación del tipo $f(x)=0$.

Se parte de una estimación inicial de la solución x_0 y construimos una sucesión de aproximaciones de forma recurrente mediante la fórmula

$$x_{j+1} = x_j - \frac{f(x_j)}{f'(x_j)} \quad (1.35)$$

Para ello se creó una aplicación en Visual Basic que nos ayude a solucionar esta ecuación para que también podamos obtener una aproximación con los datos experimentales, el detalle del programa se describe en el **Apéndice B**.

En la *Figura 1.5 (a), (b) y (c)* se muestra cómo es que afecta al desempeño de la celda cuando el valor de r_s aumenta, r_p disminuye y J_0 aumenta. En dispositivos ideales $r_s \rightarrow 0$, $r_p \rightarrow \infty$, J_0 es del orden de 10^{-6} - 10^{-8} mA/cm² y $n=1$. La corriente de saturación (J_0) está gobernada por la siguiente ecuación:

$$J_0 = q \left[\frac{D_n n_p}{L_n} + \frac{D_p p_n}{L_p} \right] \quad (1.36)$$

Donde D_n , D_p son los coeficientes de difusión; n_p , p_n los portadores de carga minoritarios; y L_n y L_p las longitudes de difusión de los portadores de carga. Para este caso no se utilizaron los parámetros explícitos en esta ecuación.

Figura 1.5 (a) como se afecta la densidad de corriente cuando r_s aumenta su valor, (b) como se afecta el voltaje cuando r_p disminuye y (c) como afecta el voltaje cuando J_0 aumenta .

En la Tabla 1.1 se indican los parámetros básicos que se pueden obtener de la curva característica J - V de la celda solar.

Tabla 1.1 Parámetros de la curva característica J - V

Parámetro	Símbolo	Unidad	Se determina por
Voltaje de circuito abierto	V_{oc}	V	$J=0$
Corriente de corto circuito	J_{sc}	mA/cm ²	$V=0$
Voltaje de máxima potencia	V_{max}	V	V de P_{max}
Corriente de máxima potencia	J_{max}	mA/cm ²	J de P_{max}
Factor de llenado	FF		$J_{max}V_{max}/(V_{oc}J_{sc})$
Eficiencia	η	%	$J_{max}V_{max}/P_{incidente} * 100$
Factor de idealidad del diodo	n	-	Celda ideal $n=1$, Celda real $n \neq 1$
Resistencia en serie	r_s	Ω cm ²	Celda ideal $r_s \rightarrow 0$, Celda real $r_s \gg 0$
Resistencia en paralelo	r_p	Ω cm ²	Celda ideal $r_p \rightarrow \infty$, Celda real $r_s \ll \infty$
Densidad de corriente fotogenerada	J_L	mA/cm ²	Celda ideal $J_L \sim J_{sc}$

1.2.4 Respuesta espectral

La respuesta espectral en las celdas solares es la razón de la corriente generada por la potencia radiativa incidente de cada longitud de onda [23, 33]. Está medida en unidades de corriente por potencia incidente; dada por la siguiente ecuación:

$$SR(\lambda) = \frac{I_{sc}(\lambda)}{I(\lambda)} (A/W) \quad (1.37)$$

La eficiencia cuántica (QE) es la relación entre el número de cargas colectadas por el número de fotones incidentes. Si todos los fotones de una longitud de onda se absorben en la celda solar, y cada uno genera 1 par de electrón-hueco, entonces la eficiencia cuántica para la radiación de esa longitud de onda sería del 100 por ciento. Y la eficiencia cuántica de fotones con energías menores a las de E_g , sería cero, como se ve en la *Figura 1.6*.

$$QE(\lambda) = \frac{SR(\lambda)}{q \cdot \text{Área}} \times 100 \quad (1.38)$$

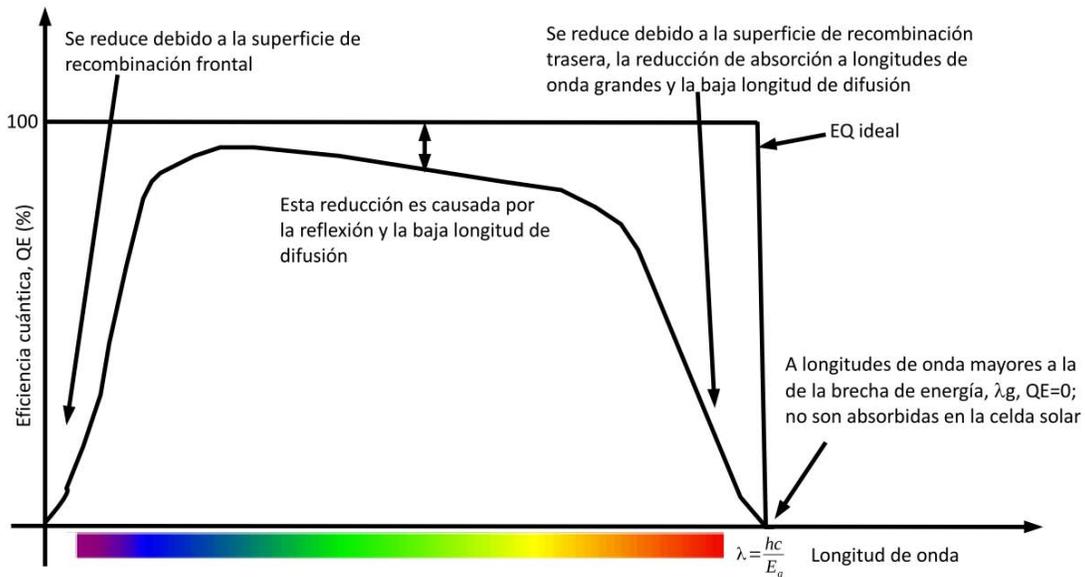


Figura 1.6 Gráfica de eficiencia cuántica [34].

1.3 Películas delgadas de SnS como capa absorbidora

El estaño y azufre son elementos abundantes disponibles en la corteza terrestre y por su baja toxicidad, pueden llamar el interés fácilmente para ser investigados para aplicaciones fotovoltaicas. El compuesto de sulfuro de estaño (II), SnS, es de forma nativa un semiconductor tipo-

p con parámetros ideales para ser absorbedor en celdas solares. Las películas delgadas de SnS tienen un alto valor de α 10^4 cm^{-1} en la región visible [35-38], una E_g directa 1.1-1.74 eV [35, 37, 39, 40], indirecta de 1.05-1.3 eV [38, 40] y puede tener una alta concentración de cargas del orden de 10^{15} - 10^{18} cm^{-3} [41, 42]. En las últimas décadas, las películas de sulfuro de estaño han sido sintetizadas por diferentes técnicas físicas y químicas. Las técnicas más utilizadas se describen en la Tabla 1.2. Tanto la estructura cristalina como las propiedades de SnS dependerán de la técnica de depósito que se utilice, como se muestra en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2 Técnicas de depósito de SnS

Técnicas Físicas					
Técnica de depósito	Características del depósito	Estructura cristalina/fases	Propiedades ópticas	Propiedades eléctricas	Referencia
Procesos de dos pasos (Two-step)	Precursor de Sn (DC-Sputtering)+sulfurización en vacío con H_2S al 5% en Ar Temperatura de sulfurización 300-450 °C por 2 h Flujo de N_2 a 100 sccm P= 1 Torr	Ortorrónica Tamaño de cristal de 28-54 nm	$E_{g\text{-directa}}=1.3\text{-}1.36$ eV $\alpha=10^4$ cm^{-1}	Tipo-p $\rho=10^2$ Ω cm	[36, 43-45]
Depósito de capa atómica (ALD)	Precursor: Pentadionato de estaño y sulfuro de hidrogeno (H_2S). $\text{Sn}(\text{MeC}(\text{N-i Pr})_2)_2$ 100-1000 ciclos Temperatura 100-200 °C	Ortorrónica a=4.3, b=11.2, c=3.99 Å Tamaño de cristal: 28-50nm	$E_{g\text{-directa}}=1.3\text{-}1.87$ eV $\alpha=10^4$ cm^{-1}	Tipo-p $\rho_p=10^{16}$ cm^{-3} $\mu_p=0.82\text{-}15.3$ cm^2 V^{-1} s^{-1}	[46, 47]
Co-evaporación	Temperatura del sustrato: 200-400 °C Temperatura de evaporación de S: 150-170 °C Razón de depósito de Sn: 0.7-2.5 Å/s Masa de S/masa de Sn: 2-20	SnS Ortorrónico a=4.101-4.33, b=11.205-11.248, c=3.861-3.99 Å SnS ₂ Hexagonal a=3.656, c=5.877 Å Tamaño de cristal: 0.12 μm	$E_{g\text{-directa}}=1.3\text{-}1.37$ SnS-1.6-SnS ₂ eV $\alpha=10^4$ cm^{-1}	Tipo-p $\rho=1.3\text{-}6.1$ Ω cm	[48, 49]
Sublimación en espacio cercano (CSS)	Polvo de SnS, S y Sn 99.9999 % pureza Temperatura de la fuente: 500 - 720 °C Sustrato de vidrio soda-lime	SnS Ortorrónico a=4.32, b=11.28, c=3.99 Å Tamaño de cristal: 3-20 μm	$E_{g\text{-directa}}=1.15\text{-}1.3$ SnS $\alpha=10^4$ cm^{-1}	Tipo-p $\rho=14.5$ Ω cm $\mu_p=3.73$ cm^2 V^{-1} s^{-1} $\rho_p=1.6 \times 10^{17}$ cm^{-3}	[50, 51]
Depósito en vacío de pared caliente (HWVD)	Temperatura del sustrato: 270-350 °C Presión: 5×10^{-4} Pa	SnS Ortorrónico a=4.226-4.329, b=11.195-11.215, c=3.986-3.996 Å		Tipo-p	[52]
Crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE)	Material de partida SnS Se depositó sobre diferentes sustratos soda lime, GaAs (100) y SiO_2 . Temperatura del sustrato: 400 °C	SnS Ortorrónico a=3.987, b=11.200, c=4.334 Å	$E_{g\text{-indirecta}}=0.99$ eV $E_{g\text{-directa}}=1.25$ eV $\alpha=10^4$ cm^{-1}	Tipo-p $\mu_p=81$ cm^2 V^{-1} s^{-1} $\rho_p=10^{16}\text{-}10^{17}$ cm^{-3}	[53]

Tabla 1.2

Técnica de depósito	Características del depósito	Estructura cristalina/fases	Propiedades ópticas	Propiedades eléctricas	Referencia
Evaporación térmica	Temperatura del sustrato: 27-400 °C. Vacío de la cámara: 2×10^{-3} Pa. Tratamiento térmico: 150-300 °C.	Amorfo Ortorrómico a=4.329, b=11.193, c=3.984 Å	$E_{g-indirecta}=1.38-1.4$ eV $E_{g-directa}=1.33-1.7, 2.18-2.33$ eV Constante dieléctrica, ϵ_L : $8.11-9.68 \pm 0.01$ $\alpha=10^5$ cm ⁻¹	Tipo-p $\rho=29.9-32.5$ Ω cm $\mu_p=30.7$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\rho_p=6.24 \times 10^{15}$ cm ⁻³	[54-59]
RF-Sputtering	Distancia del sustrato: 16.5 cm. Blanco de 7.62 cm de SnS 99.95 % puro Presión de depósito: 5-60 mTorr Potencia: 150-160 W	Ortorrómico Tamaño de cristal: 25 nm a=4.329, b=11.192, c=3.984 Å	$E_{g-indirecta}=1.08-1.18$ eV $\alpha=10^3-10^4$ cm ⁻¹	Tipo-p $\rho=100, 1100-97000$ Ω cm	[60, 61]
Physical vapor deposition		Ortorrómico	$E_{g-indirecta}=1.06$ eV $E_{g-directa}=1.21$ eV $\alpha=10^3$ cm ⁻¹	Tipo-p $\rho=120$ Ω cm $\mu_p=34.14$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\rho_p=1.52 \times 10^{15}$ cm ⁻³	[62]
Técnicas Químicas					
Técnica de depósito	Características del depósito	Estructura cristalina	Propiedades ópticas	Propiedades eléctricas	Ref.
Brush plating	Baño electrolítico con: 5 mM de SnCl ₂ , 2.5 mM de Na ₂ S ₂ O ₃ , pH 1.5 Temperatura 60 °C Tiempo de chapado: 5 min Tratamiento térmico a 250 °C por 30 min.	Ortorrómico	$E_g=1.18$ eV	Tipo-p $\rho_p=3.1 \times 10^{16}$ cm ⁻³	[63]
Deposito por baño químico (CBD)	Cloruro de estaño (sn ⁺²) Tiosulfato de sodio pentahidratado (S ⁻²) Tioacetamida (S ⁻²) Tratamiento térmico: 150 °C	Ortorrómico a=4.10-4.39, b=11.17-11.63, c=3.96-3.97 Å Zinc Blenda a=0.579 nm	$E_{g-directa}=1.0-1.5$ eV $E_{g-directa-zb}=1.7-1.76$ eV $\alpha=10^6$ cm ⁻¹ Constante dieléctrica, ϵ_L : 6.69	Tipo-p $\rho=2 \times 10^6$ Ω cm $\sigma=5.91 \times 10^{-5}$ 8.78×10^{-5} Ω ⁻¹ cm ⁻¹ $\sigma_{zb}=6 \times 10^{-6}$ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ $\mu_p=148-228$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ $\rho_p=1.73 \times 10^{12}-3.59 \times 10^{19}$ cm ⁻³ $\rho_{p-zb}=10^9$ cm ⁻³ Tipo p SnS	[35, 39, 64-70]
Depósito de vapor químico (CVD)	Descomposición de la mezcla de H ₂ S y SnCl ₄	SnS Ortorrómico	$E_{g-indirecta-SnS_2}=2.267$ eV $E_{g-indirecta-SnS}=1.255$ eV	Tipo n SnS ₂ $\sigma_{SnS_2}=1 \times 10^{-2}$ Ω ⁻¹ cm ⁻¹ $\sigma_{SnS}=1 \times 10^{-3}$ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	[71]
Depósito de vapor químico pulsado (pulsed-CVD)	Precursor: amida de estaño (II) y H ₂ S 4% en atmosfera de N ₂ . Cada ciclo de CVD-pulsado consiste en aplicar una dosis de Sn con N ₂ por 1s y luego una dosis de H ₂ S para mezclar y reaccionar con Sn. Tratamiento térmico 300 °C	SnS Ortorrómico a=4.32, b=11.20, c=3.99 Å SnS ₂ Hexagonal a=3.65, c=5.88 Å Sn ₂ S ₃ Ortorrómico a=8.83, b=3.76, c=14.03	$E_{g-SnS}=1.16$ eV $E_{g-SnS_2}=2.14$ eV	Tipo-p $\rho_p=10^{15}-10^{16}$ cm ⁻³ $\mu_p=4-10$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[72, 73]

Tabla 1.2

Técnica de depósito	Características del depósito	Estructura cristalina/fases	Propiedades ópticas	Propiedades eléctricas	Referencia
Depósito de vapor químico asistido por plasma (Plasma-enhanced CVD)	Gases que se usaron: H ₂ S y SnCl ₄ . Flujo constante de 2 sccm. Temperatura del sustrato: 100-300 °C. Densidad de potencia del plasma: 0.023-0.080 W cm ² . En un crisol de Mo se colocó polvo de SnS con 96 % de pureza.	Ortorrómico a=4.281-4.367; b=11.093-11.268; c=3.933-3.995 Å	$E_{g-SnS} = 1.16-1.5$ eV $\alpha = 10^4$ cm ⁻¹	Tipo-p $\sigma = 5 \times 10^6$ Ω ⁻¹ cm ⁻¹	[74-76]
Electron beam deposition	Temperatura del sustrato: 300 °C Depósito a 3 nm/s Haz de 5-7 kV con 25 mA de corriente de emisión Presión de depósito de 4x10 ⁻⁴ Torr	Ortorrómico a=4.3137, b=11.2583, c=3.9958 Å Tamaño de cristal: 20-144 nm	$E_{g-indirecta} = 1.23$ eV $E_{g-directa} = 1.05-1.76$ eV $\alpha = 1.4 \times 10^4$ cm ⁻¹	Tipo-p	[77, 78]
Electrodeposito	Utilizan electrodo de referencia de calomel saturado, ITO (cátodo) y platino (ánodo). Solución acuosa de 30 mM SnSO ₄ y 100 mM Na ₂ S ₂ O ₃ con pH 2.6. Distancia entre la fuente y los sustratos: 15 cm	Ortorrómico	$E_{g-directa} = 1.6-1.7$ eV $E_{g-indirecta} = 0.9-1.1$ eV	Tipo-p	[79-83]
Multilayer-based solid-state reaction	Fuentes precursoras: S y Sn con pureza 5N Se evapora Sn y S alternadamente a una presión de 2x10 ⁻³ Pa, formando capas de 30-50 nm de espesor. Usaron soluciones de SnSO ₄ y Na ₂ S, para los precursores de Sn y S.	Ortorrómico	$E_{g-directa} = 1.45$ eV	Tipo-p $\rho_p = 2.8 \times 10^{16}$ cm ⁻³	[84]
Capa iónica sucesiva de adsorción y reacción (SILAR)	Para el deposito se sumergieron los sustratos 25 s en SnSO ₄ , 50 s agua desionizada, 20 s en Na ₂ S y 40 s en agua desionizada. Temperaturas del sustrato: 300-350 °C.	Ortorrómico	$E_{g-directa} = 1.43$ eV	Tipo-p	[85, 86]
Rocío pirolítico	Precusores: Solución de cloruro de estaño (Sn) y dimetil-tiourea (S). Se depositó a un flujo: 6 ml/min. Distancia entre fuente y sustrato: 25 cm	Tamaño de grano: 200-350 nm	$E_{g-directa} = 1.32$ eV $\alpha = 10^4$ cm ⁻¹	Tipo-p $\rho = 20-35$ Ω cm $\rho_p = 1.65 \times 10^{15}$ cm ⁻³ $\mu_p = 128$ cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	[87-89]

1.4 Estado del arte de las celdas solares de SnS

En 1994 Noguchi [90] utilizó las películas delgadas de SnS por evaporación térmica como material absorbedor en la estructura fotovoltaica ITO/n-CdS/p-SnS-Ag y reportó una η de 0.29 % con un V_{oc}

de 0.120 V, J_{sc} de 7 mA/cm² y FF de 0.35. En el 2006 Reddy et al. reportó una η de 1.3 % en una estructura del tipo p-SnS/n-CdS:In con 0.26 V de V_{oc} , 9.6 mA/cm² de J_{sc} y un FF de 0.53, donde el SnS fue depositado por rocío pirolítico con un espesor de 600 nm y CdS por evaporación térmica al vacío con 2 % de Indio con temperatura del sustrato de 180 °C [89]. Fue hasta el 2013 cuando Sinsermsuksakul et al. en una estructura con la configuración vidrio/Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO obtuvieron una η de 2.04 % certificada por NREL. El mejor dispositivo lo obtuvo a una razón de S/Zn de 0.37 en Zn(O, S) con J_{sc} de 19.4 mA/cm², V_{oc} de 0.244 V y un FF de 0.43 [32]. Ikuno en una estructura sobre vidrio/ITO/Zn_{1-x}Mg_xO/SnS/Cu obtuvo una η de 2.1 % en la que este valor fue para un CBO = 0 con la película de Zn_{0.83}Mg_{0.17}O con valores de V_{oc} de 0.27 V, J_{sc} de 12.1 mA/cm² y FF de 0.64 [101]. En el 2014 Sinsermsuksakul obtuvo una η de 4.36 % la máxima hasta ahora para una heteroestructura con la película delgada de SnS como material absorbedor en configuración Mo/SnS/SnO₂/Zn(O, S)/ZnO/ITO/Al-Ni con J_{sc} de 20.2 mA/cm², con V_{oc} de 0.372 V y FF de 0.58 [104]. En el mismo año Vera Steinmann obtuvo una eficiencia de 3.88 % en la estructura Si/SiO₂/Mo/SnS/Zn(O, S)/ZnO/ITO-Ag en configuración sustrato con V_{oc} de 0.334 V, J_{sc} de 20.645 mA/cm² y FF de 0.56 [105]. Las investigaciones en las estructuras fotovoltaicas incorporando películas delgadas de SnS como material absorbedor sigue en desarrollo; los resultados de estas investigaciones se resumieron en la Tabla 1.3.

Tabla 1.3 Eficiencias de celdas solares de SnS en diferentes estructuras

Año	Estructura	Área (cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	r_s (Ω cm ²)	r_p (Ω cm ²)	n	J_o (mA/cm ²)	Ref.
2001	Celda PEC p-SnS/Fe ³⁺	1	0.32	0.65	0.65	0.54					[91]
	CdO/SnS/Ag	0.5	0.20	0.1			750	1800			
2001	Cd ₂ SnO ₄ /SnS/Ag	0.5	0.23	0.08			2250	1650			[92]
	SnO ₂ :F/SnS/Ag	0.5	0.152	0.25			350	715			
2003	Celda PEC fotoelectrodo de SnS	0.25	0.37	780 μ A	0.55	0.63	12.5	1250			[63]
2005	TCO/SnS ₂ /SnS-Al	3.14E-02	0.35	1.5						9.55E-03	[71]
2006	SnS/CdS:In	0.3	0.26	9.6	0.53	1.3	6.9		1.86	9.5x10 ⁻³	[89]
2006	ITO/Cd _{0.92} Zn _{0.08} S/SnS/In	0.64	0.28	4.82	0.34						[93]
2007	SnO ₂ :F/CdS/SnS/Cu ₂ SnS ₃ -Ag	0.1	0.34	6							[70]
2007	ITO/ZnS/SnS	0.01	0.135	9.50E-04							[94]
2007	ITO/CdS/SnS/In	0.01	0.27	2.36	0.35	0.22					[95]
	ITO/Cd _{0.87} Zn _{0.13} S/SnS-In	0.01	0.288	9.16	0.27	0.71					

Tabla 1.3

Año	Estructura	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η(%)	r _s (Ω cm ²)	r _p (Ω cm ²)	n	J _o (mA/cm ²)	Ref.
2008	ITO/CdS(300 nm)/SnS(1 μm)-Ag Evap	-	0.274	301 μA	0.40	0.08	505 Ω	2.14 kΩ	1.83	0.761 μA	[96]
2008	ITO/ZnO/SnS/In	0.01	0.135	0.15	0.5	0.01					[97]
2008	SnO ₂ :F/CdS/SnS-ZB/SnS-ORT/Ag	0.03	0.40	0.085							[35]
2009	TCO/CdS/SnS-ZB/SnS-ORT/metal	0.04	0.37	1.23	0.44	0.2	20	720			[98]
2009	ITO/ZnO/SnS/In	0.4	0.12	0.1	0.33	0.003	2228	656	1.28	2.51E-03	[99]
			0.20 mejor	16 mejor	0.3 mejor						[100]
2011	SnO ₂ :In/CdS/SnS/Cu-In										
2011	ITO/CdS/SnS/In	0.35	0.28	0.15	0.27	0.01	230.9	9.2			[86]
2012	Mo/p-SnS(HWVD)/n-CdS(CBD)/ZnO(RF-Sp.)	0.2	0.132	3.63	0.29	0.5	8	70	4.00	1	[52]
2013	ITO/In:CdS(300 nm)/SnS(500 nm)-In	0.2	0.302	3.98	0.33	0.4	33.8	100.6			[56]
2013	Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO	0.71	0.244	19.42	0.43	2.04					[32]
2013	ITO/Zn _{0.83} Mg _{0.17} O/SnS/Cu		0.27	12.1	0.64	2.1					[101]
2013	AZO/CdS/SnS/Au	0.04	0.217	19	0.39	1.6					[102]
2014	Si/Mo/SnS/ZnO/ITO	0.01	0.14	1.3	0.34	0.2					[103]
	FTO/SnS/CdS/ZnO/ITO	0.01	0.20	15	0.40	1.2					
2014	Mo/SnS/SnO₂/Zn(O,S)/ZnO/ITO/Al-Ni	0.232	0.372	20.2	0.58	4.36					[104]
2014	Si/SiO ₂ /Mo/SnS/Zn(O,S):N/ZnO/ITO/Ag	0.25	0.334	20.645	0.56	3.88					[105]
2015	Mo/SnS/Zn(O,S)/ZnO/ITO	0.25	0.261	24.9	0.44	2.9					[72]
2015	Mo/p-SnS/n-Zn _{0.76} Mg _{0.24} O/ZnO:Al/Ag		0.575	9.96	0.36	2.02					[106]

1.5 Alcance del presente trabajo

Las propiedades de las películas de sulfuro de estaño dependen del método que se utilice para su fabricación. En el caso de la obtención de películas delgadas con técnicas de bajo costo, existen varios como: rocío pirolítico [87-89], depósito químico [35, 39, 64-70], electrodeposición [79-83], depósito de vapor químico pulsado [72, 73], depósito de vapor químico asistido por plasma [74-76], entre otros, que permiten depositar películas delgadas en áreas grandes. La estructura cristalina de las películas delgadas de SnS obtenidas por casi todos estos métodos, excepto el de depósito químico tienen estructura ortorrómbica, SnS-ORT. En años recientes, se ha identificado polimorfismo en estas películas que consiste en estructura ortorrómbica (SnS-ORT) y zinc blenda (SnS-ZB) en las películas delgadas obtenidas por depósito químico.

Las películas delgadas de SnS tienen conductividad eléctrica de tipo p, mientras la E_g es de: 1.12 eV (transición indirecta) en películas de SnS-ORT y es de: 1.7 eV (directa prohibida) en las de SnS-ZB [35, 70, 97]. Este tipo de variación en las propiedades de las películas delgadas del mismo material

con el cambio en las condiciones del depósito de baño químico, tienen un futuro prometedor para el diseño de celdas solares para mejorar su eficiencia de conversión fotovoltaica.

En base a lo presentado anteriormente, se propuso el presente proyecto de investigación en celdas solares de heterouniones de películas delgadas de sulfuros de estaño con el propósito de contribuir a un objetivo global que es el desarrollo y la caracterización de celdas solares de películas delgadas policristalinas con estabilidad estructural y con características reproducibles, utilizando películas delgadas de calcogenuros de metales no-tóxicos y de mayor abundancia en la corteza terrestre y con tecnologías viables para la producción masiva. Los objetivos de este trabajo fueron los siguientes:

1. Utilizando el método de depósito químico y tratamientos post-depósito obtener películas delgadas de sulfuro de estaño con conductividad tipo p y propiedades ópticas adecuadas para ser componente absorbedor en celdas solares.
2. Determinar las condiciones de depósito químico en que las películas delgadas de SnS formadas son de estructura cristalina ortorrómbica, SnS-ORT o de Zinc Blenda, SnS-ZB y resolver el problema que existía en la asignación de todos los picos en los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de SnS polimórficas.
3. Investigación en las películas delgadas de semiconductores con mayor E_g para ser utilizadas como capa ventana en celdas solares de sulfuros de estaño.
4. Desarrollo y caracterización de celdas solares usando las películas delgadas desarrolladas en el presente proyecto.

Los resultados de dichas investigaciones están presentados en los diferentes capítulos de esta tesis.

“La verdad se encuentra en la simplicidad y no en la multiplicidad ni la confusión de las cosas” *Isaac Newton*

Capítulo 2

Películas delgadas absorbedoras de sulfuro de estaño (SnS) con estructura cúbica u ortorrómbica

2.-Introducción

Por las propiedades que presenta el sulfuro de estaño (SnS) como material absorbedor, se considera como un buen candidato para celdas solares. En este capítulo se discute la elaboración de las películas delgadas de SnS por el método químico utilizando dos diferentes composiciones de baños químicos. Se investigó diferentes parámetros de baños químicos constituidos con soluciones de Sn(II) y tioacetamida para depositar películas delgadas con mejor adherencia y reproducibilidad. En dichas investigaciones se encontró una nueva estructura cristalina para las películas delgadas de SnS. En este capítulo se presenta los resultados de estos estudios.

2.1 Detalles experimentales

2.1.1 Depósito de la película delgada

a) Reactivos

Los principales reactivos utilizados para el depósito de las películas delgadas de SnS fueron: cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y trietanolamina ($\text{TEA}-(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) de reactivos Baker (*Baker Analyzed*); amonía acuoso (NH_4OH con 28.9% de NH_3), ácido acético glacial (CH_3COOH) y ácido clorhídrico (HCl) de reactivos Fermont; y tioacetamida ($\text{TA} - \text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) de *Spectrum*.

b) Sustratos

Las películas de SnS fueron depositadas sobre portaobjetos de vidrio Corning de dimensiones 25 mm x 75 mm x 1 mm. El procedimiento de limpieza de sustratos consistió en una lavada intensiva con una solución de jabón neutro, tallados con una gasa y enjuagados con agua corriente y destilada, y finalmente secados con una pistola de aire. Después, estos fueron sumergidos en una solución de sulfuro de sodio (Na_2S), preparada disolviendo 3 g de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en 200 ml de agua destilada, durante 12 horas a temperatura ambiente. Transcurridas las 12 horas, los sustratos se enjuagaron con agua corriente y agua destilada, secándose con una pistola de aire. El tratamiento de la superficie mejoró la calidad de las películas semiconductoras preparadas por depósito químico [108].

c) Depósito de película delgada de SnS-ORT y SnS-CUB

Se utilizó el baño químico que ha sido reportado previamente por nuestro grupo en 1991 [109]. A continuación, se presenta el procedimiento para preparar el baño químico y los detalles del depósito de las películas delgadas. En un vaso de precipitados de 100 ml, se disolvió la cantidad de 1 g de cloruro de estaño dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 5 ml de acetona. Agitando constantemente esta solución, se le agregó 12 ml de 3.7 M de trietanolamina (apariencia blanquizca), seguido por 65 ml de agua desionizada, 8 ml de 1 M de la solución de tioacetamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) y 10 ml de 4 M de $\text{NH}_3(\text{aq})$. La solución mantuvo un pH 11 desde el inicio hasta el término del depósito de la película delgada. Los sustratos fueron colocados de manera vertical recargados en el vaso de precipitados. Después, se colocó el vaso con el contenido en un baño de circulación con control de temperatura

(marca PolyScience) para proceder con el depósito de las películas delgadas en diferentes duraciones. La temperatura del baño para el depósito se mantuvo a 20, 25, 30, 35, 40 ó 50 °C. Al final de cada depósito, los sustratos fueron sacados del baño, enjuagados con agua y secados con aire. El lado del sustrato que estuvo hacia la pared del vaso fue donde se depositó la película de mejor calidad (especularmente reflectiva y adherente). La película depositada al otro lado del sustrato fue removida con un hisopo de algodón mojado con ácido clorhídrico (HCl) diluido.

d) Depósito de película delgada de SnS-CUB

En este caso, el depósito de las películas delgadas fue a partir de un baño químico preparado con una solución de Sn(II) disuelto en presencia de ácido acético y HCl en lugar de acetona. El método de depósito fue reportado en 2007 [70], y las propiedades de estas películas fueron discutidas a detalle en 2008 [35]. Para preparar 100 ml de la solución de Sn(II), se disolvió en un vaso de precipitados 2.26 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con 30 ml de ácido acético y 2 ml de ácido clorhídrico (HCl) concentrado calentando sobre una parrilla con agitación continua. Al enfriar, esta solución incolora fue transferida completamente a un matraz de 100 ml, y se aforo con agua desionizada. Se vertió 10 ml de esta solución en un vaso de precipitados para proceder con la preparación del baño químico para el depósito de las películas de SnS. En seguida se agregaron 30 ml de trietanolamina de 3.7 M, 16 ml de NH_3 (aq.) de 30 %, 10 ml de la solución de tioacetamida 0.1 M y 34 ml de agua desionizada con agitación constante para obtener una solución de 100 ml. Al inicio la solución era transparente y tenía un pH de 11. Se introdujeron los sustratos tratados con Na_2S en la solución acuosa, y el vaso de precipitados se colocó en un baño de circulación mantenido a temperatura constante de 17 °C para seguir con el depósito de las películas delgadas durante 10 h. Después de esta duración de depósito, los sustratos fueron enjuagados con agua y secados. Se obtuvo una película de aproximadamente 150 nm. En este tipo de películas se observó un color rojizo en la transmisión contra luz. Es una película compacta y parece como un espejo oscuro en reflexión. En depósito químico secuencial con tres depósitos más se obtiene un espesor de la película de hasta 550 nm.

e) Tratamientos térmicos

Se realizan los tratamientos térmicos a las películas con estructura cúbica para investigar su estabilidad térmica hasta 400 °C y tratar de aumentar el tamaño de cristal del material. Estos tratamientos térmicos se realizan en un horno de vacío en atmósfera de un gas inerte; en este caso en nitrógeno a una presión de 10 Torr, durante 30 min. Este tratamiento térmico se realizó para comprobar la estabilidad en la estructura cristalina del material y en su composición química.

2.1.2 Caracterización

Se midieron los espesores de las películas en un perfilómetro marca *AMBIOS technology*, modelo *XP-200*, el cual tiene una tolerancia de $\pm 0.38 \text{ \AA}$, resolución de 10 \AA e intervalo de fuerza programable de 0.03-10 mg fuerza. Este equipo tiene una punta fina que ejerce una ligera presión sobre la superficie de la muestra, haciendo un barrido sobre la superficie de la misma, convirtiendo las discontinuidades encontradas en pulsos eléctricos que son enviados a una computadora. Para crear esta discontinuidad se mojó un palillo en una solución diluida de HCl y se pasó por la muestra de tal manera que se quitará totalmente la película, quedando un escalón película-vidrio-película. Un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FESEM por sus siglas en inglés) Hitachi-5500 se utilizó para visualizar la morfología de las películas utilizando un voltaje para el haz de electron de 1 kV. Para estimar la composición química de éstas, se usó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) SU1510 equipado con un analizador de Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X Oxford X-act 51-ADD0053 (EDX por sus siglas en inglés) con una resolución de 130 eV a 5.9 keV.

Los patrones de difracción de rayos-X (XRD) se registraron en un difractómetro Rigaku DMAX 2000 ó ULTIMA-IV usando radiación Cu-K α ($\lambda = 1.054 \text{ \AA}$) en el modo de haz rasante (Grazing Incidence X-ray Diffraction, GIXRD) con un ángulo de incidencia δ (ángulo fijo entre el haz incidente y el plano de la muestra) generalmente de 2.5° , pero también de 0.5 , 1.0 ó 1.5° en algunos casos. Los espectros de transmitancia óptica (aire como referencia) y el espectro de reflectancia especular (espejo aluminizado como referencia) son medidos con el espectrofotómetro Shimadzu UV-Vis-NIR 3101 PC y Jasco V-670. El haz de luz incidió sobre el lado en donde se encuentra la película. Para la caracterización eléctrica de las películas delgadas, se pintaron sobre la muestra dos contactos de pintura de plata (Dupont PV428) de 5 mm de longitud con 5 mm de separación entre ellos,

dejándose secar a temperatura ambiente. Para hacer esta medición se le aplicó un voltaje fijo entre los electrodos de la muestra y se midió corriente en función del tiempo y expuesto a iluminación durante un intervalo de 60 s. Se usó una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un amperímetro Keithley 619.

2.2 Resultados y discusión

2.2.1 Crecimiento de la película de SnS-ORT y SnS-CUB

La *Figura 2.1* muestra el espesor de las películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas por el método 2.1.1 c) con duración de depósito desde 5 h hasta 24 h, con temperaturas de depósito de 20, 25, 30, 35 y 40 °C. Los espesores de las películas delgadas fueron categorizados en tres grupos:

- i. *pequeño* (100-160 nm)
- ii. *intermedio* (230-350 nm)
- iii. *mayor espesor* (500-600 nm)

Estas marcas nos ayudan para discutir las características de las películas comparadas con el espesor obtenido a diferentes temperaturas de depósito. El depósito de las películas a temperaturas abajo de los 20 °C es posible, pero la reacción es muy lenta. Cuando las películas se depositan a temperaturas superiores a los 50 °C, tienden a ser polvosas y poco adherentes al sustrato. La gráfica insertada presenta la tasa de crecimiento de las películas a diferentes temperaturas de depósito. Para las películas depositadas a 20 °C la tasa de crecimiento es de 10 nm/h, mientras que para las que se depositan a 40 °C es de 25 nm/h. Un aumento al inicio en la tasa de crecimiento de las películas con la temperatura de depósito es una característica de las películas delgadas obtenidas por depósito químico, debido a que la disociación de los complejos de metales y la fuente de calcogenuros son activadas térmicamente. Así mismo en una temperatura de depósito mayor, se incrementa la tasa de precipitación, misma que podría reducir el espesor final de las películas. Sin embargo, tal reducción del espesor no se observa dentro de las 24 h de depósito.

Figura 2.1 Espesor de las películas delgadas de SnS depositadas a varias temperaturas con diferente duración de depósito, con las regiones marcadas para 100-160 nm (*pequeño*), 230-350 nm (*intermedio*) y 500-600 nm (*mayor espesor*) de espesor. Se observa en el cuadro insertado la tasa de crecimiento aproximada contra la temperatura de depósito.

Para temperatura del baño a 40 °C, una película de SnS cerca de 300 nm de espesor se depositó en 10 h. Después de 24 h, en el baño a 20 °C, se formó una película de 230 nm de espesor sobre el sustrato de vidrio y de 600 nm después de 68 h. A una temperatura de 30 °C, se depositó una película de espesor de 340 nm aproximadamente en 20 h.

2.2.2 Composición química

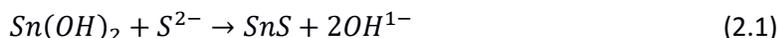
En la *Figura 2.2 (a y b)* se muestra la parte más relevante del espectro de EDX de las películas de sulfuro de estaño de espesor *pequeño* e *intermedio*. Las etiquetas indican la temperatura de depósito (°C) y espesor (nm); con una H en el caso en donde las películas tengan un tratamiento térmico previo a la medición. Por ejemplo, la etiquetada 40-160H, indica que el depósito de la película fue a 40 °C con un espesor de 160 nm y que se sometió a tratamiento térmico de 300 °C en atmósfera de nitrógeno durante 30 min.

El espectro EDX del sustrato de vidrio, *Figura 2.2 (a)*, muestra sólo el pico Ca-K $_{\alpha}$ a 3.69 keV. Además de este, en las películas clasificadas como espesor *pequeño* 100-160 nm, muestra tanto el pico de S-K $_{\alpha}$ a la energía del fotón de 2.31 keV como el pico Sn-L $_{\alpha}$ a 3.44 keV. A medida que el

espesor de la película incrementa al *intermedio*, las intensidades de los picos S-K $_{\alpha}$ y Sn-L $_{\alpha}$ del espectro de EDX (*Fig. 2.2 (b)*) también aumentan. El tratamiento térmico de las películas a 300 °C en atmósfera de nitrógeno a 10 Torr, no causa ningún cambio en sus intensidades, como se ve en los espectros de las muestras 40-160 y 40-160H (*Figura 2.2 (a)*), 20-230 y 20-230H o 40-300 y 40-300H (*Figura 2.2 (b)*). Por lo tanto, la composición química de las películas se mantiene incluso después del tratamiento térmico. En la *Figura 2.2 (c)*, se muestra la razón molar de S/Sn en las películas depositadas a diferentes temperaturas como función del espesor (estimación realizada del análisis químico del software de EDX). Para la película 20-110, la razón es 0.75, que indica una deficiencia de S en espesores muy delgados. Este valor incrementa rápidamente hacia 1 cuando el espesor de la película aumenta a 230 nm. Mientras que para la película 40-160, la razón es 0.61, incluso para el espesor de 600 nm permanece debajo de 1. Esto podría implicar la presencia de la fase de hidróxido (Sn(OH) $_2$) u oxi-hidroxidos de estaño en la película de SnS por ser crecida desde soluciones acuosas [108].

Figura 2.2 Análisis de composición por EDX de las películas depositadas por el baño químico de 2.1.1 c): (a) Espectro EDX de las películas de espesor "*pequeño*"; (b) Espectro EDX de las películas de espesor "*intermedio*". La gráfica marcada con H indica que ha sido sometidas a tratamientos térmicos. (c) Relación molar elemental S/Sn obtenida del software de análisis para las películas depositadas a diferentes temperaturas.

El uso de NH_3 (aq.) en el baño libera iones hidróxido (OH^-) manteniendo un pH de 11. El depósito químico de películas de calcogenuros de metal a menudo forma una fase de nucleación lo que ocasiona una fase de hidróxido de metal. Éste será seguido por la fase de crecimiento en la que el hidroxilo es desplazado por iones de sulfuro o selenuro. En este caso, dicha reacción se describe como:



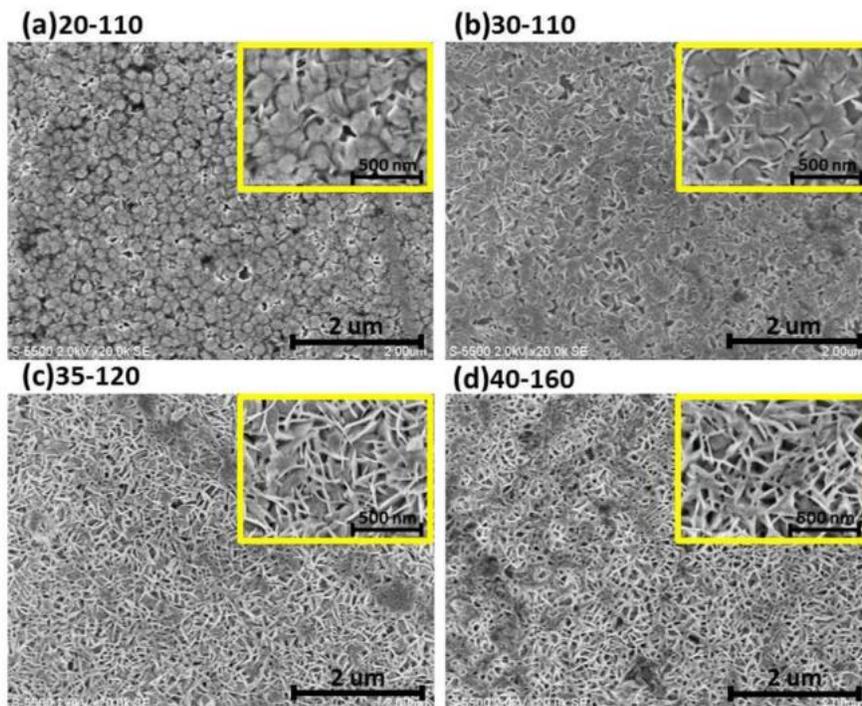
Este tipo de desplazamiento se explica en términos de las diferencias en los productos de solubilidad K_{sp} y el cambio en la energía libre del hidróxido de metal y del sulfuro de metal. En este caso, el K_{sp} del $\text{Sn}(\text{OH})_2$ es 5×10^{-28} (mol^3/dm^9) y el de SnS es $\sim 10^{-26}$ (mol^2/dm^6). Así que, en las soluciones que contienen iones hidróxido y sulfuro, la formación de SnS debe preceder al $\text{Sn}(\text{OH})_2$ siempre y cuando tengan una concentración máxima de iones libre de $\text{Sn}(\text{II})$ de $\sim 10^{-13}$ mol dm^{-3} o $\sim 10^{-10}$ mol dm^{-3} antes de que la precipitación de SnS o $\text{Sn}(\text{OH})_2$, ocurra. Sin embargo, el hidróxido se forma antes de que los iones de sulfuro estén disponibles por la disociación de tioacetamida en la solución; probablemente no sean completamente desplazados por los iones de sulfuro durante el depósito. Esto puede ocurrir particularmente en los casos donde el crecimiento de la película es mediante la condensación de “cluster” (agrupación de compuestos); produciéndose películas delgadas no tan compactas; en lugar del proceso de depósito ion por ion, con el cual se producen películas especularmente reflectivas y compactas. Por lo tanto, esperamos encontrar diferencias en la morfología de las películas depositadas a 20°C , comparadas con la de 40°C . Observamos que la razón de S/Sn en la película no se altera al someterla a tratamiento térmico a 300°C . El contenido de oxígeno en la película (posible mediante la presencia de hidróxido u oxi-hidróxido) no se incluye en el análisis químico porque las películas son depositadas sobre sustratos de vidrio (SiO_2) de 1 mm de espesor y, por lo tanto, cualquier variación de oxígeno en la película, no será distinguido de su abundancia en el sustrato.

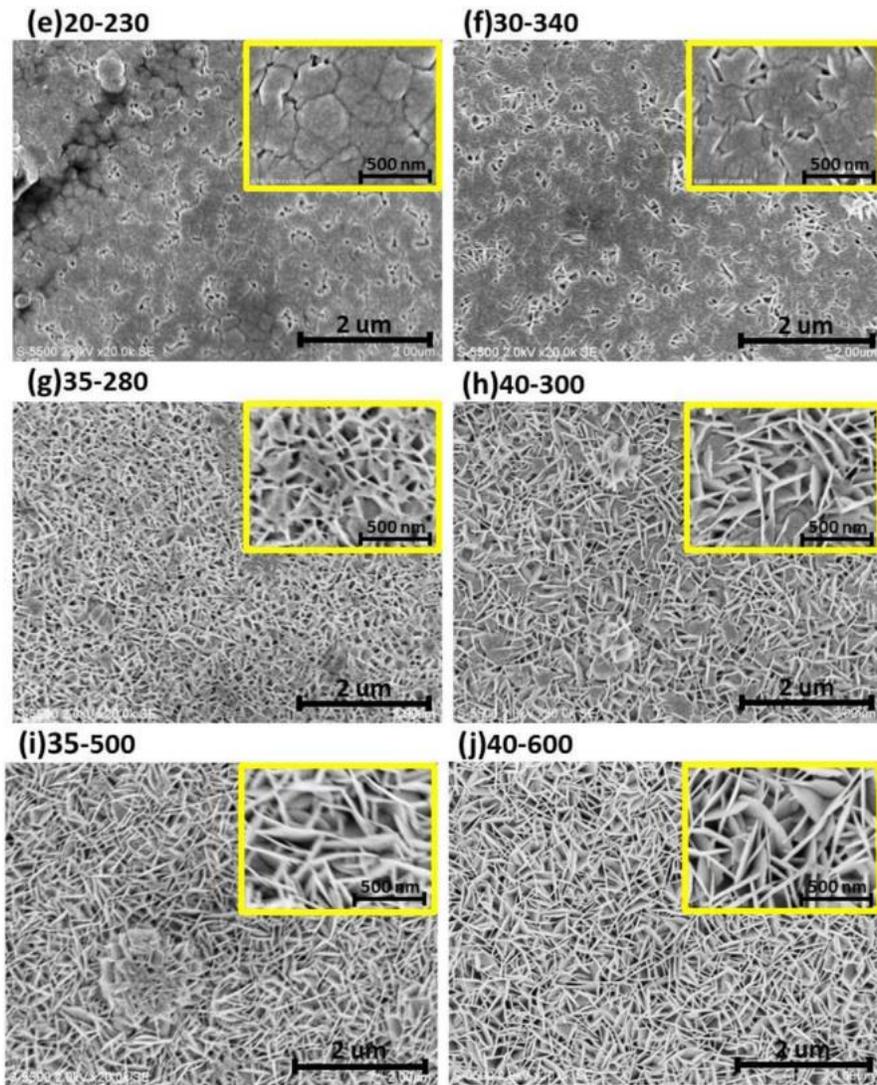
2.2.3 Morfología de la superficie del material

En la *Figura 2.3 A (a-d, e-h, i, j)* se muestra las micrografías obtenidas mediante FESEM, en baja resolución y relativamente a alta resolución (insertadas), de las películas del baño 2.1.1 c) con los espesores (descritos en la *Figura 2.1*): *pequeños, intermedios y mayor espesor*, respectivamente. Las superficies de las películas de espesor 110 nm (micrografía (a)) y 230 nm (micrografía (e))

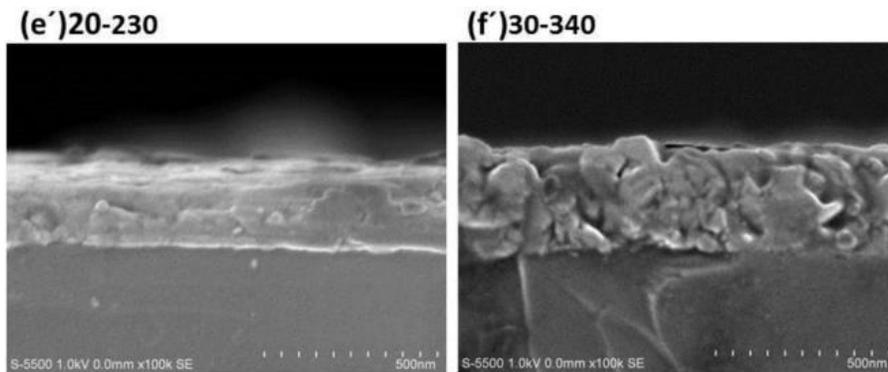
depositadas a 20 °C son más compactas comparadas con las películas de espesor de 160 (d), 300 (h) y 600 nm (i) depositadas a 40 °C. La morfología de las películas depositadas a 30 °C (Figura 2.3 A (b, f)) se parecen a la de las depositadas a 20 °C; y las de 35 °C (Figura 2.3 A (c, g, i)) a las de 40 °C. Esto significa que al cambiar la temperatura del depósito de valores $< 30\text{ °C}$ ó $\geq 35\text{ °C}$, la morfología cambia. Las películas delgadas depositadas del mismo baño cambian de ser compacta a “placas u hojuelas” ordenadas verticalmente de 200-400 nm de largo por 20-50 nm de espesor con cerca del 50 % de huecos. De las conclusiones de la Figura 2.2 (c), se desglosa que las películas con morfología de “placas verticales” pueden ser el resultado del depósito por el mecanismo de “cluster”. En la Figura 2.3 B (e', f', h' y j') podemos observar la vista de la sección transversal de las muestras con morfología presentada en la Figura 2.3 A (e, f, h y j). Estas micrografías demuestran la naturaleza de las películas, la compacta de 230 nm de espesor depositada a 20 °C (e, e'); las hojuelas apiladas verticalmente de 300 y 600 nm de espesores depositadas a 40 °C (h, h', j, j'); y un comportamiento intermedio en la película de 340 nm de espesor depositada a 30 °C (f, f'). La vista de sección transversal también valida el espesor de la película determinado por la medición del escalón en ésta.

A (Figura 2.3)





B (Figura 2.3)



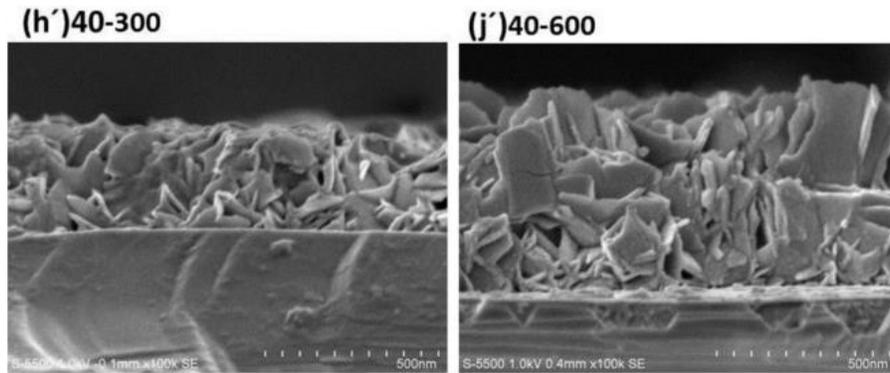


Figura 2.3 Micrografías de las películas depositadas del baño químico 2.1.1 c): A. (a-d) Micrografías FESEM de las películas de espesor *pequeño*, 110-160 nm; (e-h) de espesor *intermedio* de 230-330 nm; depositadas de 20-40 °C (i, j) de espesor *grueso*, 500-600 nm, depositadas a 35 y 40 °C. B. (e', f', h' y j') FESEM de las vistas de sección transversal correspondiente a las micrografías e, f, h y j de las películas en A.

2.2.4 Estructura cristalina

Los patrones de DRX de las películas de diferentes espesores (*pequeño*, *intermedio* y *mayor espesor*) depositadas a 35 y 40 °C del baño químico descrito en la sección 2.1.1 c), presentados en la *Figura 2.4 (a-c)* muestran picos que concuerdan con los que están reportados en el PDF estándar 39-0354 para el SnS ortorrómbico, (SnS-ORT), del polvo del mineral Herzenbergita con constantes de red $a=4.329$, $b=11.1192$ y $c=3.984$ Å. En general, ortorrómbica es la estructura cristalina que está asignada para las películas delgadas de SnS cuando se forman por depósito químico [109, 110], electroquímico [95], rocío pirolítico [89], evaporación térmica [55], depósito de capa atómica (ALD) [47] o depósito de vapor químico asistido por plasma [74]. El pico dominante en la mayoría de los casos es el (111) como en este caso, pero el (040) también puede ser dominante. Una clara transición de la orientación preferencial (040) de las películas de 100 nm a (111) de las películas de 300 nm fue reportada para SnS-ORT depositadas por ALD con temperaturas del sustrato de 120 ó 200 °C [47].

Mientras la asignación de estructura cristalina ortorrómbica para las películas depositadas a 35 °C y temperaturas mayores (*Figura 2.4 (a - c)*) fue fácil en base a los patrones de DRX, los difractogramas de rayos X mostrados (*Figura 2.4 b*) por las películas depositadas a 20 y 30 °C del mismo baño con la formulación de la sección 2.1.1 c) presentan otros picos y cambios en las intensidades relativas de los picos. Estos patrones de DRX son semejantes al patrón en la *Figura 2.5* registrado por una muestra representativa de la película delgada de SnS depositada del baño químico preparado siguiendo el procedimiento reportado anteriormente [35, 70] y descrito

brevemente en 2.1.1 d). Las películas crecidas de dicho baño, fueron reportadas en 2008 [35] como películas polimorfas que consisten en estructuras cristalinas de zinc blenda, SnS-ZB, y de ortorrómbica, SnS-ORT. De la *Figura 2.5*, visualizamos que los picos de DRX en $2\theta = 26.5^\circ$ y 31° son entre los que corresponden de planos (120) y (021) y de planos (101) y (111), respectivamente de SnS-ORT. En el trabajo anterior, dichos picos fueron asignados a las reflexiones de los planos cristalinos (111) y (200) de SnS-ZB [35].

La estructura zinc blenda para SnS fue asignada en el año 2006 por primera vez para los nano- cristales preparados por el método de procesos químicos hidrotérmicos (*hydrothermal chemical process*) a 170°C [111]. La constante de red cristalina reportada a base de los datos del DRX para dichos nano-cristales fue: $a = 0.5845\text{ nm}$. En el caso de las películas delgadas polimorfas, la constante para SnS-ZB fue asignada como: $a = 0.5783 \pm 0.0050\text{ nm}$ [35]. Los picos de difracción predichos para los planos (111) en SnS-ZB están en aproximadamente $2\theta = 26.6^\circ$ con 100 % de intensidad, (200) a 2θ de 30.8° con 40 % de intensidad y para el (220) a 2θ de 44.1° con 80 % de intensidad [35]. Aquí, para éstas películas, se consideró que la composición de la solución (que contiene ácido clorhídrico y acético) fueron los responsables de la fase ZB del material. Posteriormente en reportes de películas depositadas por depósito químico usando complejos de Sn-citrato, mostraron que el pH de la solución fue fundamental para el depósito de la película [112]. A pH 5, la película depositada fue de estructura SnS-ZB, mientras que a pH 6, las películas fueron SnS-ORT. Para pH bajo propusieron que se llevaba a cabo el mecanismo ion-por-ion y por ello se depositaba el SnS-ZB. Para este caso el depósito de las películas a 35°C sobre sustrato con una película existente de SnS, se obtuvieron películas de SnS-ZB. En la ref. [112] independientemente de la estructura cúbica de la película que depositaron antes de hacer el depósito químico de SnS, el depósito con pH altos resultaba en estructura ortorrómbica, estableciendo de este modo que el pH de la solución era un parámetro fundamental.

En base de las discusiones anteriores es posible considerar una estructura zinc blenda para las películas delgadas de SnS depositadas en el presente estudio con el depósito de baño químico de 2.1.1 c) con temperaturas menores de 30°C (*Fig. 2.4 (b y c)*), y de los baños de 2.1.1 d) (*Figura 2.5 a*). Sin embargo, aún existen varios picos con intensidades notables que no pertenecen a este polimorfo de SnS. Por otro lado, los cálculos de Teoría de densidad funcional (*Density Functional Theory (DFT)*) mostraron que la estructura zinc blenda de SnS no es estable termodinámicamente

[113]. A las constantes de red “ a ” calculadas para las estructuras zinc blenda (SnS-ZB) y *rock salt* (SnS-RS) son 0.643 nm y 0.575 nm, respectivamente. Este valor teórico del parámetro de red en equilibrio para el caso del SnS-ZB es aproximadamente 10 % mayor del valor experimental de 0.58 nm [70, 89], mientras para el caso de SnS-RS es más cercano al valor experimental de 0.58 nm [113]. La curva de energía contra volumen tiene el valor mínimo de cero cerca al volumen que corresponde al parámetro de red experimental de SnS-ZB, 0.58 nm. La estrecha semejanza entre el parámetro de red experimental de estructura ZB y el parámetro teórico de RS, hizo la asignación de estructura ZB al material poco confiable. Ambas RS y ZB son de estructura cristalina cúbica centrada en las caras (fcc). La diferencia entre los patrones de DRX de ZB y RS son las intensidades relativas de difracciones de planos con (hkl) teniendo todos los valores impares y pares de los planos (hkl). El pico de difracción de (111) cerca de $2\theta = 26.5^\circ$ aparecerá más intenso que el de (200) cerca de $2\theta = 31^\circ$ en el caso de ZB, mientras que ocurre lo contrario en el caso de RS. Sin embargo, éste método para distinguir las estructuras es difícil cuando se crecen películas delgadas de SnS con la estructura cristalina ZB en la orientación preferencial en los planos (200) o con la RS en la orientación de (111) de estructura cristalina ZB. Por otro lado, aunque los cálculos teóricos [113] predicen inestabilidad termodinámica para la estructura ZB de SnS, en el caso de las películas delgadas vemos estabilidad térmica de la estructura hasta 350°C [35] en atmósfera de nitrógeno (300 mTorr). Cabe mencionar que, estudios posteriores en este laboratorio indican que estas películas tienen estabilidad térmica aún en altas temperaturas cuando se aumenta la presión. Considerando estas discrepancias y la confusión existente en asignar las estructuras de RS y ZB para SnS, decidimos clasificar las películas depositadas a $20 - 30^\circ\text{C}$ como SnS-CUB, donde la fase dominante es de la estructura cristalina cúbica. En la *Figura 2.4 (b y c)* se muestran los patrones de DRX medidos en haz rasante con $\delta = 2.5^\circ$ para las películas de espesores *pequeños e intermedio* depositadas de los baños químicos descritos en la sección 2.1.1 c) mantenidos a $20 - 40^\circ\text{C}$, junto con el patrón estándar reportado para SnS cúbico (SnS-CUB, con constante de red $a=0.58$ nm) en el archivo de la difracción del polvo (PDF) 77-3356 para la estructura *rock salt* (R-SnS). Las posiciones de los picos reportadas previamente por nuestro laboratorio [35] para las películas delgadas de SnS de estructura *Zinc Blenda* de SnS (SnS-ZB), evaluadas para $a=0.5791$ nm, y por otro lado [111] para la difracción de nanocristales SnS-ZB con $a = 0.5845$ nm, son valores muy cercanos, pero las intensidades son diferentes. Los valores de 2θ (intensidades relativas), el valor calculado de la constante de red (a) usando los picos de

difracción de los planos (111), (200) y (220) observados en los patrones de XRD de las películas 20-110, 30-110, 20-230 y 30-305 están dados en la *Figura 2.4(b y c)*, para el cual la fase dominante es SnS-CUB, están dados en la *Tabla 2.1*. Las intensidades de los picos de XRD para los planos (111) y (200) son casi iguales para el caso de las películas con un espesor de 100-300 nm, pero no como se predijo para R-SnS (*Figura 2.4(b)*) donde el pico del plano (111) es de menor intensidad comparado con el (200) o como SnS-ZB donde se predijo lo contrario: 100 % para el pico (111) y 40 % para el (200).

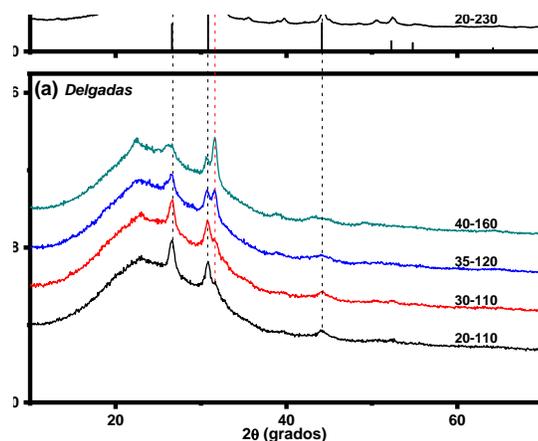


Figura 2.4 Patrón de XRD en haz rasante para las películas: (a) de espesor *pequeño* 20-110 y 30-110 con estructura predominantemente cúbica y 35-120 y 40-160 con estructura predominantemente ortorrómbica; (b) de espesor *intermedio* 20-230, 30-305, etc.; y (c) de *mayor espesor* 35-500, 40-510, y 40-600. Los archivos estándar de la difracción del polvo para la fase cúbica (SnS-CUB) y fase ortorrómbica (SnS-ORT) de sulfuro de estaño (II) también se presentan en la gráfica.

La constante de la red cúbica se calculó para los 10 valores de a que se muestran en la *Tabla 2.1*. En las dos últimas columnas de la *Tabla 2.1* se dan los valores de 2θ y $d(hkl)$ calculados para los diferentes planos del SnS-CUB. Para las películas delgadas de SnS preparadas por diferentes técnicas químicas se le ha asignado la estructura zinc blenda [35, 111, 112]. Los picos de XRD de los planos (111) y (200) son casi de la misma intensidad, similar a los que se dan en la *Tabla 2.1*.

Tabla 2.1 Parámetro de red cúbica (a) calculada a partir de la Figura 2.4 (a) y (b), lo que da un promedio de $a=0.5792\pm 0.0012$ nm. En las dos últimas columnas se calculó $2\theta_{(hkl)}$ y la distancia interplanar $d(hkl)$ a partir del valor promedio, a , para planos (hkl) específicos.

SnS-CUB	2θ (°); I (%)	2θ (°); I (%)	2θ (°); I (%)	(hkl)	$2\theta_{(hkl)}$ (°)	$d(hkl)$
<i>Figura</i>	a (nm)	a (nm)	a (nm)			(nm)
20-110	26.56; 100	30.79; 95		(111)	26.64	0.3344
Fig. 2.4(a)	0.5808	0.5803				
30-110	26.63; 100	30.97; 90		(200)	30.85	0.2896
Fig. 2.4(a)	0.5793	0.5770				
20-230	26.69; 100	30.97; 95	44.38; 20	(220)	44.19	0.2048
Fig. 2.4(b)	0.5780	0.5785	0.5779			
30-305	26.58; 100	30.80; 90	44.18; 20	(311)	52.35	0.1746
Fig. 2.4(b)	0.5804	0.5804	0.5796			

Consideramos el caso de las películas delgadas depositadas del baño químico 2.1.1 d), previamente llamadas como SnS-polimórficas que consisten en estructuras cristalinas zinc blenda y ortorrómbica. En el difractograma de la *Figura 2.5 a)* de una de dichas películas delgadas depositada a 17 °C, existen varios picos de intensidades considerables que no pertenecen al polimorfo ZB de SnS. Es el caso, en particular del “triple pico” que aparece en el intervalo de 2θ entre 30 y 33°. En los patrones de DRX presentados por las películas delgadas depositadas de los baños químicos de 2.1.1 c) a temperaturas de 30 °C y también muestran estos triples picos; las intensidades relativas y las posiciones 2θ de los picos difractados casi corresponden a las películas depositadas usando el método de la sección 2.1.1 d).

Figura 2.5 (a): Patrón de XRD de la película de SnS de 550 nm de espesor depositada por el método 2.1.1 d), asignada anteriormente a la estructura zinc blenda [34]; la inexplicable marca del triple pico se encierra dentro de una elipse. Las posiciones de los picos y las intensidades relativas se muestran en la parte inferior de la figura que es para la estructura zinc blenda propuesta con constante de red (a) de 5.7972 Å; **(b)** Intensidades relativas en escala logarítmica que permite la asignación de los índices (hkl) para todos los picos difractados observados que se basaron en una estructura cúbica simple con $a = 11.5944$ Å, el doble de la estructura cúbica zinc blenda propuesta anteriormente.

En la *Figura 2.6* se muestran algunos ejemplos de estos patrones presentados por las películas delgadas de *a)* de espesor 305 nm depositada del baño a 30 °C: *b)* y *c)* de espesores 230 nm y 600 nm, respectivamente, depositadas a 20 °C. Para distinguir estos patrones del patrón de la estructura ortorrómbica y así para dar una comparación, el patrón indicado como 40-300 en la *Figura 2.4* de una película delgada de espesor de 300 nm depositada a 40 °C de estructura cristalina ortorrómbica también está mostrada en la *Figura 2.6 d)*. En años recientes se ha sugerido una estructura pseudotetragonal con parámetros de red $a = 1.155$; $b = c = 0.412$ nm [114] como una modificación de la estructura común ortorrómbica ($a = 1.188$; $b = 0.398$ nm; y $c = 0.433$ nm) para SnS. Así mismo, en 2015 para explicar el patrón de difracción de electrones en nanocristales de SnS, fue sugerida una estructura cúbica con $a = 1.17$ nm [115]. Análoga a ésta, en el presente caso también consideramos un cubo grande como el bloque elemental de la construcción del material y calculamos la distancia interplanar ($d(hkl)$) para una estructura cúbica simple, utilizando la relación de Bragg. Entonces, encontramos que todos los picos de XRD en la *Figura 2.5 (a)* para las películas

preparadas utilizando el baño químico de 2.1.1 d) (SnS-CUB) pueden ser asignados a la estructura cúbica siempre y cuando el cubo tenga una constante de red $a = 11.5944 \text{ \AA}$ igual a $2a$ de SnS-ZB, asignado previamente. De esta manera, más de 50 picos aparecen en la *Figura 2.5 (b)* en el intervalo 2θ de $10-90^\circ$ que podrían ser asignados con índices de Miller (hkl) y valores enteros para $h^2+k^2+l^2$. En la *Figura 2.5 (a)* ampliada se muestran más picos para el análisis.

Figura 2.6 Los patrones de XRD de las películas delgadas de SnS depositadas de los baños 2.1.1 c): (a) La película depositada a 30°C ; b) y c) depositada a 20°C durante 24 h y 68 h, respectivamente; d) Patrón de XRD de las películas de SnS con espesor de 300 nm depositada a 40°C por el método 2.1.1 c). Los principales picos de difracción coinciden con el PDF 39-0354 para el SnS-ORT.

Los picos de difracción asignados para los planos (hkl) de SnS-ZB en trabajos previos [35, 111, 112] que se muestran en la gráfica inferior de la *Figura 2.5* ahora estarán reemplazados por los nuevos índices (hkl) de la estructura cúbica simple de la *Figura 2.5 (b)*. Las intensidades relativas de difracción de los planos (222) y (400) de acuerdo a las nuevas asignaciones son 100 y 86 %, respectivamente.

$$d_{(hkl)} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \quad \text{Distancia interplanar} \quad (2.2)$$

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad \text{Ley de Bragg} \quad (2.3)$$

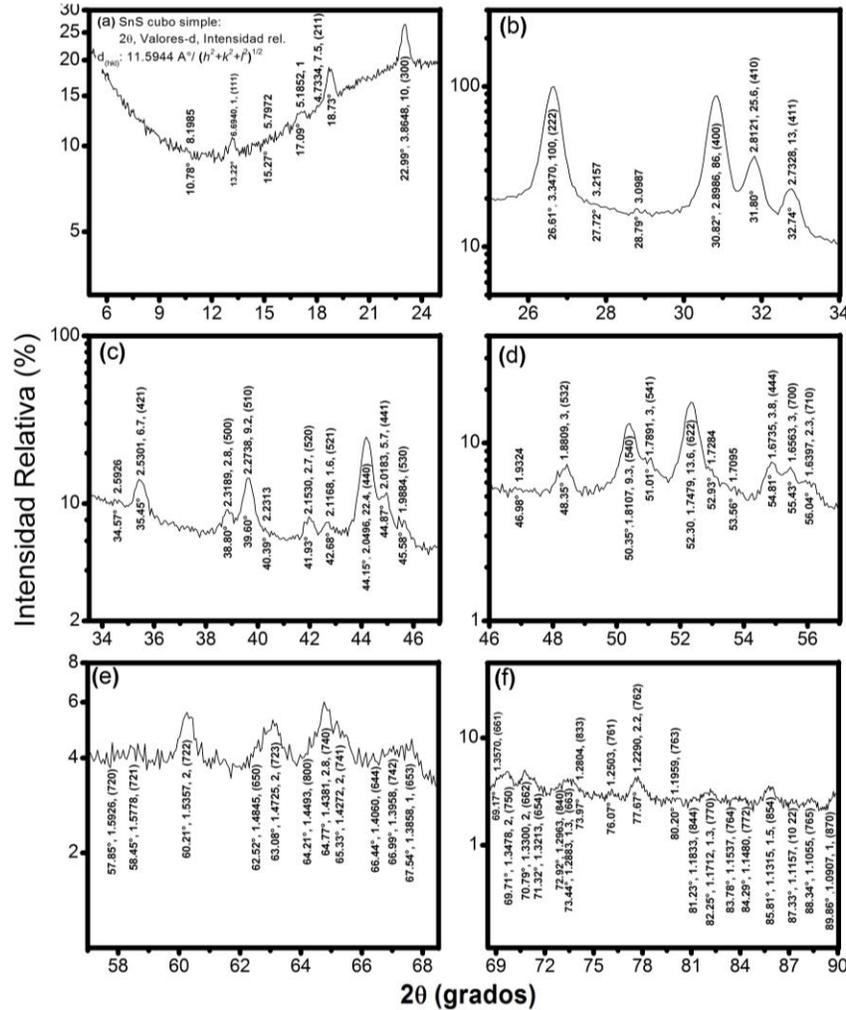


Figura 2.7 (a)-(f) Escala logarítmica de la intensidad de difracción de la Figura 2.5 (b) ampliada en la escala 2θ , indicando 2θ (°), distancia interplanar, d y las intensidades relativas (%) de los picos difractados para los planos (hkl) de SnS-CUB.

El “triple pico” resaltado dentro de la elipse es ahora asignado a los planos de difracción (400), (410) y (411) de la celda unitaria cúbica. Las intensidades de difracción de los planos (400), (410) y (411) son 86, 26 y 13 %, respectivamente. Por lo tanto, los tres picos, así como todos los demás observados en el patrón de XRD para la película delgada de SnS, pertenecen a una estructura cristalina cúbica, con una arista $a = 11.5944 \text{ \AA}$. Los patrones de las Figuras 2.6 (a) - (c) de las películas que fueron elaboradas de los baños de 2.1.1 c) a temperaturas de 20 y 30 °C para un espesor de 300 nm y 600 nm, también concuerdan con el nuevo patrón estándar de estructura cúbica simple que

se identificó en las *Figuras 2.5*. Las intensidades relativas y las posiciones 2θ de los picos de XRD de difracción casi corresponden a las películas depositadas usando el método de la sección 2.1.1 d). Para la película SnS-CUB de 600 nm de espesor depositada a 20 °C (durante 68 h), el pico de XRD (400) tiene una intensidad del 100 % y la del pico (222) del 90 %, que representa una pequeña desviación. Estas películas de SnS-CUB tienen un cubo con arista de 11.5876 Å, y la alineación de la posición 2θ con los mismos valores de la película de la *Figura 2.5*. Ahora se podrá considerar como una estructura cristalina cúbica simple para el sulfuro de estaño SnS-CUB. En la *Figura 2.7* se encuentra los valores de 2θ , d , (hkl) y las intensidades relativas de todos los picos de difracción para los índices de Miller (hkl) para una celda unitaria cúbica que ha sido asignada en la *Figura 2.5 (b)*. El diámetro del cristal calculado usando la fórmula de Scherrer aplicada a los picos correspondientes a los planos (222) y (400) de los patrones de SnS-CUB de las *Figura 2.6 (a) - (c)* son de 18-20 nm.

(a) Estructura cristalina de las películas delgadas con variación en la temperatura durante el depósito

Variación en la estructura cristalina de las películas con la temperatura del depósito. De los resultados mostrados en la *Figura 2.4 (a-c)* en los que la estructura cristalina de las películas parece ser dominado por SnS-CUB a temperaturas bajas y dominado por SnS-ORT a temperaturas de 35 °C o mayores. Entonces surge la duda- qué pasa con la estructura cristalina de las películas si:

- i. El depósito de las películas inicia a temperatura baja (12 h 20 °C) y una vez que se deposita una película en el sustrato, la temperatura se eleva a 35 °C (12 h); ó
- ii. El depósito inicia a temperaturas mayores a 35 °C (50 °C, 4.5 h) y después de que se forma una película, la temperatura se baja a 20 °C durante 12 h.

En la *Figura 2.8 (a)* se presenta los difractogramas de las películas delgadas del caso (i) y en la *Figura 2.8 (b)* los del caso (ii). Para analizar la variación en la estructura cristalina desde la superficie hasta el sustrato, se utilizó la técnica de difracción de rayos X en haz rasante (GIXRD). La profundidad de muestreo (SD) de los rayos X depende de la absorción másica de la muestra y del ángulo rasante, que determina la profundidad de penetración (PD). El coeficiente de absorción másico (M) para una radiación Cu- k_α (0.15406 nm) en el SnS es 1509 cm⁻¹ y por lo tanto la profundidad de penetración (PD=1/M) es 6630 nm. La profundidad de muestreo se calcula [116]:

$$SD = PD \operatorname{sen}(\Omega) = \left(\frac{1}{\mu_m}\right) \operatorname{sen}(\Omega) \quad (2.4)$$

Para compuestos, el coeficiente de absorción lineal (μ_m) se calcula:

$$\frac{1}{\mu_m} = \frac{1}{\rho_m} \left[\sum_i C_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \right]^{-1} \quad (2.5)$$

donde ρ_m es la densidad de masa de la muestra, C_i es la fracción en peso del elemento i y $(\mu/\rho)_i$ es el coeficiente de absorción másico del elemento i . Para SnS (sin considerar ninguna distinción entre las fases cristalinas ORT o CUB) la profundidad de muestreo es 60, 115, 175 y 290 nm para δ de 0.5, 1.0, 1.5 y 2.5 ° respectivamente, se etiquetan en la *Figura 2.8 (a) y (b)*.

Caso (i): Un depósito de 12 h a 20 °C produciría una película de SnS-CUB de 120 nm de espesor y 12 h más en el mismo depósito, pero a una temperatura de 35 °C, agregaría 130 nm de SnS-ORT, obteniendo un espesor total de 250 nm (*Figura 2.1* insertada). Las películas podrían depositarse de esa manera, pero el depósito a la temperatura mayor en la que se esperaría estructura SnS-ORT, sigue el patrón cristalino de la película depositada a 20 °C que es de estructura cristalina cúbica. En la *Figura 2.8(a)* la gráfica de la parte inferior para un ángulo rasante de 0.5°, se observan los picos de XRD de la superficie de la película hasta 60 nm, de acuerdo a la profundidad de muestreo (SD). El pico (111) cerca de 2θ de 31° de SnS-ORT se ve casi con el doble de intensidad con respecto al pico (222) cerca de 2θ de 26.6° para SnS-CUB. A medida que la profundidad de muestreo aumenta hasta 290 nm (para $\delta=2.5^\circ$), las intensidades de los picos (222) y (400) de SnS-CUB incrementan y se vuelven tan intensos como el del pico (111) de SnS-ORT. De este procedimiento se concluye que la película depositada se compone de una capa inferior de 125 nm de SnS-CUB y sobre ella una de casi el mismo espesor de SnS-ORT. Se observó en la gráfica de 2.5°-290 una intensidad de fondo diferente a las demás gráficas en 2θ de 20-30°, esto debido al sustrato de vidrio, lo que indica que el GIXRD está analizando más allá de todo el espesor de 250 nm de la película.

Caso (ii): La velocidad de depósito extrapolado para 50 °C en la *Figura 2.1* (insertada) es mayor a 30 nm/h. Por lo tanto, durante un periodo de 4.5 h, se deposita aproximadamente 150 nm de espesor de película de SnS-ORT sobre el sustrato de vidrio. Durante 12 h más a 20 °C, se deposita una película de 120 nm de espesor, teniendo un espesor total de 300 nm. Por el periodo de enfriamiento de 50 a 20 °C, la tasa de depósito es variable (10-30 nm/h). En este caso no se observó una capa de SnS-CUB en la parte superior de la película en el patrón de XRD de 0.5° - 60 nm, ni a

cualquier profundidad de muestreo. El material dominante fue SnS-ORT. El depósito de la película a 20 °C sigue la estructura de SnS-ORT depositada al principio, en lugar de que se deposite SnS-CUB como en el sustrato de vidrio. En la gráfica de 2.5°-290 nm, el fondo del vidrio amorfo se alcanza a observar, por lo tanto, la profundidad de muestreo de los XRD cubre todo el espesor de la película.

Figura 2.8 Patrones de XRD de las películas elaboradas con el método 2.1.1 c): (a) Película de SnS de 250 nm de espesor depositada a 20 °C durante 12 h y después a 35 °C por 12 h más en el mismo baño, mostrado al ángulo de incidencia (0.5°) y la profundidad de muestreo (60 nm) etiquetado como 0.5-60, etc; (b) película de SnS de 300 nm de espesor depositada primero a 50 °C por 4.5 h y después a 20 °C por 12 h.

(b) Tamaño de grano del cristal

En la *Tabla 2.2* se presenta el tamaño de cristal (D) para las fases SnS-ORT y SnS-CUB y se estimó una abundancia relativa de las fases (ORT/CUB) en las películas obtenidas a partir de los datos de la *Figura 2.6*. Para esta evaluación es necesario hacer una de-convolución en los picos CUB(400) y ORT(111) cerca de $2\theta = 31^\circ$. Este procedimiento se ilustra en la *Figura 2.9 (a)* para una película depositada a 30 °C con fase predominante cúbica, SnS-CUB; y en la *Figura 2.9 (b)* para una película depositada a 40 °C, en la que la fase predominante es ortorrómbica, SnS-ORT. La proporción

de las áreas de los picos ORT(111)/CUB(400) se consideró para indicar la abundancia relativa de las dos fases en la película o una capa dentro de la película para el caso de los resultados de XRD que se presentaron en la *Figura 2.6*. Se ignoró la superposición del plano ORT(101) a la izquierda del plano CUB(400), porque la orientación preferencial del plano (111) (normalmente de 100 % de intensidad) prevalece en la fase de SnS-ORT. Para el cálculo del tamaño de grano del cristal se usa la fórmula de Scherrer,

$$D = \frac{(0.9\lambda)}{\beta \cos\theta}, \quad (2.6)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos-X (Cu-K α , 1.5406 Å) utilizados para el análisis, θ es el ángulo de difracción de Bragg y β es el ancho a la altura media del pico de difracción que está dada en radianes.

$$\beta = \sqrt{FWHM_{medido}^2 - FWHM_{instrumental}^2}, \quad (2.7)$$

donde $FWHM_{instrumental}^2$ es el error causado por el equipo de medición. De la *Tabla 2.2* se concluye que el tamaño del cristal va de 10-20 nm. El aumento de D es pequeño de 1-3 nm con el espesor de la película, va de 1-3 nm, aun cuando el espesor de la película incrementa por un factor de 3-4. A temperaturas de 20-30 °C, la abundancia de la fase de SnS-CUB es mayor que la de SnS-ORT y al revés cuando el depósito de las películas se realiza a 35-50 °C. En este trabajo no se analizaron las películas depositadas a temperaturas en el intervalo de 30-35 °C, que es donde ocurre la transición de una fase a otra. De los resultados presentados, se concluye que una combinación de los parámetros de depósito de las películas tales como: la temperatura, composición de la solución y el pH pueden jugar un papel muy importante en la estructura cristalina de las películas.

Tabla 2.2 Tamaño de cristal de las fases cúbica (CUB) y ortorrómbica (ORT) de las películas de diferentes espesores de SnS depositadas a diferentes temperaturas que se presentaron en la *Figura 2.6 y 2.8*. La última columna representa la medición de abundancia relativa de la fase SnS-ORT con respecto a la fase de SnS-CUB, ORT(111)/CUB(400).

Temperatura (° C)	Espesor de la película ó SD (nm)	tamaño de cristal (nm)		$\frac{OR(111)}{Cub(400)}$
		Cub(400)	OR(111)	
20	110	12		0.1
	230	18	16	0.3
30	110	13	13	0.6
	305	20	17	0.4
35	120	13	14	1.1
	340	15	15	2
	500	15	17	2.7
40	160	9	16	1.1
	300	13	16	2.8
	500	14	17	3.8
	600	14	17	3.8
20 °C (12 h) + 35 °C (12 h)	SD: 60	11	13	1.1
	SD: 115	10	19	0.6
	SD: 175	11	19	0.4
	SD: 290	10	16	0.5
50 °C (4.5 h) + 20 °C (12 h)	SD: 60	11	15	2.4
	SD: 115	11	15	2.2
	SD: 175	13	14	2.9
	SD: 290	13	15	2.8

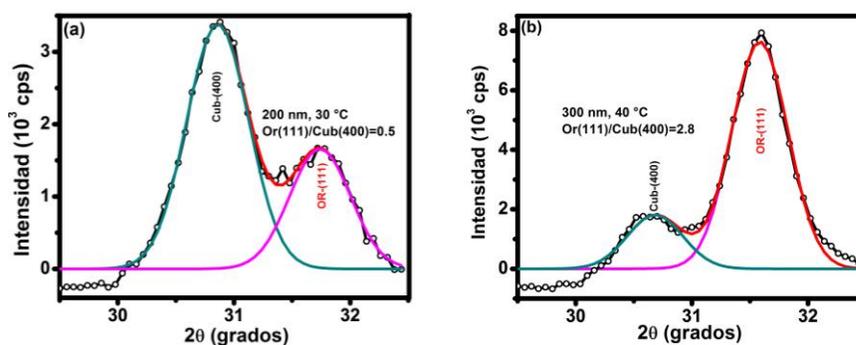


Figura 2.9 De-convolución de los picos de difracción de rayos X de las fases cúbica y ortorrómbica para ayudar a la evaluación de los parámetros dados en la *Tabla 2*.

(c) Estabilidad de la fase cúbica con tratamiento térmico hasta 400 °C

Para comprobar la estabilidad estructural del sulfuro de estaño cúbico con tratamiento térmico se prepararon 3 muestras en diferentes condiciones, muestra 1 (S1) se realizaron dos depósitos de SnS-CUB a 17 °C cada uno durante 10 h en el baño 2.1.1 d) con un espesor final de 260 nm; muestra 2 (S2) un depósito de SnS-CUB a 25 °C durante 24 h del baño 2.1.1 c) con 380 nm de espesor y la muestra 3 (S3) es el depósito de SnS-CUB (S1) + SnS-CUB(S2) de 700 nm. En la *Figura 2.10* muestra los patrones de XRD de las películas sin tratamiento térmico (SH), medidos con ángulo rasante $\delta=2.5^\circ$, en las que no se presenta diferencia significativa comparadas con los patrones de las muestras dados en las *Figuras 2.5*. Para este caso se colocaron los mismos datos en 2.10(a) y 2.6 (a) y (b). El tamaño de cristal de estas muestras fue de 19 nm para S1 y S3, mientras que para la S2 fue de 18 nm. Para las tres muestras ((b),(c) y (d)) la intensidad del pico principal por la difracción de los planos (222) es del 100 % y alrededor de 90 % para el plano (400). La gráfica superior (*Figura 2.10(a)*) se colocó para comparar los patrones de difracción de rayos X de la muestra de SnS-CUB de 550 nm.



Figura 2.10 Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) SnS(4D) depositado por la formulación 2.1.1.d), cuatro depósitos, (b) S1, (c) S2 y (d) S3 sin tratamiento térmico.

Mientras tanto cuando éstas muestras fueron sometidas a tratamiento térmico, en la muestra S2 se observó que los picos de difracción a 26.6° y 30.8° , donde inicialmente tenían una intensidad relativa de 100 y 93 %; después del tratamiento térmico cambio a 98 y 100 %, respectivamente (*Figura 2.11 (b)*). Este comportamiento también se observa en las películas de SnS depositadas sobre sulfuro de cadmio (CdS), *Figura 2.6 (c)*.

Figura 2.11 Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) S1, (b) S2 y (c) S3 horneadas a 350°C , 30 min en atmosfera de nitrógeno a 10 Torr.

Con el tratamiento térmico hasta 400°C (*Figura 2.12*), en las muestras de SnS con estructura cúbica se observó la estabilidad de la estructura cristalina, ya que no hay una diferencia significativa en la medición de XRD, a excepción de la muestra S2, que presentó una inversión en la intensidad de los picos (222) y (400), así como se observó en la muestra que se sometió a tratamiento térmico a 350°C . El tamaño de cristal no aumento considerablemente.

Figura 2.12 Patrones de XRD a 2.5° de las muestras (a) S1, (b) S2 y (c) S3 horneadas a 400 °C, 30 min en atmosfera de nitrógeno a 10 Torr.

En la *Tabla 2.3* se presenta el valor promedio del parámetro de red, a , calculado de los picos de difracción de los planos (222), (400), (410), (411), (440) y (622) para las distintas muestras y los sujetos a tratamientos térmicos. En promedio el valor del parámetro de red para las muestras sin tratamiento térmico es de 11.5783 Å y para las que se sometieron a tratamiento térmico es de 11.6 Å; solo difiere 0.1 % del valor presentado en la *Figura 2.5* con a : 11.5944 Å, que es para la muestra de SnS-CUB elaborada con el procedimiento de la sección 2.1.1.d) con un espesor de 550 nm.

Tabla 2.3 Parámetro de red de las muestras S1, S2 y S3, sin tratamiento térmico y horneadas a 350 y 400 °C.

		SH	350 °C 30 min	400 °C 30 min
S1	a	11.59652 Å	11.59724 Å	11.60314 Å
	\pm	0.02162	0.01083	0.00709
	+	11.6181	11.6081	11.6102
	-	11.5749	11.5864	11.5960

Tabla 2.3

		SH	350 °C 30 min	400 °C 30 min
S2	α	11.56804	11.60581	11.61206
	\pm	0.00739	0.00435	0.00434
	+	11.5754	11.6102	11.6164
	-	11.5606	11.6015	11.6077
S3	α	11.57037	11.59243	11.60726
	\pm	0.00714	0.00656	0.00384
	+	11.5775	11.5990	11.6111
	-	11.5632	11.5859	11.6034

En seguida se muestran las propiedades ópticas y eléctricas que fueron medidas de las distintas estructuras cristalinas SnS-CUB y SnS-ORT.

2.2.5 Transmitancia, reflectancia y coeficiente de absorción (α)

La transmitancia óptica (T) y la reflectancia especular (R) de las películas de SnS-CUB (550 nm de espesor) de la *Figura 2.5*, SnS-CUB (2.1.1 c) (230 nm) de la *Figura 2.6 (b)* y SnS-ORT (300 nm) de la *Figura 2.6 (d)* están dadas en la *Figura 2.13 (a)* y *(b)*. El coeficiente de absorción (α) está en función de la energía del fotón ($h\nu$) para $h\nu > E_g$ mismo que fue calculado tomando en cuenta las múltiples reflexiones en la película delgada [117].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R^4) + 4R^2T^2}}{2T} \right], \quad (2.8)$$

donde, d es el espesor dado en cm, R es reflectancia y T , transmitancia óptica de la película. De la variación de α con $h\nu$ se puede determinar E_g del material semiconductor. La relación de α con $h\nu$ está dada por [117]:

$$\alpha = A \left(\frac{h\nu - E_g}{h\nu} \right)^m, \quad (2.9)$$

donde A es constante y el exponente $m = 1/2$ y $3/2$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y $m = 2$ y 3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas. Se selecciona el valor de m , lo que da la mejor línea recta para la variación de $(\alpha h\nu)^{1/m}$ con $h\nu$.

El valor de α óptico obtenido de estas tres películas está dado en la *Figura 2.13 (c)*. El valor de $h\nu$ cuando el α tiende a cero, es la E_g . El ajuste de la línea recta para $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ en la *Figura 2.13 (d)* para la película de SnS-ORT indica que la E_g es indirecta de 1.1 eV, de acuerdo con el

intervalo de valores reportados para este material que se encuentra de 1.07-1.23 eV. Para SnS-CUB obtenido por el método químico descrito en la sección 2.1.1 d), dada en la *Figura 2.13 (e)*, la E_g es de 1.77 eV (brecha directa con transición electrónica prohibida) y para el SnS-CUB obtenida por el método 2.1.1 c) dada en la *Figura 2.13 (f)*, la E_g es de 1.66 eV (brecha directa con transición electrónica prohibida).

Figura 2.13 (a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de SnS-CUB de 550 nm, SnS-ORT de 300 nm de espesor; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón ($h\nu$); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-ORT, SnS-CUB (2.1.1 c) y SnS-CUB (2.1.1 d).

En la *Figura 2.14* se presenta la T, R, α y E_g de las muestras S1, S2, y S3 sin tratamiento térmico. Todas estas muestras son de SnS-CUB depositado por los dos métodos que se describieron

en la sección 2.1.1 c) y 2.1.1 d). La brecha de energía es directa de 1.7 eV con transición electrónica prohibida, la que normalmente se presenta para este material.



Figura 2.14 (a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de las muestras de SnS-CUB S1, S2 y S3; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón ($h\nu$); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-CUB.

Al someter las películas a tratamiento a 350 y 400 °C durante 30 min en atmósfera de nitrógeno con una presión de 10 Torr, las propiedades ópticas de SnS-Cúbico permanecen casi constantes; con E_g de 1.71 eV (Figura 2.15).



Figura 2.15 (a) Transmitancia óptica (T) y (b) reflectancia especular (R) de las muestras de SnS-CUB S1, S2 y S3 con tratamiento térmico a 400 °C; (c) coeficiente de absorción óptica (α) para el material evaluado por energía del fotón ($h\nu$); (d), (e) y (f) análisis de la brecha de energía para las películas delgadas de SnS-CUB.

2.2.6 Conductividad eléctrica

(a) Fotorrespuesta

La conductividad eléctrica (σ) de la película absorbidora en una celda solar determina la posición del nivel de Fermi y el ancho de la zona de deserción en la unión, dentro de la que se desea se lleve a cabo la generación de portadores de carga debido a la absorción óptica. La conductividad eléctrica junto con la E_g establece la concentración de portadores de carga minoritarios en la película; el logaritmo de su recíproco está directamente relacionado con el V_{oc} de la celda. Mientras que la estructura cristalina de las películas de SnS-CUB y SnS-ORT presentadas permanecen casi intactas durante el tratamiento térmico de 300 a 350° en atmósfera inerte [35], su característica óptica puede verse ligeramente afectada y sus características eléctricas pueden ser variadas para beneficiar las características de la celda solar. Las películas delgadas de SnS-ORT producidas por evaporación térmica en vacío necesitan un tratamiento térmico en atmósfera de nitrógeno (96 %) + H₂S (4 %) a 300 °C para obtener un mayor tamaño de grano y mejorar las características de las celdas solares [104].

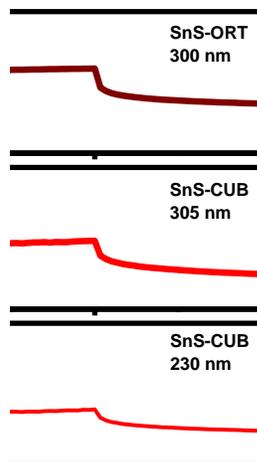


Figura 2.16 (a) Respuesta de la fotoconductividad de la película SnS-ORT; (b y c) SnS-CUB por el método 2.1.1 c); y (d) SnS-CUB por el método 2.1.1 d); todas las mediciones se hicieron en el plano de la muestra bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno de 1000 W/m² en el periodo de 20-40s.

En la *Figura 2.16 (a)-(d)* se muestra σ para las películas representativas de las secciones anteriores. Estas películas no se han sometido a ningún tratamiento térmico. En todos los casos la luz se enciende después de 20 s, y se apaga 20 s después de ser iluminada. Todas las películas muestran fotoconductividad. Los valores de σ para las películas de SnS-CUB y SnS-CUB son de $0.1-4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El valor para SnS-ORT es claramente dos órdenes de magnitud mayor. Todos estos son valores de conductividad eléctrica tipo-p; que surge de la deficiencia del metal en partes por millón. Las celdas tendrían diferente V_{oc} ya que el SnS-CUB tiene una E_g mayor y por lo tanto una baja concentración de portadores de carga intrínseca (n_i) que ofrecería una concentración de portadores minoritaria significativamente baja (n_p) y por ello una baja densidad de corriente de saturación (J_o). En la teoría de la celda solar, el V_{oc} a temperatura ambiente es aproximadamente $0.026 \ln(J_i/J_o)$ [118]. Por lo tanto, cuando todos los parámetros siguen siendo comparables, las celdas de SnS-CUB es probable que generen un mayor V_{oc} . La pequeña caída en J_{sc} puede ser corregida agregando una película de SnS-ORT. Una consideración como las reportadas previamente para SnS-ORT [104, 119, 120] se requiere para establecer el orden de las capas de SnS-CUB/SnS-ORT/SnS-CUB en las estructuras de celdas solares. Estos análisis sugieren los parámetros necesarios de los materiales para cada uno y las capas idóneas buffer/n-ventana que deberían hacer un buen contacto para generar una estructura de celda solar eficiente.

(b) Producto $\mu\tau$ de SnS-CUB

La *Figura 2.17 (a)* muestra solo la respuesta de fotoconductividad de la película de SnS-CUB elaborada con el método 2.1.1 d). La línea negra indica la conductividad eléctrica del SnS, en la oscuridad (σ_a es $0.22 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) que aumenta a una fotoconductividad (σ_p) de $3.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo iluminación de 1000 W/m^2 (lámpara de tungsteno-halógeno). La fotoconductividad también fue medida bajo iluminación monocromática usando un filtro de una longitud de onda de 600 nm. La transmitancia óptica de 0.25 (25 %) del filtro fue centrada a esa longitud de onda con un ancho promedio del pico que se observó de 11 nm. A través del filtro pasó la densidad de flujo de fotones originados por la lámpara de tungsteno-halógeno que incidieron sobre la muestra. Esta lámpara tuvo una distribución espectral de densidad de flujo de fotones $N_{ph}(\lambda)$ dados en la *Figura 2.17(b)*. La radiación de la lámpara fue calculada con la Ley de Planck para la radiación de un cuerpo negro para la temperatura del filamento de 3400 K, dada por:

$$I(\lambda) = \frac{2\pi hc^2 \times 10^{-6}}{\lambda^5 \left[e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1 \right]} \quad (\text{W/m}^2/\mu\text{m}) \quad (2.10)$$

La cantidad $G(\lambda) = [N_{\text{ph}}(\lambda)T_{\text{Filtro}}A_{\text{Película}}]/d$ es la (de espesor $d=550$ nm), dados en la *Figura 2.17(d)*. Los valores de $A_{\text{Película}} = (100-T-R)/100$ son obtenidos de la *Figura 2.13 (a) y (b)* y T_{Filtro} fue medida en el espectrofotómetro. Estos datos son presentados en la *Figura 2.17 (c)*. Bajo una eficiencia cuántica unitaria ($QE = 1$) y la aproximación de una uniforme absorción óptica de fotones, la razón de generación volumétrica de pares electrón-hueco en la película de SnS-CUB es $G = 9.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$. Este valor es obtenido del área de la *Figura 2.17 (d)*. Esta generación causa el incremento ($\Delta\sigma$) de $0.3 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ medidos cada segundo que se muestran en la curva roja de la *Figura 2.17(a)*. Este incremento está relacionado a otro de los parámetros del material: $\Delta\sigma = qG\tau\mu$, donde q es la carga del electrón, τ es el tiempo de vida libre del portador de carga y μ la movilidad de arrastre del portador de carga. Así, el producto movilidad-tiempo de vida ($\mu\tau$) de las cargas fotogeneradas en el SnS-CUB es $2 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$. El valor de μ no puede ser determinado debido a la alta resistencia que presenta la película de SnS-CUB. Si consideramos que está en un intervalo de $10\text{-}100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$, entonces τ tendría un valor de $2\text{-}20$ ns. En un trabajo anterior se reportó para el SnS-ORT una movilidad de huecos de $90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [121] y para un dispositivo modelado para celdas solares de SnS-ORT, se consideró una movilidad de electrón de $30 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ y movilidad de huecos de $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [119]. Sin embargo, el SnS-CUB es un semiconductor distinto al SnS-ORT y por lo tanto el valor de movilidad no puede ser corroborado. Con el fin de hacer una comparación de τ estimado, observamos que en el absorbedor CuInGaSe_2 en una celda solar de η de 18 %, τ es > 100 ns, mientras que en $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ usado en una celda solar de η de 9 %, es sólo 2 ns [122]. Los procesos térmicos en las películas mejoran el diámetro del cristal, tiempo de vida del portador y por lo tanto la eficiencia de la celda solar de SnS-ORT [104]. En dispositivos modelados considerando un tiempo de vida de 1 ns se podría obtener una eficiencia del 10 % [119]. Estos estudios aún no se han hecho para SnS-CUB.

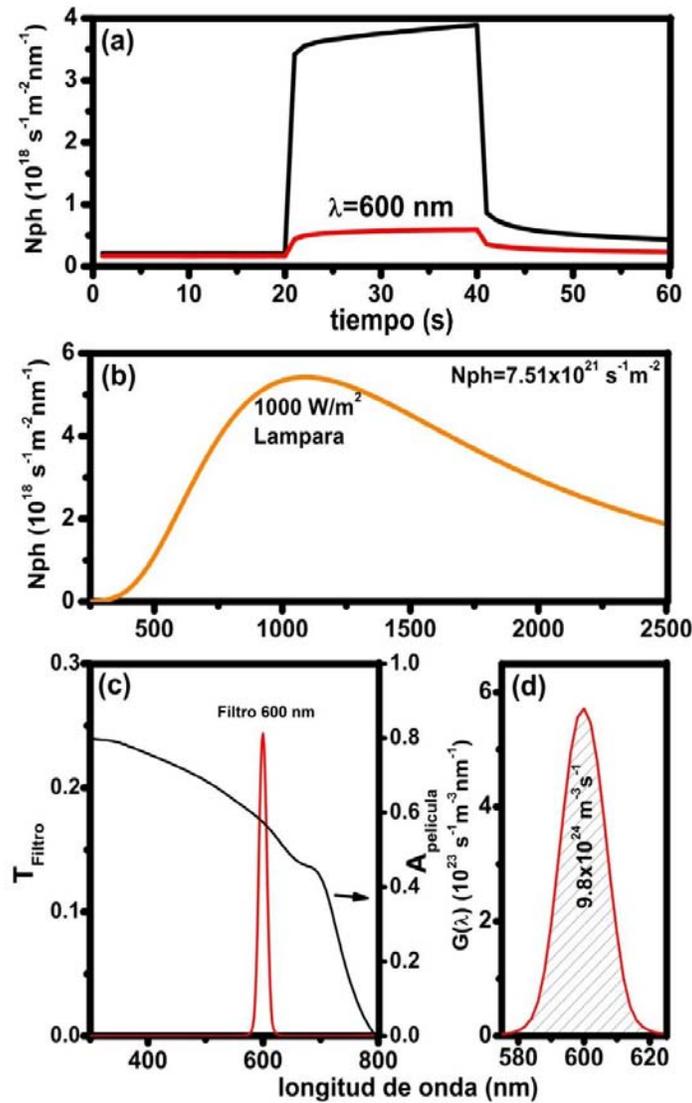


Figura 2.17 (a) Respuesta de fotoconductividad de la película de SnS-CUB (método 2.1.1 d) a una intensidad de iluminación de 1000 W/m^2 de una lámpara de tungsteno halógeno (línea negra) y bajo iluminación monocromática proporcionada a través de un filtro de interferencia para una longitud de onda de 600 nm ; (b) distribución espectral del flujo de fotones de la lámpara de tungsteno-halógeno; (c) transmitancia óptica del filtro (T_{filtro}) y absorbancia de la película ($A_{\text{película}}$); (d) razón de absorción volumétrica de fotones $9.8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ en la película durante la medición de respuesta fotoconductiva (línea roja de (a)).

2.3 Conclusiones

La estructura cristalina de las películas delgadas depositadas por el método químico utilizando soluciones que contienen complejos solubles de Sn(II) formados con trietanolamina como fuente de Sn(II) y tioacetamida como fuente de S^{2-} varía entre cúbica y ortorrómbica dependiendo de la temperatura del baño. A temperaturas $\geq 35 \text{ }^\circ\text{C}$, se depositan películas con la estructura

cristalina ortorrómbica y a ≤ 30 °C, se depositan con la estructura cristalina cúbica. La estructura cristalina cúbica para SnS ahora es definida como SnS-CUB con una constante de red $a = 11.5944$ Å. Todos los picos observados en los patrones de difracción de rayos X de las películas preparadas a temperaturas menores a 30 °C corresponden a las reflexiones de los diferentes planos cristalinos del cubo grande. Con la clasificación previa para la estructura de dichas películas como polimórfico que consiste en zinc blenda y ortorrómbica, no todos los picos del patrón de difracción de XRD estaban identificados. La estructura ortorrómbica de SnS es semejante a la del mineral herzenbergita con constantes de red $a=4.329$, $b=11.1192$ y $c=3.984$ Å. Las películas de SnS-ORT con brecha de energía indirecta cerca del 1.1 eV y el SnS-CUB con brecha de energía directa de ~ 1.7 eV son materiales con alto coeficiente de absorción del orden de 10^4 - 10^5 cm^{-1} y son buenos absorbedores ópticos para ser utilizados en celdas solares. Su conductividad eléctrica depende del tipo de estructura del SnS, para la estructura cúbica tiene una conductividad de 10^{-6} $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y para la estructura ortorrómbica es tres órdenes mayores al de la estructura cúbica, 10^{-3} $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Al someter a tratamiento térmico hasta 400 °C durante 30 min en atmosfera de nitrógeno con una presión de 10 Torr, la estructura cristalina cúbica de las películas delgadas de SnS-CUB permanece estable así como sus propiedades ópticas. La aplicación de estas películas delgadas en el desarrollo de celdas solares se presenta en los capítulos 3 y 4.

“El que ha llegado tan lejos como para dejar de confundirse, ya ha dejado también de trabajar.”

Max Planck

Capítulo 3

Celdas solares de SnS en configuración superestrato y sustrato

3. Introducción

Si consideramos una eficiencia cuántica unitaria (cada fotón absorbido genera un par electrón-hueco), podemos obtener una estimación de corriente foto generada (J_L) en celdas solares, utilizando la ecuación [125]:

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = 0.1 * q * \left[\int_{E_{g1}}^{\infty} N_{ph}(h)(1 - e^{-\alpha_1 d_1})dE + \int_{E_{g2}}^{\infty} N_{ph}(h)e^{-\alpha_1 d_1}(1 - e^{-\alpha_2 d_2})dE \right],$$

en donde q es la carga del electrón (1.607×10^{-19} C), N_{ph} es el flujo de fotones en $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$, λ es la longitud de onda, α coeficiente de absorción óptica del absorbedor 1 o 2 en cm^{-1} , d el espesor del absorbedor 1 ó 2 en cm.

Los cálculos basados en la distribución espectral de la densidad del flujo de fotones (N_{ph}) en una masa de aire de 1.5 e intensidad de radiación solar global de 1000 W/m^2 , presentado en la *Figura 3.1 (a)* muestran que las películas delgadas de SnS-CUB de E_g 1.7 eV y SnS-ORT con E_g de 1.1 a 1.3 eV desarrolladas en este trabajo pueden generar una J_L máxima de 20.4 y 43.9 mA/cm^2 , respectivamente (*Figura 3.1 b y c*).

Figura 3.1 (a) Distribución espectral de la densidad del flujo de fotones (N_{ph}) contra longitud de onda (λ) en una masa de aire de 1.5 e intensidad de radiación solar global de 1000 W/m^2 ; (b) densidad de corriente máxima fotogenerada (J_{Lmax}) en el absorbedor de la celda solar con brecha de energía óptica E_g ; (c) densidad de corriente fotogenerada (J_L) como función del espesor de las películas SnS-CUB (por el método 2.1.1 d)), SnS-CUB (por el método 2.1.1 c)) y SnS-ORT con coeficiente de absorción óptico como se muestra en la **Figura 2.13** (c). El espesor necesario para alcanzar $(0.75)J_{Lmax}$ está indicado en la figura (c). La gráfica superior es para una película de (SnS-CUB)-(SnS-ORT) con la primera de 300 nm y la segunda de 0-2000 nm de espesores.

En base al cálculo de diagrama de bandas planas mencionado en el apartado 1.2.2 del Capítulo 1 (**Figura 3.2**), las heterouniones con películas delgadas absorbedoras de SnS desarrolladas en este trabajo y CdS/ZnO generarán un voltaje de hasta 1.25 V. Utilizando las ecuaciones (1.29) y (1.30) del Capítulo 1, se estima un ancho de la zona de deserción de $49 \mu\text{m}$, que es un espesor muy grande comparado con el que se utilizó en las estructuras que se desarrollaron en este trabajo por el método de depósito químico, por el que sólo se alcanzaron espesores de hasta $1 \mu\text{m}$.

Figura 3.2 Diagrama de bandas planas.

En este trabajo, se desarrollaron celdas solares de películas delgadas de SnS-CUB y SnS-ORT en las configuraciones sustrato y superestrato. Por la falta de adherencia de las películas de SnS-ORT no se desarrollaron estructuras en configuración sustrato. El desarrollo y las características de dichas celdas solares están discutidos en éste capítulo.

3.1 Detalles experimentales

3.1.1 Desarrollo de las celdas solares

Se desarrollaron las estructuras fotovoltaicas con películas delgadas de SnS en ambas configuraciones de superestrato y sustrato. Las películas delgadas de CdS que formaron parte de estas estructuras, ya sea como ventana de tipo-n o como capa buffer, fueron depositadas por el método de baño químico [123]. Se utilizó el método de sputtering en Ar para depositar las capas de ZnO buffer y de ventana/conductor transparente de ZnO:Al.

a) Materiales empleados

Los principales reactivos utilizados para el depósito de las diferentes capas fueron: cloruro de estaño ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y trietanolamina ($\text{TEA}-(\text{OHCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$) de reactivos Baker (*Baker Analyzed*); nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), tiourea ($\text{TU}-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), cloruro de amonio (NH_4Cl), amonía acuoso (NH_4OH con 28.9% de NH_3), ácido acético glacial (CH_3COOH) y ácido clorhídrico (HCl) de reactivos Fermont; y tioacetamida ($\text{TA} - \text{C}_2\text{H}_5\text{NS}$) de *Spectrum*. Para la capa buffer de óxido de zinc (ZnO) se utilizaron blancos de 7.8 cm (3 pulgadas) de diámetro de la marca Kurt Lesker y para el conductor transparente de óxido de zinc impurificado con aluminio ($\text{ZnO}:\text{Al}$) se utilizó un blanco de $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3$. Para las celdas solares en configuración superestrato se utilizó sustratos de vidrio con recubrimientos de conductor transparente $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO-TEC15, Pilkinton Toledo), de dimensiones 25 mm x 75 mm x 3.25 mm y para los electrodos se utilizó pintura de carbón de la marca SPI supplies. En las celdas solares en configuración sustrato se utilizó sustratos de acero inoxidable comercial (SS, T430 A, calibre 24) de 25 x 75 mm² de 0.61 mm de espesor y electrodos de pintura de plata de la marca Dupont PV428.

b) Solución para el depósito químico de la capa de sulfuro de cadmio (CdS)

El baño químico utilizado para el depósito de la película de CdS es igual al reportado en [123], excepto que en este caso se utilizó nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), en lugar de acetato de cadmio. Para preparar 100 ml de solución se agregaron 25 ml de 0.1 M de solución de ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 15 ml de 1 M de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), seguido de 2 ml de amonio acuoso (28.9% de NH_3), 5 ml de tiourea ($\text{TU}-(\text{NH}_2)_2\text{CS}$) y finalmente agua destilada para completar el volumen de 100 ml. La solución fue agitada continuamente con un agitador de vidrio durante toda la adición. Después, la solución con los sustratos se colocó en un baño de recirculación a temperatura constante a 80 °C.

c) Solución para el depósito químico de la capa de Sulfuro de zinc, ZnS [123]

Para realizar el depósito de la película de ZnS se utilizó una solución de pH 10. Se prepararon 250 ml de esta solución, para lo cual se agregaron 17.5 g de cloruro de amonio (NH_4Cl) en 142 ml de amonio acuoso (NH_4OH con 28.9% de NH_3) en un matraz volumétrico de 250 ml y se aforó con agua destilada. Para preparar 100 ml de la solución de depósito, se agregó a un vaso de precipitados con

agitación continua 2.5 ml de sulfato de zinc ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 1 M, 2.7 ml de trietanolamina de 3.5 M, 2.2 ml de la solución de pH 10 ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), 1 ml de tioacetamida ($\text{TA-C}_2\text{H}_5\text{NS}$) de 1 M y finalmente se agrega agua destilada para completar 100 ml de solución. Se colocó la solución con los sustratos en un baño de recirculación a temperatura constante a 35 °C.

d) Capa de óxido de zinc, ZnO y ZnO:Al

Estas películas fueron elaboradas por el método de pulverización catódica por radio frecuencia (R.F. Sputtering), el cual usa blancos de 7.8 cm (3 pulgadas) de diámetro de la marca Kurt Lesker. El equipo que se utilizó es de MVSystems Inc. (Golden Colorado USA). Para depositar estas películas se colocaron los sustratos montados en el portasustrato y la cámara se evacuó hasta que llegó a un alto vacío (10^{-5} Torr) durante 2 h. Para formar el plasma para el depósito de las películas de ZnO es necesario subir la presión en la cámara hasta 20 mTorr con gas de argón e iniciar con una potencia de 50 W. Ya que fue activado el plasma se bajó la presión de depósito y se subió la potencia a la potencia de depósito. Para el caso de ZnO el depósito fue hecho a una presión de Argón de 6 mTorr y una potencia de 180 W. Durante 30 min de depósito se obtuvo un espesor de 180 nm de la película de ZnO. Para la película de ZnO:Al se obtuvo un espesor 450 nm a una potencia de 280 W a 2 mTorr durante 30 min.

e) Depósito de estructuras de celdas solares en configuración superestrato

En la configuración superestrato (*Figura 3.3 (a)*) primero se depositan las películas delgadas de los semiconductores tipo-n ó capa ventana (CdS, ZnS) sobre el sustrato de vidrio con conductor transparente y después las de tipo-p ó en este caso la capa absorbadora, SnS.

En este trabajo, se utilizaron vidrios con recubrimiento de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (TCO-TEC15) como sustratos. Estos fueron lavados con una solución de jabón neutro aplicado con una gasa y enjuagados con agua corriente y destilada, seguido por una limpieza en un baño ultrasónico por 10 min con agua destilada y secados con una pistola de aire. Las diferentes capas utilizadas se depositaron como se describe a continuación:

Capa ventana CdS: Se colocaron los sustratos en el baño de CdS descrito arriba, con el lado del recubrimiento de TCO posicionado hacia la pared del vaso de precipitado. La solución de CdS

con los sustratos fue puesto en un baño de circulación de la marca PolyScience (Digital Temperature Controller) mantenido a una temperatura constante de 80 °C por un lapso de tiempo de 1- 1:30 h obteniéndose un espesor de la película de CdS de 120 nm. Al terminar esta duración de depósito, los sustratos cubiertos con la película fueron sacados del baño, enjuagados con agua corriente y agua destilada, pasándoles un algodón mojado, y finalmente secados con una pistola de aire.

Capa absorbedora SnS-CUB o SnS-ORT: Se utilizaron los baños químicos preparados con complejos solubles de Sn(II) y tioacetamida como fue descrito en el Capítulo 2, en los apartados 2.1.1 c) y 2.1.1 d) para depositar las películas delgadas de SnS. De acuerdo con los estudios de las propiedades estructurales, las temperaturas de los baños se mantuvieron a 20 °C para el caso del baño 2.1.1 c) y a 17 °C en el caso del baño 2.1.1 d) para obtener películas delgadas de SnS cúbico. Así mismo, para depositar las películas delgadas de SnS con estructura ortorrómbica, SnS(OR), del baño químico 2.1.1 c) se mantuvo la temperatura a 40 °C. Estas condiciones se utilizaron para depositar el absorbedor en las celdas solares. Los sustratos de TCO con las capas de CdS, ó en algunos casos con las capas de CdS y ZnS, fueron colocados en dichos baños químicos posicionando el lado de la capa de CdS o CdS/ZnS hacia la pared del vaso de precipitados. En seguida, estos sustratos fueron colocados dentro de la solución de SnS en un baño de circulación, manteniendo la temperatura a la que crecen las películas de SnS durante diferente duración de depósito para obtener el espesor deseado. Para alcanzar espesores mayores, en algunos casos se realizaron depósitos secuenciales, colocándolos en una nueva solución de SnS. Para obtener películas de SnS(CUB) de 500 nm de espesor, fue necesario realizar cuatro depósitos secuenciales.

Para terminar las estructuras de celdas solares en configuración superestrato, se colocaron los siguientes electrodos traseros:

- Pintura de Carbón: Aplicada con un pincel en un área de 0.283 cm² y en algunos casos, horneada en un intervalo de temperatura de 270 °C-300 °C durante 15-30 min.
- Contactos de Mo por *sputtering*: Para depositar los contactos de Mo se utilizó el equipo MVSystems Inc. (Golden Colorado USA), donde la presión argón de depósito fue de 2 mTorr y la potencia RF de 220 W.

- Contactos de Ni y Au por evaporación térmica en vacío: Se evaporó 440 mg de Au a una tasa de crecimiento de 0.1 -0.5 Å/s en vacío de 3×10^{-5} Torr, del que se obtuvieron 110 nm de espesor. Con 247 mg de Ni se obtuvo un espesor de 114 nm a una tasa de crecimiento de 0.1-0.2 Å/s.

Las diferentes estructuras de celdas solares desarrolladas de esta manera son:

- TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag
- TCO/CdS/SnS-CUB/C-Ag
- TCO/CdS/SnS-CUB/C ó Mo
- TCO/CdS/SnS-CUB/Au ó Mo/Au
- TCO/SnO₂(150 nm)/CdS(120 nm)/SnS-CUB/C
- TCO/ZnO(90 nm)/CdS(120 nm)/SnS-CUB(550nm)/C

La *Figura 3.3 (b)* muestra la vista superior de la celda sin electrodos y la *(c)* con electrodos de pintura de carbón, donde cada uno de ellos representa una celda solar con un área de 0.283 cm².

f) Depósito de estructuras de celdas solares en configuración sustrato

Se utilizaron sustratos de acero inoxidable comercial (SS, T430 A, calibre 24 -con 17 % Cr y 80 % Fe) de 25 x 75 mm² de 0.61 mm de espesor como contacto trasero para las celdas solares en la configuración sustrato. Se trabajó con un tipo de sustrato de acero inoxidable, pero con dos tratamientos a la superficie: el acero inoxidable con acabado espejo y éste con un tratamiento con HCl diluido al 50 % de la concentración original (12.14 M) durante 14 minutos en total (6+4+4 min) a temperatura ambiente. Primero, se colocaron los sustratos por seis minutos en el HCl diluido tallándose con algodón y enjuagando con agua corriente y agua destilada. Se secó el sustrato con una pistola de aire, repitió el mismo proceso dos veces con 4 min de inmersión, cada vez. Este tratamiento cambió la superficie reflectiva de Cr-Fe a una superficie antirreflectiva. Antes de proceder con el depósito de la capa absorbidora, los sustratos de acero inoxidable fueron lavados con jabón, enjuagados con agua destilada, secados con una pistola de aire y se sumergieron en la solución de sulfuro de sodio (Na₂S) de 0.03 M durante 12 h. Al sacarlos de dicha solución los sustratos se enjuagaron con agua destilada y se secaron con una pistola de aire. El tratamiento de

la superficie con Na₂S fue reportado para el depósito de películas de selenuro de estaño (SnSe) [108]. Las películas delgadas que se utilizaron para desarrollar estas estructuras fueron las que se describen a continuación:

Capa absorbadora SnS(CUB): Los sustratos de acero inoxidable tratados en la solución de Na₂S fueron sumergidos en el baño químico preparado como se describe en el Capítulo 2 en el apartado 2.1.1 d) para depositar la capa absorbadora de SnS. Con 4 depósitos secuenciales a 17 °C, cada uno de 10 h de depósito realizados en baños químicos recién preparados alcanzó aproximadamente 550 nm de espesor para la película de SnS-CUB. Al término de los depósitos, los sustratos se sacaron, fueron enjuagados, secados, y se pasaron a un baño químico para depositar las películas delgadas de capa ventana.

Capa ventana de CdS: Para unos casos se depositó sulfuro de cadmio de 50 nm de espesor con estructura cristalina hexagonal a 80 °C durante 30 min, usando el método de depósito químico como lo reportaron en 1998 [123] y se describió en la sección 3.1.1 b).

Capa ventana/bufer ZnO y oxido conductor transparente ZnO:Al: Se usó cinta de teflón para limitar el área de depósito en los sustratos formando cuatro cuadrados de aproximadamente 1 cm² de área para terminar de hacer las celdas. Estas estructuras sustrato/películas fueron montadas en el equipo de pulverización catódica por radio frecuencia (R. F. sputtering), para depositar el ZnO y ZnO:Al cómo se describió en la sección 3.1.1 d).

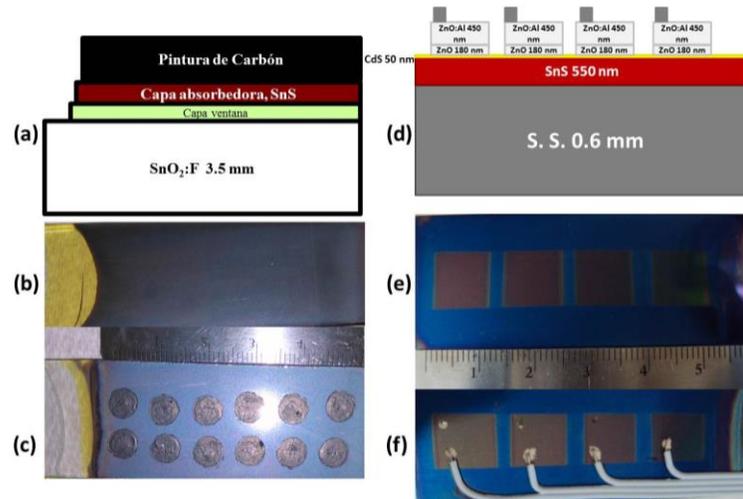


Figura 3.3 (a) Esquema de la sección transversal de la configuración superestrato; (b) fotografía de la estructura superestrato sin electrodos; (c) fotografía de la estructura superestrato con 12 celdas, cada electrodo de carbón es una celda; (d) Esquema de la sección transversal de la estructura de la celda SS – SnS(CUB) – CdS – ZnO – ZnO:Al; (e) fotografía de cuatro celdas solares, cada una de las áreas de aproximadamente 1 cm² hechas sobre una hoja de SS de 2.5x7.5 cm² en las que se hicieron las mediciones de GIXRD y reflectancia óptica; (f) celdas terminadas con cable fijado con pintura de plata coloidal.

Como electrodos frontales para la celda en configuración sustrato se utilizó la capa de ZnO:Al y un punto de pintura de plata de la marca Dupont para recolectar las cargas fotogeneradas, como se aprecia en la *Figura 3.3 (f)*.

La *Figura 3.3 (d)* muestra el esquema para esta celda y en la *(e)* la fotografía de las cuatro celdas con un área de aproximadamente 1 cm² cada una sobre el sustrato de acero inoxidable. Un cable de cobre se fijó sobre la película de ZnO:Al en cada una de las celdas con pintura de plata, como se observa en la *Figura 3.3(f)*. El área activa (no sombreada) de esta celda es típicamente el 95 %. Para la estimación de J_{sc} se considera un área de 1 cm².

Las estructuras desarrolladas en la configuración sustrato son:

- i) SS(acabado espejo)/SnS-CUB (550 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm)
- ii) SS(acabado espejo)/SnS-CUB (550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm)
- iii) SS(tratamiento HCl)/SnS-CUB (550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO(180 nm)/ZnO:Al (450 nm)

En la *Figura 3.4* se presenta el esquema de las celdas que se desarrollaron en este trabajo.

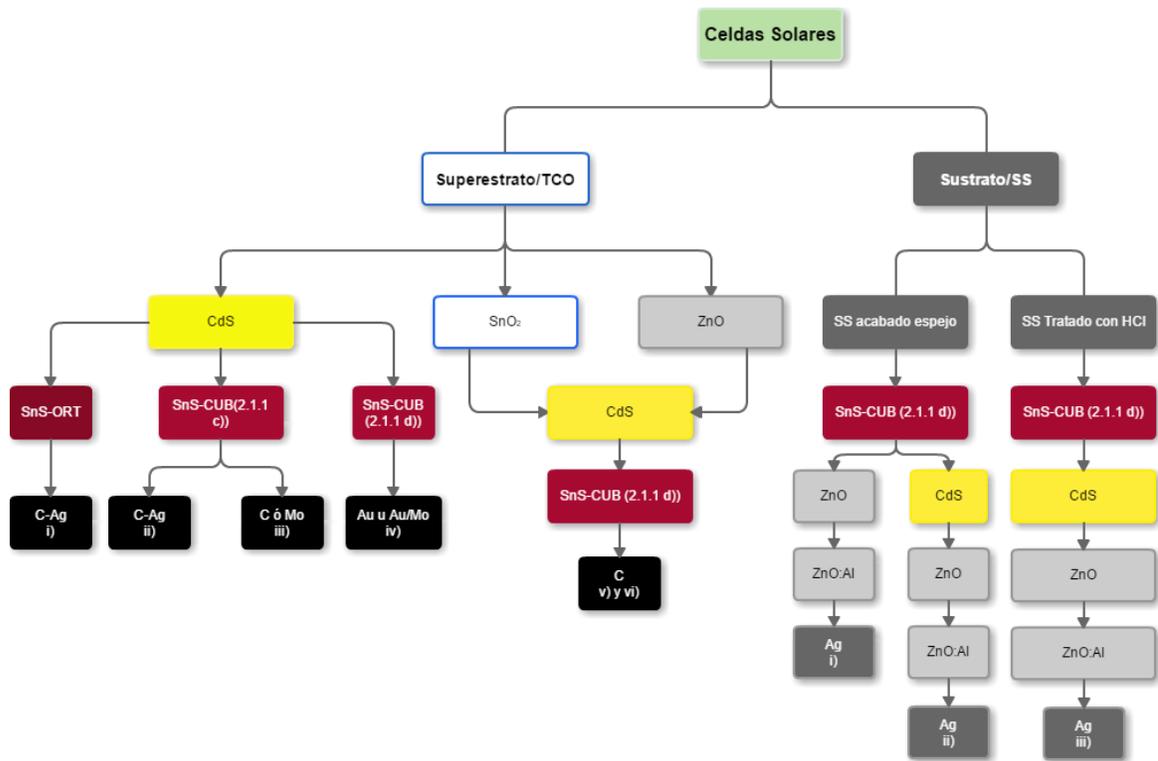


Figura 3.4 Esquema de las celdas en configuración sustrato y superestrato.

3.1.2 Caracterización

Las características de corriente-voltaje de las celdas solares en configuración sustrato bajo iluminación se midieron a 25 °C usando un sistema de medición fotovoltaica, Photovoltaic Test Station - PTS por sus siglas en inglés (Sciencetech, Canadá), que utiliza una lámpara de Xenón y filtros para ajustar la iluminación a una masa de aire AM 1.5 del espectro solar con una intensidad de 1000 W/m². La característica I-V de las celdas solares en configuración superestrato en oscuridad y bajo iluminación se midió utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230, con la que se aplicó un barrido de voltajes de -0.2 a 0.6 V con pasos de 0.01 V y para medir la corriente para cada voltaje aplicado se utilizó un ampermetro Keithley 619. Se midió la curva en la oscuridad y bajo iluminación con una lámpara de tungsteno-halógeno de intensidad de iluminación de 800 W/m². Las mediciones de I-V se normalizaron para 1000 W/m² de AM 1.5, midiendo I_{sc} y V_{oc} bajo radiación solar con una intensidad de radiación de 950-980 W/m² y haciendo un ajuste de la curva I-V con estos datos (**Apéndice C**). Para medir la eficiencia cuántica externa de la celda solar se utilizó el equipo Sciencetech PTS-2-171, sistema que utiliza un *chopper* y un amplificador *lock-in*.

3.2 Resultados y discusiones

La mejor característica de la celda con SnS tiene un V_{oc} de 470 mV y η 1.28 % a radiación solar AM 1.5 G para un área de 1 cm². Los valores de V_{oc} para las celdas solares usando SnS-ORT suelen ser menores a 400 mV [31, 120]. La mayoría de los modelos para la unión CdS/SnS-ORT [31, 32, 120] llegan a la misma conclusión de que el desfase entre las bandas de conducción en la interface es muy grande y por ello se necesita una capa tipo-n con afinidad electrónica menor a la del CdS, para el caso de SnS-ORT. En este tipo de celdas solares, el uso de capas *buffer* de Zn(O,S) [32] ó Zn_{1-x}Mg_xO [101] han ayudado a alcanzar una η de 2 % en 2013, que no era posible con la capa de CdS. Las capas de óxido entre la interface y la capa n de ZnO son consideradas vitales para aumentar la η de 3.88-4.63 % alcanzada en 2014 [31, 120]. Para el caso de las celdas solares con SnS-CUB en el presente trabajo se había observado que la ausencia de la capa de CdS ó la capa de ZnO perjudica a los parámetros de la celda solar.

3.2.1 Configuración superestrato

(a) TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag

Esta estructura se formó con una capa ventana de CdS de 100 nm de espesor; SnS-ORT de espesor aproximadamente de 600 nm depositada del baño 2.1.1 c) a 40 °C, en una duración de 24 h. Esta celda solar presentó las características fotovoltaicas mostradas en la *Figura 3.5*. Los valores de I-V fueron medidos utilizando un amperímetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230, con la que se aplicó un barrido de voltajes de -0.2 a 0.35 V con pasos de 0.01 V. Estos datos fueron normalizados bajo una radiación de 1000 W/m², como se describe en el **Apéndice C**. Esta estructura también fue sometida a tratamiento térmico de 300 °C durante 30 min en atmósfera de nitrógeno. En la *Figura 3.5* se observa cómo aumenta la J_{sc} después de que fue sometida al tratamiento térmico, pasando de 0.18 mA/cm² a 1.13 mA/cm². Esto ocurre debido a que disminuye la resistencia del electrodo de carbón de 1.5 k Ω a 30 Ω principalmente por el horneado.

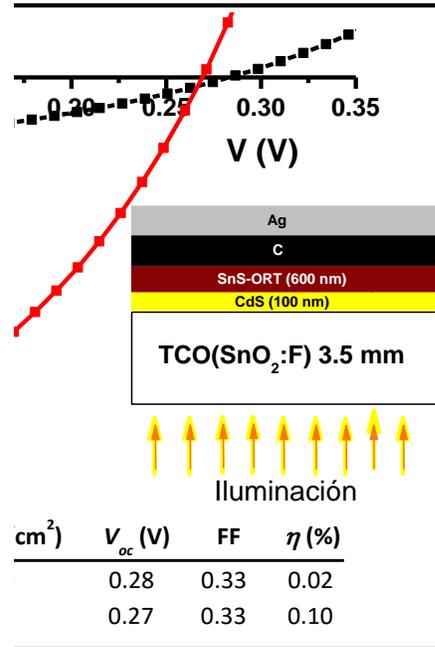


Figura 3.5 Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño ortorrómbico con CdS de 100 nm de espesor.

Se sustituye la capa de CdS de brecha de energía, E_g 2.6 eV por la de ZnS con E_g más amplia de 3.8 eV, para mejorar el V_{oc} , no se observó efecto fotovoltaico en este tipo de estructura. Sin embargo, en una estructura TCO/CdS (120 nm)/ZnS(120 nm)/SnS(500 nm)/C se observó un V_{oc} de casi 0.5 V, pero la J_{sc} ha sido insignificante. Sobre una capa más delgada de ZnS, no se deposita una capa uniforme de SnS y se terminan desprendiendo todas las capas. Se necesita más investigación en la optimización de espesores de las capas tipo ventana para determinar la materia más idónea para ser usada como capa ventana en dichas estructuras.

(b) TCO/CdS/SnS-CUB/C-Ag

En la Figura 3.6 se muestra la curva característica J - V de la estructura TCO/CdS(100 nm)/SnS-CUB(600 nm)/C-Ag. En este tipo de estructura se utilizó el SnS-CUB, depositado como se describe en el Capítulo 2 en la sección 2.1.1 c) a una temperatura de 20 °C durante 68 h. Los bajos valores de J_{sc} y V_{oc} de esta estructura podrían deberse a que el SnS-CUB obtenido por este método no es un material tan adherente como el de la formulación de la sección 2.1.1 d).

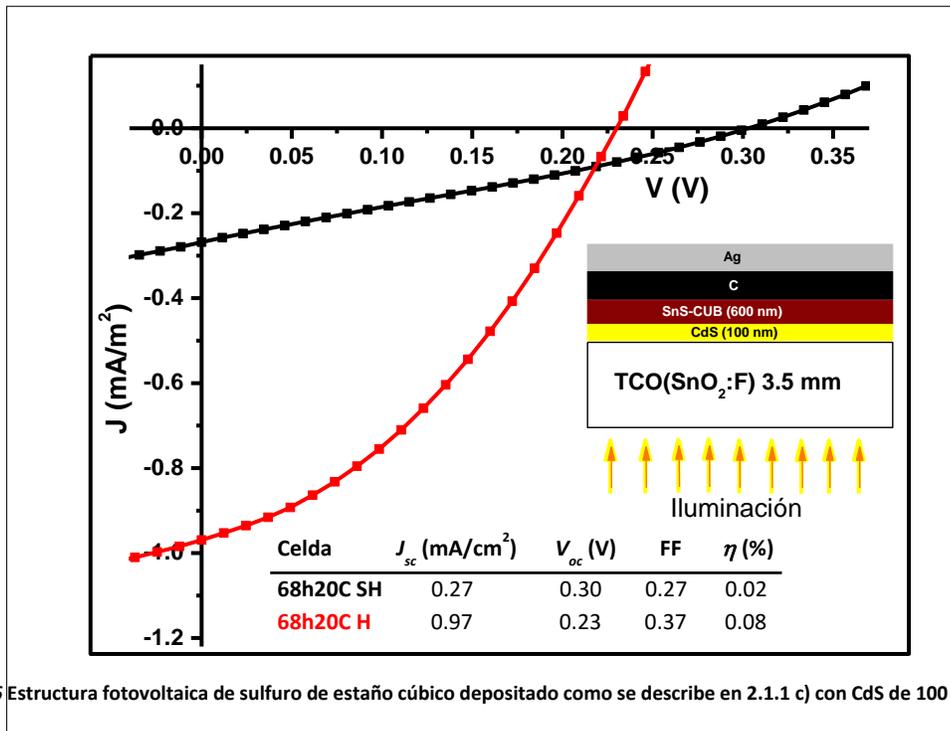


Figura 3.6 Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 c) con CdS de 100 nm de espesor.

(c) TCO/CdS/SnS-CUB/C ó Mo

Esta estructura (Figura 3.7) fue desarrollada sobre el TCO TEC-15 con una capa de CdS de 100 nm de espesor, depositado como se describe en 3.1.1 b). En seguida se depositó el SnS con la formulación como se describe en la sección 2.1.1 c) a 20 °C durante 48 h. En esta estructura se aplicaron dos tipos de contactos: uno de pintura de carbón y otro de Mo depositado por *sputtering*. En este trabajo se observó cómo afecta el procedimiento que se utilizó para la colocación de electrodos, ya que el molibdeno y el carbón tienen la misma función de trabajo de 5 eV. Entonces el resultado debería ser similar. El electrodo de carbón se colocó de una pintura de carbón aplicado con una brocha, por lo tanto, no se adhiere de una manera uniforme. Además de que por los compuestos del solvente que maneja presenta una resistencia mayor o igual a 1.5 k Ω , lo que provoca una resistencia a la colección de cargas fotogeneradas. Como consecuencia resultan en muy baja corriente con estos electrodos en comparación con los electrodos de Mo. Para el caso con electrodos de Mo hay un mejor contacto con el absorbedor, con la resistencia de contacto de 2-4 Ω , dando un mejor factor de forma.

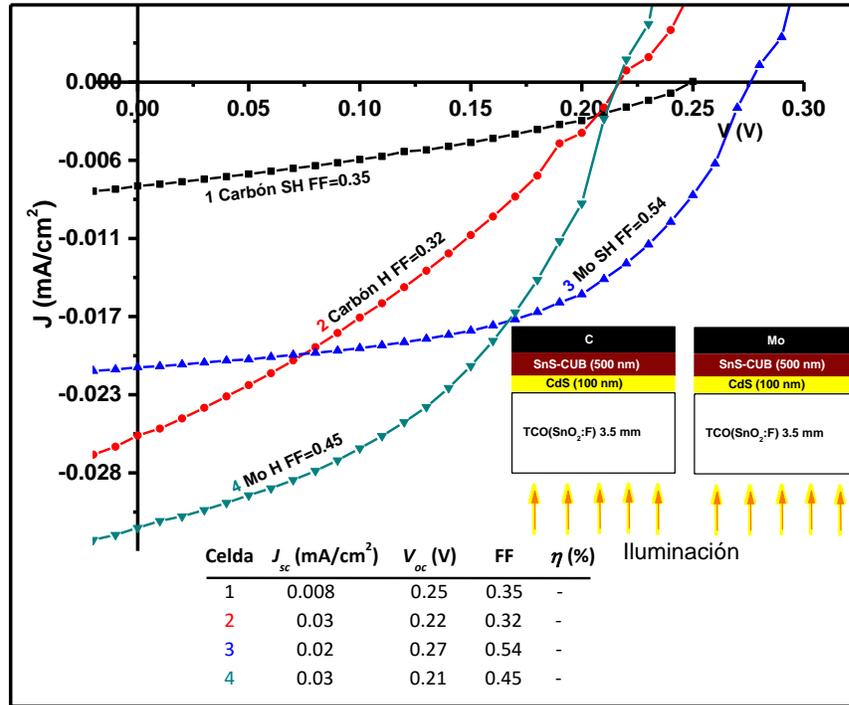


Figura 3.7 Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 c) con CdS de 100 nm de espesor.

(d) TCO/CdS/SnS-CUB/Au ó Mo/Au

Esta estructura es similar a las presentadas anteriormente, solo que en lugar de depositar el SnS-CUB por el método 2.1.1 c), se utilizó la formulación descrita en 2.1.1 d). Con esta formulación la película depositada es más compacta y adherente que la del método 2.1.1 c). Los contactos que se utilizaron en esta estructura fueron de oro (Au) evaporado de alrededor de 80 nm de espesor. En algunos casos sobre el contacto de Au se depositó Mo por sputtering, que, en este caso, por las condiciones de depósito provocó que la η en la estructura disminuyera significativamente, como se observó en la celda 1 que contiene contactos de Au/Mo (Figura 3.8). Para las celdas 2 y 3 con contactos de Au se observa η de 0.72 % para la estructura en la que se utilizó 100 nm de espesor de la capa ventana de CdS y 0.8 % para la estructura con 120 nm de espesor de CdS. En la estructura con SnS-CUB en configuración superestrato la máxima eficiencia de conversión obtenida es de 0.8 % con V_{oc} de 0.53 V y J_{sc} de 4.18 mA/cm², con un factor de forma de 0.36.

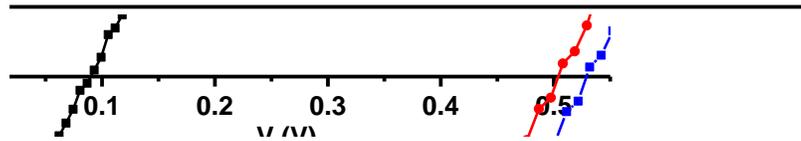


Figura 3.8 Estructura fotovoltaica de sulfuro de estaño cúbico depositado como se describe en 2.1.1 d) con CdS de 100 (puntos rojos) y 120 nm (puntos azules) de espesor.

(e) TCO/SnO₂(150 nm)/CdS(120 nm)/SnS-CUB/C

En este tipo de estructura para obtener el óxido de estaño (SnO₂), primero se depositó SnS-CUB (2h a 25 °C)+SnS-ORT (3h a 40 °C), ambas por el método 2.1.1 c). Después las capas se sometieron a tratamiento térmico a 450 °C durante 2 h en presencia de aire a presión atmosférica. Sobre el SnO₂ se depositó CdS a 80 °C durante 1 h 30 min y en seguida se depositó SnS-CUB de diferentes espesores al realizar desde 1 hasta 4 depósitos. Para las estructuras con espesores de 100 y 250 nm para SnS-CUB, no presentaron efecto fotovoltaico. Sin embargo, para 3 y 4 depósitos secuenciales de SnS-CUB si presenta efecto fotovoltaico, pero el *V_{oc}* es muy bajo < 200 mV (*Figura 3.9*).

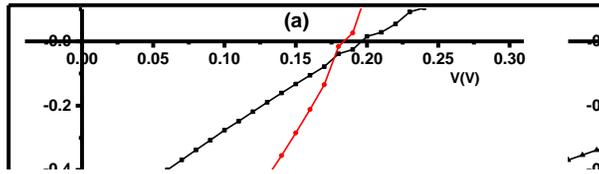


Figura 3.9 (a) Estructura de celdas solares con espesor de de SnS-CUB de 420 nm (3 depósitos), (b) estructura con SnS-CUB de espesor de 550 nm (4 depósitos).

(f) TCO/ZnO(90 nm)/CdS(120 nm)/SnS-CUB(550nm)/C

En este tipo de estructura en lugar de utilizar una capa de SnO₂, fue utilizada una capa de ZnO depositado por Sputtering a 180 W durante 15 min con una presión en la cámara de 6 mTorr. Aquí observamos que al igual que la estructura anterior no hubo un aumento considerable en el voltaje de circuito abierto y la densidad de corriente de corto circuito solo es de 1.9 mA/cm² (Figura 3.10).



Figura 3.10 Estructura de celda solar de SnS-CUB con ZnO y CdS.

(g) Comparación entre celdas superestrato

En la *Figura 3.11* se graficó las celdas representativas de las estructuras en configuración superestrato, haciendo la simulación de la ecuación de Shockley (ecuación (1.34)) obtenemos los parámetros de J_o , J_L , n , r_s y r_p (Tabla 3.1). En la *Figura 3.11* se insertó una gráfica de J_o contra V_{oc} que de acuerdo a la ecuación (1.36) el V_{oc} depende de J_o . El V_{oc} será mayor si J_o es pequeña, como se observó en la gráfica insertada, si tenemos una J_o más grande el V_{oc} será menor. Lo que significa que la longitud de difusión de los portadores de carga es menor en la estructura (f) TCO/ZnO/CdS/SnS-CUB/C.

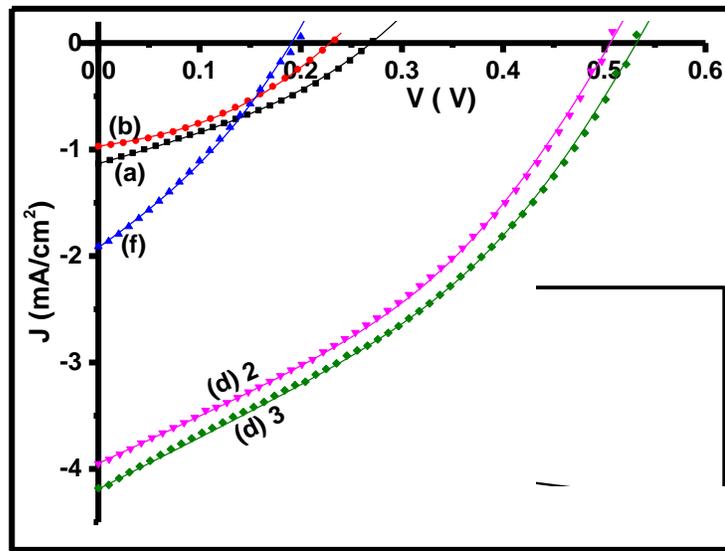


Figura 3.11 Comparación de celdas superestrato.

Tabla 3.1 Parámetros de las celdas en configuración superestrato

Celda	J_o (mA/cm ²)	J_L (mA/cm ²)	n	r_s (Ω cm ²)	r_p (Ω cm ²)	η (%)
(a) TCO/CdS/SnS-ORT/C-Ag	2.70E-03	1.31	2	50	330	0.10
(b) TCO/CdS/SnS-CUB/C-Ag	9.90E-03	1.046	2	59	1010	0.08
(d) 2 TCO/CdS(100nm)/SnS-CUB/Au	1.07E-04	4.76	1.98	39	190	0.72
(d) 3 TCO/CdS(120nm)/SnS-CUB/Au	3.80E-05	5.15	1.89	39	170	0.80
(f) TCO/ZnO(90nm)/CdS(120nm)/SnS-CUB(550nm)/C	2.50E-02	2.29	2	25	145	0.11

3.2.2 Celdas solares en configuración sustrato

(a) SS(acabado espejo)/SnS-CUB (550 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm)

En este tipo de estructura se hicieron experimentos con diferentes espesores de ZnO de 50, 180, 300 y 400 nm. La *Figura 3.12* muestra las curvas características J - V de las celdas medidas en el sistema de pruebas fotovoltaicas (photovoltaic testing system). Los datos obtenidos de este equipo se normalizaron a condiciones estándar a 1000 W/m^2 AM 1.5 G como se describe en el **Apéndice C**. La celda solar con mejores características fue con la capa de ZnO con 400 nm de espesor, con V_{oc} de 0.259 V y J_{sc} de 0.64 mA/cm^2 como se muestra en la *Figura 3.12*.

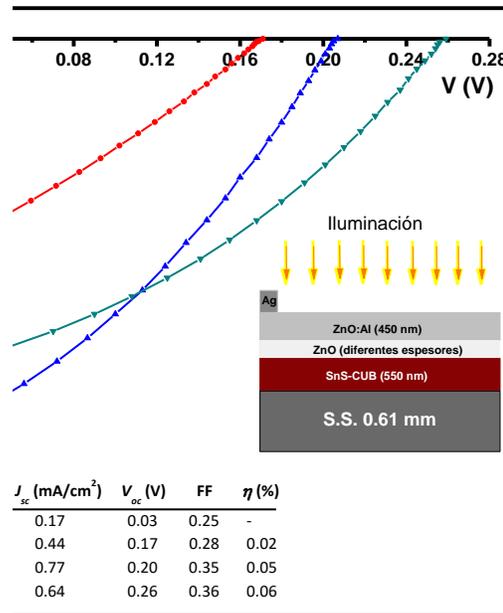


Figura 3.12 Curva característica J - V de la estructura SS/SnS(550 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm).

Colocando una capa muy delgada de ZnS (50 nm), basado en la sugerencia de referencia [104] entre la capa de SnS y ZnO (50 y 180 nm), el efecto fotovoltaico que se obtuvo fue muy poco con V_{oc} de 10 mV y J_{sc} de $3 \mu\text{A/cm}^2$. En la celda solar siguiente vemos que para el caso de SnS(CUB), CdS forma una heterounión con mejores características, ya que para la mencionada en la referencia [104] aplica para el SnS-ORT y no para el SnS-CUB.

(b) SS(acabado espejo)/SnS(CUB 550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm)

De la misma forma en cómo se prepararon los sustratos en la estructura anterior, se elaboró la estructura en la que se agregó una capa delgada de 50 nm de CdS entre la película de SnS y ZnO con espesores de 180, 300 y 400 nm. En estudios anteriores [26] se ha observado que en la unión entre SnS y CdS se obtienen $V_{oc} > 0.4$ V, es por ello que se optó por colocar una capa de CdS en la estructura.

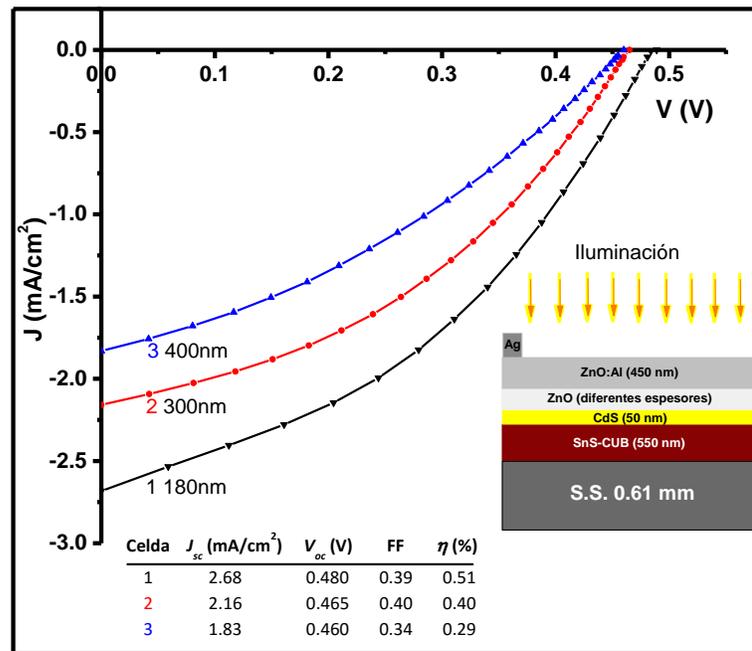


Figura 3.13 Curva característica J-V de la estructura SS/SnS (550 nm)/CdS (50 nm)/ZnO/ZnO:Al (450 nm), con diferentes espesores de ZnO.

Se observó en la Figura 3.13, que al poner una capa más gruesa de ZnO aumenta la resistencia en serie de la celda y en consecuencia disminuye J_{sc} así como el V_{oc} . Por lo tanto, se utilizó una capa de 180 nm de ZnO como estándar para las celdas siguientes ya que un espesor < 180 nm de ZnO se observaron características inferiores para las celdas. Al incrementar el espesor de SnS-CUB se observó algo similar, como se muestra en la Figura 3.14: disminuye la J_{sc} de 2.68 a 2.46 mA/cm² y el V_{oc} de 0.48 a 0.46 V al aumentar el espesor a 1000 nm.

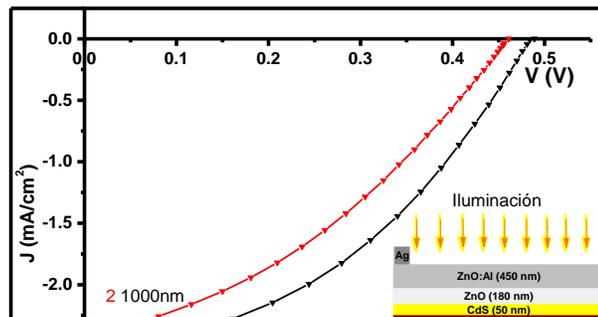


Figura 3.14 Curva característica J - V de la estructura SS/SnS/CdS (50 nm)/ZnO (180 nm)/ ZnO:Al (450 nm) con SnS-CUB de espesores de 550 nm y 1000 nm.

En la Figura 3.15 se presenta la curva característica J - V de la celda en configuración sustrato sin la capa de ZnO intrínseco, pero con un espesor de CdS de 120 nm, SnS-CUB de espesores de 550 y 1000 nm.

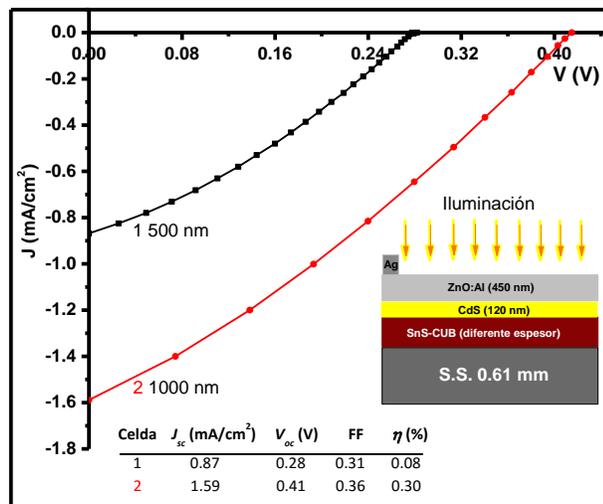


Figura 3.15 Estructura SS/SnS/CdS (120 nm)/ZnO:Al (450 nm) con espesores de SnS-CUB de 550 y 1000 nm.

Estos resultados indican que al incluir una capa de CdS en la estructura sustrato con ZnO, presenta un mayor V_{oc} y una mayor J_{sc} . Solo con la capa de ZnO se alcanza un V_{oc} de 0.25 V y J_{sc} de hasta 0.8 mA/cm², como se vio en la Figura 3.12; y solo con la capa de CdS se obtiene un V_{oc} de hasta

0.4 V y J_{sc} de 1.6 mA/cm², *Figura 3.15*. Al incluir las dos capas en la estructura se alcanza un V_{oc} de casi 0.5 V y una J_{sc} de 2.6 mA/cm², *Figura 3.13 y 3.14*.

(c) SS(T. HCl)/SnS-CUB (550 nm)/CdS(50 nm)/ZnO(180 nm)/ZnO:Al (450 nm)

Ya que el acero inoxidable con acabado espejo tiene una capa superficial de óxido de metal se considera pertinente remover está a través de un tratamiento con HCl. La remoción de la capa de óxido cambia la superficie reflectiva a una superficie opaca. De acuerdo a las celdas desarrolladas con las dos configuraciones anteriores (i) y (ii) y a los resultados obtenidos en nuestro laboratorio [26], se obtuvieron los valores óptimos de V_{oc} y J_{sc} con los espesores de CdS de 50 nm y ZnO de 180 nm. Por lo tanto, en las estructuras desarrolladas sobre los sustratos de SS tratados con HCl, los espesores de estas películas se mantuvieron como en la curva $J-V$ 1 de color negro de la *Figura 3.13*. Para verificar el crecimiento de las capas que forman la estructura fotovoltaica sobre el sustrato de acero inoxidable se midió XRD en la celda solar. En la *Figura 3.16 (a)* se presenta el patrón de XRD medido a $\delta = 1.5^\circ$ para una película de SnS-CUB de 550 nm de espesor depositada sobre vidrio y en la *Figura 3.16 (b)* la medición de la estructura de la celda SS/SnS-CUB (550 nm)/CdS (50 nm)/ZnO (180 nm)/ZnO:Al (450 nm) en el modo $\theta-2\theta$. El promedio del diámetro del cristal en la película de SnS-CUB evaluado del pico más prominente es de 24 nm. En ambos patrones, la intensidad del pico asignado al plano (222) a $2\theta = 26.6^\circ$ es casi de la misma intensidad del pico (400) a una 2θ de 30.8° . Basada en las posiciones de estos picos la constante de red $a = 1.1592$ nm asignada a una celda cúbica. En la *Figura 3.16 (c)* en escala logarítmica de la intensidad en (a) se observa la asignación de todos los picos para planos específicos (hkl). El depósito de las películas de SnS sobre sustratos de vidrio o SS (tratado en HCl) no presenta una diferencia notable entre las posiciones de los picos en 2θ y sus intensidades. Los picos diferentes en el patrón de XRD de la *Figura 3.16 (b)* son asignados al CdS, ZnO y al sustrato de acero inoxidable (Fe-Cr), con los planos cristalinos etiquetados de acuerdo al PDF 41-1049 para CdS-Hexagonal, PDF 36-1451 para ZnO y PDF 34-0396 para Fe-Cr.

Figura 3.16 En la parte inferior: intensidades relativas para los planos de SnS-CUB de estructura rock salt reportada en el PDF 77-3356; (a) patrón de GIXRD a $\delta=1.5^\circ$ para la película de SnS de 550 nm de espesor depositada sobre sustrato de vidrio con la posición de los picos principales correspondientes a este PDF; (b) patrón de XRD de la celda solar con las intensidades en escala logarítmica que muestra los picos de difracción correspondientes a SnS, ZnO (PDF 36-1451), CdS Hexagonal y sustrato de SS (PDF 34-0396 para Fe-Cr); (c) patrón de difracción de la gráfica (a) en escala logarítmica, que muestra todos los picos asignados a planos (hkl) de una celda unitaria con arista de 1.1592 nm para la película de SnS.

La *Figura 3.17* muestra la curva característica J - V de la celda descrita en la *Figura 3.3 (f)* medida bajo condiciones estándar usando una intensidad de 1000 W/m^2 AM 1.5 G en el sistema de pruebas fotovoltaicas (photovoltaic testing system) y midiendo I_{sc} y V_{oc} bajo radiación solar con una intensidad de radiación de $950\text{-}980 \text{ W/m}^2$. Un V_{oc} de 0.47 V de la celda solar usando como absorbedor SnS-CUB es el más alto reportado para las celdas solares de película delgada de SnS-CUB, pero su corriente J_{sc} de 6.2 mA/cm^2 es sólo la tercera parte de 20.4 mA/cm^2 predicha del

análisis de J_L en la *Figura 3.1 (b)*. Una razón de este déficit es el corto tiempo de vida libre de 2-20 ns estimado a partir de la fotoconductividad para el SnS-CUB que se presentó en el Capítulo 2.

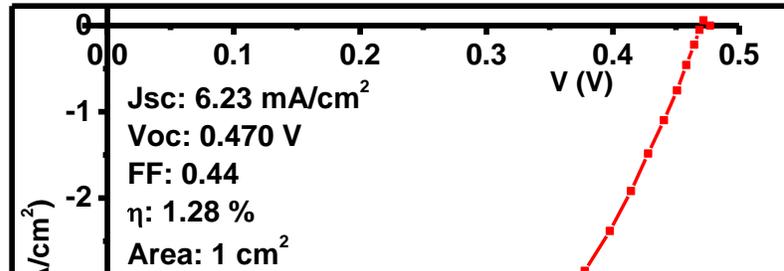


Figura 3.17 Característica $J - V$ de la celda solar medida en el sistema de pruebas fotovoltaicas bajo condiciones estándar de medición.

La *Figura 3.18* muestra la eficiencia cuántica externa (EQE) de la celda solar, junto con la transmitancia óptica de las películas de SnS-CUB, CdS y ZnO. La longitud de onda correspondiente a su brecha de energía se indica en la gráfica, la cual corresponde justo cuando empieza a aumentar la eficiencia cuántica, que es cuando el SnS-CUB empieza a absorber y decae cuando la capa ventana CdS y la capa intrínseca de ZnO empiezan a absorber. Los valores de EQE se mantienen bajos en la región infrarrojo y se empieza a elevar en donde inicia la absorción del SnS-CUB. Desde ahí, la EQE aumenta lentamente hasta un 37 % a la longitud de onda de 500 nm. Por lo tanto, la calidad del material tiene que mejorar para aumentar el tiempo de vida libre de los portadores de carga. Uno de los ejemplos de este efecto es la reducción de la recombinación en las películas de SnS por el aumento del tamaño de cristal a través de tratamientos térmicos en atmosfera de 4 % de H₂S y 96 % de N₂ que resulto en el incremento del desempeño fotovoltaico [104, 105]. Las cargas fotogeneradas en la celda empiezan a fluir a una longitud de onda de 760 nm (energía del fotón de 1.63 eV) en lugar de empezar cerca de 715 nm que corresponden a la E_g de SnS-CUB. Es posible que se cree una capa interfacial en el sustrato de acero inoxidable en la fase inicial del depósito de la

película de SnS-CUB en el baño químico que contiene tioacetamida. Existe una caída de EQE a las longitudes de onda de 496 y 388 nm, correspondientes al inicio de la absorción óptica de las películas de CdS y ZnO, respectivamente. Esto indica que la absorción óptica de estas películas no produce colección de cargas a través de la celda. La EQE máxima es sólo del 37 %, comparada con casi el doble de ésta para las celdas con SnS-ORT con eficiencia en el intervalo de 3.8-4.6 % reportada anteriormente [104, 105]. Una idea factible podría ser combinar SnS-CUB con SnS-ORT para incrementar la absorción óptica. Anteriormente se ha reportado en estructuras de celdas solares de este tipo: SnO₂:F/CdS/SnS-CUB(100 nm)/SnS-ORT-Ag, que el V_{oc} incrementó de 0.350 a 0.370 V; J_{sc} de 0.76 a 1.23 mA/cm² y η de 0.11 a 0.2 % al incrementar el espesor de SnS-ORT de 250 a 550 nm [98].

Figura 3.18 Eficiencia cuántica externa (EQE, línea negra) de la celda solar y la transmitancia óptica (T) de las películas que la componen; las longitudes de onda que corresponden a la E_g son indicadas.

(d) Comparación de las curvas J - V de las celdas solares elaboradas sobre acero inoxidable en acabado espejo y con tratamiento de HCl

En la *Figura 3.19* se presentan las características J - V de las celdas solares elaboradas sobre acero inoxidable en la que se utiliza SnS-CUB como material absorbedor con 550 nm de espesor. La

curva 1 es la estructura en la que solo se usa ZnO como capa ventana, la 2 la que solo tiene CdS y la 3 y 4 ambas capas tienen CdS y ZnO.

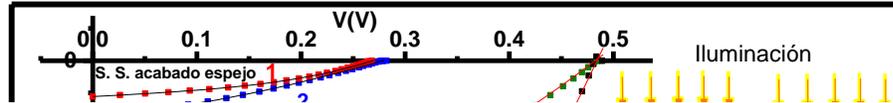


Figura 3.19 Características J - V de celdas solares de configuración sustrato.

Con el programa de la solución de la ecuación de una celda real, se simularon las curvas; siendo las líneas continuas de la *Figura 3.19* las curvas simuladas (**Apéndice B**). De estas curvas se obtuvo un valor para J_o del orden de 10^{-3} mA/cm² para las estructuras en las que solo se tienen ZnO o CdS como capa ventana y de 10^{-4} mA/cm² para las estructuras en las que se usaron las dos películas como capas ventana. Para valores pequeños de J_o se espera un voltaje mayor, que es lo que se obtuvo y lo que se observó en el V_{oc} de las celdas solares presentadas.

Para las celdas 3 y 4 de la *Figura 3.19* se tiene la misma estructura, lo único que cambio es la superficie del sustrato de acero inoxidable. Para la estructura 3 se usó el acero inoxidable comercial con acabado espejo, el cual es una superficie muy reflectiva y se atribuye a ello la baja densidad de corriente fotogenerada. Sin embargo, al aplicar un tratamiento con HCl diluido a la superficie del acero inoxidable, la superficie se vuelve opaca y permite aprovechar la mayor cantidad de fotones incidentes, lo que provoca un aumento en la densidad de corriente, como se observó en la estructura 4.

Figura 3.20 (a) Densidad de flujo de fotones del espectro solar, (b) reflectancia especular y difusa del sustrato de acero inoxidable.

En la *Figura 3.20* se presenta como cambia la reflectancia en el sustrato de acero inoxidable cuando se le aplica un tratamiento con HCl, bajando de una reflectancia especular de 60 % al 20 %.

3.3 Conclusiones

Este trabajo demuestra la aplicación de las películas delgadas de SnS obtenidas por depósito químico como capa absorbedora en celdas solares de las dos configuraciones de superestrato y sustrato. En la configuración superestrato de las heterouniones formadas con películas delgadas de CdS de E_g 2.5 eV presenta las mejores características que las de ZnS de $E_g \sim 3.4$ eV. En el caso de la última, a pesar de que se obtuvo V_{oc} de 0.5 V, la J_{sc} es muy pequeña. Esfuerzos para mejorar las características a través de la optimización de los espesores de ZnS no fueron exitosos. En el caso de muy bajo espesor de ZnS, no hubo adherencia de SnS-CUB, y en el caso de altos espesores de ZnS, las estructuras resultaron en muy pequeña J_{sc} . La incorporación de las capas de óxido de estaño y óxido de zinc como capa buffer entre el TCO y CdS, resultó en un bajo $V_{oc} < 0.2$ V. En las estructuras sustrato elaborados sobre lámina de acero inoxidable, encontramos que al hacerle un tratamiento

con ácido clorhídrico al acero, se obtiene mayor colección de fotones. La mejor eficiencia que se obtuvo de las celdas solares con SnS-CUB fue la que se elaboró sobre acero inoxidable con tratamiento de HCl, obteniendo una eficiencia de 1.28 % y un V_{oc} de 0.47 V y J_{sc} de 6.23 mA/cm². La brecha de energía del SnS-CUB es de 1.74 eV y la densidad de corriente fotogenerada en la celda podría llegar a 20.4 mA/cm². Sin embargo, la J_{sc} de la celda es sólo la tercera parte de ésta. En la curva de EQE se alcanza un valor máximo de 37 % para una longitud de onda de 500 nm, pero cae abruptamente en longitudes más cortas y más grandes. El tamaño del cristal del material es de 24 nm, que se necesita incrementar para mejorar el tiempo de vida libre de las cargas y en consecuencia la eficiencia de la celda.

“Cada día sabemos más y entendemos menos” *Albert Einstein*

Capítulo 4

Celdas solares de SnS-CUB: El desempeño fotovoltaico bajo concentración solar y prototipos de módulos

4. Introducción

Las características de las celdas solares bajo radiación solar deben permanecer estables aún con altas y bajas temperaturas, además de soportar los cambios bruscos del clima. Por una parte, en esta sección se presentará la estabilidad de la celda solar de mayor eficiencia presentada en el Capítulo 3 ($\eta=1.28\%$), a través de las mediciones de la curva característica $I-V$ bajo concentración solar. Por otra parte, se construyeron dos prototipos de módulos con 6 celdas solares cada uno. La configuración que se utilizó fue el tipo sustrato elaboradas sobre acero inoxidable.

4.1 Detalles experimentales

4.1.1 Sustratos

Para cada una de estas celdas se utilizó acero inoxidable (SS) como contacto trasero. Este sustrato se lavó con agua y jabón y se sometió a un tratamiento con HCl como se ha descrito en el Capítulo 3.

4.1.2 Preparación de módulos

Ya que están listos los sustratos se depositó la capa de SnS-CUB de 550 nm de espesor, obtenido después de cuatro depósitos secuenciales (como se ha descrito en el Capítulo 2 apartado 2.1.1 d)). Enseguida se depositó una capa de CdS con 50 nm de espesor por baño químico. Finalmente por pulverización catódica (*Sputtering*) se depositaron las capas de ZnO (180 nm) y ZnO:Al (450 nm). Cabe mencionar que para obtener un mejor desempeño de estas estructuras el proceso de depósito de todas las capas debe ser secuencial, sin dejar pasar tiempo entre cada depósito de estas capas. El ZnO:Al fue utilizado como contacto frontal, pero para evitar maltratar las celdas se colocó un electrodo con pintura de plata para poder hacer la medición de curva *J-V*. El proceso de elaboración de estas celdas se encuentra descrito detalladamente en el Capítulo 3 de esta tesis. Las seis celdas solares que se seleccionaron para la construcción de cada módulo están conectadas de manera independiente, para que se puedan interconectar estas en serie, paralelo o se puedan realizar distintos arreglos.

4.1.3 Caracterización

El V_{oc} y la corriente de corto circuito (I_{sc}) de la celda fue medida directamente bajo radiación solar a medio día con una intensidad de radiación solar de 950-980 W/m², con concentraciones de 1-16 soles. Se concentró la radiación solar utilizando un lente de vidrio de 8.7 cm de diámetro como se muestra en la *Figura 4.1*, teniendo en cuenta las pérdidas por reflexión y absorción que se describen en referencia [124]. Al variar la posición de la celda solar a lo largo del eje óptico del lente la radiación solar aumenta o disminuye a una razón de $(D_L/D_C)^2$, donde D_L es el diámetro del lente y D_C el diámetro del haz de luz concentrado; entre más pequeño sea el D_C habrá mayor radiación concentrada. Los valores para V_{oc} y J_{sc} se normalizaron para una intensidad de 1000 W/m² (un sol) y un área de celda de 1 cm², así como se describe en el **Apéndice B**. El lente que se utilizó para

concentrar la radiación solar tiene una tapa en la parte superior que permitía abrir o cerrar momentáneamente, para que se llevará a cabo la medición de V_{oc} e I_{sc} a una temperatura de 26-28 °C sin permitir el aumento de temperatura en la celda. La curva característica I - V bajo concentración solar de hasta 4.3 soles fue medida utilizando un trazador de curvas que fue desarrollado en el IER-UNAM. Cada medición tenía un tiempo de duración de aproximadamente 10 s. Intensidades mayores a 4 soles provocaron el aumento de temperatura en la celda solar y por lo tanto las mediciones de la curva I - V en estas condiciones no se realizaron.

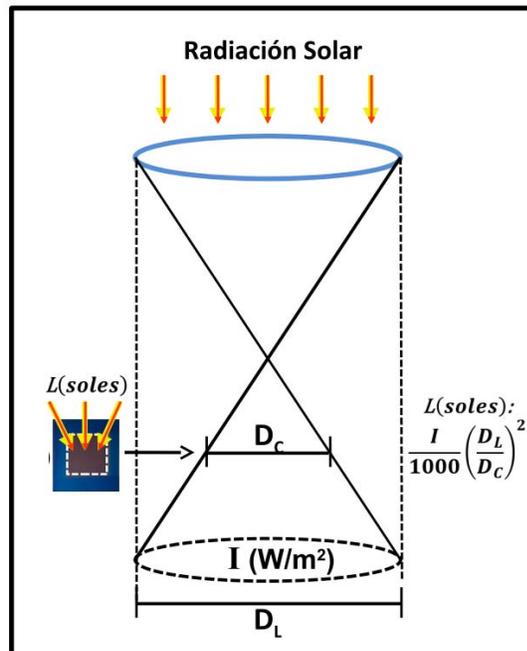


Figura 4.1 Esquema de la medición de la celda solar bajo concentración solar de 1-16 soles en el exterior.

El V_{oc} y la I_{sc} de las celdas que conforman los módulos fueron medidas directamente bajo radiación solar, pero las curvas I - V se midieron en el equipo de pruebas fotovoltaicas (PTS Sciencetech). Las curvas se normalizaron como se describe en el **Apéndice B**.

4.2 Resultados y discusiones

4.2.1 Curva característica J - V bajo concentración solar

En la *Figura 4.2 (a)* y *(b)* se graficó la variación de V_{oc} y J_{sc} de la celda solar con respecto a la intensidad de la radiación solar de hasta 16 soles. La intensidad de 1000 W/m^2 es etiquetada como

1 sol. En una celda solar ideal, la J_{sc} variaría linealmente con la intensidad de la radiación solar y el V_{oc} logarítmicamente. Sin embargo, a intensidades mayores a un sol, se incrementan los procesos de recombinación y esto hace que se reduzca la J_{sc} . En este caso, J_{sc} incrementa proporcionalmente hasta 2.79 soles y luego presenta un incremento lento en lugar de lineal, como se observa por la desviación de J_{sc} de la línea recta punteada que representa la proporcionalidad con respecto a la intensidad. Aproximadamente a 16 soles, J_{sc} es sólo 35 mA/cm² en lugar de casi 100 mA/cm² en el caso de que fuera una celda ideal. El incremento de V_{oc} con la intensidad solar es casi de manera logarítmica. A un sol, el V_{oc} es 0.482 V y cerca de 16 soles es 0.606 V. En la Tabla 4.1 en la columna Soles, la primer fila 1(std Int) fue una medición de la curva característica I - V que se realizó en el equipo de pruebas fotovoltaicas y se normalizó (como se describe en el **Apéndice B**) a 1000 W/m². En la segunda fila (1), la medición de la curva característica I - V se realizó directamente bajo radiación solar, con un equipo de medición de curva I - V desarrollado en el IER-UNAM. Estos datos también fueron normalizados a 1000 W/m². Los datos del resto de la tabla fueron medidos bajo radiación solar con la luz concentrada como se describe en la *Figura 4.1*.

Tabla 4.1 Resumen de los parámetros de la celda solar a partir de las mediciones presentadas en las *Figuras 3.17, 4.2 y 4.3*

Soles	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	FF	η (%)
1 (std Int)	0.470	6.23	0.44	1.28
1	0.482	6.55	0.36	1.14
1.94	0.512	10.14	0.38	1.00
2.79	0.539	14.48	0.37	1.03
4.31	0.551	19.76	0.35	0.91
7.11	0.568	18.75		
15.8	0.607	34.8		

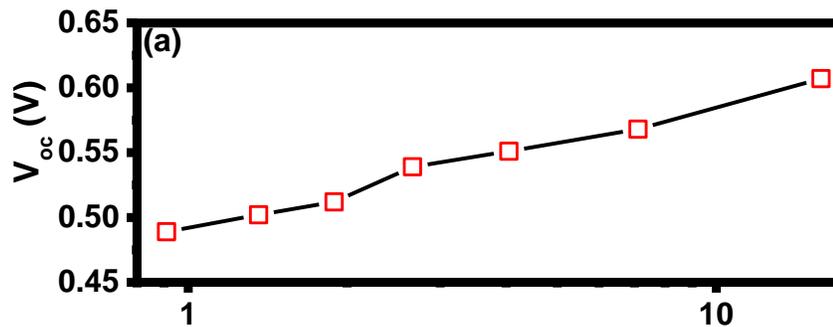


Figura 4.2 (a) Voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y (b) densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) de la celda solar medida bajo radiación solar en un intervalo de intensidad de 1-16 soles; la línea punteada indica la variación de J_{sc} con la intensidad de iluminación (L).

La estabilidad de esta celda solar bajo radiación solar se comprobó con la curva característica I - V presentada en la Figura 4.3. Los valores de I_{sc} , V_{oc} , FF y η presentados en la Figura 4.2 y Tabla 4.1 son de estas mediciones. Aquí, η tiene un valor de 1.28 % para las mediciones hechas en el sistema de pruebas fotovoltaicas en condiciones estándar (std int.) principalmente por el FF mayor a 0.40. Para el caso de la medición realizada directamente bajo radiación solar el FF disminuye debido al incremento de la temperatura durante la medición. En mediciones realizadas para determinar las características de las celdas solares después de permanecer bajo radiación solar concentrada, se ha observado que sus parámetros se mantienen estables, indicando la estabilidad de estas estructuras.

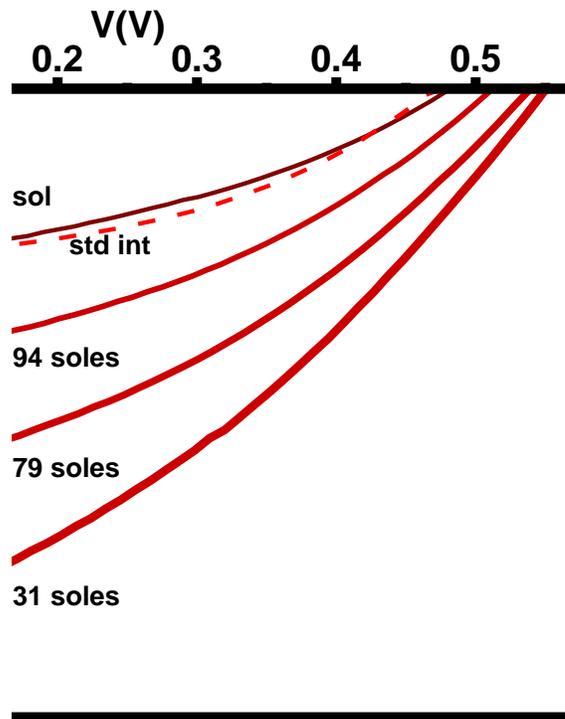


Figura 4.3 Curva característica I-V de la celda solar medida en condiciones estándar en el sistema de pruebas fotovoltaicas (std int.) y las medidas bajo radiación solar (1 sol = 1000 W/m²) de 1 - 4.31 soles.

4.2.2 Módulo fotovoltaico de celdas de SnS-CUB

Para la creación de los módulos se desarrolló una serie de celdas. Se depositaron las celdas en 8 sustratos de SS como los que se mostraron en la *Figura 3.3* (e). Cada uno de estos sustratos contiene 4 celdas de 1.1-1.2 cm² de área. En la Tabla 4.2 (a) se presenta las características de las celdas de la serie 1, donde cada sustrato se etiquetó como MC1 (2, 3 ó 4), el número que sigue corresponde a cada celda de ese sustrato de 1-4. En la Tabla 4.2 (b) los parámetros de las celdas de la serie 2, con etiqueta MCC1 (2, 3 ó 4) para cada sustrato y 1-4 para cada celda de ese sustrato. Todas las celdas solares presentadas en la Tabla 4.2 se depositaron bajo las mismas condiciones y se seleccionaron seis para cada módulo con características similares. Están sombreadas en amarillo las celdas que se utilizaron para el Módulo 1 (M1) y en verde las que se utilizaron para el Módulo 2 (M2).

La mayor eficiencia que se alcanzó en las celdas que se utilizaron para los módulos fue de 0.96 %, con un FF de 0.49. En la gráfica de la *Figura 4.4* se presenta la curva característica de las celdas de 0.9 % comparadas con la de $\eta = 1.28$ % de la mejor celda de este trabajo. En estas celdas

se alcanzó un V_{oc} de más de 500 mV, aunque la J_{sc} fue menor a 6 mA/cm². El problema que se tuvo es que los contactos de pintura de plata no se adherían adecuadamente a la estructura y se desprendían, por lo que se tenía que volver a colocar otro electrodo de plata.

Tabla 4.2 Parámetros de las celdas serie 1 y 2 que se utilizaron para los módulos fotovoltaicos

(a) Serie 1						
MC No./ No. Celda	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{max} (W)	FF	η (%)	Etiqueta para celda en Módulo
MC11	3.14	0.50	8.64E-04	0.46	0.72	M2C1
MC12	3.82	0.51	1.12E-03	0.48	0.93	M2C2
MC13	3.50	0.51	1.05E-03	0.49	0.88	M2C3
MC14	3.78	0.33	3.38E-04	0.27	0.34	
MC21	3.78	0.34	3.41E-04	0.26	0.34	
MC22	3.78	0.50	8.47E-04	0.44	0.85	M2C5
MC23	3.66	0.50	9.69E-04	0.44	0.81	M1C5
MC24	4.37	0.48	8.14E-04	0.39	0.81	M2C6
MC31	3.21	0.40	3.37E-04	0.26	0.34	
MC32	3.73	0.52	1.06E-03	0.49	0.97	M1C4
MC33	3.73	0.51	9.73E-04	0.47	0.88	M1C6
MC34	4.08	0.44	6.28E-04	0.35	0.63	
MC41	3.50	0.42	4.01E-04	0.27	0.40	
MC42	3.84	0.51	8.94E-04	0.46	0.89	M2C4
MC43	3.65	0.51	1.02E-03	0.49	0.92	
MC44	4.06	0.50	8.82E-04	0.44	0.88	

(b) Serie 2						
MC No./ No. Celda	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{max} (W)	FF	η (%)	Etiqueta para celda en Módulo
MCC11	3.78	0.50	6.66E-04	0.36	0.67	
MCC12	3.78	0.49	7.47E-04	0.40	0.75	
MCC13	2.36	0.44	3.48E-04	0.33	0.35	
MCC14	2.36	0.45	3.71E-04	0.35	0.37	
MCC21	3.59	0.23	2.23E-04	0.28	0.22	
MCC22	3.03	0.3	2.65E-04	0.29	0.26	
MCC23	3.30	0.25	2.24E-04	0.28	0.22	
MCC24	3.16	0.25	2.19E-04	0.28	0.22	
MCC31	2.93	0.40	3.69E-04	0.32	0.37	
MCC32	2.93	0.40	3.91E-04	0.33	0.39	
MCC33	3.03	0.44	4.53E-04	0.34	0.45	
MCC34	3.03	0.40	3.81E-04	0.32	0.38	
MCC41	3.21	0.44	4.08E-04	0.29	0.41	
MCC42	3.04	0.46	4.96E-04	0.32	0.45	M1C1
MCC43	3.39	0.49	7.12E-04	0.39	0.65	M1C2
MCC44	3.13	0.49	6.51E-04	0.39	0.59	M1C3

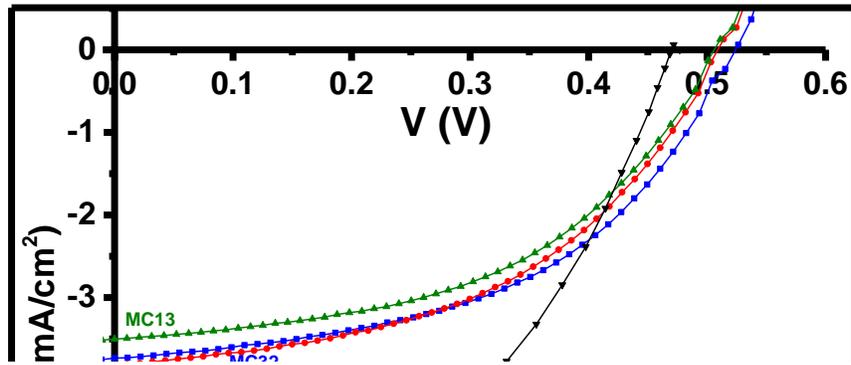


Figura 4.4 Curva característica J-V de las celdas MC32, MC12 y MC13.

Las curvas *J-V* que se muestran en la *Figura 4.4* se midieron antes de que las celdas se cortaran. Para hacer los módulos fotovoltaicos a partir de celdas que se presentaron en la *Tabla 4.2*, se cortó cada sustrato con cuatro celdas, para que estuvieran de manera independiente. Se ensamblaron los módulos sobre una placa fenólica de baquelita con cobre, utilizándose alambres y terminal con tornillo para los electrodos positivo y negativo. Las celdas se colocaron como se muestra en la *Figura 4.5*. Se utilizó la misma configuración en ambos módulos.

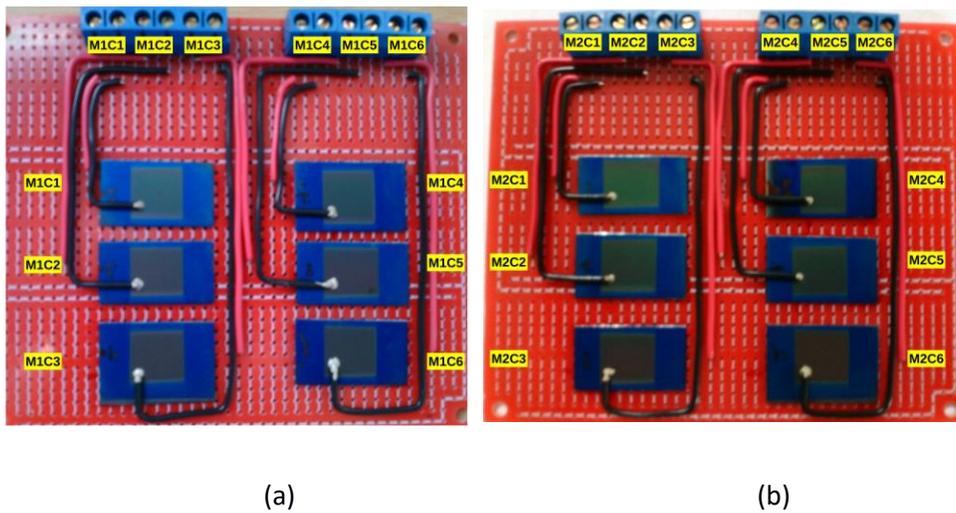


Figura 4.5 (a) Módulo fotovoltaico M1; (b) Módulo fotovoltaico M2.

En la *Figura 4.6* (a) y (b) se muestran las curvas características J - V de las celdas que se utilizaron para los módulos M1 y M2. Del módulo M1, la celda que presenta menor eficiencia de conversión es el número C6 y del módulo M2 la C2. Aunque estas celdas presentaban una η 0.88 y 0.93 %, respectivamente, antes de colocarse en los módulos. Al desprenderse los contactos de plata provocaron esta disminución en la η de estas celdas.

Figura 4.6 (a) Curva J - V de las celdas del módulo M1 y (b) curva J - V de las celdas del módulo M2.

En la Tabla 4.3 se presentan los parámetros de cada una de las celdas que se utilizó para cada módulo. Se eligió cada una de ellas de acuerdo a las características que presentó en la Tabla 4.2 (antes de colocarse en los módulos). Los parámetros de V_{oc} y J_{sc} de las diferentes celdas deben ser muy similares para evitar pérdidas en la η cuando las celdas se interconecten en serie o en paralelo.

Tabla 4.3 Parámetros de las celdas del módulo M1 y M2

M1						
M No. / C No.	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{max} (W)	FF	η (%)	Área (cm ²)
M1C1	3.97	0.52	9.61E-04	0.42	0.87	1.1
M1C2	3.93	0.53	9.99E-04	0.44	0.91	1.1
M1C3	4.07	0.52	9.90E-04	0.43	0.90	1.1
M1C4	4.21	0.53	1.07E-03	0.44	0.97	1.1
M1C5	3.86	0.51	9.87E-04	0.42	0.82	1.2
M1C6	3.86	0.46	6.47E-04	0.33	0.59	1.1
M2						
M2C1	3.62	0.51	9.44E-04	0.43	0.79	1.2
M2C2	4.21	0.42	6.88E-04	0.32	0.57	1.2
M2C3	3.95	0.51	1.07E-03	0.44	0.89	1.2
M2C4	3.68	0.48	7.12E-04	0.37	0.65	1.1
M2C5	3.99	0.49	9.84E-04	0.41	0.82	1.2
M2C6	3.70	0.49	8.75E-04	0.40	0.73	1.2

Figura 4.7 (a) Celdas C1 y C2 del módulo M1, interconectadas en serie y paralelo, (b) celdas C5 y C6 del módulo M2, interconectadas en serie y paralelo, (c) celdas C1-C5 del módulo M1, interconectadas en serie y (d) celdas C1, C3-C6 del módulo M2, interconectadas en serie.

En la *Figura 4.7* se muestran las curvas I - V de algunas de las celdas de los módulos conectadas en serie o paralelo. La medición de estas curvas se realizó en el equipo de pruebas fotovoltaicas (PTS) y se normalizaron a 1000 W/m^2 como se describe en el **Apéndice B**. En la *Figura 4.7* (a) se muestran las curvas I - V de la celda C1 y C2 del módulo M1, así como su interconexión en serie y paralelo; donde se obtiene un V_{oc} de 1 V cuando se interconectan en serie con I_{sc} de 4.3 mA. Y se obtiene un V_{oc} de 500 mV con I_{sc} 8.4 mA cuando se interconectan en paralelo. En la *Figura 4.7* (b) se muestra la curva característica I - V de las celdas C5 y C6 del módulo M2, al interconectar estas dos celdas en serie se obtiene un V_{oc} de 1 V con I_{sc} de 4.5 mA. Al interconectar las celdas en paralelo tienen un V_{oc} de 500 mV con I_{sc} 9 mA. En la *Figura 4.7* (c) se presenta la curva I - V de la celda C4 y la curva I - V de cinco celdas de módulo M1 C1-C5 interconectadas en serie, obteniéndose un V_{oc} de 2.6 V con I_{sc} de 4.5 mA. Las celdas que se interconectaron en serie del módulo M2 fueron C1, C3-C5 con

un V_{oc} 2.5 V e I_{sc} de 4.7 mA, como se observa en la curva I - V de la *Figura 4.7* (d). La eficiencia de estos módulos con cinco celdas conectadas en serie fue de 0.77 % para el módulo M1 y 0.81 % para el módulo M2 con un área de 5.6 y 5.9 cm², respectivamente. Estos datos se presentan en la Tabla 4.4. Al interconectar los dos módulos en un arreglo serie-paralelo, es decir, el módulo M1 y M2 con cinco celdas conectadas en serie y estos dos módulos se interconectan en paralelo, se obtiene un V_{oc} de 2.54 V con una corriente de 9.8 mA, con un área activa total de 11.5 cm². Al realizar una interconexión de celdas en serie ó paralelo, se espera que cuando se conecten en serie el voltaje se multiplique por el número de celdas conectadas y en la interconexión en paralelo un resultado similar, pero con la corriente. Este efecto es lo que se observó en los resultados presentados de las interconexiones hechas en cada uno de los módulos.

Tabla 4.4 Parámetros evaluados de la *Figura 4.7* (a)-(d) de las celdas interconectadas en serie o paralelo en cada uno de los módulos

Módulo No	I_{sc} (mA)	V_{oc} (V)	R_s (Ω)	R_p (Ω)	P_{max} (W)	FF	η (%)	Área (cm ²)
Módulo 1 C1-C2 Serie	4.37	1.04	70	450	2.02E-03	0.445	0.92	2.2
Módulo 1 C1-C2 Paralelo	8.40	0.53	18	165	1.95E-03	0.441	0.89	2.2
Módulo 2 C5-C6 Serie	4.63	0.98	70	350	1.86E-03	0.41	0.78	2.4
Módulo 2 C5-C6 Paralelo	9.02	0.49	13	120	1.80E-03	0.41	0.75	2.4
Módulo 1	4.56	2.65	400	971	4.33E-03	0.36	0.77	5.6
Módulo 2	4.83	2.55	222	980	4.82E-03	0.39	0.82	5.9
M1 y M2 Paralelo	9.80	2.54						11.5

Los dos módulos se colocaron bajo radiación solar durante tres horas de 9:30 am a 12:30 pm con una intensidad de radiación solar de 990 W/m². Pasando estas tres horas se midió la I_{sc} y el V_{oc} de cada una de las celdas. Como es de esperarse el V_{oc} disminuye con la temperatura y la I_{sc} incrementa ligeramente. Se dejaron enfriar hasta una temperatura de 25 °C, para volver a medir los valores de V_{oc} e I_{sc} . En la Tabla 4.5 se presentan los valores de J_{sc} y V_{oc} medidos inmediatamente después de que se dejaron las celdas bajo radiación solar (calientes) y cuando las celdas se enfriaron (fríos). Cuando se dejan enfriar el V_{oc} vuelve aumentar y la J_{sc} disminuye.

Tabla 4.5 Estabilización de las celdas del módulo bajo radiación solar

M No. / C No.	Calientes (60 °C)		Fríos (25 °C)	
	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)
M1C1	4.01	0.448	3.75	0.517
M1C2	3.94	0.451	3.65	0.522
M1C3	4.03	0.441	3.75	0.504
M1C4	4.27	0.453	3.85	0.521
M1C5	3.83	0.428	3.71	0.469
M1C6	3.85	0.408	3.67	0.453
M2C1	3.76	0.438	3.57	0.506
M2C2	4.04	0.378	3.9	0.411
M2C3	3.71	0.446	3.64	0.491
M2C4	3.59	0.413	3.44	0.457
M2C5	3.86	0.438	3.71	0.483
M2C6	3.46	0.431	3.62	0.478

Figura 4.8 (a) Curva característica J - V de las celdas del módulo M1 y (b) curva característica J - V de las celdas del módulo M2; medidas cuatro meses después de que se hicieron los módulos.

En la *Figura 4.8* (a) y (b) se muestran las curvas características J - V de las celdas de cada uno de los módulos medidas cuatro meses después de su fabricación. Aquí ya presentan una mayor diferencia entre cada celda, aunque sigue siendo significativa la diferencia de la curva J - V de la celda C6 del módulo M1 y C2 del módulo M2 con respecto a las demás curvas; como se presentó en la *Figura 4.6*. En la *Tabla 4.6* se describen los parámetros de la curva J - V de cada una de las celdas. Aquí ya se observa una disminución en la eficiencia de cada una de las celdas con respecto a la que se tenía cuando se hicieron los módulos. Esta disminución se debe a que el contacto de pintura de

plata presenta algún grado de oxidación; como se observa a simple vista; y esta oxidación lo que provoca es una mayor resistencia a la colección de cargas.

Tabla 4.6 Parámetros de las celdas de los módulos cuatro meses después de su fabricación

Módulo M1					
M No./ No. Celda	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	P_{max} (W)	FF	η (%)
M1C1	3.96	0.53	9.14E-04	0.40	0.83
M1C2	3.78	0.53	9.38E-04	0.43	0.85
M1C3	4.01	0.52	9.44E-04	0.41	0.86
M1C4	4.08	0.53	1.02E-03	0.43	0.93
M1C5	3.76	0.50	8.26E-04	0.36	0.69
M1C6	3.73	0.45	5.03E-04	0.28	0.46
Módulo M2					
M2C1	3.49	0.53	8.85E-04	0.40	0.74
M2C2	4.19	0.44	6.63E-04	0.30	0.55
M2C3	3.83	0.52	9.83E-04	0.41	0.82
M2C4	3.73	0.47	7.16E-04	0.37	0.65
M2C5	3.82	0.51	9.25E-04	0.39	0.77
M2C6	4.09	0.49	9.36E-04	0.39	0.78

En la *Figura 4.9 (a)* se presenta las curvas características J - V de la celda C1 del módulo M1 en el que el electrodo de pintura de plata en la celda no se desprendió. La curva J - V de la celda C1 se midió en diferentes ocasiones desde que se elaboró, hasta que se colocó en la placa de baquelita para formar parte del módulo M1. La curva 1 J - V de la celda C1 del módulo M1, presentada en la *Figura 4.9 (a)* es la medición de la celda cuando aún no estaba colocada en el módulo M1. Aquí presenta un FF de 0.32. Después de que las celdas se fabrican pasan por un proceso de estabilización en la que se les hace un tratamiento en iluminación (*light soaking*) con una lámpara de tungsteno-halógeno de 1000 W/m² durante dos periodos de 15 minutos con la finalidad de que se estabilicen más rápido. La estabilización de la celda se refiere a que la curva característica J - V no varíe con el tiempo, y así la medición sea similar a la que se hizo cuando recién se elaboraron o tres meses después. Al medir la curva J - V después de la estabilización observaremos que los parámetros de la celda mejoran como se observó en la medición 2 (curva roja). La medición 3 (curva azul) es después de aplicar otro tratamiento en iluminación, pero ahora bajo radiación solar durante 3 horas. La medición de la curva 4 es después de tres meses de la medición 3. Con la medición de la curva J - V de la celda C1 del módulo M1 se puede observar que la J_{sc} disminuye al igual que el V_{oc} . Esto podría deberse a que el electrodo de pintura de plata se está oxidando y esto provoca un aumento en la resistencia en serie al paso de los portadores de carga, esta oxidación se presenta ya que las celdas

en los módulos se encuentran en contacto con el medio ambiente. Estos módulos no tienen ningún tipo de encapsulado.

Figura 4.9 (a) Curva característica J - V de la celda C1 del módulo M1, (b) Curva J - V de la celda C2 del módulo M1 y (c) Curva J - V de la celda C6 del módulo M2.

Para el caso de las celdas C2 del módulo M1 y C6 del módulo M2 de la *Figura 4.9* (b) y (c) los electrodos de pintura de plata de la celda C2 y C6 se desprendieron antes de hacer la medición 4. Entonces se volvió a colocar más pintura de plata para volver a pegar los cables sobre las celdas. En (b) se observó una disminución en la J_{sc} , mientras que en (c) hubo un aumento. La discrepancia en los parámetros de las estructuras es debido a la forma en cómo se colocan los electrodos, que fue con pintura de plata.

4.2.3 Simulación de las curvas J - V de la celda M1C1

Aplicando la ecuación de Shockley (ecuación 1.34), se obtuvieron los parámetros de J_0 , n , r_s y r_p para las curvas J - V de la celda C1, del módulo M1. En la *Figura 4.10* las curvas con símbolos representan los datos experimentales y la curva con línea continua los datos simulados.

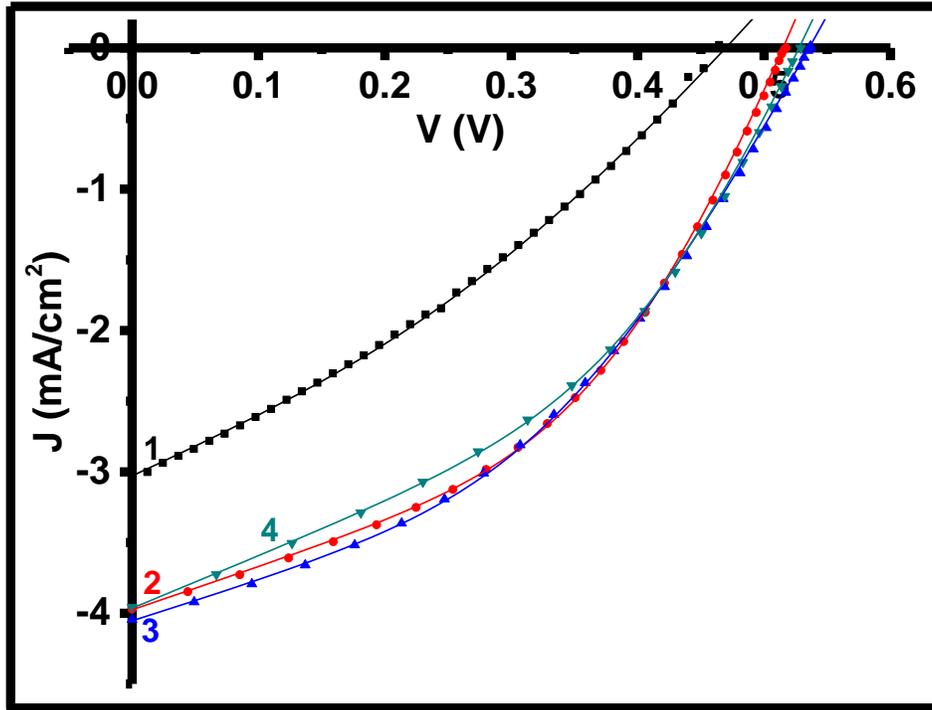


Figura 4.10 Celda C1 del módulo M1.

Los datos que se obtuvieron de la simulación se presentan en la Tabla 4.7, en la curva 1, J_0 es mayor en comparación con las otras y esto se observa en el bajo V_{oc} , r_s es muy grande lo que provoca una baja densidad de corriente. Los valores de los parámetros de las curvas 2-4 son muy similares, ya que es la celda C1 después de su estabilización.

Tabla 4.7 Parámetros de la celda M1C1

Celda	J_0 (mA/cm ²)	J_L (mA/cm ²)	n	r_s (Ω cm ²)	r_p (Ω cm ²)	η (%)
Curva 1	1.20E-04	4.47	1.9	80	170	0.45
Curva 2	7.50E-05	4.4	1.9	32	300	0.88
Curva 3	5.70E-05	4.67	1.91	46.78	309	0.87
Curva 4	5.30E-05	4.55	1.91	35	237	0.84

4.3 Conclusiones

De los resultados presentados en este capítulo podemos concluir que la estructura tipo sustrato de las celdas solares de SnS-CUB con la configuración SS/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al es estable porque sus características permanecen aún después de estar bajo radiación solar concentrada, alcanzando una I_{sc} de 35 mA a 16 soles. En el desarrollo de los prototipos de los módulos las características de las celdas que se utilizaron eran muy similares para evitar pérdidas en la eficiencia de los módulos. Al interconectar las celdas en serie, el voltaje se multiplicó por el número de celdas interconectadas y en el caso de la interconexión en paralelo tiene que multiplicarse la corriente, que fue lo que se observó en estos casos.

En una interconexión serie-paralelo se obtuvo un V_{oc} de 2.54 V e I_{sc} de 9.80 mA. La disminución de la eficiencia la atribuimos al uso de pintura de plata que se utilizó para colocar los electrodos, ya que este material se oxida a la intemperie.

Conclusiones generales y sugerencias para trabajo futuro

Este trabajo se enfocó al desarrollo y caracterización de películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) como material absorbedor, además de su aplicación en celdas solares fotovoltaicas. Se trabajó con dos formulaciones químicas para obtener este material. De una de ellas al variar la temperatura de depósito, el SnS crece con diferente estructura cristalina y por consecuencia sus propiedades ópticas y eléctricas son diferentes. A temperaturas menores de 30 °C el SnS crece en estructura cúbica (SnS-CUB) con una constante de red $a = 11.5944 \text{ \AA}$. Anteriormente esta estructura era identificada como zinc blenda, pero en el patrón de difracción de rayos-X (XRD) no todos los picos eran identificados. Ahora con esta nueva asignación a una estructura cristalina cúbica, todos los picos son identificados. Al hacer el depósito a temperaturas mayores a 35 °C, el SnS crece en estructura ortorrómbica (SnS-ORT) semejante a la del mineral Herzenbergita con constantes de red $a=4.329$, $b=11.1192$ y $c=3.984 \text{ \AA}$. Las películas de SnS-ORT tienen una brecha de energía (E_g) indirecta de 1.1 eV y las de SnS-CUB tienen 1.7 eV en transición directa. El SnS en película delgada es un material que tiene alto coeficiente de absorción del orden de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$, lo que indica que son buenos absorbedores ópticos para ser utilizados en celdas solares. Presentan una conductividad eléctrica del orden de $10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el SnS-ORT y de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el SnS-CUB. Al someter a

tratamiento térmico las películas de SnS-CUB hasta 400 °C en atmósfera de nitrógeno, la estructura cristalina cúbica del material permanece estable sin que se formen otras fases.

Las películas de SnS fueron utilizadas como absorbedores en celdas solares en configuración superestrato y sustrato. En la configuración superestrato se utilizaron películas delgadas de CdS con E_g de 2.5 eV como capa ventana. Con SnS-ORT sólo se obtuvo un V_{oc} de 0.27 V y J_{sc} de 1.13 mA/cm² alcanzando una η de sólo 0.10 %. Sin embargo, con SnS-CUB se alcanzó una η de 0.80 %, con V_{oc} de 0.53 V, J_{sc} de 4.18 mA/cm² y FF de 0.36. En esta misma configuración, pero con una capa de ZnS entre del CdS y SnS, se alcanzaron voltajes de circuito abierto de hasta 0.50 V, pero con muy baja J_{sc} . La incorporación de las capas de óxido de estaño y óxido de zinc como capa buffer entre el TCO y CdS, resultó en un bajo $V_{oc} < 0.2$ V. Se realizó una simulación teórica-experimental de la ecuación de Shockley que representa el comportamiento de una celda solar real con los datos obtenidos de la curva característica J - V . Para estas celdas en configuración superestrato se obtuvo que la J_0 varía de 10^{-2} - 10^{-5} mA/cm² siendo mayor para las estructuras con menor V_{oc} y menor para las de mayor V_{oc} , lo que significa que las longitudes de difusión de los portadores de carga son menores para las celdas de bajo voltaje como en el caso de la estructura TCO/ZnO/CdS/SnS-CUB/C a diferencia de la estructura que no tienen la capa de ZnO.

Las celdas solares de configuración sustrato se elaboraron sobre una lámina de acero inoxidable (SS) utilizándose como contacto trasero. Se encontró que al realizarle un tratamiento en HCl a la lámina de SS se obtenía mayor colección de fotones y por lo tanto mayor rendimiento en las celdas. La mejor eficiencia reportada en este trabajo se obtuvo en una celda solar de este tipo con SnS-CUB de 500 nm de espesor como absorbedor, CdS de 50 nm, ZnO de 180 nm y 450 nm de ZnO:Al como contacto frontal conductor transparente. La eficiencia alcanzada fue de 1.28 % con V_{oc} de 0.47 V y J_{sc} de 6.23 mA/cm². Con este material se podría alcanzar una densidad de corriente fotogenerada de 20.4 mA/cm². Sin embargo, la J_{sc} de la celda es sólo la tercera parte de la estimada. Esta estructura alcanza 37 % de eficiencia cuántica externa máxima a una longitud de onda de 500 nm, que es donde empieza a absorber la capa de CdS.

La celda solar de mayor eficiencia que se obtuvo en este trabajo fue sometida a radiación solar concentrada de hasta 16 soles, obteniéndose una corriente de 35 mA con V_{oc} de 0.60 V. Utilizando esta misma configuración se elaboraron varias celdas para fabricar dos prototipos de módulos. En una interconexión serie-paralelo de los dos módulos se obtuvo un V_{oc} de 2.54 V e I_{sc} de 9.8 mA.

Sugerencias para trabajo futuro

Para mejorar el desempeño fotovoltaico de las celdas solares de películas delgadas de SnS presentadas en esta tesis, se necesita más investigación en el mejoramiento de las propiedades de la capa absorbadora, el uso de diseño y los otros componentes apropiados para la colección eficiente de los portadores carga. Algunos trabajos emergentes de los resultados del presente trabajo son las siguientes.

- Incrementar el tamaño de cristal en las películas delgadas de SnS-CUB y SnS-ORT que es de ~ 20 nm. Estos tamaños de cristal son de hasta micrómetros en las celdas solares de altas eficiencias. Investigaciones en el mejoramiento del tamaño de cristal por métodos in-situ durante el crecimiento de las películas o a través de tratamientos post depósitos de las películas, mejorará el desempeño de la capa absorbadora evitando las pérdidas por recombinación en las fronteras de grano.
- Determinar los defectos y métodos para controlar los defectos en las películas delgadas de la capa absorbadora y el impacto de los defectos en el desempeño de las películas en celdas solares.
- Establecer el material apropiado para formar una mejor heterounión que facilitará la adecuada alineación entre las bandas de energía. Los óxidos de zinc, $(Zn(O,S))$ y $Zn_{1-x}Mg_xO$ con composiciones y espesores optimizados son uno de los ejemplos que se citan en la literatura. Se ha iniciado la investigación en dichas películas delgadas en este laboratorio con el propósito de sustituir la capa de CdS en las celdas solares de SnS y mejorar sus características.
- Realizar un trabajo más profundo en diferentes tipos de contactos, así como diferentes métodos para colocarlos.

Publicaciones y congresos

Publicaciones

1. Ana Rosa Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition*, Solid State Sciences, 2014, **30**, 26-35, DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.002.
2. A. R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Alvarez, O. Gomez-Daza, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, *Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure*, Phys. Status Solidi A, 2015, **212**, No. 10, 2332 – 2340, DOI 10.1002/pssa.201532405.
3. P. K. Nair, A. R. Garcia-Angelmo, M. T. S. Nair, *Cubic and orthorhombic SnS thin-film absorbers for tin sulfide solar cells*, Phys. Status Solidi A, 2015, **213**, 170-177, DOI 10.1002/pssa.201532426.
4. R. E. Abutbul, A. R. Garcia-Angelmo, Z. Burshtein, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Y. Golan, *Crystal structure of a large cubic tin monosulfide polymorph: an unraveled puzzle*, CrystEngComm, 2016, DOI: 10.1039/C6CE00647G.

Congresos

1. *Nanostructured SnO₂ thin films produced via heating chemically deposited SnS thin films*, Autores: Ana Rosa Garcia Angelmo, M. T. S. Nair, P. K. Nair, VI International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, 23-27 de septiembre de 2013, Mérida, Yucatán.
2. *SnS/ZnOZnO:Al, and SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al solar cell structures using chemically deposited SnS thin films*, Autores: Ana Rosa Garcia-Angelmo, R. Romano Trujillo, Oscar Gomezdaza, José Campos Alvarez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, 2015 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, 11-15 de mayo de 2015, Lille, Francia.

Bibliografía

- [1] P. Jackson, D. Hariskos, R. Wuerz, O. Kiowski, A. Bauer, T. M. Friedlmeier, M. Powalla, Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%, *Physica Status Solidi RRL* 9, No. 1 (2015) 28–31, DOI 10.1002/pssr.201409520.
- [2] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, Solar cell efficiency tables (version 47), *Progress in Photovoltaics: Research Applications* 24 (2016) 3 – 11, DOI: 10.1002/pip.2728.
- [3] U.S. Department of Energy, Critical Materials Strategy, (2011); European Commission, Critical Raw Materials for the EU, (2010) citados en M. P. Paranthaman, W. Wong-Ng, R. Bhattacharya, Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells (Capítulo 2 Earth-Abundant Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (CZTSSe) Solar Cells), *Springer Series in Materials Science* 218 (2016) 25-75, DOI: 10.1007/978-3-319-20331-7_2.
- [4] V. Avrutin, N. Izyumskaya, H. Morkoc, Amorphous and micromorph Si solar cells: current status and Outlook, *Turkish Journal of Physics* 38 (2014) 526 – 542, DOI: 10.3906/fiz-1406-14.
- [5] D. E. Carlson, C. R. Wronski, Amorphous silicon solar cell, *Applied Physics Letters* 28 (1976) 671-673; DOI: 10.1063/1.88617.
- [6] W. Wang, H. Povolny, W. Du, X.B. Liao, X. Deng, Triple-junction a-Si solar cells with heavily doped thin interface layers at the tunnel junctions, *IEEE* (2002) 1082-1085, DOI: 10.1109/PVSC.2002.1190793
- [7] H. Sai, T. Matsui, T. Koida, K. Matsubara, M. Kondo, S. Sugiyama, H. Katayama, Y. Takeuchi, I. Yoshida, Triple-junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6%, *Applied physics letters* 106 (2015) 213902 (1-4), DOI: 10.1063/1.4921794.
- [8] L. L. Kazmerski, F. R. White, G. K. Morgan, Thin-film CuInSe₂/CdS heterojunction solar cells, *Applied Physics Letters* 29 (1976) 268-270, DOI: 10.1063/1.89041.
- [9] R. A. Mickelsen, W. S. Chin, Y. R. Hsiao, V. E. Lowe, Polycrystalline Thiin-Film, CuInSe₂/CdZnS Solar Cells, *IEEE Transactions on electron devices* ED-31 (1984) 542-546, DOI: 10.1109/T-ED.1984.21566.

- [10] A. M. Gabor, J. R. Tuttle, D. S. Albin, M. A. Contreras, R. Noufi, A. M. Hermann, High-efficiency $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells made from $(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{Se}_3$ precursor films, *Applied Physics Letters* 65 (1994) 198-200, DOI: 10.1063/1.112670.
- [11] K. Ramanathan, F. S. Hasoon, S. Smith, D. L. Young, M. A. Contreras, P. K. Johnson, A. O. Pudov, J. R. Sites, Surface treatment of CuInGaSe_2 thin films and its effect on the photovoltaic properties of solar cells, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 64 (2003) 1495–1498, DOI:10.1016/S0022-3697(03)00169-0.
- [12] GmbH, S. (2016). *Solar Frontier hits 22.3% on CIGS cell*. [online] pv magazine. Disponible en: http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/solar-frontier-hits-223-on-cigs-cell_100022342/#axzz4AN0ruz8x. [Accesado el 20 junio de 2016].
- [13] R. Scheer, H. W. Schock. (2011). *Chalcogenide Photovoltaics*. Singapore: WILEY-VCH Verlag & Co. KGaA.
- [14] N. Nakayama, H. Matsumoto, K. Yamaguchi, S. Ikegami, Y. Hioki, Ceramic thin films CdTe Solar cells, *Japan J. Appl. Phys.* 15 (1976) 2281-2282.
- [15] J. Britt, C. Ferekides, Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *Applied Physics Letters* 62 (1993) 2851-2852, DOI: 10.1063/1.109629.
- [16] Anon, (2016). [online] Disponible en: <http://www.greentechmedia.com/articles/read/First-Solar-Hits-Record-22.1-Conversion-Efficiency-For-CdTe-Solar-Cell> [Accesado el 20 junio de 2016]. <http://www.greentechmedia.com/articles/read/First-Solar-Hits-Record-22.1-Conversion-Efficiency-For-CdTe-Solar-Cell>.
- [17] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455–2460, DOI:10.1016/j.tsf.2008.11.002.
- [18] T. K. Todorov, K. B. Reuter, D. B. Mitzi, High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber, *Adv. Mater.* 22 (2010) E156–E159, DOI: 10.1002/adma.200904155.
- [19] D. Aaron R. Barkhouse, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, D. B. Mitzi, Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 20 (2012) 6 – 11, DOI: 10.1002/pip.1160.
- [20] W. Wang, M. T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T. K. Todorov, Y. Zhu, D. B. Mitzi, Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465 (1-5) DOI: 10.1002/aenm.201301465.
- [21] F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, H.-C. Kim, R. D. Miller, Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials, *Renewable Energy* 36 (2011) 2753-2758, DOI:10.1016/j.renene.2011.03.010.
- [22] T. Markvart, L. Castañer. (2013). *Handbook of Photovoltaics Fundamentals and applications*. USA: Elsevier.
- [23] J. Nelson. (2003). *The physics of Solar Cells*. UK: Imperial College.
- [24] S. M Sze (1981). *Physics of semiconductor Devices*. New York: John Wiley & Sons.

- [25] M. Gloeckler (2015) Tesis Device physics of Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells, Colorado State University.
- [26] A. R. Garcia A. (2011) Tesis Investigaciones de las características fotovoltaicas de heterouniones de películas delgadas de sulfuros de estaño con capas ventana de diferentes calcogenuros, CIE-UNAM.
- [27] D. Abou-Ras, T. Kirchartz, U. Rau (2011) Advanced Characterization Techniques for Thin Film Solar Cells, Alemania, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [28] R. Klenk, Characterisation and modelling of chalcopyrite solar cells, *Thin Solid Films* 387 (2001) 135-140, DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01736-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01736-3).
- [29] A. M. A. Haleem, M. Ichimura, Experimental determination of band offsets at the SnS/CdS and SnS/InSxOy heterojunctions, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 034507 (1-5), DOI: 10.1063/1.3294619.
- [30] M. Sugiyama, K. T. R. Reddy, N. Revathi, Y. Shimamoto, Y. Murata, Band offset of SnS solar cell structure measured by X-ray photoelectron spectroscopy, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7429–7431, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.133.
- [31] L. A. Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 132111 (1-3) DOI: 10.1063/1.4801313.
- [32] P. Sinsermsuksakul, K. Hartman, S. B. Kim, J. Heo, L. Sun, H. H. Park, R. Chakraborty, T. Buonassisi, R. G. Gordon, Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a zinc oxysulfide buffer layer, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 053901 (1-5) DOI: 10.1063/1.4789855.
- [33] ASTM International Designation: E 1021 – 06, Standard Test Method for Spectral Responsivity Measurements of Photovoltaic Devices Subcommittee E44.09 on Photovoltaic Electric Power Conversion de ASTM Committee E44 on Solar, Geothermal and Other Alternative Energy Sources, Edición Nov. 1 (2006).
- [34] Pveducation.org. (2016). *Quantum Efficiency | PVEducation*. [online] Disponible en: <http://pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/quantum-efficiency> [Accesado 20 junio de 2016].
- [35] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition, *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2008) D517-D525, DOI: 10.1149/1.2917198.
- [36] F. Jiang, H. Shen, C. Gao, B. Liu, L. Lin, Z. Shen, Preparation and properties of SnS film grown by two-stage process, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4901–4905, DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.12.143.
- [37] C. Gao, H. Shen, L. Sun, H. Huang, L. Lu, H. Cai, Preparation of SnS films with zinc blende structure by successive ionic layer adsorption and reaction method, *Materials Letters* 64 (2010) 2177–2179, DOI: 10.1016/j.matlet.2010.07.002.

- [38] R. E. Banai, H. Lee, M. A. Motyka, R. Chandrasekharan, N. J. Podraza, J. R. S. Brownson, M. W. Horn, Optical Properties of Sputtered SnS Thin Films for Photovoltaic Absorbers, *IEEE Journal of photovoltaics* 3 (2013) 1084-1089, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2013.2251758.
- [39] A. Akkari, M. Reghima, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, Effect of copper doping on physical properties of nanocrystallized SnS zinc blend thin films grown by chemical bath deposition, *J Mater Sci* 47 (2012) 1365–1371, DOI: 10.1007/s10853-011-5912-y.
- [40] E. Guneri, F. Gode, C. Ulutas, F. Kirmizigul, G. Altindemir, C. Gumus, Properties of p-type SnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Chalcogenide Letters* 7 (2010) 685-694.
- [41] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. Ramesh, K. A. Chandrasekharan, M. Prashantha, Preparation and Characterization of SnS Thin Films for Solar Cell Application, *International Journal of Soft Computing and Engineering (IJSCE)* 1 (2011) 38-40.
- [42] W. Albers, C. Haas, H. J. Vink, J. D. Wasscher, Investigations on SnS, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 2220-2225 (1961), DOI: 10.1063/1.1777047.
- [43] K. T. R. Reddy, P. P. Reddy, P. K. Datta, R. W. Miles, Formation of polycrystalline SnS layers by a two-step process, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 116–119, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01520-6.
- [44] K. T. R. Reddy, M. V. Reddy, M. Leach, J. K. Tan, D. Y. Jang, R. W. Miles, Crystalline behaviour of SnS layers produced by sulfurization of Sn films using H₂S, *AIP Conference Proceedings* 1447 (2012) 709-710, DOI: 10.1063/1.4710200.
- [45] M. Leach, K. T. R. Reddy, M. V. Reddy, J. K. Tan, D. Y. Jang, R. W. Miles, Tin Sulphide Thin Films Synthesised using a Two Step Process, *Energy Procedia* 15 (2012) 371 – 378, DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.045.
- [46] J. Y. Kim, S. M. George, Tin Monosulfide Thin Films Grown by Atomic Layer Deposition Using Tin 2,4-Pentanedionate and Hydrogen Sulfide, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 17597–17603, DOI: 10.1021/jp9120244.
- [47] P. Sinsersuksakul, J. Heo, W. Noh, A. S. Hock, R. G. Gordon, Atomic Layer Deposition of Tin Monosulfide Thin Films, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 1116–1125, DOI: 10.1002/aenm.201100330.
- [48] C. Cifuentes, M. Botero, E. Romero, C. Calderón, G. Gordillo, Optical and Structural Studies on SnS Films Grown by Co-Evaporation, *Brazilian Journal of Physics* 36 (2006) 1046-1049, DOI: 10.1590/S0103-97332006000600066.
- [49] N. K. Reddy, K. Ramesh, R. Ganesan, K. T. R. Reddy, K. R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, Synthesis and characterization of co-evaporated tin sulphide thin films, *Appl. Phys. A* 83 (2006) 133–138, DOI: 10.1007/s00339-005-3475-y.
- [50] Yanuar, F. Guastavino, C. Llinares, K. Djessas, G. Masse, SnS thin films grown by close-spaced vapor transport, *Journal of materials science letters* 19 (2000) 2135– 2137.
- [51] X. Zhan, C. Shi, X. Shen, M. Yao, Y. Zhang, Preparation of SnS Thin Films by Close-spaced Sublimation at Different Source Temperatures, *Advanced Materials Research* 590 (2012) 148-152, DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.590.148.
- [52] S. A. Bashkirov, V. F. Gremenok, V. A. Ivanov, V. V. Lazenka, K. Bente, Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications, *Thin Solid Films* 520 (2012) 5807–5810, DOI:10.1016/j.tsf.2012.04.030.

- [53] W. Wang, K. K. Leung, W. K. Fong, S. F. Wang, Y. Y. Hui, S. P. Lau, Z. Chen, L. J. Shi, C. B. Cao, C. Surya, Molecular beam epitaxy growth of high quality p-doped SnS van der Waals epitaxy on a graphene buffer layer, *Journal of Applied Physics* 111 (2012) 093520 (1-8) DOI: 10.1063/1.4709732.
- [54] A. A. Shama, H. M. Zeyada, Electronic dielectric constants of thermally evaporated SnS thin films, *Optical Materials* 24 (2003) 555–561, DOI:10.1016/S0925-3467(03)00138-1.
- [55] M. M. El-Nahass, H. M. Zeyada, M. S. Aziz, N. A. El-Ghamaz, Optical properties of thermally evaporated SnS thin films, *Optical Materials* 20 (2002) 159–170, DOI: 10.1016/S0925-3467(02)00030-7.
- [56] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, M. Prashantha, C. Kumar, K. Ramesh, Photovoltaic structures using thermally evaporated SnS and CdS thin films, *Thin Solid Films* 545 (2013) 543–547, DOI: 10.1016/j.tsf.2013.08.078.
- [57] O. E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, Thin films of tin sulphide for use in thin film solar cell devices, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2485–2488, DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.023.
- [58] R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, I. Forbes, Thermally evaporated thin films of SnS for application in solar cell devices, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4702–4705, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.03.003.
- [59] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, V. Ganesan, E.S.R. Gopal, K. T. R. Reddy, Influence of substrate temperature on Surface structure and electrical resistivity of the evaporated tin sulphide films, *Applied Surface Science* 253 (2006) 1673–1676, DOI: 10.1016/j.apsusc.2006.03.005.
- [60] K. Hartman, J. L. Johnson, M. I. Bertoni, D. Recht, M. J. Aziz, M. A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin-films by RF sputtering at room temperatura, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7421–7424, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.186.
- [61] R. E. Banai, J. C. Cordell, G. Lindwall, N. J. Tanen, S. L. Shang, J. R. Nasr, Z. K. Liu, J. R. S. Brownson, M. W. Horn, Control of Phase in Tin Sulfide Thin Films Produced via RF- Sputtering of SnS₂ Target with Post-deposition Annealing, *Journal of ELECTRONIC MATERIALS* 45 (2016) 499-508, DOI: 10.1007/s11664-015-4137-2.
- [62] S. S. Hegde, A. G. Kunjomana, K. A. Chandrasekharan, K. Ramesh, M. Prashantha, Optical and electrical properties of SnS semiconductor crystals grown by physical vapor deposition technique, *Physica B* 406 (2011) 1143–1148, DOI: 10.1016/j.physb.2010.12.068.
- [63] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Photoelectrochemical characteristics of brush plated tin sulfide thin films, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 79 (2003) 57–65, DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00366-5.
- [64] P. P. Hankare, A. V. Jadhav, P. A. Chate, K. C. Rathod, P. A. Chavan, S. A. Ingole, Synthesis and characterization of tin sulphide thin films grown by chemical bath deposition technique, *Journal of Alloys and Compounds* 463 (2008) 581–584, DOI: 10.1016/j.jallcom.2007.11.065.
- [65] F. Gode, E. Guneri, O. Baglayan, Effect of tri-sodium citrate concentration on structural, optical and electrical properties of chemically deposited tin sulfide films, *Applied Surface Science* 318 (2014) 227–233, DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.04.128.

- [66] K. T. R. Reddy, G. Sreedevi, K. Ramya, R. W. Miles, Physical Properties of Nano-crystalline SnS₂ Layers Grown by Chemical Bath Deposition, *Energy Procedia* 15 (2012) 340 – 346, DOI: 10.1016/j.egypro.2012.02.041.
- [67] Y. Jayasree, U. Chalapathi, P. U. Bhaskar, V. S. Raja, Effect of precursor concentration and bath temperatura on the growth of chemical bath deposited tin sulphide thin films, *Applied Surface Science* 258 (2012) 2732–2740, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.10.124.
- [68] E. Turan, M. Kul, A. S. Aybek, M. Zor, Structural and optical properties of SnS semiconductor films produced by chemical bath deposition, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 (2009) 245408 (1-6) DOI: 10.1088/0022-3727/42/24/245408.
- [69] A. Akkari, C. Guasch, N. Kamoun-Turki, Chemically deposited tin sulphide, *Journal of Alloys and Compounds* 490 (2010) 180–183, DOI:10.1016/j.jallcom.2009.08.140.
- [70] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5771 – 5776, DOI: 10.1016/j.tsf.2006.12.078.
- [71] A. Sánchez-Juárez, A. Tiburcio-Silver, A. Ortiz, Fabrication of SnS₂/SnS heterojunction thin film diodes by plasma-enhanced chemical vapor deposition, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 452–456, DOI: 10.1016/j.tsf.2004.11.012.
- [72] H. H. Park, R. Heasley, L. Sun, V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, P. Sinsersuksakul, D. Chua, T. Buonassisi, R. G. Gordon, Co-optimization of SnS absorber and Zn(O,S) buffer materials for improved solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 23 (2015) 901 – 908, DOI: 10.1002/pip.2504.
- [73] L. S. Price, I. P. Parkin, A. M. E. Hardy, R. J. H. Clark, Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition of Tin Sulfides (SnS, Sn₂S₃, and SnS₂) on Glass, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1792 – 1799, DOI: 10.1021/cm990005z.
- [74] A. Ortiz, J. C. Alonso, M. Garcia, J. Toriz, Tin sulphide films deposited by plasma-enhanced chemical vapour deposition, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 243–247.
- [75] J. Chen, P. Liu, M. Chen, S. Wang, G. Wang, M. Liu, Fabrication of SnS Using PECVD Method With Combined Solid Sources, *IEEE Transactions On Plasma Science* 42 (2014) 2792-2793, DOI: 10.1109/TPS.2014.2321224.
- [76] L. L Cheng, M. H Liu, M. X. Wang, S. C. Wang, G. D. Wang, Q. Y. Zhou, Z. Q. Chen, Preparation of SnS films using solid sources deposited by the PECVD method with controllable film characters, *Journal of Alloys and Compounds* 545 (2012) 122–129, DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.07.144.
- [77] A. Tanusevski, D. Poelman, Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 80 (2003) 297–303, DOI: 10.1016/j.solmat.2003.06.002.
- [78] J. Henry, K. Mohanraj, S. Kannan, S. Barathan, G. Sivakumar, Structural and optical properties of SnS nanoparticles and electron-beam-evaporated SnS thin films, *Journal of Experimental Nanoscience* 10 (2015) 78–85, DOI: 10.1080/17458080.2013.788226.

- [79] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai, Y. Yamazaki. Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared by the electrochemical deposition method, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 85 (2005) 153–165, DOI: 10.1016/j.solmat.2004.04.014.
- [80] L. K. Khel, S. Khan, M. I. Zaman, SnS thin films fabricated by normal electrochemical deposition on aluminum plate, *J. Chem. Soc. Pak.* 27 (2005) 24-28.
- [81] Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Ghazali, Cathodic electrodeposition of SnS thin films from aqueous solution, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 40 (1996) 347-357, DOI: 10.1016/0927-0248(95)00157-3.
- [82] A. Ghazali, Z. Zainal, M. Z. Hussein, A. Kassim, Cathodic electrodeposition of SnS in the presence of EDTA in aqueous media, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998) 237—249.
- [83] J. R. S. Brownson, C. Georges, C. Lévy-Clément, Synthesis of a β -SnS Polymorph by Electrodeposition, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6397 – 6402, DOI: 10.1021/cm061841t.
- [84] Z. Xu, Y. Chen, Fabrication of SnS thin films by a novel multilayer-based solid-state reaction method, *Semicond. Sci. Technol.* 27 (2012) 035007 (1-5) DOI: 10.1088/0268-1242/27/3/035007.
- [85] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Fabrication of SnS thin films by the successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method, *Semicond. Sci. Technol.* 23 (2008) 125013 (1-6) DOI: 10.1088/0268-1242+/23/12/125013.
- [86] B. Ghosh, S. Chowdhury, P. Banerjee, S. Das, Fabrication of CdS/SnS heterostructured device using successive ionic layer adsorption and reaction deposited SnS, *Thin Solid Films* 519 (2011) 3368–3372, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.151.
- [87] N. K. Reddy, K. T. R. Reddy, Growth of polycrystalline SnS films by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 325 (1998) 4–6, DOI: 10.1016/S0040-6090(98)00431-3.
- [88] N. K. Reddy, K. T. R. Reddy, G. Fisher, R. Best, P. K. Dutta, The structural behaviour of layers of SnS grown by spray pyrolysis, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 (1999) 988–990.
- [89] K.T. R. Reddy, N. K. Reddy, R. W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 90 (2006) 3041–3046, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.06.012.
- [90] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagamoto, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film solar cell materials, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 35 (1994) 325-331.
- [91] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, Cathodic electrodeposition and analysis of SnS films for photoelectrochemical cells, *Materials Chemistry and Physics* 71 (2001) 40–46, DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00526-5.
- [92] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski, M. Ristova, Photovoltaic cells based on chemically deposited p-type SnS, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 69 (2001) 17-24.
- [93] M. Gunasekaran, P. Ramasamy, M. Ichimura, Preparation of ternary $Cd_{1-x}Zn_xS$ alloy by photochemical deposition (PCD) and its application to photovoltaic devices, *phys. stat. sol. (c)* 3 (2006) 2656–2660, DOI 10.1002/pssc.200669501.

- [94] T. Miyawaki, M. Ichimura, Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells, *Materials Letters* 61 (2007) 4683 – 4686, DOI: 10.1016/j.matlet.2007.03.006.
- [95] M. Gunasekaran, M. Ichimura, Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and Cd_{1-x}Zn_xS, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91 (2007) 774–778, DOI: 10.1016/j.solmat.2006.10.026.
- [96] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Fabrication of vacuum-evaporated SnS/CdS heterojunction for PV applications, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92 (2008) 1099– 1104, DOI: 10.1016/j.solmat.2008.03.016.
- [97] M. Ichimura, H. Takagi, Electrodeposited ZnO/SnS Heterostructures for Solar Cell Application, *Japanese Journal of Applied Physics* 47 (2008) 7845–7847.
- [98] D. Avellaneda, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2500–2502, DOI: 10.1016/j.tsf.2008.11.043.
- [99] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, S. Das, Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV applications using electrodeposited ZnO films, *Semicond. Sci. Technol.* 24 (2009) 025024 (1-7) DOI: 10.1088/0268-1242/24/2/025024.
- [100] O. E. Ogah, K. R. Reddy, G. Zoppi, I. Forbes, R. W. Miles, Annealing studies and electrical properties of SnS-based solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7425–7428, DOI: 10.1016/j.tsf.2010.12.235.
- [101] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi, SnS thin film solar cells with Zn 12x Mg_xO buffer layers, *Applied Physics Letters* 102 (2013) 193901 (1-4) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4804603>.
- [102] A. Schneikart, H. J. Schimper, A. K. W. Jaegermann, Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 305109 (1-7) DOI: 10.1088/0022-3727/46/30/305109.
- [103] A. Wangperawong, P. C. Hsu, Y. Yee, S. M. Herron, B. M. Clemens, Y. Cui, S. F. Bent, Bifacial solar cell with SnS absorber by vapor transport deposition, *Applied Physics Letters* 105 (2014) 173904 (1-4) DOI: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4898092>.
- [104] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S. W. Lee, H. H. Park, S. B. Kim, C. Yang, R. G. Gordon, Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496 (1-7), DOI: 10.1002/aenm.201400496.
- [105] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R. E. Brandt, J. R. Poindexter, Y. S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H. H. Park, R. G. Gordon, T. Buonassisi, 3.88% Efficient Tin Sulfide Solar Cells using Congruent Thermal Evaporation, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7488-7492, DOI: 10.1002/adma.201402219.
- [106] V. R. M. Reddy, S. Gedi, C. Park, M. R. W, R. K. T. Reddy, Development of sulphurized SnS thin film solar cells, *Current Applied Physics* 15 (2015) 588-598, DOI: 10.1016/j.cap.2015.01.022.
- [107] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 510-519, DOI: 10.1063/1.1736034.

- [108] E. B. Salgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Chemically Deposited SnSe Thin Films: Thermal Stability and Solar Cell Application, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 3 (2014) Q169-Q175, DOI: 10.1149/2.0131408jss.
- [109] M. T. S. Nair, P. K. Nair, Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 6 (1991) 132-134.
- [110] P. K. Nair, M. T. S. Nair, E. A. Meyers, 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, DOI: 10.1016/0040-6090(94)90112-0.
- [111] E. C. Greyson, J. E. Barton, T. W. Odom, Tetrahedral Zinc Blende Tin Sulfide Nano and Microcrystals, *Small* 2 (2006) 368-371, DOI: 10.1002/sml.200500460.
- [112] C. Gao, H. Shen, L. Sun, Z. Shen, Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures, *Mater. Lett.* 65 (2011) 1413-1415, DOI:10.1016/j.matlet.2011.02.017.
- [113] L. A. Burton, A. Walsh, Phase Stability of the Earth-Abundant Tin Sulfides SnS, SnS₂, and Sn₂S₃ *J. Phys. Chem. C* 116, (2012), 24262-24267, DOI: 10.1021/jp309154s.
- [114] A. J. Biazchi, D. D. Vaughn II, R. E. Schaak, Synthesis and Crystallographic Analysis of Shape-Controlled SnS Nanocrystal Photocatalysts: Evidence for a Pseudotetragonal Structural Modification, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 11634 – 11644, DOI: 10.1021/ja405203e.
- [115] A. Rabkin, S. Samuha, R. E. Abutbul, V. Ezersky, L. Meshi, Y. Golan, New Nanocrystalline Materials: A Previously Unknown Simple Cubic Phase in the SnS Binary System, *Nano Lett.* 15 (2015) 2174–2179, DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b00209.
- [116] B. E. McCandless, Glancing Incidence X-Ray Diffraction of Polycrystalline Thin Films, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 865 (2005) F4.1.1-F4.1.12, DOI: 10.1557/PROC-865-F4.1.
- [117] R. H. Misho, W. A. Murad, Band gap measurements in thin films of hematite Fe₂O₃, pyrite FeS₂ and troilite FeS prepared by chemical spray pyrolysis, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 27 (1992) 335-345, DOI: 10.1016/0927-0248(92)90095-7.
- [118] D. K. Schröder . (2006). *Semiconductor Material and Device Characterization*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- [119] N. M. Mangan, R. E. Brandt, V. Steinmann, R. Jaramillo, J. V. Li, J. R. Poindexter, K. Hartman, L. Sun, R. G. Gordon, T. Buonassisi, A Path to 10% Efficiency for Tin Sulfide Devices, 40th IEEE Photovoltaic Specialist Conference (PVSC) (2014) 2373–2378, DOI: 10.1109/PVSC.2014.6925404.
- [120] M. Ichimura, Calculation of band offsets at the CdS/SnS heterojunction, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 375-378, DOI: 10.1016/j.solmat.2008.11.008.
- [121] J. B. Johnson, H. Jones, B. S. Latham, J. D. Parker, R. D. Engelken, C. Barber, Optimization of photoconductivity in vacuum-evaporated tin sulfide thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 14 (1999) 501-507.
- [122] I. L. Repins, M. J. Romero, J. V. Li, S. H. Wei, D. Kuciauskas, C. S. Jiang, C. Beall, C. DeHart, J. Mann, W. C. Hsu, G. Teeter, A. Goodrich, R. Noufi , Kesterite Successes, Ongoing Work, and Challenges: A Perspective From Vacuum Deposition, *IEEE J. Photovolt.* 3 (2013) 439-445, DOI: 10.1109/JPHOTOV.2012.2215842.

[123] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. GomezDaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, y M. E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy applications, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 52 (1998) 313-344, DOI: 10.1016/S0927-0248(97)00237-7.

[124] R. G. Lúa, J. E. García, D. P. Martínez, M. T. S. Nair, J. Campos, P. K. Nair, Stable Performance of Chemically Deposited Antimony Sulfide-Lead Sulfide Thin Film Solar Cells under Concentrated Sunlight, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 4 (2015) Q9-Q16, DOI: 10.1149/2.0111503jss.

[125] M. C. Rodriguez, H. M. García, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2 (2013) Q69-Q7, DOI: 10.1149/2.027304jss.

Evolución de eficiencias de celdas solares más investigadas certificadas por NREL

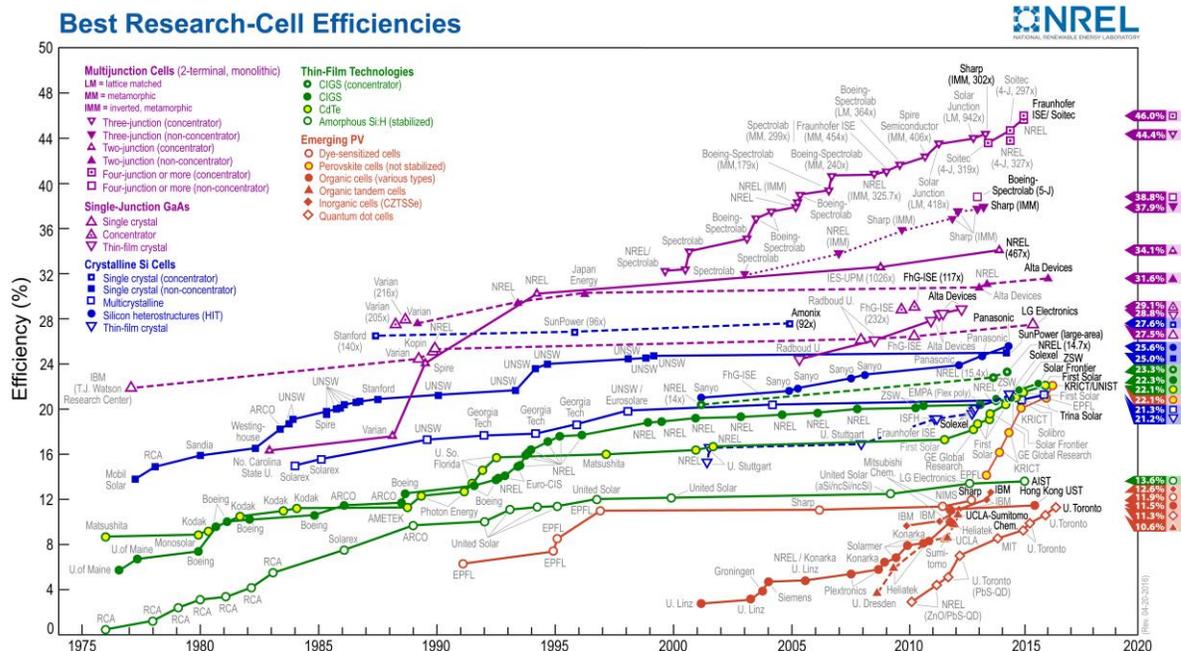


Figura A.1 Evolución de eficiencias de celdas solares certificadas por NREL.

Nrel.gov. (2016). NREL: National Center for Photovoltaics Home Page. [online] Disponible en: <http://www.nrel.gov/ncpv/> [Accesado el 20 junio de 2016].

Apéndice B

Simulación de la solución de la ecuación de Shockley

La ecuación para una celda solar real está dada por la ecuación de Shockley que se representa por la siguiente ecuación (ecuación (1.34) del Capítulo 1):

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{q(V - r_s J)}{nk_B T}\right) - 1 \right] + \frac{V - r_s J}{r_p} - J_L$$

donde r_s es resistencia en serie, resistencia en paralelo (r_p) y factor de idealidad (n) para los dispositivos no ideales este valor es mayor a 1. Al resolver esta ecuación podemos observar como varían los parámetros de J_{sc} y V_{oc} de la celda solar con respecto a los valores de r_s , r_p , n y J_0 . El método utilizado para resolver esta ecuación es el de Newton-Rapson, el cual es un método iterativo que nos permite aproximar la solución de una ecuación del tipo $f(x)=0$.

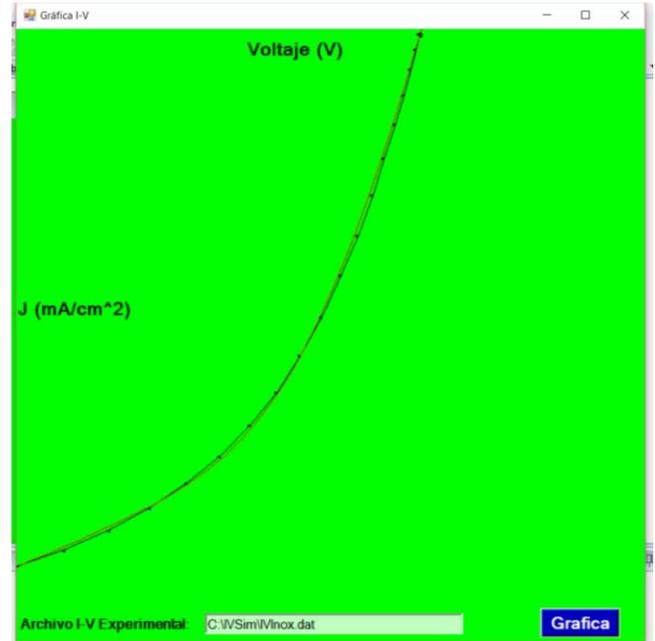
Se parte de una estimación inicial de la solución x_0 y construimos una sucesión de aproximaciones de forma recurrente mediante la fórmula (ecuación (1.35) del Capítulo 1)

$$x_{j+1} = x_j - \frac{f(x_j)}{f'(x_j)}$$

Para ello se creó una aplicación en Visual Basic que nos ayude a solucionar esta ecuación, para que también podamos obtener una aproximación con los datos experimentales. Al ejecutar la aplicación veremos una ventana como se muestra en la *Figura B.1(a)*.



(a)



(b)

Figura B.1 (a) Programa para solucionar la ecuación de una celda real, y (b) gráfica de los datos teóricos con los experimentales.

Los datos iniciales que se incluyen para que el programa inicie son: temperatura, r_s , J_0 , r_p , $V_{inicial}$, V_{final} , paso, n , J_L y área de la celda en cm^2 , al dar click en *Calcular*, se ejecutará el siguiente código para resolver la ecuación de la celda real:

```
Private Sub cmdcal_Click(ByVal eventSender As System.Object, ByVal eventArgs As System.EventArgs) Handles cmdcal.Click
```

```
Dim vi As Double
Dim vf As Double
Dim nomarch As String
Dim v As Double
Dim ji As Double
Dim j As Double
Dim f As Double
Dim fp As Double
Dim x As Double
Dim paso As Double
```

```

Dim tol As Double
rs = Val(Txtrs.Text) / (100 * 100)
rp = Val(txtrp.Text) / (100 * 100)
temp = Val(Txttemp.Text)
jo = Val(txtj0.Text) / 1000 * (100 * 100)
ar = Val(txtarea.Text) / (100 * 100)
n = Val(txtn.Text)
vi = Val(txtvi.Text)
vf = Val(txtvf.Text)
jl = Val(txtjl.Text) / 1000 * (100 * 100)
paso = Val(txtpaso.Text)
nomarch = txtarch.Text

```

```

FileOpen(2, nomarch & ".dat", OpenMode.Output) 'Guardará los datos teóricos
FileOpen(3, nomarch & "Datos.dat", OpenMode.Output) 'Se guardarán los parámetros de los datos teóricos
v = vi
nn = 0
vv(nn + 1) = vi * 1000
Do While v <= vf 'Resolverá la ecuación de la celda real aplicando el método de Newton-Raphson
    ji = 0.0001
    Do
        f = ji + rs * ji / rp + jo - v / rp - jo * System.Math.Exp(q * (v - rs * ji) / (n * kb * temp)) + jl
        fp = 1 + rs / rp + jo * q * rs / (n * kb * temp) * System.Math.Exp(q * (v - rs * ji) / (n * kb * temp))
        j = ji - f / fp
        x = System.Math.Abs(j / ji)
        tol = System.Math.Abs((j - ji) / j)
        ji = j
    Loop Until tol < 0.001
    nn = nn + 1
    jj(nn) = j * (-1) / 1000 / ar ' Convierte a mA/cm2
    pot(nn) = v * j * ar * (-1)
    PrintLine(2, v * 1000, j / (100 * 100) * 1000, pot(nn))
    txtv.Text = CStr(v)
    txtv.Refresh()
    txtj.Text = CStr(j / (100 * 100) * 1000)
    txtj.Refresh()
    v = v + paso
    vv(nn + 1) = v
Loop
nnn = nn - 1
FileClose(2)
Call ordenar() 'Función ordenar, para obtener el valor de potencia máxima
Call voc() 'Función para calcular el Voc.
Call jscf() 'Función para calcular el valor de Jsc

PrintLine(3, "Temperatura = ", temp, " K ")
PrintLine(3, "Jo = ", Val(txtj0.Text), " mA/cm2 ")
PrintLine(3, "rs = ", Val(Txtrs.Text), " Ohm cm2")
PrintLine(3, "rp = ", Val(txtrp.Text), " Ohm cm2")
PrintLine(3, "n = ", n)
PrintLine(3, "JL = ", Val(txtjl.Text), " mA/cm2 ")
PrintLine(3, "Area = ", Val(txtarea.Text), " cm2 ")
PrintLine(3, "Pmax = ", pm, " W ")
PrintLine(3, "Eficiencia = ", ef)
PrintLine(3, "Voc = ", vo, " V ")
PrintLine(3, "Jsc = ", jscv / 100, " mA/cm2 ")

```

```
PrintLine(3, "FF = ", ff)
FileClose(3)
Frmgrafica.Show() ' Muestra la ventana donde se graficaran los datos simulados con los experimentales
End Sub ' Terminan instrucciones del botón Calcular
```

```
Public Sub jscf() 'Inicia Función jscf
Dim n1 As Short
Dim nf As Short
Dim i1 As Double
Dim i2 As Double
Dim v1 As Double
Dim v2 As Double
Dim m As Double
Dim b As Double
n1 = 0
For nf = 1 To nn - 1 Step 1
If (vv(nf) = 0) Or (vv(nf) >= 0) Then
If vv(nf) = 0 Then
jscv = jj(nf)
txtjsc.Text = CStr(jscv / 100) ' Calculo jsc
txtjsc.Text = VB6.Format(Val(txtjsc.Text), "#0.000")
Else
If vv(nf) >= 0 Then
n1 = n1 + 1
i2 = jj(nf)
i1 = jj(nf - 1)
v1 = vv(nf - 1)
v2 = vv(nf)
If n1 = 1 Then
m = (i2 - i1) / (v2 - v1)
b = m * v1 - i1
jscv = (-1) * b
txtjsc.Text = CStr(jscv / 100) ' Calculo jsc
txtjsc.Text = VB6.Format(Val(txtjsc.Text), "#0.000")
End If
End If
End If
End If
Next nf
End Sub 'Termina función jscf
```

```
Public Sub ordenar() 'Inicia función ordenar para obtener el valor de potencia máxima
Dim j As Short
Dim k As Short
Dim a As Double

For j = 1 To nn - 1
For k = 1 To nn
If pot(j) > pot(k) Then
a = pot(k)
pot(k) = pot(j)
pot(j) = a
End If
Next k
Next j
pm = pot(1)
```

```

txtpm.Text = CStr(pm)
ef = pm / (1000 * ar)
txtef.Text = CStr(ef * 100)
End Sub 'Termina función ordenar

Private Sub cmdsalir_Click(ByVal eventSender As System.Object, ByVal eventArgs As System.EventArgs) Handles
cmdsalir.Click
    End
End Sub 'Al dar click al botón salir, cierra el programa

Public Sub voc()
    Dim vi As Double
    Dim v As Double
    Dim f As Double
    Dim fp As Double
    Dim tol As Double
    vi = 0.5
    Do
        f = vi / rp - jo + jo * System.Math.Exp(q * vi / (n * kb * temp)) - jl
        fp = 1 / rp + jo * q / (n * kb * temp) * System.Math.Exp(q * vi / (n * kb * temp))
        v = vi - f / fp
        tol = System.Math.Abs((v - vi) / v)
        vi = v
    Loop Until tol < 0.001 'er = 1000
    Txtvoc.Text = CStr(v)
    txtv.Refresh()
    vo = v
    ff = pot(1) / (v * jl * ar) 'Calculo de factor de forma
    txtff.Text = CStr(ff)
End Sub

```

En la ventana de Gráfica, presionamos el botón *Gráfica* para obtener la curva *I-V* de los datos teóricos con los experimentales y poder observar cómo se va haciendo el ajuste. El archivo de los datos de la Curva *J-V*, solo debe contener los datos del voltaje en mV y densidad de corriente en mA/cm², estos datos deben de estar en el cuarto cuadrante del plano cartesiano y para que el programa lea los datos deben de estar separados por un signo “-”, como en el siguiente ejemplo:

Voltaje (mV)	J (mA/cm ²)
0	-3.3-
10	-3.2-
...	...

Para realizar esta gráfica el programa que se ejecuta es el siguiente:

```

Private Sub btmgrafica_Click(ByVal sender As System.Object, ByVal e As System.EventArgs) Handles btmgrafica.Click
    Dim j As Short
    Dim k As Short

```

```

Dim vvi(10000) As Integer
Dim jji(10000) As Integer
Dim jjd(10000) As Double
Dim vvss(10000) As Integer
Dim jjss(10000) As Integer
Dim dat(10000) As String
Dim i As Short
Dim nomexp As String
nomexp = txtexp.Text
FileOpen(4, nomexp, OpenMode.Input)
k = 1
While Not EOF(4) 'Lee el archivo en donde se encuentran los datos experimentales
    Input(4, dat(k))
    Dim datos As String = dat(k)
    Dim datos2() As String = Split(datos, "-")
    vvi(k) = Int(datos2(0))
    jjd(k) = Convert.ToDouble(datos2(1)) * 100
    jji(k) = Int(jjd(k))
    k = k + 1
End While
FileClose(4)
Me.CreateGraphics.FillEllipse(Brushes.Black, vvi(1), jji(1), -4, 4)
For j = 2 To k - 1
    Me.CreateGraphics.FillEllipse(Brushes.Black, vvi(j), jji(j), -4, 4)

Next j
For j = 1 To k - 2
    Me.CreateGraphics.DrawLine(Pens.Black, vvi(j), jji(j), vvi(j + 1), jji(j + 1))
Next j

For i = 1 To nnn - 1
    vvss(i) = Int(vv(i) * 1000)
    jjss(i) = Int(jj(i))
Next i
For i = 1 To nnn - 2
    Me.CreateGraphics.DrawLine(Pens.Red, vvss(i), jjss(i), vvss(i + 1), jjss(i + 1))
Next i
End Sub

```

Al terminar de ejecutar este programa nos entregará dos archivos. El primer archivo contendrá los datos de la Curva J - V , V (mV), J (mA/cm²) y Potencia (W), para poder graficarlos. En el segundo archivo vendrán todos los parámetros de la ecuación de Shockley que se obtuvieron, J_o , J_{sc} , V_{oc} , r_s , r_p , n , P_{max} , η y FF , así como las condiciones a las que se obtuvieron, Temperatura, área y J_L .

Apéndice C

Normalización de las curvas *I-V* a condiciones estándar de medición

A pesar de que se cuenta con el equipo para medir la curva característica *I-V* de la celda a 1000 W/m², este sigue siendo un ambiente simulado y la medición bajo radiación solar cambia debido a que el espectro es diferente. Para corregir la curva *I-V* del ambiente simulado a una medida bajo radiación solar; se hace una normalización de los datos a 1000 W/m², no consideramos la temperatura porque las mediciones se realizaron a 25 °C. Para ello utilizamos las siguientes ecuaciones normalizadas para voltaje y corriente:

$$V_{normalizado} = \frac{V_{medido-CurvaIV} * V_{oc-sol}}{V_{oc-CurvaIV}} \quad (C.1)$$

$$I_{normalizada} = I_{medida-CurvaIV} * I_{sc-sol} \frac{1000}{(I_{sc-CurvaIV} I_{rr_{medida}})} \quad (C.2)$$

Para hacer más fácil el cálculo, se elaboró un programa en Visual Basic (*Figura C.1*), en el que colocamos los datos medidos de la curva *I-V* en el ambiente simulado; los datos de V_{oc} , I_{sc}

medidos bajo radiación solar, el área de la celda y la radiación solar a la que se hicieron estas mediciones.



Figura C.1 Programa para normalizar los datos simulados de la curva I-V a 1000 W/m².

Lo que hace este programa es ajustar la Curva I-V a una radiación de 1000 W/m², entonces al dar click sobre el botón *Calcular Normalización*, el programa ejecutará el siguiente código:

Private Sub cmdnorma_Click(ByVal eventSender As System.Object, ByVal eventArgs As System.EventArgs) Handles cmdnorma.Click

```

Dim n1 As Short
datosin = txtdatos.Text
vocsol = Val(txtvocsol.Text)
iscsol = Val(txtiscsol.Text)
datnorma = txtnorma.Text
area = Val(txtarea.Text)
irr_Renamed = Val(txtirr.Text)
FileOpen(1, datosin, OpenMode.Input) 'Abre el archivo de los datos de la curva I-V
n1 = 1
n = 0
n1 = 0
Do Until EOF(1)
    Input(1, v(n1))
    Input(1, corr(n1))
    If (v(n1) = 0) Or (v(n1) >= 0) Then
        If v(n1) = 0 Then
            isccurva = corr(n1)
        Else
            If v(n1) >= 0 Then
                n1 = n1 + 1
                i2 = corr(n1)
                i1 = corr(n1 - 1)
                v1 = v(n1 - 1)
                v2 = v(n1)
                If n1 = 1 Then
                    m = (i2 - i1) / (v2 - v1)
                    b = m * v1 - i1
                    isccurva = (-1) * b
                End If
            End If
        End If
    End If

```



```

v22 = vnor(nf)
If n = 1 Then
    m = (i22 - i11) / (v22 - v11)
    b2 = m * v11 - i11
    voc = b2 / m
    txtvoc.Text = CStr(voc * 1000) 'Cálculo de Voc
    txtvoc.Text = VB6.Format(Val(txtvoc.Text), "###0.0")
End If
End If
p(nf) = vnor(nf) * inor(nf)
p2(nf) = p(nf)
Next nf

'Ordenar datos *****
Dim k As Object
Dim kk As Short
Dim a As Double
For k = 1 To nl - 2
    For kk = k To nl - 1
        If p2(k) > p2(kk) Then
            a = p2(kk)
            p2(kk) = p2(k)
            p2(k) = a
        End If
    Next kk
Next k
txtpmax.Text = CStr((-1) * p2(1))
txtpmax.Text = VB6.Format(Val(txtpmax.Text), "#.000e-0")
'*****
ff = p2(1) / (voc * isc) * 100
txtff.Text = CStr(ff)
txtff.Text = VB6.Format(ff, "##0.00")
eficiencia = (-1) * p2(1) / (1000 * area * 0.0001) * 100
txteficiencia.Text = CStr(eficiencia)
txteficiencia.Text = VB6.Format(eficiencia, "#0.0000")
FileOpen(2, datnorma, OpenMode.Output) 'Archivo en donde se guardarán los datos normalizados
PrintLine(2, "Jsc[mA/cm2]", VB6.Format(Val(txtjsc.Text), "#0.000"), "Voc[mV]", VB6.Format(voc *
1000, "###0.0"))
PrintLine(2, "Pmax[W]", VB6.Format(Val(txtpmax.Text), "#.000e-0"), "FF[%]", VB6.Format(ff,
"##0.00"))
PrintLine(2, "Eficiencia[%]", VB6.Format(eficiencia, "#0.0000"), 0, 0)
PrintLine(2, "V[mV]", "I[mA]", "jsc[mA/cm2]", "Potencia[W]")
For nf = 1 To nl - 1 Step 1
    PrintLine(2, vnor(nf) * 1000, inor(nf) * 1000, inor(nf) * 1000 / area, p(nf))
Next nf
FileClose(2)
End Sub

```

En este mismo programa se calculan los parámetros de la Curva I-V que son: V_{oc} , J_{sc} , P_{max} , factor de forma (FF) y eficiencia de la celda (η).

*“Porque al final del camino,
sólo será el principio de otro...”*
