



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
ENERGÍA – SOLAR FOTOVOLTAICA

CALCOGENUROS DE ANTIMONIO PARA SU APLICACIÓN COMO MATERIAL
ABSORBEDOR EN CELDAS SOLARES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ANGÉLICA LIZBETH ESPINOSA SANTANA

TUTOR PRINCIPAL
DR. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY, IER-UNAM
COMITÉ TUTOR
DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T., IER-UNAM
DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM
DR. VÍCTOR MANUEL GARCÍA SALDIVAR, UAZ
DRA. SARAH RUTH MESSINA FERNÁNDEZ, UAN

TEMIXCO, MORELOS. ENERO 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se propone una nueva metodología de preparación para la fabricación de películas absorbedoras de sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, que después serán implementadas dentro de estructuras fotovoltaicas para la conversión de energía solar a energía eléctrica.

En estudios ya reportados dentro del grupo de trabajo Nair et al., y a nivel mundial ha sido evaluada la viabilidad de los calcogenuros de antimonio como materiales absorbedores, especialmente del Sb_2S_3 y del Sb_2Se_3 , debido al conjunto de propiedades tanto ópticas como eléctricas de estos materiales, posicionándolos como novedosos, innovadores, abundantes en la naturaleza, rentables y amigables con el medio ambiente.

La implementación de una solución sólida para tecnología fotovoltaica, tal como el sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, tiene como objetivo, encontrar óptimas propiedades físicas y químicas, para diseñar y controlar los parámetros obtenidos por las celdas solares de éste material.

Se presentan dos técnicas de preparación para el sulfuro-selenuro de antimonio. La primera, completamente química, llevada a cabo en un sistema de reacción conocido como Línea Schlenck, mediante el cual es posible llevar a cabo en un ambiente controlado la obtención de compuestos con las estequiometrías deseadas.

La segunda técnica se lleva a cabo por precipitación química, preparando una mezcla de materiales, utilizando Sb_2S_3 en forma de polvo como soluto, sobre el cual se adicionará una película de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, mediante depósito químico secuencial.

Los precipitados obtenidos mediante estas técnicas son implementados como fuente para la evaporación térmica en vacío, formando capas absorbedoras en celdas solares. Se presenta el análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de cada material, así como la caracterización y comportamiento de estos materiales en las estructuras fotovoltaicas.

En la celda solar cuyo material absorbedor se preparó mediante línea Schlenck, se obtuvo una eficiencia de conversión energética de 2.28 %, con una densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 12.68 mA cm^{-2} y voltaje de circuito abierto, V_{oc} , de 550 mV. En la mejor celda solar obtenida utilizando precipitado químico, obtuvo eficiencia de conversión energética de 2.34 %, con densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 8.87 mA cm^{-2} y voltaje de circuito abierto, V_{oc} de 610 mV. Se presenta un análisis de las características de las celdas solares obtenidas con este material, para que en un trabajo futuro se obtenga una mejoría en los resultados de éstas.

ABSTRACT

In the present thesis work, a new synthesis methodology is proposed for the preparation of antimony sulfide-selenide optical absorber films, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, which will later be incorporated within a photovoltaic structure for the conversion of solar energy to electric energy.

Studies already reported within the Nair et al. workgroup, and worldwide, have evaluated the viability of antimony chalcogenides as absorbing materials, especially Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 , due to the combination of optical and electrical properties that place them as novel, innovative, abundant in nature, profitable and environmentally friendly materials.

The implementation of a solid solution, such as antimony sulfide-selenide, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, aims to find optimum physical and chemical properties of the above-mentioned chalcogenides, in order to design and control the parameters obtained by the solar cell.

Two preparation routes are presented for antimony sulfide-selenide. The first method is carried out in a reaction system known as the Schlenck line, by which it is possible to obtain compounds with the desired stoichiometry in a controlled environment.

The second technique is carried out by chemical precipitation, preparing a mixture of materials, using Sb_2S_3 in powder form as a solute, on which a film of $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ is added by sequential chemical deposit.

The precipitates obtained via these techniques are used as evaporation source in the deposition of solar cell absorber layers made by vacuum thermal evaporation. The analysis of the structural, optical and electrical properties of each material is presented, as well as the characterization and behavior of such films within the photovoltaic structure.

The solar cell, whose absorbing material was prepared by Schlenck line, gave an energy conversion efficiency of 2.28 %, with a short-circuit current density, J_{sc} , of 12.68 mA cm^{-2} , and open-circuit voltage, V_{oc} , of 550 mV. While for the best solar cell obtained by chemical precipitate conversion efficiency was of 2.34 %, J_{sc} , of 8.87 mA cm^{-2} and V_{oc} , of 610 mV. An analysis of the characteristics of the solar cells obtained with this material is presented, so that in future work an improvement in the results of these cells can be obtained.

INDICE GENERAL

RESUMEN PREFACIO

1 ANTECEDENTES	11
1.1 Introducción	11
1.2 Celdas Solares de Película Delgada.....	12
1.2.1 Celdas Solares de a-Si:H	12
1.2.2 Celdas Solares tipo CIGS	12
1.2.3 Celdas Solares de CdTe	13
1.2.4 Celdas Solares Emergentes	13
1.2.5 Celdas Solares de Calcogenuros de Metales	16
1.3 Métodos de Preparación de Películas Delgadas	19
1.3.1 Depósito Químico	19
1.3.2 Evaporación Térmica en Vacío	22
1.4 Química de los Calcogenuros de Antimonio	23
1.4.1 Introducción	23
1.4.2 Estructura electrónica	23
1.4.3 Formación de los Calcogenuros	26
1.5 Nociones Básicas de una heterounión y sus componentes	28
1.5.1 Propiedades Ópticas de Películas Delgadas	28
1.5.2 Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas	28
1.5.3 Heterounion	29
1.5.4 Potencial Interno de la unión, V_{bi}	30
1.5.5 Densidad de corriente fotogenerada, J_L	33
1.5.6 Análisis de Resistencias	33
1.6 Alcance del Proyecto	37
2 DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS Y COMPONENTES DE LA CELDA SOLAR	38
2.1 Contactos	39
2.2 Capa Ventana	41
2.2.1 Análisis Estructural	41
2.2.2 Análisis de Propiedades Ópticas	43
2.2.3 Análisis de Propiedades Eléctricas	45
2.3 Síntesis del Material Absorbedor	47
2.3.1 Síntesis por Línea Schlenck	47
2.3.2 Síntesis por Precipitado Químico	49
2.4 Películas Delgadas por Evaporación Térmica	52
2.4.1 Caracterización de Películas Obtenidas con Línea Schlenck	52
2.4.1.1 Análisis Estructural	52
2.4.1.2 Análisis de Propiedades Ópticas	55
2.4.1.3 Análisis de Propiedades Eléctricas	56
2.4.2 Caracterización de Películas Obtenidas por Precipitado Químico	57
2.4.2.1 Análisis Estructural	57
2.4.2.2 Análisis de Propiedades Ópticas	60
2.4.2.3 Análisis de Propiedades Eléctricas	62

CONCLUSIONES	64
3 DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES POR EVAPORACIÓN TÉRMICA EN VACÍO.....	65
3.1 Metodología de Preparación de Celdas Solares.....	65
3.2 Caracterización de las Celdas Solares	72
3.2.1 Curva J-V de las uniones	72
3.2.2 Eficiencia Cuántica Externa	75
3.2.3 Densidad de Corriente Fotogenerada	78
CONCLUSIONES	81
4 ANÁLISIS DE LA HETEROUNIÓN	83
4.1 Introducción	83
4.2 Cálculo del Potencial Interno de la Unión, V_{bi}	83
4.3 Máxima Eficiencia de Conversión Energética para la Heterounión $CdS/Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	89
CONCLUSIONES	92

CONCLUSIONES GENERALES

TRABAJO FUTURO

BIBLIOGRAFÍA

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Eficiencia record y número de publicaciones en los últimos 40 años de algunas tecnologías fotovoltaicas.....	14
Figura 1.2	Calcita con estibinita.....	18
Figura 1.3	Diagrama esquemático de la evaporación térmica en vacío.....	22
Figura 1.4	Estructura de Lewis para el Sb_2S_3	23
Figura 1.5	Celda unitaria de Sb_2S_3	24
Figura 1.6	Esquema de la interacción entre cationes (Sb^{III}) y aniones (calcogenuros) y el cambio en los respectivos niveles de energía.....	26
Figura 1.7	Tipos de alineamientos de banda en dos semiconductores.....	30
Figura 1.8	Circuito equivalente de una celda solar.....	33
Figura 1.9	Curva característica de J_{sc} vs V con variación de la resistencia en serie de una celda solar.....	35
Figura 1.10	Curva característica de J_{sc} vs V con variación de la resistencia en paralelo de una celda solar.....	36
Figura 2.1	Diagrama esquemático de la estructura fotovoltaica en configuración superestrato.....	38
Figura 2.2	Patrón de difracción de rayos X para el CdS.....	42
Figura 2.3	Caracterización óptica de las películas de CdS.....	43
Figura 2.4	Coefficiente de absorción y análisis de brecha de energía de transición directa permitida para el CdS de diferente espesor.....	44
Figura 2.5	Fotoconductividad de las películas delgadas de CdS con espesores de 80 nm y 120 nm.....	45
Figura 2.6	Diagrama esquemático de una línea tipo Schlenck.....	47
Figura 2.7 (a)	Patrones de difracción de rayos X para el $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ en dos ángulos diferentes de muestreo.....	53
Figura 2.7 (b)	Análisis de composición estructural de la muestra de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	54
Figura 2.8	Características ópticas de la película de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	55
Figura 2.9	Fotoconductividad de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	56
Figura 2.10	Patrón de difracción de rayos X para las muestras de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por precipitado químico.....	58
Figura 2.11	Patrón de difracción de rayos X con ángulo de haz rasante de 2° para las estructuras fotovoltaicas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	59
Figura 2.12 (a)	Propiedades ópticas de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos químicos.....	61
Figura 2.12 (b)	E vs α para las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos químicos.....	62
Figura 2.13	Fotoconductividad de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos químicos.....	63
Figura 3.1 (a)	Diagrama de bloques para la preparación de los polvos de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ que constituirán la capa absorbidora de la estructura fotovoltaica.....	66
Figura 3.1 (b)	Diagrama de bloques para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas por evaporación térmica en vacío.....	67
Figura 3.2	Arreglo de sustratos dentro de la evaporadora térmica.....	69
Figura 3.3	Celdas Solares de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	71
Figura 3.4	Curva característica J-V de las celdas solares preparadas con polvo de	73

	$Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por línea Schlenck.....	
Figura 3.5	Curva característica J-V de las celdas solares preparadas con polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por Ppt. Químico.....	74
Figura 3.6	Eficiencia cuántica externa para la celda L obtenida mediante polvo por línea Schlenck.....	76
Figura 3.7	Máxima eficiencia cuántica externa para las celdas obtenidas mediante polvo por secuenciación de depósitos químicos.....	77
Figura 3.8	Densidad de corriente fotogenerada en función del espesor de la película absorbadora para la celda solar L.....	78
Figura 3.9	Densidad de corriente fotogenerada en función del espesor de la película absorbadora para las celdas solares preparadas mediante secuenciación de depósitos químicos.....	79
Figura 4.1	Diagrama de niveles energéticos de bandas planas para los semiconductores tipo <i>n</i> y tipo <i>p</i>	85
Figura 4.2	Diagrama de niveles energéticos de la heterounión CdS/ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	87

INDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas con Sb_2S_3 como absorbedor. Estructura CdS/ Sb_2S_3 /absorbedor/electrodo en configuración superstrate.....	17
Tabla 1.2	Características de los calcogenuros de antimonio.....	25
Tabla 1.3	Composición del depósito químico de Sb_2S_3	27
Tabla 2.1	Características técnicas del contacto frontal de la celda solar.....	39
Tabla 2.2	Formulación para el depósito químico de CdS.....	41
Tabla 2.3	Formulación para polvos de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ en línea Schlenck.....	48
Tabla 2.4	Composición química del polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por línea Schlenck.....	49
Tabla 2.5	Formulación para depósito químico de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	50
Tabla 2.6	Formulación para depósito químico de Sb_2S_3	51
Tabla 2.7	Polvos preparados para la evaporación térmica en vacío.....	51
Tabla 2.8	Características del plano (120).....	55
Tabla 2.9	Composición de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ de acuerdo al número de depósitos químicos secuenciados.....	60
Tabla 2.10	Porcentaje de Se incorporado al polvo de Sb_2S_3 por secuenciaciones de depósito químico.....	60
Tabla 3.1	Configuraciones de celdas solares analizadas en este trabajo.....	72
Tabla 3.2	Características eléctricas de las estructuras fotovoltaicas analizadas en este trabajo.....	75
Tabla 4.1	Valores de energía de ionización y afinidad electrónica para el cálculo de la EN y χ de los semiconductores.....	84
Tabla 4.2	Parámetros obtenidos de la evaluación teórica para la heterounión CdS/ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	85
Tabla 4.3	Parámetros de las heterouniones CdS/ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	88
Tabla 4.4	Eficiencia de conversión dependiendo del espesor y densidad de corriente fotogenerada por cada película absorbadora.....	90

NOMENCLATURA

α	Coeficiente de absorción óptica
χ	Afinidad electrónica del semiconductor
η	Eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica
λ	Longitud de onda
ϕ	Función de trabajo
μ	Movilidad de portadores de carga
ρ	Resistividad eléctrica
σ	Conductividad eléctrica
ΔE_c	Límite de banda de conducción
ΔE_v	Límite de banda de valencia
A	Factor de idealidad del diodo
AE	Afinidad electrónica
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de valencia
D	Diámetro de cristal
d	Espesor de película delgada
E_g	Brecha de energía del semiconductor
E_I	Energía de ionización
EN	Electronegatividad
EQE	Eficiencia cuántica externa
E_F	Energía de Fermi
FF	Factor de Forma (llenado) de una celda solar
J_L	Densidad de corriente fotogenerada
J_{sc}	Densidad de corriente de corto circuito
k_B	Constante de Boltzmann
K_{sp}	Producto de solubilidad
M_c	Número de mínimos de banda de conducción
m_e	Masa efectiva de electrones de densidad de estados en banda de conducción
m_h	Masa efectiva de huecos de densidad de estados en banda de valencia
m₀	Masa del electrón libre en reposo
n_i	Densidad de portadores de carga intrínsecos de un semiconductor
n_n	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo- <i>n</i> (electrones)
N_{ph}	Densidad de flujo de fotones
p_p	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo- <i>p</i> (huecos)
R	Reflectancia óptica de una película delgada
r_p	Resistencia específica en paralelo de una celda solar
r_s	Resistencia específica en serie de una celda solar
R_□	Resistencia de cuadro
T	Transmitancia óptica de una película delgada
V_{bi}	Potencial interno de la unión <i>p-n</i> en una celda solar
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto de una celda solar
XRD	Patrón de Difracción de Rayos X

PREFACIO

En el presente trabajo, se analizan diferentes vías de preparación de material absorbedor con calcogenuros de antimonio, aplicable a celdas solares de película delgada. Se ha identificado a los calcogenuros adecuados para tecnologías fotovoltaicas, amigable con el medio ambiente y bajo costo de producción. Estos materiales, ya sea el selenuro de antimonio o el sulfuro de antimonio, poseen características ópticas y eléctricas que los posicionan como excelentes materiales absorbedores dentro de una estructura fotovoltaica.

La combinación de los calcogenuros de antimonio, el Sb_2S_3 y el Sb_2Se_3 es llevada a cabo con la finalidad de encontrar propiedades intermedias entre ambos materiales y así poder obtener una celda solar con mayor eficiencia de conversión de energía. El compuesto absorbedor obtenido es una solución sólida representada por $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, donde dependiente de la cantidad de sulfuro o de selenuro, su brecha de energía puede variar desde los 1.8 eV hasta los 1.1 eV, presentado una brecha de energía directa con coeficiente de absorción óptica, α , de 10^5 cm^{-1} dentro de la región visible del espectro electromagnético.

La búsqueda de nuevas vías de preparación del $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, tiene como objetivo simplificar su obtención y posterior aplicabilidad, así como abaratar los precios de producción que reducen en el costo total de la estructura fotovoltaica.

El desarrollo de celdas solares con la configuración TEC 15/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C-Ag ha sido capaz de alcanzar eficiencias de 2.34 %, con densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 12.68 mA cm^{-2} y voltaje de circuito abierto, V_{oc} , de hasta 630 mV. El presente trabajo de tesis muestra el estudio teórico-experimental llevado a cabo y se resume en 4 capítulos descritos a continuación.

Capítulo 1

Se presenta el estado del arte de las tecnologías fotovoltaicas, haciendo una breve reseña de las más destacadas celdas solares de película delgada, haciendo mención de la tecnología de Silicio, las celdas solares tipo CIGS, las de CdTe, así como las de tecnologías emergentes y las de calcogenuros de metales que han sido desarrolladas dentro del grupo de trabajo desde el año 2005. Dentro de éste capítulo se presentan también un compendio de la química relacionada a los calcogenuros de antimonio, así como las nociones básicas de una heterounión y las características deseables dentro de una celda solar.

Capítulo 2

En este capítulo, se presentan los métodos físicos y químicos para el desarrollo de las películas delgadas que conformarán la estructura fotovoltaica, así como el análisis de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas obtenidas tanto para la capa ventana y la película absorbadora de la celda solar. Aquí se realiza la distinción de métodos para la preparación del material absorbedor, ya sea por línea Schlenck o por secuenciación de precipitados químicos.

Capítulo 3

Se muestra la metodología de preparación de celdas solares mediante la evaporación térmica en vacío, así como la caracterización eléctrica de los dispositivos obtenidos, haciendo énfasis en los diagramas J-V de las uniones, así como la eficiencia cuántica externa y la densidad de corriente fotogenerada por cada dispositivo.

Capítulo 4

En este capítulo se presenta un análisis teórico de la heterounión formada entre el CdS y el $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, haciendo uso de las ecuaciones presentadas en el capítulo 1, así como de los datos experimentales obtenidos de la caracterización de los materiales presentados en el capítulo 2 de este trabajo de tesis. Se muestra el diagrama de bandas planas de cada semiconductor, así como el diagrama de niveles energéticos de la heterounión. Y por último, se presenta una proyección de la máxima eficiencia de conversión energética de la heterounión teniendo como variable el espesor de la película absorbadora, el cual es un parámetro importante dentro de la estructura fotovoltaica.

Finalmente se presenta en las conclusiones generales los resultados más importantes obtenidos, así como sus implicaciones para trabajos futuros, buscando que reditúen hacia una tecnología novedosa con materiales disponibles naturalmente en nuestro país.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de la energía solar para su conversión en electricidad ha demostrado ser una de las soluciones más prometedoras ante la crisis energética a nivel mundial. Debido a esto, se busca trabajar en el desarrollo y las mejoras en los dispositivos de conversión de energía, llamados celdas solares, de modo que sean confiables y rentables para competir con las fuentes convencionales de energía.

Actualmente, las tecnologías de celdas solares de oblea y película delgada, así como las de tecnologías emergentes están siendo estudiadas en busca de estabilidad, rentabilidad y alta eficiencia de conversión. La tecnología predominante hasta ahora son las celdas solares de silicio policristalino, ocupando el 90 % del mercado global de sistemas fotovoltaicos [1]. Sin embargo se busca complementar este tipo de tecnología por los dispositivos de película delgada, ya que con esto se reduce la cantidad de materia prima utilizada; se disminuye la cantidad de costosos procesos industriales; y se aprovechan elementos abundantes en la corteza terrestre.

La tecnología de silicio policristalino permite la obtención de buena eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica. Las películas delgadas permitirán alcanzar altas eficiencias reduciendo la cantidad de material utilizado para su fabricación. Ambos objetivos, eficiencia y disminución de material deben cumplirse para que la producción de electricidad en gran escala a nivel mundial por sistemas de conversión fotovoltaica (SFV) sea rentable.

Las celdas solares de a-Si:H, las de tipo CIGS y las de CdTe son las 3 tecnologías que por el momento están en auge, obteniéndose eficiencias de conversión de energía de 13.6 % [2], 22.3 % [3] y 22.1 % [4] respectivamente. Últimamente también han tenido un gran impulso hacia las celdas solares emergentes basadas en la estructura de perovskita, las celdas solares sensibilizadas por colorante (tipo Graetzel), así como las celdas solares usando el compuesto cuaternario con cobre-zinc-estaño-azufre/selenio (CZTS/Se) y las de puntos cuánticos (QD) [1].

1.2 CELDAS SOLARES DE PELÍCULA DELGADA

Una celda solar de película delgada consiste básicamente en finas capas de materiales adecuados, sobre un sustrato, depositados por métodos físicos o químicos. Dependiendo de la naturaleza química de los materiales de fabricación, las películas delgadas pueden servir como capa ventana; capa absorbadora de la radiación solar; o contacto frontal o trasero. Estos cuatro elementos en su conjunto forman un dispositivo que funciona mediante el efecto fotoeléctrico. El intervalo de espesor de las películas delgadas es muy amplio, variando desde unos cuantos nanómetros para capas ventanas y contactos, hasta los micrómetros para la capa absorbadora. Dependiendo del material de fabricación de las celdas solares, estas se clasifican en diversos tipos.

1.2.1 Celdas Solares de a-Si:H

La primer celda solar de a-Si fue desarrollada en 1976 por Carlson y Wronski, siguiendo la estructura p-i-n, alcanzando una eficiencia del 2.4 % [5], y estimando teóricamente que podría llegar hasta un aproximado de 15 % de eficiencia de conversión (η). Mientras que la incorporación de hidrógeno a la estructura como agente pasivante contribuyó a la mejora de características estructurales alcanzando una η de 9.3 % en 1986 por Yamazaki et al [6]. A inicios de los años 90's se comenzaron a desarrollar las celdas solares de unión múltiple, permitiendo el aprovechamiento de un mayor intervalo del espectro electromagnético mediante la introducción de sustratos texturizados con una matriz de agujeros hexagonales, simulando un panel de abejas, obteniendo de esta forma 13.6 % de eficiencia de conversión en una celda de triple unión de estructura a-Si:H/a-SiGe:H/ μ c-Si:H desarrollada por el grupo de Sai et al [2].

1.2.2 Celdas Solares tipo CIGS

La evolución de las celdas solares con cobre, indio, galio y selenio data desde el año 1975 cuando en el laboratorio Bell, científicos lograron el 12 % de eficiencia de conversión de energía en una celda solar de tipo CdS/CuInSe₂ [7]. Este resultado posteriormente impulsó al grupo de por de Kazmerski quien realizó películas delgadas de este tipo obteniendo 4.5 % de eficiencia de conversión en dispositivos de área pequeña en configuración sustrato [8]. Seguido de esto, se desarrollaron dos conceptos de preparación diferentes para la preparación de películas CIGSe. Mientras que en el grupo de Boeing utilizaron un proceso de co-evaporación en el cual Cu, In y Se se evaporaban de fuentes separadas obteniendo η de 10 %, Arco Solar desarrolló un proceso de deposición-reacción utilizando Cu e In como precursores y H₂Se como fuente de selenio. Ambas

tecnologías avanzaron a la par hasta llegar a η de 14 % en celda solar. Fue para 1994 que en el Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) se desarrolló el proceso de evaporación de tres etapas, proporcionando así la base para alcanzar eficiencia del 20 %. Consecuentemente, para el año 2016, la eficiencia record en este tipo de celdas solares es de 22.3 % reportada por la compañía Solar Frontier [3].

1.2.3 Celdas Solares de CdTe

El desarrollo de celdas solares de telururo de cadmio comenzó a partir de 1972, cuando Bonnet y Rabnehorst desarrollaron una celda solar de tipo heterounión CdTe/CdS, creada mediante un proceso de depósito en fase vapor de CdTe y la evaporación posterior a alto vacío de CdS, alcanzando de esta forma η de 6 % [9]. En 1976, Nakayama et al., exploraron métodos de serigrafía para la fabricación de celdas solares, recubriendo un sustrato de vidrio con película tanto de In_2O_3 , como de CdS, este último sirviendo como electrodo transparente, reduciendo la resistencia en serie y la recombinación de portadores de carga, obteniendo así una η de 8.1 % [10]. Luego de esto, la incorporación de átomos de oxígeno en la capa semiconductor resulta en un dispositivo de mayor eficiencia, alcanzando η de 10.5 %, mientras que en 1983 el grupo de Werthen demostró que el uso de CdTe poco dopado mejoró el voltaje de circuito abierto. Sin embargo, esto traía como consecuencia la recombinación de portadores de carga en la zona de agotamiento, lo cual se buscó abatir mediante la implementación de tratamientos térmicos para la mejora de eficiencia [11]. Posteriormente, en 1994 fue posible alcanzar una eficiencia de conversión del 15.8 % mediante la deposición de CdTe sobre CdS por sublimación en espacio cercano y la implementación de contactos de grafito con la incorporación de mercurio [12]. Actualmente, la mayor eficiencia de conversión alcanzada con películas de este tipo es de 22.1 %, en celdas solares reportadas por la empresa First Solar para el año 2016 [4].

1.2.4 Celdas Solares Emergentes

En los últimos 3 años, las celdas solares fotovoltaicas han tenido un notable progreso comercial, y están encaminadas a satisfacer más del 1 % de la demanda mundial de energía. Como celdas solares emergentes se conocen aquellas cuya capa absorbidora se compone de materiales como el SnS, el Sb_2Se_3 , el Cu_2SnS_3 y el CuSbSe_2 , los cuales están relacionados con tecnologías ya establecidas como la celdas solares de CdTe, las celdas solares tipo $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ y las celdas solares de materiales con estructura cristalina perovskita ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). La

característica común de estos materiales es que tienen eficiencias medibles alrededor del 5 %, a pesar del número pequeño de publicaciones por año, tal como se muestra en la Figura 1.1.

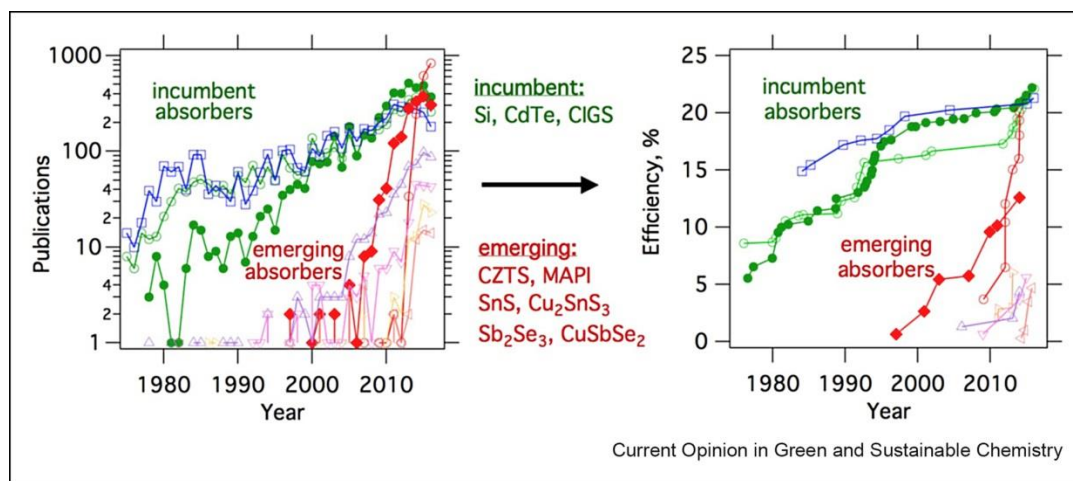


Figura 1.1: Eficiencia record y numero de publicaciones en los últimos 40 años de algunas tecnologías Fotovoltaicas [13].

Absorbedores Binarios

Este tipo de compuestos están relacionados con la tecnología de CdTe; sin embargo, buscan reemplazar tanto el cadmio, como el telurio, con elementos químicos amigables con el ambiente y abundantes en la corteza terrestre, tales como el Sb_2Se_3 y el SnS. A pesar de que la investigación en sulfuro de estaño como material lleva varias décadas, en tan solo los últimos 3 años su aplicación en celdas solares de tipo heterounión ha alcanzado eficiencia de 4.4 %, debido principalmente al cambio de CdS por Zn(O,S) dentro de la estructura fotovoltaica [14].

De la misma forma, las eficiencias de celdas solares con Sb_2Se_3 como material absorbedor han pasado del 2 % [15] hasta 6 % [16] en los últimos 3 años, utilizando varias técnicas de depósito, entre las que destacan la evaporación térmica en vacío, así como la adición de oxígeno durante el crecimiento del material [17] y/o la adición de $CdCl_2$ en tratamientos térmicos postdeposito [18].

Ambos materiales, tanto SnS como Sb_2Se_3 necesitan resolver las complicaciones relacionadas con su morfología y pureza, así como la modificación de contactos en la estructura fotovoltaica para la mejor colección de portadores de carga.

Absorbedores cuaternarios – Kesterita

Desde el año 2010, las investigaciones en materiales absorbedores relacionados con la estructura $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ mejor conocida como CIGS han centrado sus esfuerzos en la kesterita $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ o CZTS, cuya eficiencia en el 2010 era de 9.6 % [19], llegando hasta 12.6 % para el 2014 por la técnica de procesamiento de soluciones [20], y un 11.6 % mediante co-evaporación térmica en 2015 [21].

Sin embargo, hasta el día de hoy no se ha alcanzado una mayor eficiencia, debido principalmente a la difusión de átomos tanto de cobre, como de zinc, por lo que las nuevas tendencias se inclinan por materiales con la misma estructura cuaternaria, pero excluyendo a alguno de estos dos elementos, dando lugar así a compuestos como el $\text{Ag}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ ó (AZTS) [22], y el $\text{BaCu}_2\text{Sn}(\text{S,Se})_4$ ó (BCTS) [23].

Otra alternativa a los absorbedores con calcogenuros de cobre, contempla el uso de materiales ternarios en lugar de cuaternarios, tales como el Cu_4SnS_4 , el $\text{Cu}_4\text{Sn}_7\text{S}_{16}$ o el $\text{Cu}_2(\text{Sn,Ge})\text{S}_3$, todos ellos englobados como CTS, cuya característica principal es que están conformados por una estructura similar a la Zinc-blenda, como los CZTS, pero conteniendo un elemento menos, lo que disminuye la difusión de átomos. Sin embargo, este tipo de compuestos no están exentos de otros defectos estructurales, por lo cual eficiencias en celdas solares con estos materiales solo han alcanzado el 6 % [24].

De igual forma, se han estudiado los compuestos tetraédricos como el Cu_3SbS_3 , el Cu_3SbS_4 y el CuSbS_2 , así como sus variantes con contenidos de Ag/Bi/Se. El material más conocido de esta familia es la calcostibita CuSbS_2 , o CAS, la cual contienen entornos de coordinación lo suficientemente diferentes para disminuir las probabilidades de difusión catiónica como ocurre en la CZTS. Además, este material presenta coeficientes de absorción óptica (α) altos a comparación de sus homólogos, aunque las brechas de energía (E_g) indirectas [25]. A pesar de ello, la eficiencia de conversión en celda solar de este material no ha logrado superar el 3 % [26], en cambio, sustituyendo los átomos de cobre y antimonio por plata y bismuto respectivamente, AgBiS_2 , se ha logrado una eficiencia de hasta 6 % [27].

En su conjunto, este tipo de materiales ofrecen una alternativa prometedora para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos, por lo que merece una amplia investigación al respecto para su máximo aprovechamiento.

Absorbedores Orgánicos/Inorgánicos - Perovskitas

Las celdas solares de estructura tipo perovskita han tenido un incremento significativo en la eficiencia de conversión, pasando desde el 3.8 % en 2009 [28] hasta el 22.1 % en 2016 [29]. Dicho crecimiento es el más rápido en tecnología fotovoltaica hasta el momento, debido principalmente por la gran cantidad de investigaciones en el tema alrededor del mundo, y por la facilidad de procesamiento de la solución del material. El éxito de las perovskita tiene que ver con la longitud de difusión de los portadores de carga fotoexcitados, lo cual se traduce como un mayor tiempo de recombinación a comparación con otros absorbedores, mientras que las propiedades eléctricas restantes, tales como el coeficiente de absorción óptica (α), brecha de energía (E_g), movilidad de portadores de carga (μ) y masa efectiva (m^*), se observan comparables con otros materiales absorbedores. Sin embargo, este tipo de estructuras presentan dos problemas notables: El primero de ellos es la toxicidad medioambiental de sus elementos componentes, uno de ellos el plomo, por lo que se busca sustituir este elemento por algunos otros como el cobre (Cu^{1+}), el indio (In^{1+}), el bismuto (Bi^{3+}), el antimonio (Sb^{3+}), e Incluso el estaño (Sn^{2+}). Estos elementos presentan abundantes defectos en sus estados electrónicos, los cuales pueden provenir de la estructura electrónica inusual con banda de valencia de anti-enlace, que se relaciona con la vida de recombinación prolongada de la estructura tipo perovskita [30]. El segundo problema tiene que ver con la inestabilidad térmica intrínseca, principalmente en las perovskitas tipo $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, donde se presenta inestabilidad termodinámica respecto a la descomposición de yoduro de plomo y yoduro de metilamonio, inclusive en ausencia de aire, limitando de esta forma su aplicación en dispositivos fotovoltaicos [31]. Debido a lo anterior, la investigación en este tipo de estructuras apunta al implemento de compuestos, libres de plomo, incluyendo perovskitas híbridas orgánica-inorgánica tales como la $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{SnI}_3$ [32], la $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{GeI}_3$ [33], así como perovskitas puramente inorgánicas, como CsSnCl_3 [34] y $\text{Cs}_2\text{BiAgCl}_6$ [35]. Sin embargo, con este tipo de materiales aplicados en celdas solares no ha sido posible aun alcanzar una eficiencia de conversión equiparable con la de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

1.2.5 Celdas Solares de Calcogenuros de Metales

Como se puede observar, las tecnologías de película delgada tanto de CIGS como de CdTe están alcanzando estabilidad y madurez. Sin embargo, el alto costo del In y el Ga, así como la toxicidad del Cd, reducen la competitividad comercial de este tipo de celdas. Por otro lado, las celdas de cobre-zinc-estaño-sulfuro-selenuro (CZTSSe), investigadas actualmente, han logrado una eficiencia del 12.6 % [20]. Desafortunadamente, el control de la fase y composición durante el proceso de fabricación de estas celdas solares es muy demandante y complicado, lo cual presenta un obstáculo para mejorar la eficiencia y eficacia de producción a gran escala. Otros potenciales

materiales absorbedores como el SnS [36], el CuSbS₂ [26] [37], el CuSbSe₂ [38] y el FeS₂ [39] han sido ampliamente investigados, sin embargo las eficiencias obtenidas son muy bajas e insatisfactorias.

La aplicación de sulfuro-selenuro de antimonio en celdas solares es relativamente nueva a nivel global. Sin embargo, desde hace algunos años, en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, Nair *et al* han llevado a cabo investigación en películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas, haciendo énfasis especial en materiales como el Sb₂S₃ y el Sb₂Se₃. Algunos de los trabajos realizados se muestran en el Tabla 1.

Tabla 1.1: Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas con Sb₂S₃ como absorbedor. Estructura CdS/Sb₂S₃/absorbedor/Electrodo en configuración *superstrate* [40].

Autor	E. Frontal	Tipo-n	Tipo-p	Tipo-p ⁺	E. Trasero	V _{oc} [V]	J _{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
2005 Y. Rodríguez [41]	SnO ₂ :F	CdS :In	<i>i</i> -Sb ₂ S ₃	CuSbS ₂	Ag	0.345	0.18	0.28	< 0.1
2007 S. Messina [42]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ (S/Se) ₃	AgSbSe ₂	Ag	0.450	1.4	0.29	0.18
2008 S. Messina [43]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (<i>ii</i>)	PbS	C/Ag	0.640	5.9	0.29	1.1
2009 S. Messina [44]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (<i>i</i>)	PbS	C/Ag	0.640	3.73	0.29	0.7
2009 A. Arato [45]	ITO	CdS	Sb ₂ S ₃ :C	-	Ag	0.500	0.54	0.29	0.31
2010 E. Barrios [46]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (<i>i</i>)	PbSe	C/Ag	0.690	3.5	0.29	0.69
2011 E. Barrios [47]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃ (<i>i</i>)	PbSe	C/Ag	0.560	5.91	0.30	0.98
2014 J. Escorcía [48]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃	-	C/Ag	0.600	6.1	0.25	1.27
2015 R. González L. [49]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S ₃	PbS	C/Ag	0.554	6.27	0.27	0.94
2016 D. Pérez M. [50]	SnO ₂ :F	CdS	Sb ₂ S _x Se _{3-x}	-	C/Ag	0.520	15.7	0.44	3.6

El antimonio se encuentra en la naturaleza en numerosos minerales. Aunque es posible encontrarlo libre, normalmente está en forma de sulfuros, siendo la principal mena de este compuesto la estibinita, Sb_2S_3 , mostrada en la Figura 1.2.



Figura 1.2: Calcita con estibinita [51].

La estibinita con frecuencia se asocia al plomo o zinc, al oro, arsénico, al mercurio al wolframio y al cobre. El propio carácter migratorio del antimonio hace que estas mineralizaciones se encuentren generalmente aisladas en las rocas encajantes pero, en ocasiones, se sitúa en las proximidades de cuerpos intrusivos. En general se trata de yacimientos pequeños.

Cinco países – China (50.2 % de las reservas mundiales), Tailandia (9.6 %), Bolivia (6.8 %), Sudáfrica (5.4 %) y México (4.8 %) – detentan el 76.8 % de las reservas mundiales de antimonio [52].

Las celdas solares de película delgada de calcogenuros de antimonio han superado eficiencia de conversión (η) del 5.5 % en 2016 [53]. Aunque el antimonio se encuentra en el lugar 64 de los 103 elementos más abundantes en la Corteza terrestre, éste se encuentra contenido sustancialmente en más de 40 minerales [54]. La producción mundial de Antimonio y sus compuestos supera las 150 000 toneladas métricas por año [55].

1.3 MÉTODOS DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Actualmente se dispone de una vasta cantidad de métodos de preparación de películas delgadas de materiales semiconductores para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos y optoelectrónicos en general. Los métodos pueden ser tanto físicos como químicos, encontrando entre los primeros a la Evaporación Térmica en Vacío (VE), La pulverización Magnética o Sputtering utilizando corriente directa (DC) o radio frecuencia (RF), y a la deposición por vapor químico (CVD), mientras que dentro de los segundos los más conocidos son el Depósito Químico (CD), la electroforesis, depósito por sol-gel y el rocío pirolítico, entre otros.

De estas técnicas han sido elegidas como base de este trabajo la Deposición Química (CD), así como la evaporación térmica en vacío (VE).

1.3.1 Depósito Químico

Esta técnica ha sido estudiada desde hace ya bastante tiempo, teniendo como pioneros a los grupos de investigación de Bode en 1963, Kitaev en 1965 y Chopra en 1976 [56]. Sin embargo, desde 1884 ya se conocían reportes de la preparación de sulfuro de plomo (PbS) por éste método [57].

El depósito químico de calcogenuros de metales es una técnica de crecimiento de películas delgadas sobre algún sustrato inmerso en una solución acuosa con los iones deseados, fundamentándose en el producto de solubilidad (PS) del compuesto, y el producto iónico, (PI) en una solución preparada. Considerando el equilibrio de una sal muy poco soluble inmersa en una solución acuosa, el producto iónico podrá ser expresado mediante las concentraciones molares de cada ion disuelto elevado a la n potencia, donde n es igual a 2 para la concentración iónica de Sb^{3+} , e igual a 3 para la concentración iónica de S^{2-} en la disolución que compone el depósito químico de Sb_2S_3 . El PI en este caso será igual al PS. Si la reacción se encuentra en el equilibrio, tendiendo a un valor constante de PS, éste dependerá únicamente de la temperatura a la cual se lleve a cabo la disolución. La ecuación (1.1) expresa este concepto, considerando el compuesto M_aX_b hidrolizado en agua, donde M es el catión o átomo de metal, y X es el anión o calcogenuro.



Entonces, el PI será expresado mediante la ecuación (1.2):

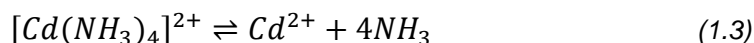
$$PI = [M]^a[X]^b \quad (1.2)$$

Si el PI es mayor que el PS, el compuesto M_aX_b se precipitará como sólido en la solución, mientras que en caso contrario, es decir, que el PI sea menor que el PS, el soluto será disuelto hasta alcanzar el equilibrio químico de la reacción.

En el depósito químico pueden ser identificados 4 mecanismos básicos, en los cuales está involucrado el uso de agentes acomplejantes para facilitar la disolución de compuestos cuyo producto de solubilidad es muy bajo. Tomando como ejemplo la reacción ocurrida en el depósito químico del sulfuro de cadmio, CdS, comúnmente usado como capa ventana en las celdas solares propuestas, se describen a continuación los mecanismos.

Mecanismo simple ion por ion

El depósito químico de la película se lleva a cabo mediante el uso de algún agente acomplejante, el cual disocia la molécula que contiene el ion de interés, en este caso el Cd^{2+} , tal como se muestra en las ecuaciones (1.3) y (1.4):

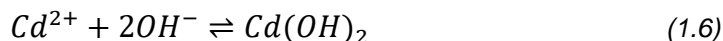


Donde, la tiourea es el ion acomplejo y facilita la liberación controlada de cadmio (Cd^{2+}) para así poder unirse los iones de azufre (S^{2-}) mediante una reacción iónica, mostrada en la ecuación (1.5), resultando una película delgada o precipitado.



Mecanismo de clúster simple

En la solución acuosa, los iones de cadmio, (Cd^{2+}), presentes se hidrolizan hasta formar un clúster sólido con iones hidroxilo, (OH^-), que posteriormente serán sustituidos por iones de azufre, (S^{2-}), mediante una reacción de intercambio iónico. Dicho proceso se muestra en las ecuaciones (1.6) y (1.7):

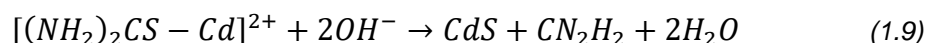
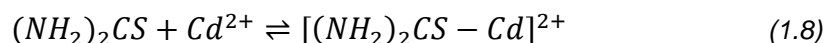


Los dos mecanismos anteriormente descritos se podría decir que es la forma simplificada de observar mediante ecuaciones químicas lo que ocurre al momento de la reacción en el depósito

químico, centrándose únicamente en las especies de interés, mientras que los mecanismos que a continuación serán descritos, muestran mayor detalle.

Mecanismo de descomposición del complejo ion por ion

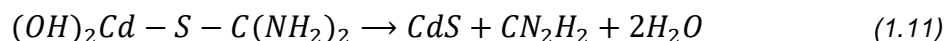
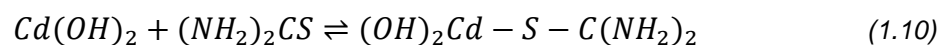
En este caso se parte de la molécula formada por el agente acomplejante mostrada en la ecuación (1.4), la cual entra en un ambiente de coordinación junto a los iones de cadmio, Cd^{2+} , para dar lugar a las especies correspondientes según lo mostrado en las ecuaciones (1.8) y (1.9).



El uso de tiourea, $(NH_2)_2CS$, como ligando en la ecuación anterior es por simplicidad, aunque existe un gran número de diferentes complejos que contienen grupos hidroxilo para llevar a cabo la reacción.

Mecanismo de descomposición del complejo como clúster

Una vez formado el complejo como clúster sólido con iones hidroxilo, tal y como se muestra en la ecuación (1.6), éste reacciona a su vez con el agente acomplejante introducido en la ecuación (1.4), para dar lugar a compuestos de coordinación que después serán disociados en las moléculas deseadas, tal y como se indica en las ecuaciones (1.10) y (1.11).



Los mecanismos simples, tanto de ion por ion, como el de clúster implican aniones libres, generalmente de azufre, S^{2-} , mientras que los mecanismos complejos se basan en la ruptura de un enlace carbono-calcógeno y no implican la formación del calcogenuro libre. Durante el depósito químico, es posible que se lleven a cabo de forma paralela más de un mecanismo de reacción [58].

1.3.2 Evaporación Térmica en Vacío

Esta técnica se lleva a cabo dentro de una cámara de vacío, que cuenta en su interior con dos elementos sustanciales, crisol y sustrato. El primero es una placa metálica, o crisol en la cual se coloca el material que se desea evaporar. A través del crisol se hace pasar corriente eléctrica para elevar su temperatura mediante el efecto Joule, y así fundir el material que contiene. Dicho material, ahora en forma de vapor será condensado sobre el sustrato, que puede ser una placa de vidrio conductor o algún otro metal, para de esta forma llevar a cabo la formación de la película delgada. En la Figura 1.3 se muestra una representación esquemática del equipo de evaporación térmica al vacío.

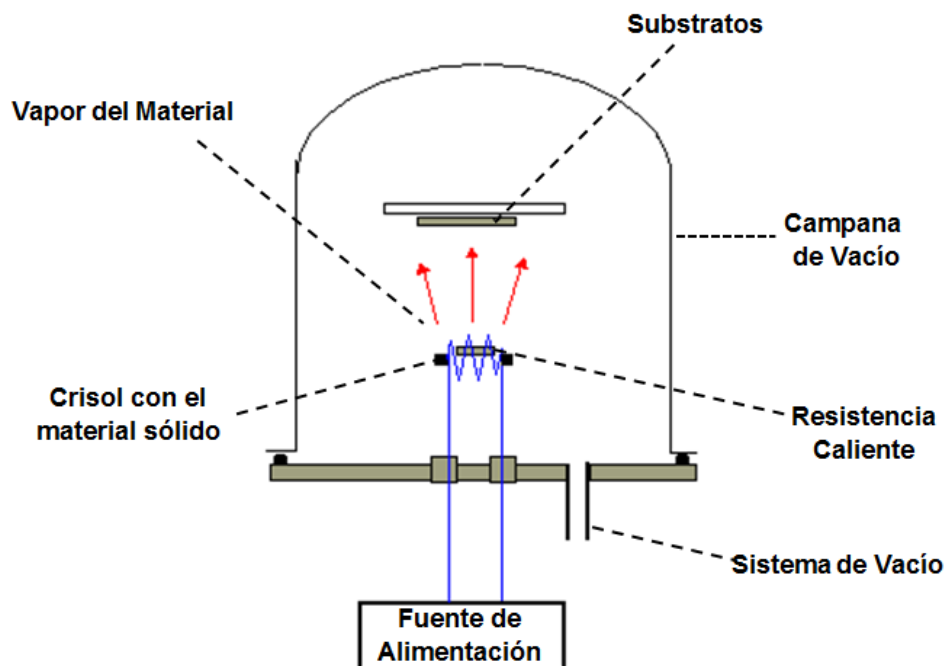


Figura 1.3: Diagrama esquemático de la Evaporación Térmica en Vacío.

En este trabajo, el material evaporado se trata de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ proveniente de depósito químico, el cual es colocado sobre un crisol de molibdeno para después ser evaporado sobre sustratos de vidrio comercial Corning y sobre vidrios conductores transparentes TEC-15, con una película previa de CdS, como capa ventana. El arreglo de sustratos sobre una platina con calentamiento con lámparas de tungsteno-halógeno de 4 x 500 W es colocado a una distancia de 40 cm de la fuente, para llevar a cabo la formación de la estructura fotovoltaica.

1.4 QUÍMICA DE LOS CALCÓGENUROS DE ANTIMONIO

1.4.1 Introducción

Los Calcogenuros de metales son aquellos compuestos formados por metales o semimetales y elementos del Grupo 16 de la Tabla Periódica (oxígeno, azufre, selenio, telurio y polonio). Se caracterizan por poseer enlaces covalentes de tipo donador-aceptor, y en base a su estructura pueden ser homocoordinacionales, cuasihomocoordinacionales, heterocoordinacionales y cristales moleculares [59].

En este caso, el semimetal de estudio es el antimonio, el cual tiene una configuración electrónica $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$, mientras que los calcogenuros participantes son el azufre $[\text{Ne}]3s^23p^4$ y el selenio $[\text{Ar}]3d^{10}4s^24p^4$.

En general, el interés por este tipo de compuestos se centra en sus aplicaciones optoelectrónicas, debido a que cuentan con propiedades adecuadas para este uso, tales como altos índices de refracción, fotosensibilidad, alta conductividad eléctrica y propiedades de transporte [60-62]. El óxido de antimonio (III), Sb_2O_3 , se utiliza por ejemplo como retardante de flama y como catalizador de reacciones para la formación de una gran gama de materiales, esto debido a su amplia brecha de energía situada en la región ultravioleta del espectro electromagnético [63]. Por su parte, el sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , ha demostrado su potencial aplicación termoelectrónica y optoelectrónica, así como material absorbedor para la conversión de energía mediante dispositivos fotovoltaicos [50, 51, 62]. El selenuro de antimonio, Sb_2Se_3 , cuenta con aplicaciones termofotovoltaicas en recubrimientos ópticos [65] y es comúnmente empleado para almacenamiento de energía [66] y conversión fotovoltaica [17, 67].

1.4.2 Estructura Electrónica

Para describir la química de estos compuestos en tanto a estructuras electrónicas, orden de enlace y estequiometrías de reacción es necesario considerar la naturaleza covalente de los enlaces químicos, los cuales mediante la estructura de Lewis pueden ser visualizados como lo muestra la Figura 1.4:

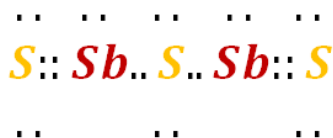


Figura 1.4: Estructura de Lewis para el Sb_2S_3 .

Dicha estructura se compone de dos enlaces simples, tipo sigma (σ) entre el átomo central de azufre y los átomos contiguos de antimonio, así como de dos dobles enlaces, cada uno de los cuales se encuentra entre el átomo de azufre externo y el de antimonio a su lado. A su vez, este doble enlace se conforma de un enlace tipo σ , y un enlace tipo pi, π .

Es ya conocido que el sulfuro de antimonio cristaliza en estructura ortorrómbica, tal como se muestra en la Figura 1.5, donde las capas de moléculas se encuentran unidas mediante interacciones no enlazadas. Alrededor del catión de Sb^{III} se encuentran dos ambientes de coordinación, etiquetados como Sb_1 y Sb_2 . Así pues, el catión Sb_1 permanece coordinado a cinco aniones de azufre, S, mientras que el catión Sb_2 se coordina con seis aniones de azufre [67].

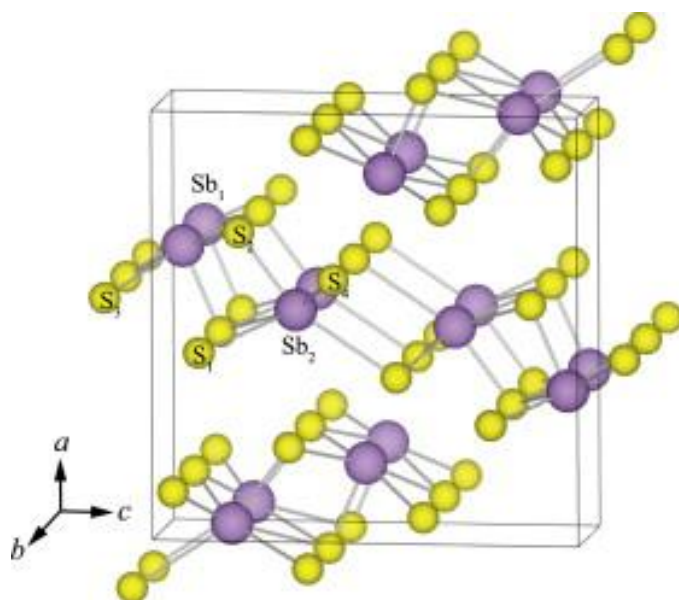


Figura 1.5: Celda unitaria de Sb_2S_3 [67].

De igual forma, el selenuro de antimonio, Sb_2Se_3 , cristaliza en la misma estructura ortorrómbica del sulfuro de antimonio, mostrada ya en la Figura 1.5, diferenciándose entre estas dos moléculas por el valor de sus parámetros de red y propiedades físicas, las cuales se enlistan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Características de los calcogenuros de antimonio [68].

Parámetro de Red	Sb ₂ S ₃	Sb ₂ Se ₃
$a / \text{Å}$	11.299	11.62
$b / \text{Å}$	11.310	11.77
$c / \text{Å}$	3.8389	3.962
Volumen / Å ³	490.579	541.872
E_g / eV	1.88	1.12
$T_{\text{fusion}} / ^\circ\text{C}$	550	611
$\rho / g \text{ cm}^{-3}$	4.56	6.19

Las estructuras mencionadas se encuentran distorsionadas, debido principalmente a la presencia de pares enlazantes solitarios del átomo de antimonio, decreciendo dicha distorsión conforme bajamos en el periodo de los calcogenuros. Se puede decir que la celda unitaria con mayor grado de distorsión es la del Sb₂O₃, seguidas por las del Sb₂S₃ y el Sb₂Se₃, hasta llegar a la del Sb₂Te₃, la cual presenta una estructura hexagonal altamente simétrica. La estructura electrónica del catión Sb^{III} se conoce como [Kr]4d¹⁰5s²5p⁰, por lo cual se piensa que los electrones contenidos en el orbital 5s forman un par solitario híbrido, *sp*, químicamente inactivo, pero a su vez estéricamente activado, lo que da como resultado un entorno de coordinación distorsionado [69, 70]. A su vez, ha sido demostrado que el cambio en la actividad de pares de electrones solitarios es el resultado de la brecha de energía entre los cationes con orbitales *s* y los aniones con orbitales *p*, incrementando desde los óxidos, *2p*, hasta los telurios, *5p* [71]. De este modo, la formación de pares solitarios en los diversos calcogenuros de antimonio conduce a una banda de valencia mixta, formada entre el metal *s/p*, en este caso el antimonio, y el anión *p* o calcogenuro. Dependiendo de qué tan mezclados se encuentren los orbitales *s* y *p*, se dará lugar a una banda de valencia dispersa, con un mínimo de banda aumentado a través de la naturaleza de anti-enlace de las interacciones entre dichos orbitales, lo cual nos lleva a una reducción en la brecha de energía del material, y de esta forma poder manipularla dependiendo de las aplicaciones optoelectrónicas que se le quiera dar [72-75].

La variación energética entre la mezcla de orbitales *s* y *p* de los diversos calcogenuros se observa en la Figura 1.6.

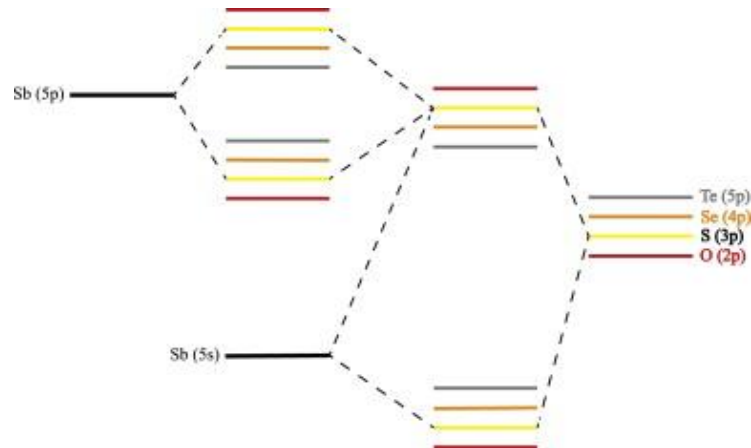


Figura 1.6: Esquema de la interacción entre cationes (Sb^{III}) y aniones (calcogenos) y el cambio en los respectivos niveles de energía [67].

Resulta evidente que la brecha de energía (E_g) se reduce conforme se baja en el periodo de cada calcogeno; esto debido al cambio de energía de los orbitales moleculares. La contribución del orbital 5s a la parte superior de la banda de valencia decrece también con la serie, reduciendo así el potencial de estabilización debido a la mezcla con el orbital tipo p del átomo de antimonio.

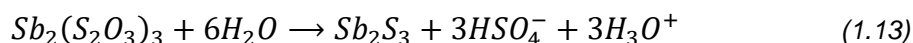
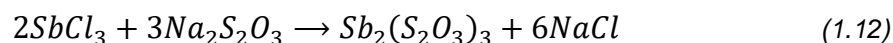
1.4.3 Formación de los Calcogenuros

De forma natural, se pueden encontrar diversos minerales con presencia de antimonio, tal es el caso de la senarmonita (Sb_2O_3), la estibinita (Sb_2S_3), la antimonselita (Sb_2Se_3) y la telurantimonita (Sb_2Te_3). En el caso particular de la estibinita, este mineral se forma por la cristalización de fluidos residuales después de la consolidación de rocas graníticas y pegmatíticas, siendo de esta forma asociada a minerales de plata, plomo y mercurio. De forma artificial, en el laboratorio pueden ser sintetizados estos calcogenuros. Centrando la atención en la estibinita Sb_2S_3 , y la antimonselita Sb_2Se_3 , que son los calcogenuros de interés en este trabajo, a continuación se describirán los métodos de preparación. Para la obtención de películas delgadas de sulfuro de antimonio, o simplemente Sb_2S_3 , se hace uso del método de depósito químico, partiendo de la formulación reportada por M.T.S. Nair et al [76], haciendo uso de los compuestos enlistados en la Tabla 1.3.

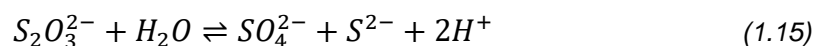
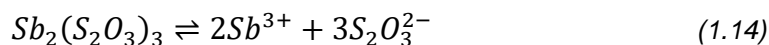
Tabla 1.3: Composición del Depósito Químico de Sb_2S_3 [76].

Depósito Químico de Sb_2S_3 .		
Reactivos	Concentración	Cantidad
$SbCl_3$	-	520 mg
Acetona	-	2 mL
$Na_2S_2O_3$	1 M	20 mL
H_2O	-	58 mL
4 h, a 10 °C.	Total	80 mL

La formación de sulfuro de antimonio puede ser descrita mediante las ecuaciones (1.12) y (1.13).



En este caso, la disociación del tiosulfato de antimonio, $Sb_2(S_2O_3)_3$, da lugar a la liberación de iones Sb^{3+} , mientras que la hidrólisis del tiosulfato, $S_2O_3^{2-}$, libera iones S^{2-} según lo indicado en las ecuaciones (1.14) y (1.15).



Los iones de Sb^{3+} y S^{2-} producidos por estas reacciones se precipitan en la superficie del sustrato para dar lugar a la formación del Sb_2S_3 según lo muestra la ecuación (1.16).



El mecanismo de reacción sugerido para el crecimiento de este material es la condensación ion por ion descrito en la sección anterior. En general este mecanismo es aplicable para el crecimiento de película mediante depósito por baño químico de materiales semiconductores compactos y especularmente reflectivos.

1.5 NOCIONES BÁSICAS DE UNA HETEROUNIÓN Y SUS COMPONENTES

1.5.1 Propiedades Ópticas de Películas Delgadas

Es importante tener en consideración que las propiedades y características de una película delgada dependerán en gran medida de la buena calidad del depósito químico, y por ende de los fenómenos de absorción, transmisión y reflexión óptica que se lleven a cabo a través del material.

Una vez obtenidos los parámetros anteriores, se procede al cálculo del coeficiente de absorción óptica, α , el cual es una medida del cambio de intensidad lumínica con respecto a la longitud de penetración; esto debido solamente a la absorción óptica por el semiconductor.

A partir de la medición de los espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) para una película delgada con espesor d , puede ser obtenido el coeficiente de absorción óptica, α , haciendo uso de la ecuación (1.17).

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (1.17)$$

Se considera que dentro de la película delgada ocurren múltiples reflexiones, además de tener en cuenta al momento del cálculo, las pérdidas por transmitancia y reflexión, considerando que no toda la luz incidente sobre el material es aprovechada y contribuye al coeficiente de absorción óptica.

1.5.2 Propiedades Eléctricas de Películas Delgadas

El cálculo de las propiedades eléctricas de las películas delgadas se realiza mediante la ley de Ohm, haciendo uso del concepto de resistividad eléctrica, $\rho = Rl/A$, donde el inverso de esto nos entrega directamente la conductividad eléctrica (σ) del material, expresada de forma más clara por la ecuación (1.18).

$$\sigma [\Omega^{-1}cm^{-1}] = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{l}{b} \quad (1.18)$$

Donde I es la corriente medida por el equipo, V es el voltaje aplicado sobre los electrodos de plata, d el espesor de la película, l es la separación entre los electrodos, y b la longitud de los mismos. Las unidades de estos tres parámetros son los centímetros.

1.5.3 Heterounión

Una heterounión es una unión formada entre dos semiconductores con distinta brecha de energía. Basándonos en el tipo de semiconductor, ya sea semiconductor tipo p (los huecos son los portadores mayoritarios), o semiconductor tipo n (los electrones son los portadores mayoritarios), las heterouniones pueden clasificarse de 3 formas: Tipo pp , tipo nn y tipo pn . Mientras que desde el punto de vista estructural, las heterouniones pueden ser formadas por diferentes fases cristalinas de la misma composición química, o por diferentes facetas cristalinas de un único semiconductor o apilamiento capa por capa de diferentes materiales bidimensionales dando como resultado heterouniones de tipo Van der Waals [78].

Hay tres casos específicos que se pueden presentar con respecto al alineamiento de bandas al momento de formarse una heterounión, los cuales dependen de diversos parámetros tales como las constantes de red de los materiales involucrados, que debe tener valores muy cercanos para tener un adecuado acoplamiento, así como de la compatibilidad de las afinidades electrónicas y la cercanía que exista entre los coeficientes de expansión térmica de cada material. Dependiendo de la variación de estos parámetros, los tipos específicos de heterouniones se ejemplifican en la Figura 1.7.

Tipo I: La banda de conducción, BC, del primer semiconductor es más negativa que la del segundo, $BC_1^- \gg BC_2^-$, mientras que la banda de valencia, BV, es más positiva. $BV_1^+ \gg BV_2^+$. En este caso, los huecos y electrones se acumulan en el segundo semiconductor, debido a que los portadores de carga se transportan a la BC menos negativa y a la BV menos positiva, dando lugar a la recombinación.

Tipo II: La banda de conducción, BC, del primer semiconductor es más negativa que la del segundo semiconductor, $BC_1^- \gg BC_2^-$, mientras que la banda de valencia, BV, del primero es menos positiva que la del segundo, $BV_1^+ \ll BV_2^+$; de esta forma se logra una mejor separación de los portadores de carga.

Tipo III: En este caso, tanto la banda de conducción, BC, como la banda de valencia, BV, del segundo semiconductor son inferiores a las del primero. $BC_1^- \ll BC_2^-$; $BV_1^+ \ll BV_2^+$, lo cual ocasiona que los portadores de carga no puedan ser transportados de un lado al otro. Entonces, los semiconductores pueden tratarse individualmente ya que no existe la formación de una heterounión [79].

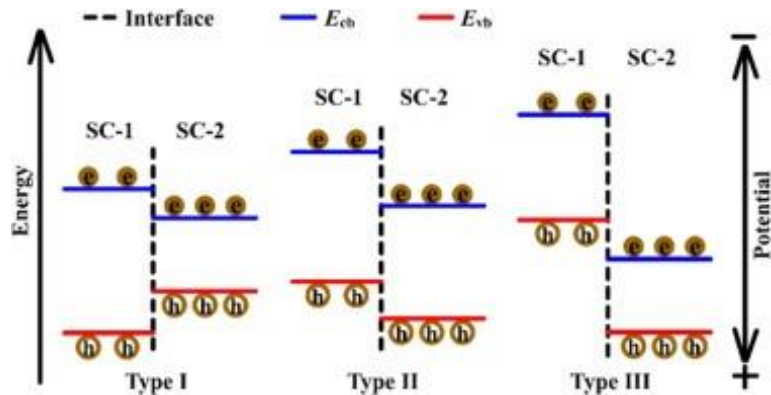


Figura 1.7: Tipos de Alineamientos de Bandas en dos semiconductores [79].

1.5.4 Potencial interno de la unión, V_{bi} .

Cuando se ponen en contacto un material tipo p con uno tipo n , los huecos del primero tratarán de fluir hacia el material tipo n , mientras que los electrones del tipo n tratarán de hacer lo mismo hacia el lado tipo p , esto teniendo lugar mediante procesos de difusión hasta que el potencial químico en ambos lados se equilibre. Esto significa que el nivel de Fermi se acopla en la misma posición en los dos materiales, dando lugar a la flexión de bandas.

Eventualmente, los portadores de carga en el límite de la unión serán agotados, dejando tras de sí iones solitarios. La pérdida de neutralidad entre las cargas cercanas a la unión producirá un campo eléctrico a través de la unión, el cual puede ser expresado en términos de potencial, mejor conocido como el potencial interno de la unión, o *built-in voltage*, V_{bi} .

El potencial interno de la unión está directamente relacionado con las funciones de trabajo de los semiconductores tipo p y tipo n que conforman la heterounión, según lo indicado en la ecuación (1.19).

$$qV_{bi} = |\varphi_p - \varphi_n| \quad (1.19)$$

Aquí la función de trabajo de un semiconductor se define como la energía mínima necesaria para arrancar un electrón desde el nivel de Fermi hasta el nivel de vacío, tal como lo expresa las ecuaciones (1.20) y (1.21).

$$\varphi_p = \chi_p + (E_{g_p} - E_{F_p}) \quad (1.20)$$

$$\varphi_n = \chi_n + (E_{g_n} - E_{F_n}) \quad (1.21)$$

Mientras que la afinidad electrónica, χ , es la tendencia a adquirir electrones, mejor expresada como la energía resultante del intercambio electrónico entre los materiales, dependiendo ésta de la electronegatividad del compuesto, así como de su brecha de energía, según lo estipulado en la ecuación (1.22).

$$\chi = EN_{comp.} - \frac{E_g}{2} \quad (1.22)$$

Así mismo, la electronegatividad (EN) del compuesto por su parte representa su aptitud para atraer electrones, la cual se calcula con el promedio geométrico de las electronegatividades de cada elemento, como se muestra en la ecuación (1.23), donde los superíndices indican el número de átomos de cada elemento; dicho lo cual se infiere la participación de la energía de ionización, EI , y la afinidad electrónica, AE , de cada elemento del compuesto de análisis, expresado este concepto mediante la ecuación de Mulliken, (1.24).

$$EN_{comp.} = [(EN_A)^x (EN_B)^y]^{\frac{1}{x+y}} \quad (1.23)$$

$$EN_A = \frac{EI_A + AE_A}{2} \quad (1.24)$$

Para el cálculo de la función de trabajo aun es necesario conocer la energía del nivel de Fermi, la cual se define como la máxima energía ocupada por un electrón a una temperatura de 0 K, pero en semiconductores se utiliza de manera usual para temperaturas desde los 200 K hasta los 600 K. Se expresa este parámetro mediante las ecuaciones (1.25) y (1.26), dependiendo del tipo de semiconductor a tratar.

$$E_{F_p} = \frac{E_{gp}}{2} - k_B T \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right) \quad (1.25)$$

$$E_{F_n} = \frac{E_{gn}}{2} + k_B T \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right) \quad (1.26)$$

La energía de Fermi depende de manera importante de la cantidad de portadores de carga, tanto electrones como huecos, cuya concentración se relaciona a la temperatura, y brecha de energía del material, y se encuentra ligado estrechamente con su conductividad eléctrica. Dentro de una heterounión se pueden distinguir 3 tipos de portadores de carga, los mayoritarios (n_n , p_p), los minoritarios (n_p , p_n) y los intrínsecos (n_i). La ecuación de conductividad para un semiconductor extrínseco permite obtener el cálculo de los portadores de carga mayoritarios, lo cual se expresa en las ecuaciones (1.27) y (1.28).

$$\sigma_p = qp_p\mu_p \quad (1.27)$$

$$\sigma_n = qn_n\mu_n \quad (1.28)$$

Mientras que haciendo uso de las ecuaciones (1.29) y (1.30) se obtienen los portadores de carga minoritarios para el lado p y lado n de la heterounión respectivamente.

$$p_n = \frac{n_i^2}{n_n} \quad (1.29)$$

$$n_p = \frac{n_i^2}{p_p} \quad (1.30)$$

Por otra parte, la excitación térmica de un portador de carga de la banda de valencia a la banda de conducción genera portadores libres en ambas bandas. La concentración de dichos portadores se conoce como concentración de portadores intrínsecos, y se puede obtener mediante la ecuación (1.31).

$$n_i(cm^{-3}) = 4.9 \times 10^{15} \left(\frac{m_e m_h}{m_0^2} \right)^{3/4} M_c^{1/2} T^{3/2} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (1.31)$$

Gráficamente es posible observar estos parámetros mediante el diagrama de bandas planas, el cual será presentado en secciones más adelante. Este diagrama muestra a los dos semiconductores por separado, antes de llevar a cabo la formación de la heterounión. La diferencia entre los límites de banda de conducción de ambos semiconductores se representa por ΔE_c , expresado por la ecuación (1.32). De igual forma, la diferencia energética entre los límites de las bandas de valencia es representada por ΔE_v , que puede ser expresada como la ecuación (1.33).

$$\Delta E_c = q(\chi_2 - \chi_1) \quad (1.32)$$

$$\Delta E_v = E_{g_1} + q\chi_1 - (E_{g_2} + q\chi_2) = \Delta E_g - \Delta E_c \quad (1.33)$$

Al momento de llevar a cabo el diseño de una heterounión es importante considerar que la diferencia entre las bandas de conducción no debe exceder los 0.3 eV, de lo contrario la barrera de potencial formada pondrá resistencia al flujo libre de electrones cuando la celda solar se encuentre en operación [84].

La heterounión en equilibrio se logra con el alineamiento de los niveles de Fermi, lo cual provoca el doblamiento en las bandas de valencia y conducción dando así lugar al potencial interno de la unión. La zona donde se genera este potencial es mejor conocida como zona de deplexion o agotamiento, la cual se caracteriza por la unión de los límites de banda, así como por la ausencia de portadores de carga mayoritarios.

1.5.5 Densidad de corriente fotogenerada (J_L).

El máximo de corriente fotogenerada por una celda solar es obtenida mediante la integración del área bajo la curva del espectro de radiación solar AM1.5 Global [85]. El cálculo de ésta densidad de corriente es ideal, ya que considera que cada fotón que llega a la superficie de la celda solar, cuya energía sea mayor a la brecha de energía del material absorbedor, va a ser absorbido para generar un par electrón-hueco y de esta forma sumar a la densidad de corriente, por lo tanto se desprecian las pérdidas tanto ópticas como eléctricas dentro del dispositivo.

Para el cálculo de la densidad de corriente fotogenerada es necesario hacer uso de la ecuación (1.34)

$$J_L \left[\frac{mA}{cm^2} \right] = 0.1q \sum_{E_g}^{\infty} N_{Ph}(E) [1 - \exp(-\alpha_E d)] \Delta E \quad (1.34)$$

Donde $q = 1.602 \times 10^{-19} C$ que es la carga del electrón, $N_{Ph}(E)$ es la densidad de flujo de fotones del espectro AM1.5 que inciden sobre el material absorbedor y cuya energía es mayor a la brecha de energía de éste, α_E es el coeficiente de absorción óptica y d es el espesor de la película absorbedora, todos ellos dependiendo de la energía de fotón, $E = hv = hc/\lambda$, a la que se encuentren.

1.5.6 Análisis de resistencias

La estructura fotovoltaica analizada en este trabajo puede ser modelada mediante el circuito equivalente mostrado en la Figura 1.8, que de acuerdo con el modelo de difusión de Shockley describe el funcionamiento de una celda solar bajo iluminación haciendo uso de la ecuación (1.35).

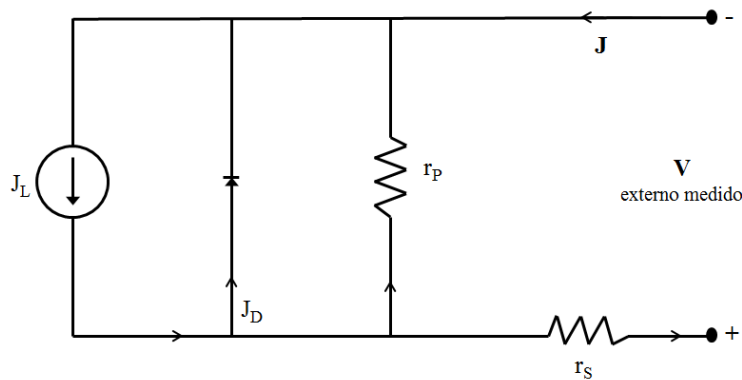


Figura 1.8: Circuito equivalente de una celda solar.

$$J = J_L - J_0 \left\{ \exp \left[\frac{q(V+r_s J)}{A k_B T} \right] - 1 \right\} - \frac{V+r_s J}{r_p} \quad (1.35)$$

Donde el término J_0 corresponde a la corriente de saturación, V al Voltaje de circuito abierto, r_s es la resistencia en serie y r_p la resistencia en paralelo, ambas en $\Omega \text{ cm}^2$, mientras que A corresponde la factor de idealidad del diodo, k_B la constante de Boltzman ($k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$) y T la temperatura de operación del dispositivo.

Existen diversos factores que afectan la eficiencia ideal de una celda solar. Uno de los principales factores es la resistencia en serie, r_s , la cual depende del ancho de la unión entre los semiconductores, la concentración de impurezas de las regiones tipo p y tipo n y de la buena disponibilidad para colectar corriente de los contactos ohmicos, así como de los procesos de recombinación que se lleven a cabo en la zona de deplexión [83]. Físicamente, en la estructura fotovoltaica los factores mencionados se relacionan con la resistencia que opone cada película al flujo de corriente, así como las barreras de contacto al momento de recolectar los portadores de carga.

En la simulación de la Figura 1.9, para un caso típico de celda solar, se observa gráficamente que la disminución de la densidad de corriente de corto circuito está directamente relacionada con la resistencia en serie de la celda solar, presentando un máximo valor de 26.7 mA cm^{-2} cuando se tiene solamente una $r_s = 0.1 \Omega \text{ cm}^2$ a comparación de los 5.2 mA cm^{-2} cuando el valor de r_s aumenta hasta los $100 \Omega \text{ cm}^2$, manteniendo un valor constante de r_p de $1000 \Omega \text{ cm}^2$ para una celda solar de sulfuro-selenuro de antimonio, reportada con estos valores [77].

Se ve aquí que en caso real, la densidad de corriente fotogenerada (J_L) es menor a la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}), ya que del valor de J_L de 26.7 mA cm^{-2} se puede percibir tan sólo el J_{sc} de 5.2 mA cm^{-2} , correspondiente al 20 % del total de la densidad de corriente, cuando la resistencia en serie (r_s) toma el valor más alto de $100 \Omega \text{ cm}^2$.

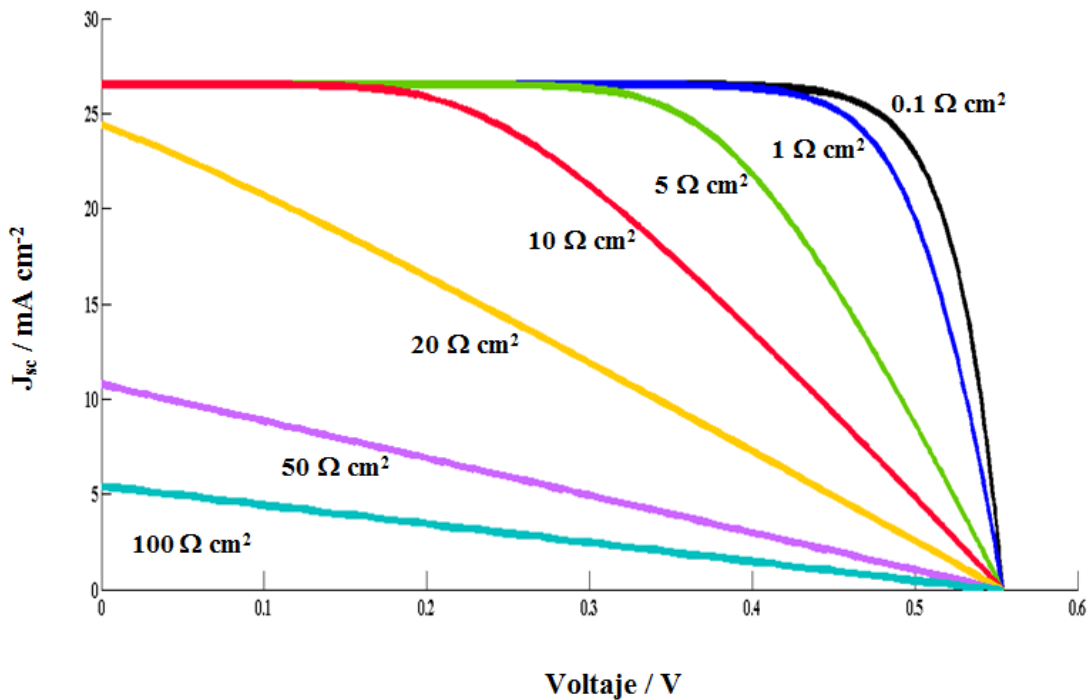


Figura 1.9: Curva Característica de J_{sc} vs V con Variación de la Resistencia en Serie de una Celda Solar.

Por su parte, la resistencia en paralelo presente en una celda solar se debe principalmente a los defectos presentes en las interfaces de cada película semiconductor al momento de su elaboración. Debido a la simplicidad de fabricación de las celdas solares analizadas en este trabajo, se pueden encontrar solamente 3 interfaces: Contacto frontal/capa ventana, capa ventana/absorbedor y absorbedor/contacto trasero.

Se debe prestar atención a la buena calidad de las películas desde el primer paso para su fabricación; El sustrato utilizado como contacto frontal es un vidrio conductor transparente de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), cuya superficie debe estar totalmente limpia para asegurar la uniformidad de la película de CdS que servirá como capa ventana. Esta película deberá contar con un espesor adecuado para canalizar la absorción de energía hacia la capa absorbidora sin provocar pérdidas significativas en sí misma.

En cuanto a la película absorbidora se refiere, de acuerdo a la ecuación (1.34) se infiere una mayor densidad de corriente al aumentar el espesor de ésta película, lo que resulta en el mejoramiento de sus propiedades ópticas, tales como la transmitancia y reflectancia óptica de la película, que se traduce en un alto coeficiente de absorción (α).

Y finalmente, se debe prestar especial atención a la interfase entre el absorbedor y el contacto trasero, en este caso de grafito, ya que se ha detectado ser la parte más débil de la estructura fotovoltaica.

En la Figura 1.10 se muestra la variación de los parámetros eléctricos de la celda solar al cambiar los valores de resistencia en paralelo (r_p) y manteniendo como constante el valor de la resistencia en serie (r_s) en $0.1 \Omega \text{ cm}^2$. En base a este gráfico se deduce que un valor adecuado de r_p para este tipo de estructuras estaría hacia los $1000 \Omega \text{ cm}^2$, para que no se vea afectado el voltaje de circuito abierto (V_{oc}).

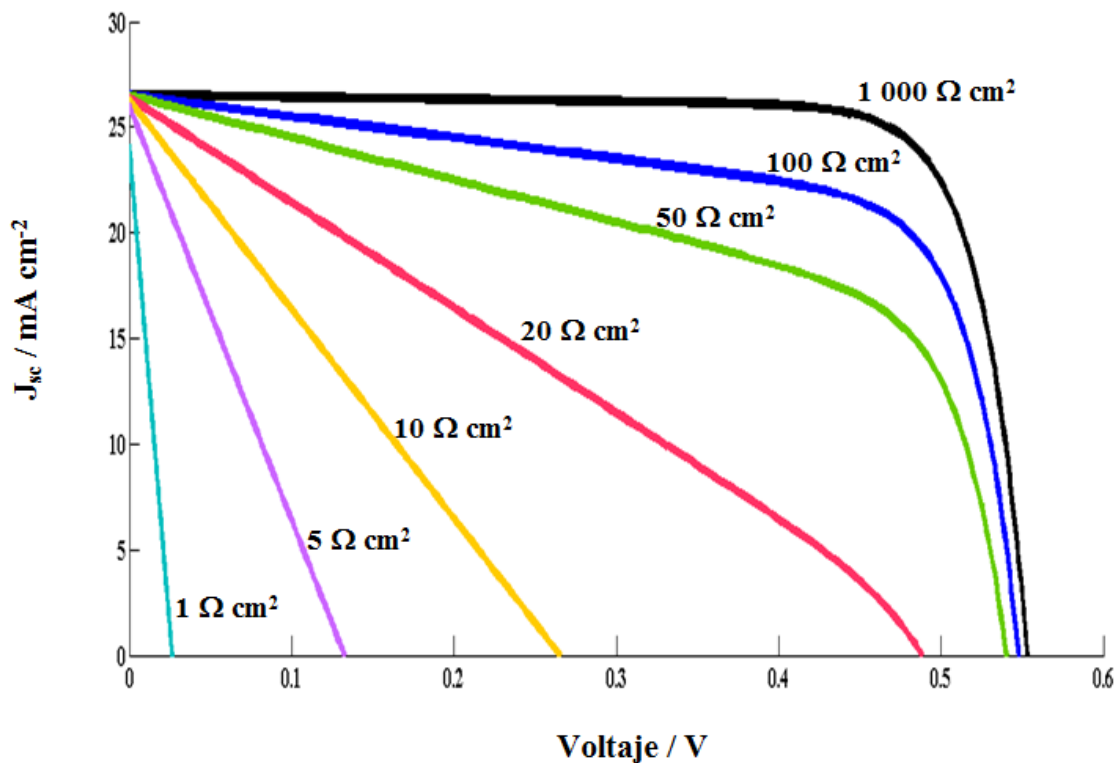


Figura 1.10: Curva Característica de J_{sc} vs V con Variación de la Resistencia en Paralelo de una Celda Solar.

La resistencia en serie acumulada en cada interfaz de la celda solar provoca pérdidas significativas en la densidad de corriente de corto circuito, y de igual forma, perjudica otros aspectos tales como el factor de forma y la eficiencia de conversión de energía.

1.6 ALCANCE DEL PROYECTO

En trabajos previos ha quedado demostrada la viabilidad de los calcogenuros de antimonio como material absorbedor, en especial del azufre y el selenio, para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos y celdas fotovoltaicas. En el grupo de trabajo de Nair et al. desde hace algunos años se ha comenzado a trabajar con el sulfuro-selenuro de antimonio como solución sólida, para la mejora de las propiedades ópticas y eléctricas del material, sintetizado mediante depósito químico y posterior evaporación térmica para la formación de la estructura fotovoltaica [77].

En el presente trabajo se buscan nuevas vías de preparación de estos materiales, teniendo en consideración el uso de reactivos grado comercial para la disminución de costos de fabricación, así como la utilización de equipo de laboratorio especializado para incrementar la pureza y rendimiento de las reacciones químicas llevadas a cabo.

Una vez preparado el material y obtenida la película delgada, se lleva a cabo la caracterización de propiedades y su posterior aplicación en la celda solar, tomando la función de material absorbedor dentro de la estructura fotovoltaica.

Con este trabajo se busca contribuir al desarrollo de tecnologías limpias en materia energética dentro de nuestro país, para de esta forma hacer uso de los recursos naturales que se nos brindan de manera privilegiada debido a la zona geográfica en la que nos encontramos. De igual forma se busca impulsar el interés científico en el área de semiconductores fabricados a partir de minerales de fácil acceso, tales como la estibinita, y de los cuales México cuenta con un recurso importante en sus yacimientos mineros.

CAPÍTULO 2

DESARROLLO DE PELÍCULAS DELGADAS Y COMPONENTES DE LA CELDA SOLAR

En este capítulo se presentan los resultados experimentales en la caracterización de los componentes que conforman a las estructuras fotovoltaicas de análisis. Las celdas solares se fabricaron en configuración superestrato, las cuales constan de diferentes componentes:

- (i) Contacto frontal de vidrio de 3.2 mm con recubrimiento conductor transparente de SnO₂:F con resistencia de cuadro de 15 Ω (TEC-15 comercial);
- (ii) Capa ventana de película delgada de sulfuro de cadmio (CdS) por depósito químico;
- (iii) Absorbedor de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ realizado por la evaporación térmica en vacío de precipitados químicos preparados por diferentes metodologías;
- (iv) Contacto trasero de carbón y plata en forma coloidal (comercial)

Se ilustra en la Figura 2.1 el esquema de esta estructura de caldas solares.

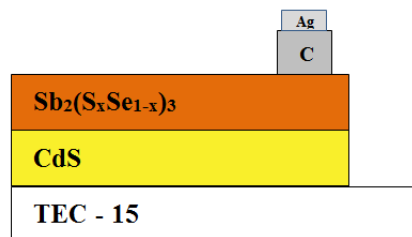


Figura 2.1: Diagrama esquemático de la Estructura Fotovoltaica en Configuración superestrato.

2.1 CONTACTOS

Contacto Frontal

El primer paso para la fabricación de la celda solar es la elección de un sustrato sobre el que serán depositadas las capas de películas delgadas que conformarán el dispositivo. En este caso, para el contacto frontal se eligió un vidrio conductor transparente comercial TEC 15, de la marca Pilkington. Este sustrato está optimizado para aplicaciones fotovoltaicas, ya que cuenta con un grado específico de niebla y conductividad. El vidrio es fabricado mediante un proceso de deposición de vapor químico de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$), produciendo así un recubrimiento pirolítico duradero cuyas características se enlistan en la Tabla 2.1. Para este trabajo fueron utilizadas piezas de éste vidrio cortado a dimensiones de 75 mm por 25 mm con 3.2 mm de espesor.

Tabla 2.1: Características Técnicas del Contacto Frontal de la Celda Solar [86].

NSG TEC™ 15

Espesor	3.2 mm
Dimensiones	75 mm x 25 mm
E. Vis Transmitida	83.2 ($\pm 1,2$) %
E. Vis Reflejada	11 %
E. Vis Absorbida	16 %
Resistencia de cuadro	15 Ω/\square
Emisividad, ϵ	0.13 (± 0.01)

Dentro del grupo de trabajo de Nair et. al., se han realizado diversos estudios de caracterización de este sustrato [40,77], por lo que se sabe que la región de mayor transmitancia del espectro electromagnético comprende desde los 380 nm hasta los 830 nm, siendo esto en la región óptica visible, lo cual lo hace un buen candidato para la aplicación en estructura fotovoltaica, dejando pasar cerca del 85 % de fotones que serán aprovechados por el material absorbedor de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ con una brecha de energía de 1.42 eV.

Contacto Trasero

Para la inyección del flujo de electrones a la celda solar al lado de tipo p , se utilizó pintura de grafito coloidal (SPI-05006-AB), conformada por una suspensión de partículas de micro grafito dispersadas en isopropanol y acrílico, para darle viscosidad y adhesión [86].

En la estructura fotovoltaica, la pintura es aplicada manualmente utilizando un pincel conformando así varios electrodos de aproximadamente 1 cm^2 cada uno, cuya resistencia de cuadro una vez seca la pintura es mayor a $1 \text{ k}\Omega$. Es posible reducir este valor sometiendo toda la estructura fotovoltaica a tratamiento térmico en un horno de nitrógeno a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y presión de 20 Torr. Dicho tratamiento térmico cumple dos funciones, disminuir la resistencia de cuadro del contacto trasero, así como cristalizar el material absorbedor para disminuir las fronteras de grano y maximizar así el flujo de electrones y huecos dentro de la celda solar. Después del tratamiento térmico, es posible la reducción de resistencia de cuadro del electrodo hasta aproximadamente 20Ω .

Una vez aplicado el contacto de grafito, sobre este se aplica una capa de pintura coloidal de plata marca DuPont para llevar a cabo una mejor colección de electrones. Con el mismo objetivo se coloca una pista de esta misma pintura alrededor del electrodo de carbono, lo cual ayudará a disminuir la resistencia en serie de la estructura.

2.2 CAPA VENTANA

En este trabajo, se ha incorporado el uso de sulfuro de cadmio, CdS , como capa ventana para el desarrollo de la estructura fotovoltaica. Se tiene como antecedentes en diversos trabajos la aplicación de este material en celdas solares de $CdTe$ y tipo CIGS eficientando su conversión de energía. El método de síntesis de este material es el depósito químico, con la formulación desarrollada en nuestro grupo de trabajo [88], la cual se describe en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Formulación para el Depósito Químico de CdS .

Depósito Químico de CdS		
<i>Reactivo</i>	<i>Concentración</i>	<i>Cantidad</i>
$Cd(NO_3)_2$	0.1 M	20 mL
Citrato de Sodio	1 M	12 mL
NH_4OH	-	1.6 mL
Tiourea	1 M	4 mL
H_2O	-	42.4 mL
55 minutos, a 80 °C.	Total	80 mL

El depósito de las películas de CdS se realiza sobre TEC 15, los cuales se colocan de forma vertical dentro de un vaso de precipitado 100 ml, para luego ser colocado dentro de un baño de recirculación a una temperatura de 80 °C. El espesor de la película obtenida, así como sus características ópticas y eléctricas dependerá de la duración del depósito, en este caso de 55 min y 90 min.

2.2.1 Análisis Estructural

Este estudio se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos x, XRD, en el equipo Rigaku-D-Max 2000 con un ángulo de haz rasante de 2.0° sobre películas depositadas sobre vidrio Corning. En la Figura 2.2 se observa el patrón de difracción obtenido para este material.

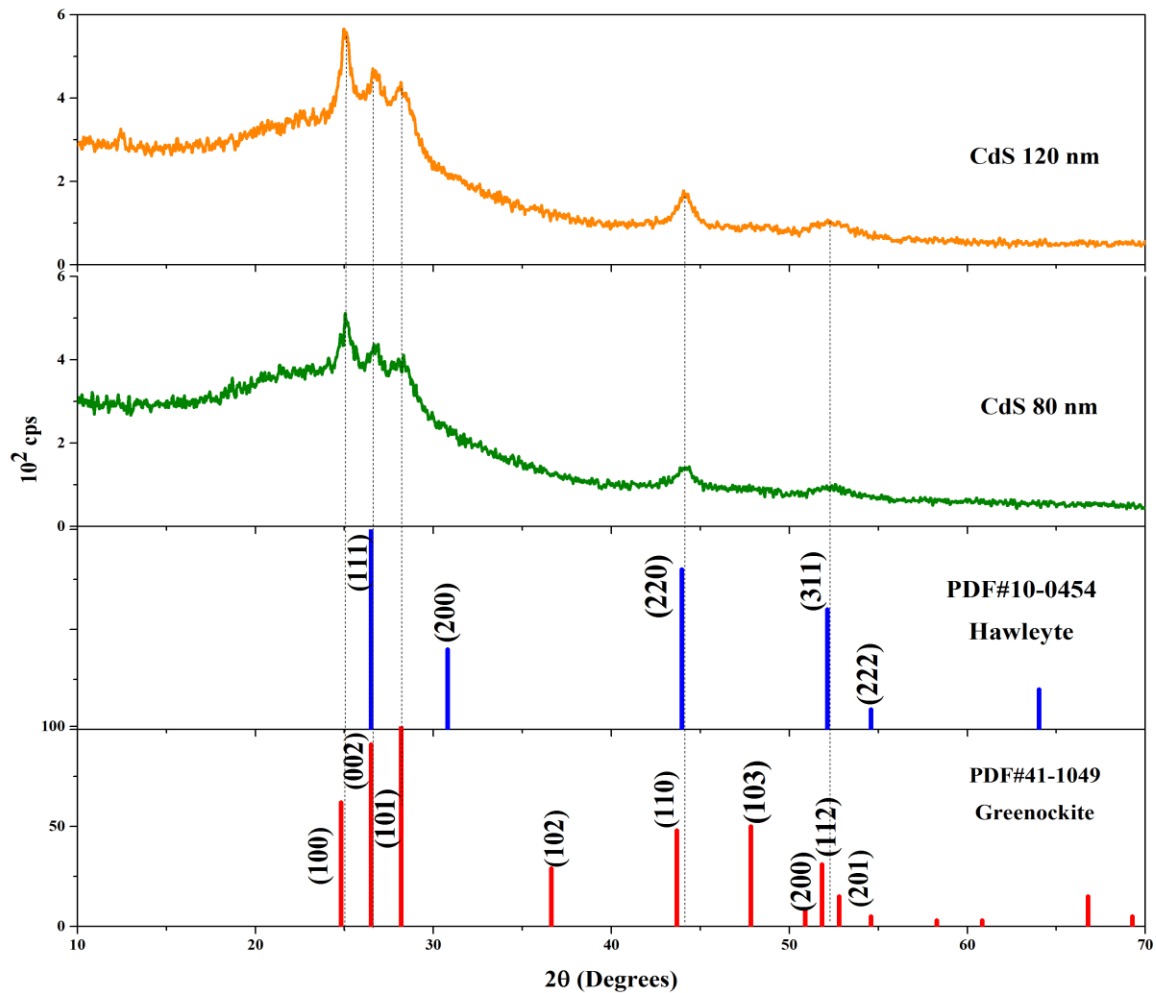


Figura 2.2: Patrón de Difracción de Rayos X para el CdS.

Se observan principalmente picos de difracción semejantes a los minerales greenockite, de estructura hexagonal, y hawleyte de estructura cúbica, a los ángulos $2\theta = 24.80^\circ$, 26.51° , 28.18° y 43.96° . Debido a que los picos presentes en el difractograma corresponden en su mayoría a los planos (100), (002) y (101) de la carta patrón PDF#41-1049, se deduce que la estructura cristalina presente en las películas de CdS es hexagonal, aunque también existe en menor cantidad la fase cúbica de éste material, de acuerdo a los planos de difracción (111), (220) y (311) del PDF#10-0454. El ligero corrimiento hacia la derecha en los planos correspondientes a (100) y (110) de la carta patrón PDF#41-1049 correspondiente a la greenockite puede ser causado al estrés de la red cristalina que comprime al eje a , disminuyendo de esta forma la distancia interplanar y aumentando el valor de 2θ [89].

Se analizó el pico de difracción correspondiente al plano (100) para determinar el tamaño de grano (D) de las películas en las dos muestras, tanto de 80 nm como de 120 nm. Para la primera se tiene un diámetro $D = 3.5312$ nm, mientras que para la segunda $D = 3.5421$ nm. Aunque es poca la diferencia, a nivel atómico se observa el crecimiento de la red cristalina al aumentar el espesor de la película.

2.2.2 Análisis de Propiedades Ópticas

Se llevó a cabo el análisis de propiedades ópticas, tales como la Transmitancia, $T(\lambda)$, y reflectancia, $R(\lambda)$, de las películas de CdS, haciendo uso del espectrofotómetro Jasco V700, en un intervalos de longitud de onda desde los 250 nm hasta los 2500 nm. Una vez llevadas a cabo estas mediciones, se procede al cálculo del coeficiente de absorción óptico, (α), de las películas, haciendo uso de la ecuación (1.17).

En las Figuras 2.3 se muestran los gráficos de T y R de las películas analizadas, donde se aprecia que la absorción óptica de estas películas va desde los 470 nm hacia longitudes cortas.

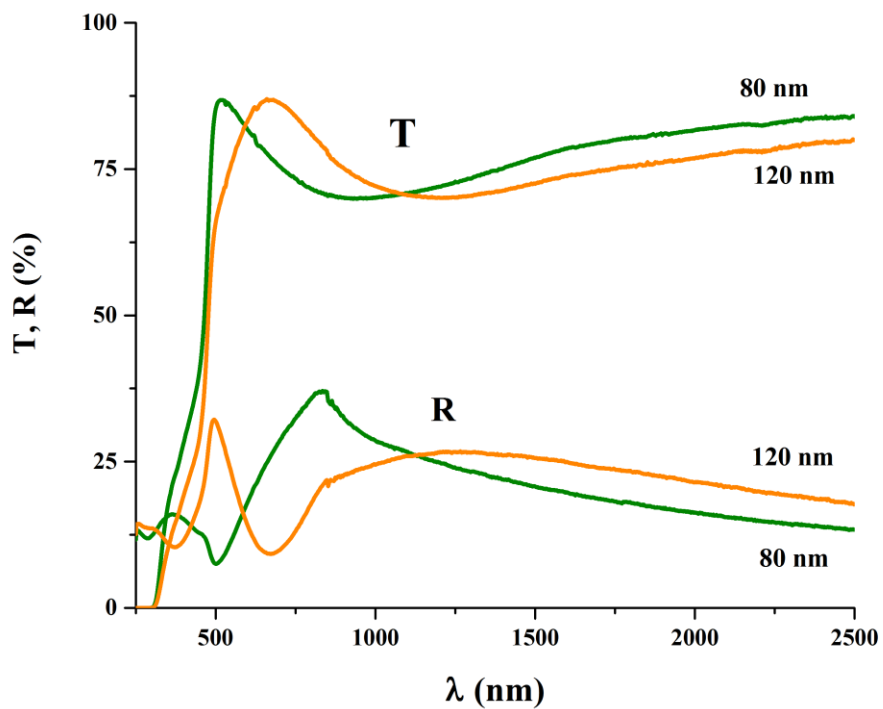


Figura 2.3: Caracterización Óptica de las Películas de CdS.

En la Figura 2.4 se muestran los espectros de absorción óptica en función de la energía de fotones $h\nu$ (eV), obteniéndose un valor de 10^4 cm^{-1} para α a 2.5 eV y 10^5 cm^{-1} a 3 eV. La obtención de brecha de energía de las películas hace uso del método Tauc, teniendo en cuenta que en la literatura ha sido reportado que el sulfuro de cadmio presenta una transición energética directa permitida [88] y el gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ contra $(h\nu)$ rinde líneas rectas

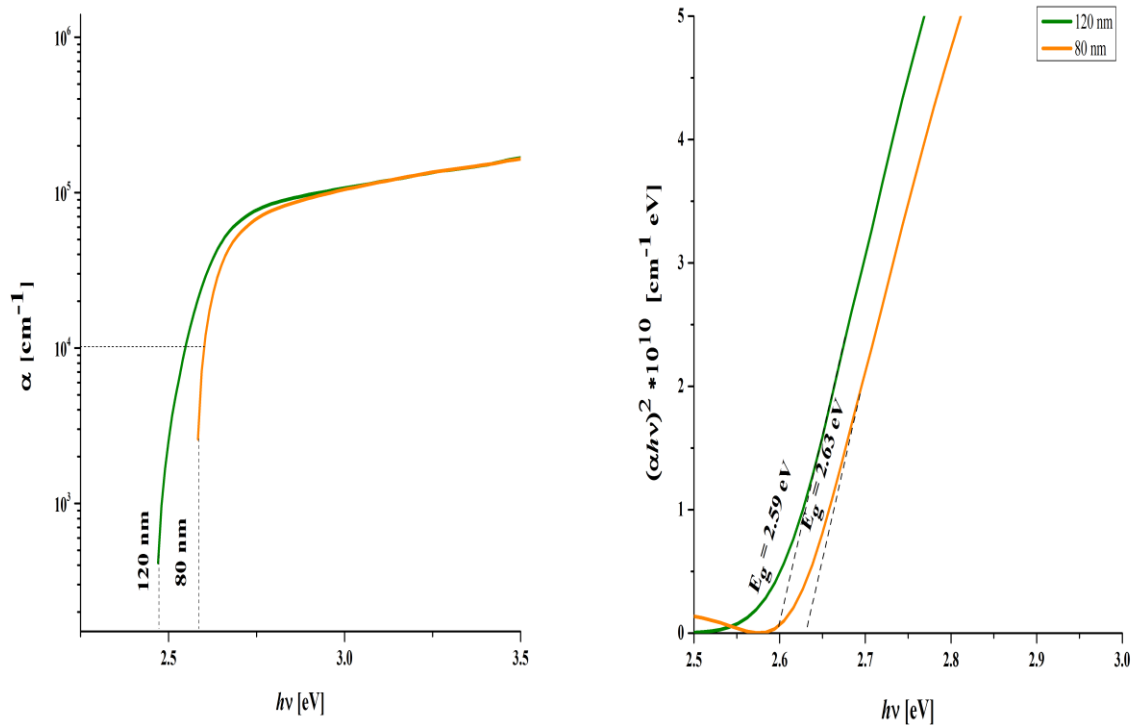


Figura 2.4: Coeficiente de Absorción y Análisis de Brecha de Energía de Transición directa permitida para el CdS de diferente espesor.

Así pues, se observa que la brecha de energía del sulfuro de cadmio varía de acuerdo al espesor de cada película, obteniéndose un valor de 2.59 eV para la película de 90 minutos, cuyo espesor es de 120 nm, mientras que para la película de 55 minutos, la brecha de energía se incrementa en 0.04 eV, llegando a un valor de 2.63 eV, con un espesor de tan solo 80 nm.

2.2.3 Análisis de Propiedades Eléctricas

Para la caracterización eléctrica de las películas de CdS, se colocan un par de electrodos de plata sobre la película. Estos electrodos son de 0.5 cm de largo, con una separación entre ellos de 0.5 cm. Posteriormente, es utilizada una fuente programable de voltaje (Keithley 230) y un medidor de corriente (Keithley 619), ambos interconectados a través de un ordenador. Las mediciones se realizan aplicando un voltaje de 10 V por intervalos de 20 s en oscuridad, 20 s bajo iluminación de una lámpara de halógeno-tungsteno y para terminar de nuevo 20 s en oscuridad. El equipo registra los cambios de corriente conforme transcurre el tiempo. Sin embargo, para poder obtener la fotoconductividad de las películas es necesario hacer uso de la ecuación (1.18).

En la Figura 2.5 se muestra la fotoconductividad para las películas de CdS de diferente espesor, 80 nm y 120 nm.

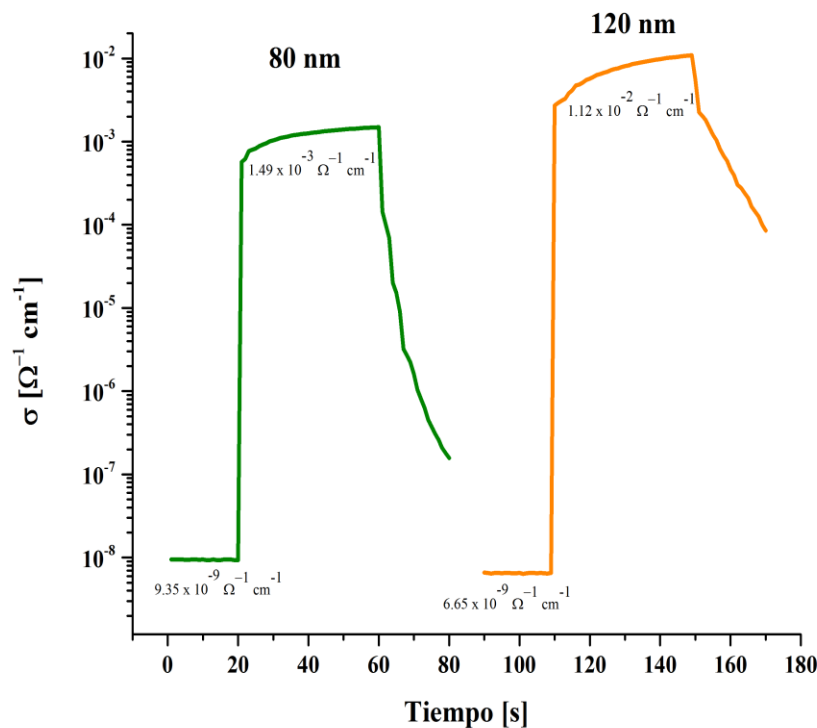


Figura 2.5: Fotoconductividad de las películas delgadas de CdS con espesores de 80 nm y 120 nm.

Las películas de sulfuro de cadmio presentan retención de fotoconductividad, por lo que es necesario mantenerlas en oscuridad durante dos días para estabilizar la película y poder realizar una medición más certera. En la Figura 2.5 se observa una foto conductividad en oscuridad de $9.35 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para la película de 80 nm, mientras que bajo iluminación este valor asciende hasta $1.49 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, presentando un intervalo entre estas conductividades de hasta 5 órdenes de magnitud. Se aprecia que entre mayor sea el espesor de la película analizada, dicho intervalo incrementa, presentando mayor fotoconductividad. Así pues, para la película de 120 nm, la $\sigma_{osc.} = 6.65 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y la $\sigma_{iluz.} = 1.12 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Una vez obtenidas las fotoconductividades del material, es posible obtener la densidad de portadores de carga fotogenerados, haciendo uso de la ecuación (1.30), mediante la cual, para el CdS tipo *n* de 120 nm de espesor, se obtiene un valor de $n_n = 2 \times 10^{16} \text{m}^{-3}$, mientras que la concentración de portadores de carga intrínsecos, n_i , se obtiene con la ecuación (1.31) y la E_g de 2.59 eV, resultando en una $n_i = 1 \times 10^3 \text{m}^{-3}$.

2.3 SINTESIS DEL MATERIAL ABSORBEDOR

2.3.1 Síntesis por Línea Schlenck

La línea Schlenck es un conjunto de tuberías de vidrio con varios puertos interconectados por un lado a una fuente de gas inerte, Argón, y por el otro a una bomba de vacío. En nuestro caso, fue descartada la utilización de la bomba debido a que se trata de una reacción sencilla que no requiere su uso. La línea de gas inerte se ventila a través de un burbujeador de aceite, reteniendo los vapores del disolvente de la reacción dentro de la trampa fría por medio de la cual se hace circular agua.

El uso de este tipo de sistemas permite la manipulación segura y exitosa de compuestos sensibles al aire o susceptibles a la oxidación. En la Figura 2.6 se muestra un diagrama general de una línea tipo Schlenck.

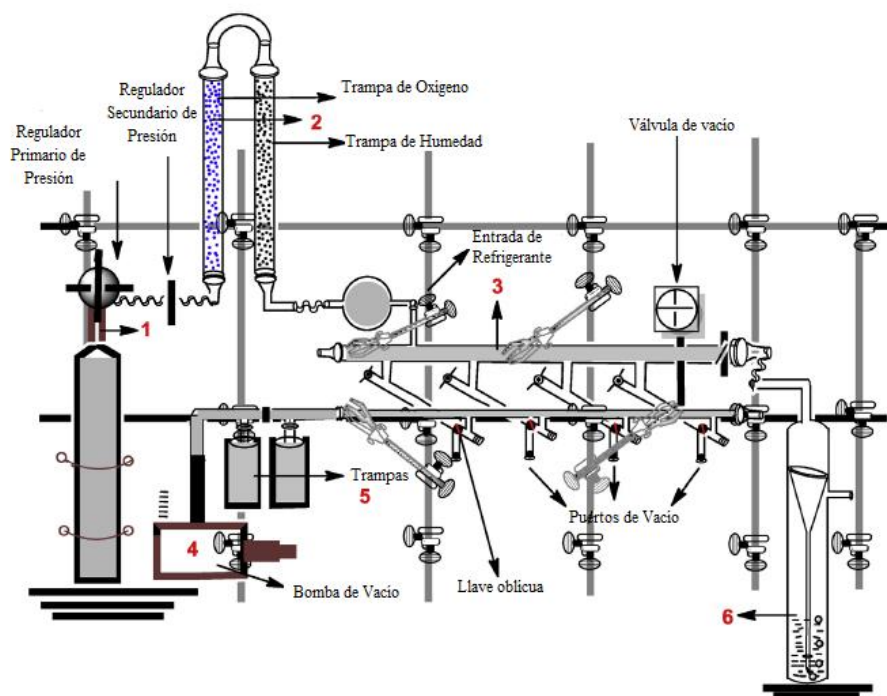


Figura 2.6: Diagrama esquemático de una Línea tipo Schlenck [90].

Haciendo uso de este sistema de gas inerte, se prepara el polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, utilizando como base la formulación de sulfuro de antimonio reportada por el grupo de Nair et al. [41] y agregando además Na_2SeSO_3 . Las cantidades añadidas son calculadas estequiométricamente, agregando $3/4$ partes de $Na_2S_2O_3$ y $1/40$ de Na_2SeSO_3 por cada mol esperado de Sb_2S_3 .

En la Tabla 2.3 se describen las cantidades exactas utilizadas.

Tabla 2.3: Formulación para polvos de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ en línea Schlenck.

Síntesis Química de polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$		
<i>Reactivo</i>	<i>Concentración</i>	<i>Cantidad</i>
SbCl ₃	-	6.6164 g
Acetona	-	15 mL
Na ₂ S ₂ O ₃	1 M	32.63 mL
Na ₂ SeSO ₃	0.2 M	21.75 mL
10 h, a 60 °C con agitación.		

La reacción se lleva a cabo durante el día, por 10 h, transcurridas las cuales, se apaga la parrilla que proporciona temperatura y agitación y se deja reposar durante la noche. Para el día siguiente se filtra el producto y se pone a secar en la estufa a 80 °C durante 2 h. Con las cantidades antes mencionadas, la masa de polvo obtenida de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ fue de 4.84 g.

Como se mencionó en el Capítulo 1, la velocidad de reacción depende de los productos de solubilidad de cada componente, y generalmente, dicho producto disminuye conforme bajamos en los periodos del grupo de los calcogenuros (VI A). Como reactivo precursor se utiliza el tricloruro de antimonio, SbCl₃, el cual no es soluble en agua, por lo que se hace uso de acetona, C₃H₆O, para liberar los iones de Sb³⁺, los cuales, unidos con los ligandos de tiosulfato de sodio, Na₂S₂O₃, y selenosulfato de sodio, Na₂SeSO₃, forman los complejos solubles de antimonio en la solución de reacción.

Todos los reactivos son grado analítico, marca Fermont, a excepción del selenosulfato de sodio. Éste último es preparado en el laboratorio haciendo uso de un reflujo, mezclando 2 g de selenio en polvo con 12.5 g de sulfito de sodio, Na₂SO₃, previamente disueltos en 100 mL de agua. Esta reacción es llevada a cabo a una temperatura aproximada de 95 °C durante 6 h, después de las cuales se obtiene una solución cristalina cuya molaridad se aproxima al 0.2 M. Encontrándose también en esta solución exceso de sulfito de sodio, el cual nos garantiza que el selenio no se oxidará, pasando de Se²⁻ a Se⁰ al ponerse en contacto con el oxígeno ambiental.

Una vez obtenido el polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, se analiza mediante microscopía electrónica de barrido, SEM-EDS (Hitachi S-5500), la cual nos indica la composición del material en porcentajes atómicos, mostrados en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Composición Química del Polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por línea Schlenck.

Elemento	% Atómico	% en Peso
S	41	18
Se	27	29
Sb	32	53
<i>Total</i>	100	

Con estos datos, se observa el exceso de azufre, tal y como se planteó desde un inicio, al colocar una mayor cantidad de tiosulfato de sodio en la solución de reacción, mientras que el selenio es agotado.

Obtenido el polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, se realiza la evaporación térmica en vacío de este material sobre sustratos de vidrio Corning de 2.5 cm x 7.5 cm para la obtención de películas delgadas. De igual forma, la evaporación térmica se realiza sobre vidrio conductor transparente TEC-15 con una película previa de sulfuro de cadmio, para conformar la estructura fotovoltaica.

2.3.2 Preparación por Precipitado Químico

En este caso, la preparación del material absorbedor se realiza utilizando el método de depósito químico de manera secuenciada para la obtención de precipitado en polvo donde el sulfuro de antimonio comercial marca Reasol sirve como núcleo del material, mientras que los depósitos químicos de sulfuro-selenuro de antimonio van formando diversas capas que lo recubren.

Se realizó una serie de 4 variaciones, de las cuales, las 3 primeras contienen como núcleo sulfuro de antimonio comercial, y como coraza, la variación entre una, dos y tres capas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, mientras que en la cuarta variación el núcleo es de Sb_2S_3 sintetizado en el laboratorio y la coraza de una capa de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$. A continuación se describe cada variación.

Capa Simple

Se lleva a cabo la preparación de un depósito químico de sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, con la formulación reportada por Pérez-Martínez et. al [50], cuya composición química se muestra en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Formulación para depósito químico de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.

Depósito Químico de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.		
Reactivo	Concentración	Cantidad
$C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot 3H_2O$	0.1 M	8.3 mL
$C_6H_5NO_3$	3.7 M	3.3 mL
NH_4OH	Conct.	1 mL
$H_4[W_{12}SiO_{40}]$	10^{-5} M	10 mL
H_2O	-	48.8 mL
C_2H_5NS	1 M	2.7 mL
Na_2SeSO_3	0.2 M	0.9 mL
$Na_2S_2O_3$	0.2 M	5 mL
A 80 °C por 3.5 h	Total	80 mL

Los reactivos son añadidos en el orden de aparición en la tabla, sin embargo, inmediatamente después de agregar el tartrato de antimonio-potasio en el vaso de precipitado, se añaden 4 g de Sb_2S_3 comercial (Reasol) previamente triturado en un mortero para garantizar la fineza de las partículas. Una vez hecho esto, el vaso de precipitado se coloca en una parrilla para mantener agitación constante hasta incorporar ambos compuestos. En seguida, se agregan los reactivos restantes y se deja en agitación durante 15 minutos. Después, el depósito es llevado a baño de circulación por 3.5 ha temperatura de 80 °C. Finalmente, el depósito se deja enfriar, se filtra el material que precipitó y se pone a secar el sólido en la estufa a 80 °C.

Doble Capa

En este caso, el procedimiento es idéntico al proceso anterior, con la variante de que al obtener el precipitado de capa simple, éste es utilizado para agregar en un nuevo depósito químico de sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$. Al filtrar y secar, bajo las mismas condiciones que el precipitado simple, se obtiene un polvo con ahora dos recubrimientos de selenio sobre el núcleo de Sb_2S_3 comercial.

Triple Capa

El procedimiento es igual al ya descrito, sin embargo, en este caso se utilizan solamente 2 g de Sb_2S_3 comercial (Reasol). El proceso es repetido 3 veces hasta obtener el recubrimiento de triple capa deseado. Al final de esto, de igual forma el precipitado es filtrado y llevado a secar en una estufa a 80 °C.

Base de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 .

En este caso, el primer paso es la preparación del precipitado de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , para el cual se realizó un depósito químico con la formulación reportada por Nair. et al [76], descrita en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: Formulación para Depósito Químico de Sb_2S_3 .

Depósito Químico de Sb_2S_3		
<i>Reactivos</i>	<i>Concentración</i>	<i>Cantidad</i>
SbCl ₃	-	520 mg
Acetona	-	2 mL
Na ₂ S ₂ O ₃	1 M	20 mL
H ₂ O	-	58 mL
4 h, a 10 °C.	Total	80 mL

Después de permanecer el depósito químico a 10 °C durante 4 h, es dejado reposar durante un día para luego ser filtrado y secado el precipitado resultante. De este depósito de obtuvieron 1.06 g de sólidos, los cuales fueron utilizados en un nuevo depósito de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ con la formulación de la Tabla 2.5, para un volumen de 80 mL. Terminado éste depósito, el precipitado es filtrado y llevado a secar en la estufa a 80 °C.

Obtenidos los 4 precipitados, se procede a su evaporación térmica en vacío para la obtención de películas y celdas solares. En la Tabla 2.7 se presenta de manera sintetizada las características másicas de los precipitados descritos.

Tabla 2.7: Polvos preparados para la evaporación térmica en vacío

Tipo de Polvo	Núcleo		Coraza		Precipitado
	<i>Material</i>	<i>Cantidad / g</i>	<i>Material</i>	<i>No. de depósitos</i>	
A	Sb ₂ S ₃ - Reasol	4	Sb ₂ (S _x Se _{1-x}) ₃	1	3.8
B		4		2	3.6
C		2		3	2.1
D	Sb ₂ S ₃ – Lab.	1		1	1.1

Para los polvos A y B se presenta una disminución de masa en el precipitado final, esto debido a las pérdidas llevadas a cabo en el proceso de filtrado y secado. Sin embargo, para la muestra C es posible apreciar un incremento en la cantidad final obtenida de precipitado, debido a la suma de la masa del Sb_2S_3 comercial usado como núcleo, y de la coraza de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ formado por la triple precipitación del depósito químico de este material.

2.4 PELÍCULAS DELGADAS POR EVAPORACIÓN TÉRMICA

Los precipitados de capa simple, doble y triple capa, fueron evaporados a las mismas condiciones, usando 600 mg de precipitado y una temperatura de sustrato de 425 °C. Terminada la evaporación, se les da un tratamiento térmico dentro de la evaporadora a 450 °C durante 15 minutos. En tanto al precipitado con núcleo de Sb_2S_3 , se evaporan 600 mg con temperatura de sustrato de 350 °C, sin tratamiento térmico postdeposito dentro de la evaporadora.

Las películas delgadas de sulfuro-selenuro de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, fueron depositadas sobre vidrios Corning en un área de 18.75 cm² mediante la técnica de evaporación térmica en vacío, la cual se describió en el Capítulo 1.

Una vez llevado a cabo el proceso de evaporación, las películas delgadas son retiradas del equipo para posteriormente ser llevadas a tratamientos térmicos. Para las películas sintetizadas con el polvo obtenido mediante línea Schlenck, el tratamiento térmico postdeposito se realizó en un horno con atmósfera de nitrógeno, a temperatura de 270 °C y 20 Torr de presión durante 1 h; mientras que para las películas obtenidas mediante la secuenciación de depósitos de sulfuro-selenuro de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, se utilizaron condiciones de horneado de 300 °C de temperatura y 20 Torr de presión por un lapso de 45 minutos igualmente en atmósfera de nitrógeno. Ambos tratamientos fueron realizados en un horno de vacío estándar (VBF-1200X-H8), equipado con una cámara de cuarzo de 19.05 cm de diámetro interno x 34.04 cm de largo, dentro de la cual se puede alcanzar presiones de vacío de hasta 10⁻⁵ Torr y una temperatura de 1100 °C.

2.4.1 Caracterización de Películas Obtenidas con Línea Schlenk

2.4.1.1 Análisis Estructural

Los patrones de difracción de rayos x, XRD, fueron obtenidos con el difractómetro Rigaku-D-Max 2000, haciendo uso de la radiación Cu-K α cuya longitud de onda es de 1.5406 Å. Se utilizaron dos ángulos de haz rasante, de 0.5 ° y de 2 °, para obtener una mayor profundidad de muestreo. En la Figura 2.7 (a) se puede observar el difractograma de la película de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

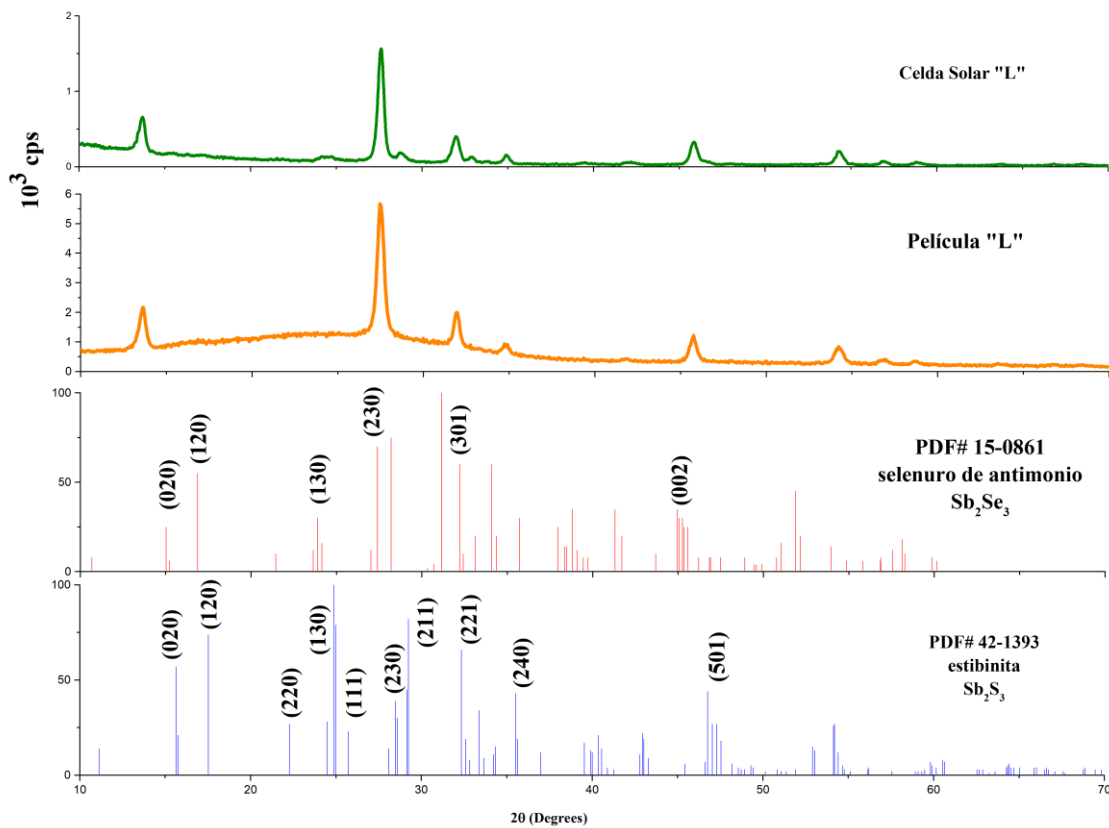


Figura 2.7 (a): Patrones de Difracción de Rayos X para el $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ en dos ángulos diferentes de muestreo.

La medición de la película fue realizada sobre una celda solar, por lo que en los patrones de difracción se pueden observar además de los picos de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , y selenuro de antimonio, Sb_2Se_3 , picos de Óxido de estaño, SnO_2 , el cual se encuentra presente en el vidrio conductor transparente, TEC-15, así como picos de Óxido de Antimonio, Sb_2O_3 , presentes por la oxidación del material al estar en contacto con el oxígeno.

Para llevar a cabo el análisis de los picos de difracción de rayos x correspondientes a la solución sólida de sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, es necesario acortar el difractograma en el intervalo 2θ de 10° a 20° , ya que por encima de estos valores se presenta interferencia del resto de los componentes de la celda solar. La Figura 2.7 (b) muestra la ubicación de los picos de difracción de la muestra L entre los patrones estándar para el Sb_2S_3 , del PDF#42-1393, correspondiente a la Estibinita indicados por la línea azul, mientras que para el Sb_2Se_3 se toman los patrones estándar del PDF#15-0861 asignado al selenuro de antimonio.

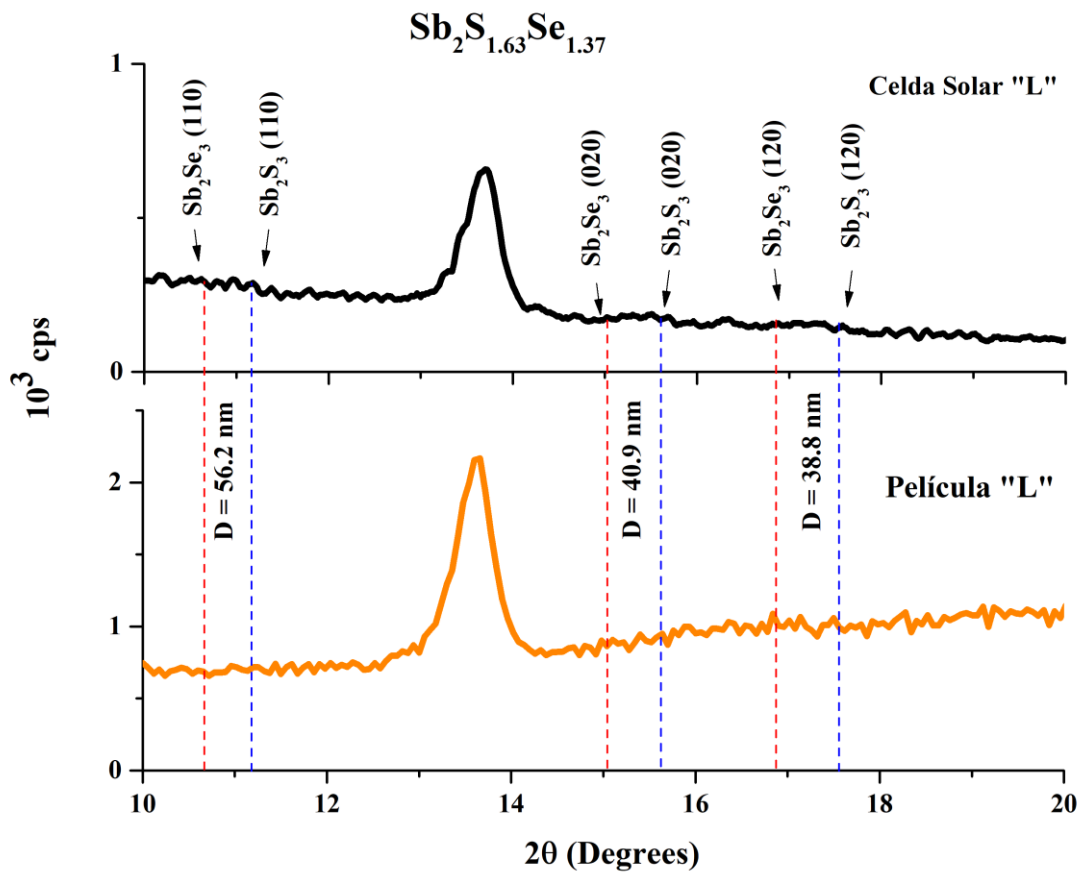


Figura 2.7 (b): Análisis de Composición estructural de la muestra de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.

Este tipo de muestras pasaron por un tratamiento térmico a temperatura de 270 °C y 80 Torr de presión. Bajo estas condiciones el material apenas comienza su cristalización, por lo que algunos picos de difracción no son muy definidos, sin embargo, al aumentar el ángulo de muestreo se observa un incremento en la intensidad de los planos principales, tales como (110), (020) y (120). Se observa que los planos del PDF#42-1393, correspondiente a la estibinita, se encuentran desplazados hacia la izquierda, mientras que los del PDF#15-0861 asignado al selenuro de antimonio, son desplazados hacia la derecha. Esto da cuenta pues, de la formación de una solución sólida entre el Sb_2S_3 y el Sb_2Se_3 , dando como resultado el sulfuro selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, cuya composición porcentual tanto de azufre, como de Selenio, se calcula haciendo uso de la Ley de Vegard, $d = d_{Se}(1 - x) + d_S(x)$, asumiendo que las constantes de red del material ternario pueden ser expresadas en función de las constantes de red de los compuestos binarios. La d corresponde al parámetro de red ya sea del azufre o del selenio, indicado esto por los subíndices, y x será la incógnita que representa la composición de cada elemento. Así pues,

considerando los parámetros característicos del plano (120) mostrados en la Tabla 2.8 se lleva a cabo el cálculo de la composición de la solución sólida.

Tabla 2.8: Características del Plano (120).

	Sb_2Se_3	$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$	Sb_2S_3
2-Theta	16.874	17.22	17.523
d (Å)	5.2500	5.1451	5.0570

A partir de este análisis se determina la composición de la muestra, obteniéndose un valor de $x = 1.63$, correspondiente al azufre, mientras que el resto pertenece al selenio, por lo que la solución sólida obtenida a través del método de línea Schlenk es representada por la fórmula $\text{Sb}_2\text{S}_{1.63}\text{Se}_{1.37}$, cuyo tamaño de grano para ese plano, tiene un valor de 38.8 nm, el cual fue calculado mediante la ecuación de Scherrer [91].

2.4.1.2 Análisis de Propiedades Ópticas

La película de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se analiza con el espectrofotómetro Shimadzu 1800, en un intervalo de longitud de onda desde los 250 nm hasta los 1100 nm, obteniendo los espectros de Transmitancia y Reflectancia mostrados en la Figura 2.8. Estos resultados son utilizados para calcular la brecha de energía del material.

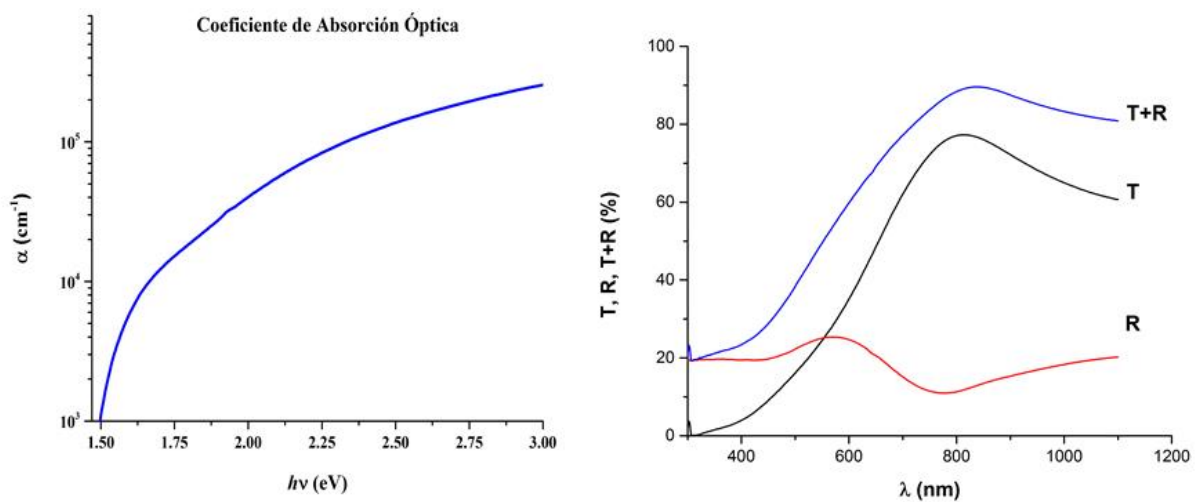


Figura 2.8: Características ópticas de la película de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

El coeficiente de absorción óptica, α , se calcula haciendo uso de la ecuación (1.17). Para el uso de esta expresión, además de conocer los datos de transmitancia y reflectancia del material con respecto a la longitud de onda, se necesita conocer el espesor de la película, por lo que éste fue medido haciendo uso del perfilómetro (Ambios XP-200), el cual nos entregó un espesor de aproximadamente 100 nm para la película de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$. Llevando a cabo los respectivos cálculos, se encuentra que la brecha de energía del material se encuentra en 1.47 eV, cuyo valor encaja bien en el esperado, ya que tratándose de una combinación de Sb_2S_3 (1.88 eV) y Sb_2Se_3 (1.1 eV) se esperaría que el valor de este material estuviera entre este intervalo.

2.4.1.3 Análisis de Propiedades Eléctricas

Para la caracterización eléctrica de las películas de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, se les colocó un par de electrodos de plata de 0.5 cm de longitud con una separación de 0.3 cm entre ellos. Las muestras son dejadas reposar 4 horas en oscuridad para estabilizar el material y poder hacer una medición correcta. Se utilizó una fuente programable de voltaje (Keithley 230) y medidor de corriente (Keithley 619) ambos interconectados a través de un ordenador. La Figura 2.9 muestra la conductividad eléctrica de la película en oscuridad y bajo iluminación.

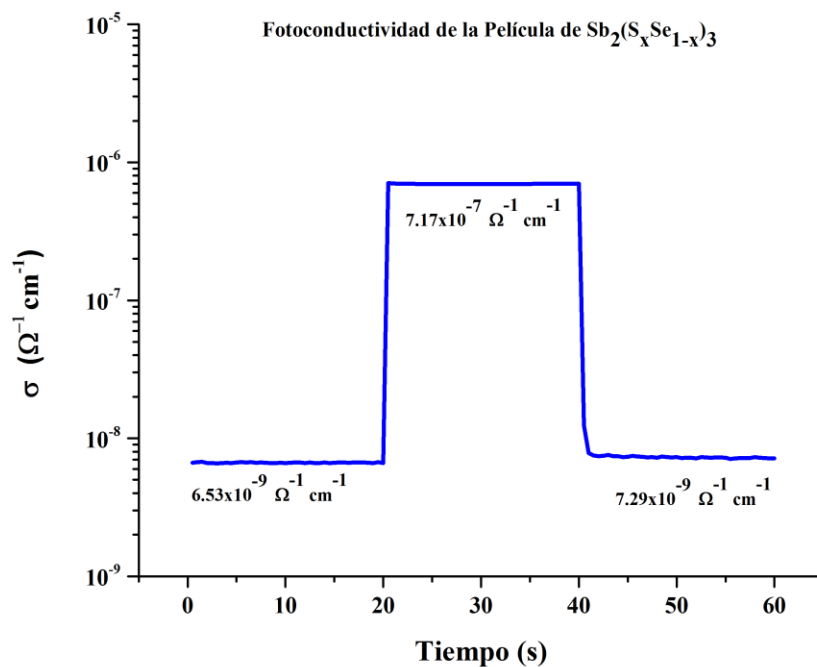


Figura 2.9: Fotoconductividad de las películas de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

Las mediciones fueron llevadas a cabo en intervalos de tiempo de 20 segundos en oscuridad, 20 s bajo iluminación, y de nuevo 20 s en oscuridad, aplicando un voltaje de 50 V. Al inicio de la prueba, en oscuridad, se tiene una conductividad de $6.53 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y al hacer incidir luz sobre la muestra, esta alcanza una conductividad de $7.17 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Después de transcurrido el tiempo de iluminación, la conductividad regresa a un valor de $7.29 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La forma totalmente cuadrada del gráfico de fotorrespuesta, indica que la película cuenta con muy pocas trampas de electrones, lo cual beneficia la heterounión al aplicar el material en una celda solar. Estos parámetros se estudiarán posteriormente.

Una vez obtenidas las fotoconductividades del material, es posible obtener la densidad de portadores de carga fotogenerados, haciendo uso de la ecuación (1.30), mediante la cual, para el sulfuro-selenuro de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, tipo p , se obtiene un valor de $p_p = 1.019 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$, mientras que la concentración de portadores de carga intrínsecos se obtiene con la ecuación (1.31), resultando en una $n_i = 1.14 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$. Ambos cálculos son realizados sin una excitación externa de los portadores de carga (oscuridad).

2.4.2 Caracterización de Películas Obtenidas por Precipitado Químico

2.4.2.1 Análisis Estructural

Para el análisis estructural de las películas A, B, C y D de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, obtenidas por secuenciación de depósitos químicos, se llevó a cabo la medición de difracción de rayos x, XRD, en el equipo Rigaku-D-Max 2000 con un ángulo de haz rasante de 2.0° sobre películas depositadas directamente sobre estructuras fotovoltaicas en la siguiente configuración: TEC-15/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$. En la Figura 2.10 se observa el patrón de difracción obtenido para este material.

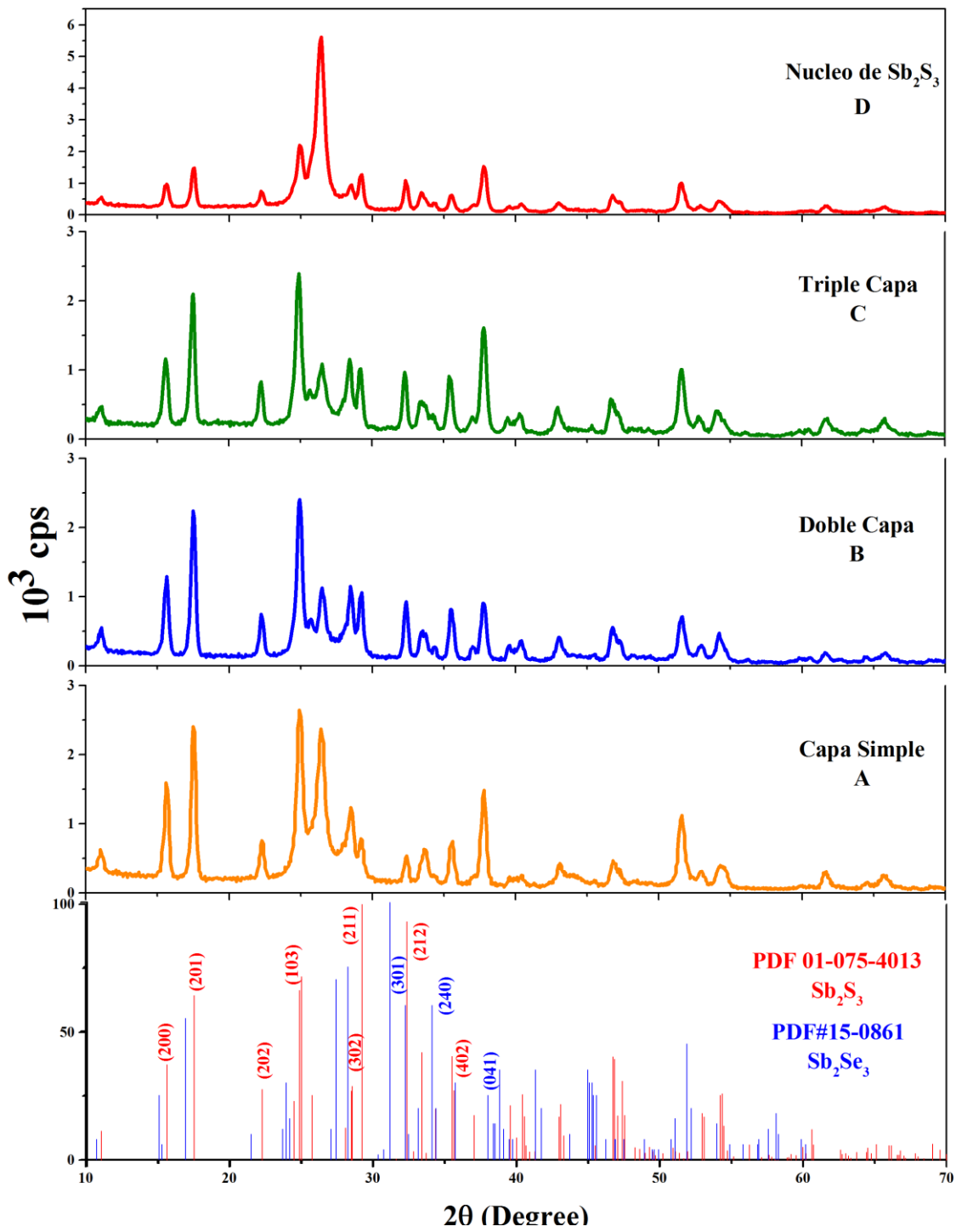


Figura 2.10: Patrón de Difracción de Rayos X para las muestras de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por precipitado químico.

Debido a que en el patrón de difracción de rayos x se encuentran demasiados picos de difracción correspondientes a los demás componentes de la estructura fotovoltaica, se decide acotar el análisis a la zona correspondiente para los ángulos 2θ entre 10° y 20° , tanto de películas como de celdas solares mostrado en la Figura 2.11.

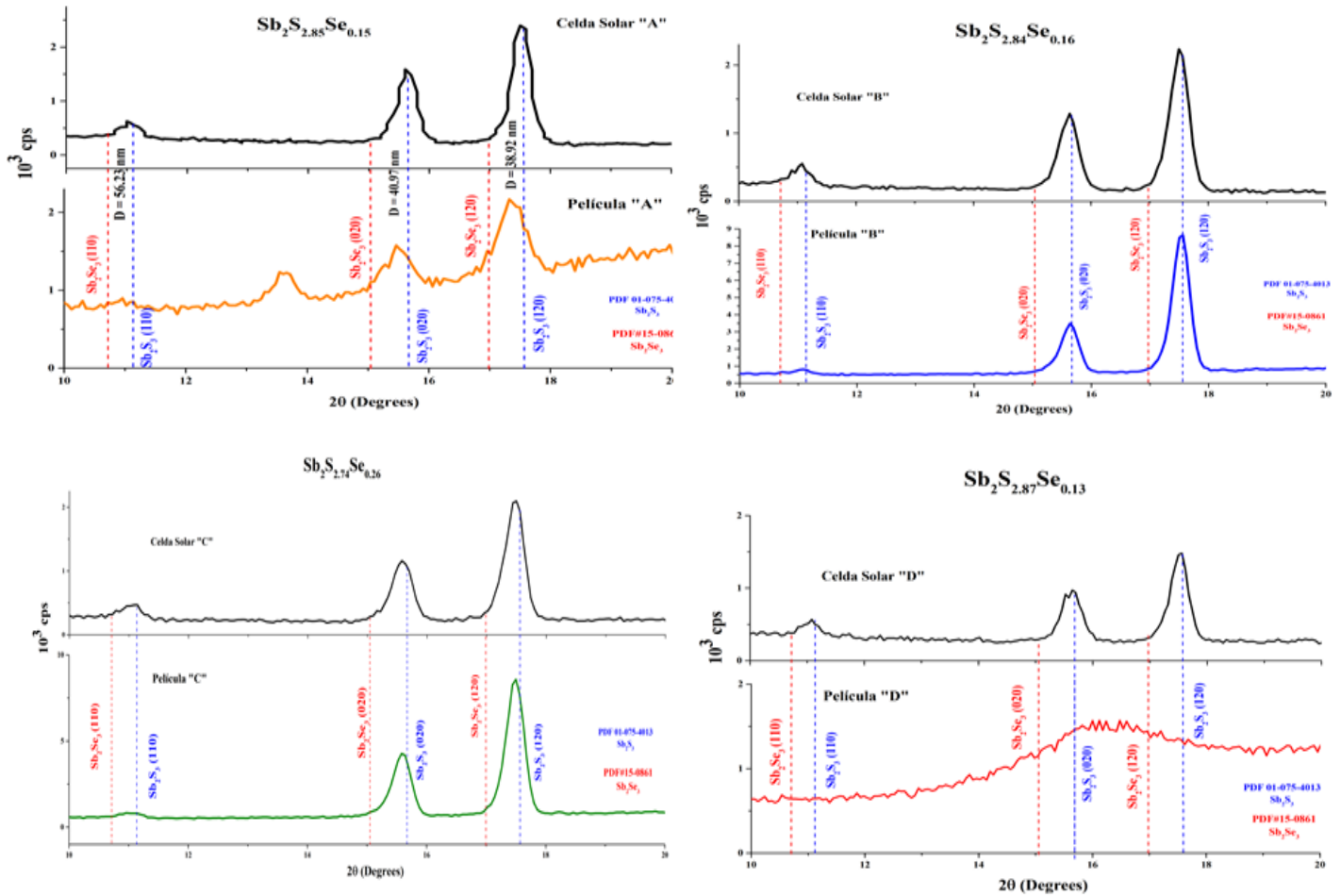


Figura 2.11: Patrón de Difracción de Rayos-X con ángulo de haz rasante de 2° para las estructuras Fotovoltaicas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.

Se hace énfasis en los picos de difracción correspondientes a los planos (200) y (201) del PDF#42-1393 correspondiente al sulfuro de antimonio, los cuales se encuentran hacia la derecha del punto máximo de picos de difracción de los materiales de las celdas. De igual forma pasa con los picos debidos a los planos (200) y (120) pertenecientes al PDF#15-0861 del selenuro de antimonio, hacia la izquierda. El difractograma del material corresponde a la formación de una solución sólida, cuya composición de azufre y de selenio es encontrada mediante la Ley de Vegard, obteniéndose las composiciones mostradas en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9: Composición de las Películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ de acuerdo al número de depósitos químicos secuenciados.

Películas	Solución Sólida
A	$Sb_2S_{2.85}Se_{0.15}$
B	$Sb_2S_{2.84}Se_{0.16}$
C	$Sb_2S_{2.74}Se_{0.26}$
D	$Sb_2S_{2.87}Se_{0.13}$

Como se observa, la variación en la composición de solución sólida, es mínima, sin embargo estos pequeños cambios tienen repercusión tanto en las propiedades ópticas como eléctricas de cada material, así como en el porcentaje atómico de azufre y de selenio analizado mediante el microscopio electrónico de barrido, SEM-EDS (Hitachi S-5500), mostrado en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10: Porcentaje de Se incorporado al Polvo de Sb_2S_3 por secuenciacines de depósito químico.

Películas	% Atómico de Se
A	2.48
B	3.34
C	9.67
D	5.64

En general, se podría decir que en su mayoría, el material predominante es el Sb_2S_3 , el cual está cubierto con un aligera capa de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, la cual incrementa el porcentaje de selenio contenido en las muestras dependiendo del número de depósitos químicos que se lleven a cabo.

2.4.2.2 Análisis de Propiedades Ópticas

La película de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos químicos, se analiza con el espectrofotómetro Shimadzu 1800, en un rango de longitud de onda de 250 nm hasta los 1100 nm, obteniendo los espectros de Transmítancia y Reflectancia mostrados en la Figura 2.12 (a). Estos resultados son utilizados para calcular la brecha de energía de los materiales en el gráfico de coeficiente de absorción óptica (α) contra energía (E), mostrado en la Figura 2.12 (b).

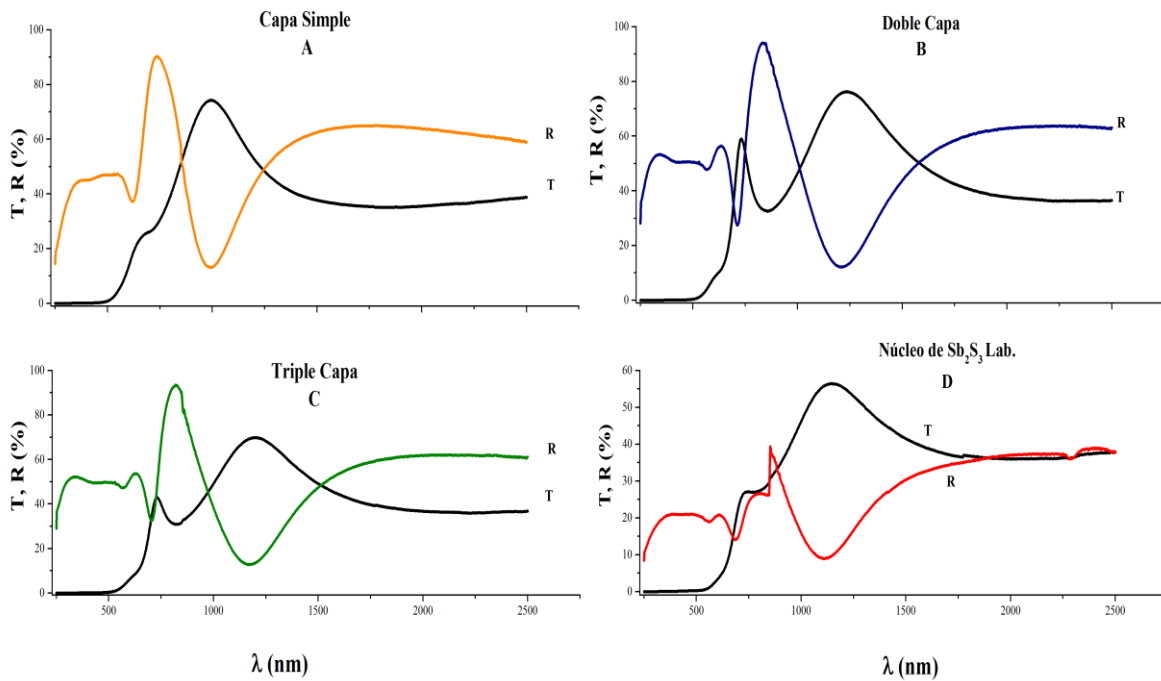


Figura 2.12 (a): Propiedades Ópticas de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de Depósitos químicos.

El coeficiente de absorción óptica (α) de los materiales, se calcula haciendo uso de la ecuación (1.17) el Espesor de las películas es medido con el perfilómetro (Ambios XP-200), el cual nos entregó un espesor de aproximadamente 224 nm para la película A, 216 nm para la película B, 181 nm para la película C y 306 nm para D. Llevando a cabo los respectivos cálculos, se encuentra que la brecha de energía de estos materiales se encuentra entre los 1.85 eV para la muestra A, 1.72 eV para B, 1.71 eV para C y 1.45 eV para la muestra D. Como era de esperarse, estos valores se encuentran muy cercanos a la brecha de energía del Sulfuro de antimonio reportada en la literatura, la cual tiene un valor de 1.88 eV, y al incorporar selenio, este valor disminuye gradualmente.

Coeficientes de Absorción Óptica

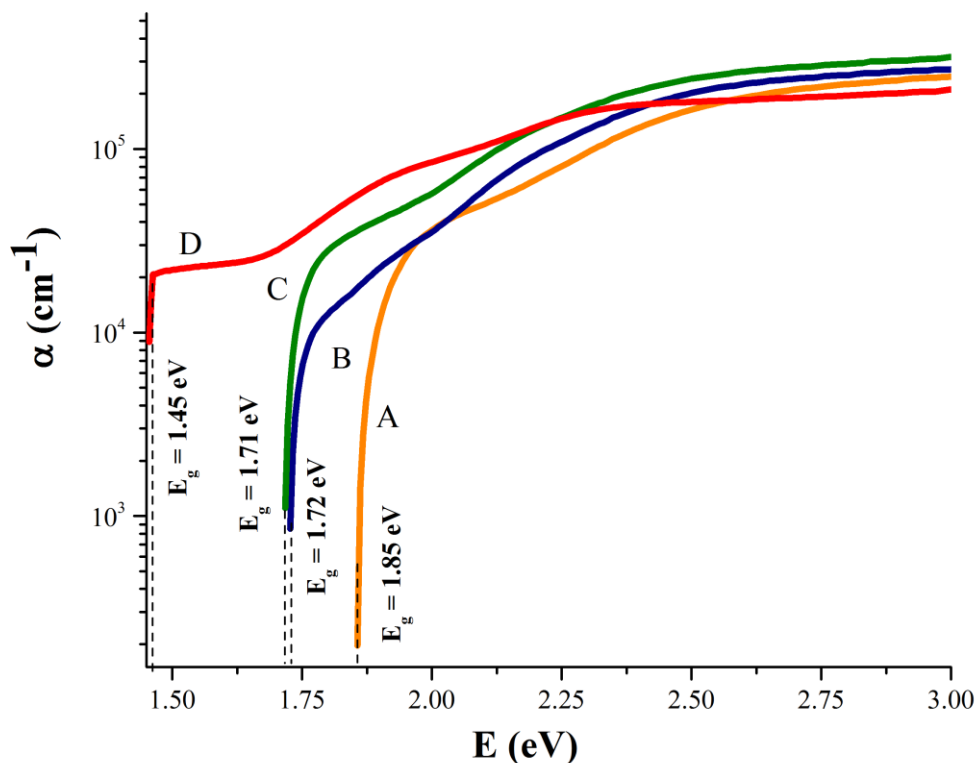


Figura 2.12 (b): E vs α para las películas de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos químicos.

2.4.2.3 Análisis de Propiedades Eléctricas

Para la caracterización eléctrica de este tipo de películas, al igual que en las caracterizaciones anteriores, se colocó un par de electrodos de plata de 0.5 cm de longitud con una separación de 0.3 cm entre ellos. Las muestras son dejadas reposar 4 h en oscuridad para estabilizar el material y poder hacer una medición correcta. Se utilizó una fuente programable de voltaje (Keithley 230) y medidor de corriente (Keithley 619) ambos interconectados a través de un ordenador. La Figura 2.13 muestra la conductividad eléctrica de la película en oscuridad y bajo iluminación.

Conductividad Eléctrica

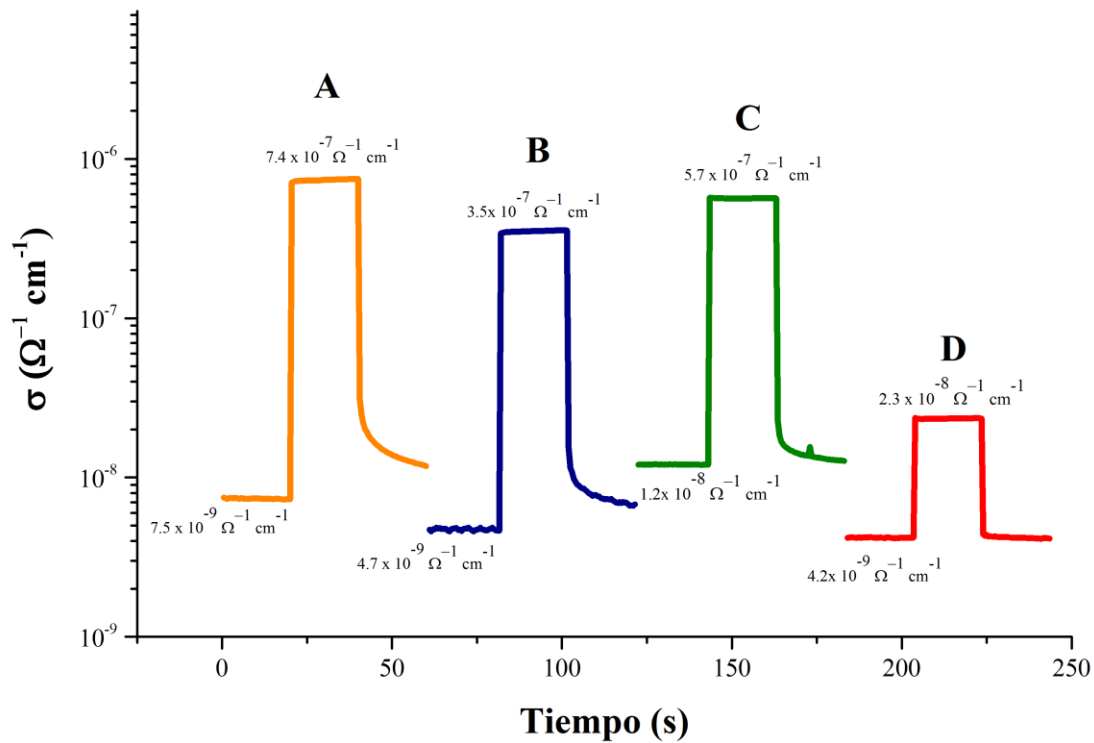


Figura 2.13: Fotoconductividad de las películas de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ obtenidas por secuenciación de depósitos Químicos.

Las mediciones fueron llevadas a cabo por intervalos de 20 s en luz y oscuridad, aplicando un voltaje de 50 V. La fotoconductividad de las películas en oscuridad, tal y como se muestra en la Figura, esta en el intervalo de $1 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y asciende 2 órdenes de magnitud hasta llegar cerca del $3 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, variando en cada caso. Para la muestra A, se tiene una $\sigma_{osc} = 7.5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y una $\sigma_{luz} = 7.4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Para B, $\sigma_{osc} = 4.7 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma_{luz} = 3.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, mientras que para C, $\sigma_{osc} = 1.2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma_{luz} = 5.7 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$, y finalmente, para la muestra D, se tienen conductividades de $\sigma_{osc} = 4.2 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma_{luz} = 2.3 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A diferencia de las muestras obtenidas mediante línea Schlenck, en los últimos 20 s de la medición en oscuridad, las muestras por secuenciación química presentan retención de portadores de carga de manera notable.

CONCLUSIONES

Se llevó a cabo la síntesis de un mismo material, el sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, mediante dos técnicas diferentes de preparación del polvo que después sería evaporado haciendo uso de la técnica de evaporación térmica en vacío. Cada una de estas técnicas presenta variaciones en la composición del material obtenido, lo cual tiene efectos en las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas.

Se tiene un mayor control en la composición del material sintetizándolo mediante el uso de la Línea Schlenck. Sin embargo, uno de los objetivos de este trabajo es disminuir los costos de producción, lo cual no ocurre utilizando este método, al verse en la necesidad de utilizar reactivos de grado analítico. En cambio, por la técnica de secuenciación de depósitos químicos, se abarata en gran medida el costo de producción de estas películas, al utilizar polvo de sulfuro de antimonio grado comercial. Sin embargo en este caso se cuenta con la desventaja de tener que realizar un gran número de depósitos químicos secuenciados para que la incorporación de selenio en las muestras sea significativa.

De igual forma, un parámetro importante a considerar, es el espesor de las películas, el cual es muy pequeño, del orden de los 100 nm a los 250 nm aproximadamente. Este factor es decisivo para el total aprovechamiento del espectro de absorción óptica de las películas. El análisis teórico presentado en el Capítulo 3, indica la capacidad de corriente fotogenerada que puede ser alcanzada con este tipo de absorbedores siendo utilizados dentro de un dispositivo fotovoltaico. Sin embargo hace falta optimizar las condiciones de preparación de las películas para llegar a utilizarlas a su máxima capacidad de rendimiento.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES POR EVAPORCIÓN TÉRMICA EN VACÍO

En este capítulo se describe la metodología de preparación de celdas solares en configuración superestrato de TEC15/CdS/Sb₂(S_xSe_{1-x})₃/C-Ag con los siguientes componentes:

- (i) Sulfuro de cadmio sobre TEC 15 preparado mediante depósito químico, variando el tiempo de depósito de esta película, y por ende el espesor resultante;
- (ii) Capa absorbidora de Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ utilizando la técnica de depósito por evaporación térmica en vacío, con los 2 tipos de polvos con diferente composición estequiométrica, según lo mencionado en el Capítulo 2;
- (iii) Electrodo traseros de pintura coloidal de grafito y una capa extra de pintura coloidal de plata para la extracción de los portadores de carga foto-generados en el dispositivo fotovoltaico.

3.1 METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN DE CELDAS SOLARES

El proceso de fabricación de las estructuras fotovoltaicas se llevó a cabo en diversas etapas:

Etapa 1: Preparación de los polvos (L, A, B, C y D) por tres diferentes metodologías como se fue descrito en Cap.2, Tabla 2.7;

Etapa 2: Limpieza de sustratos de TEC15 y el depósito químico de películas delgadas de CdS de espesores de 80 nm y 120 nm, discutido en Cap. 2;

Etapa 3: Evaporación térmica en vacío de los polvos sobre los sustratos TEC/CdS en un equipo de Torr Internacional de alto vacío con calentamiento de sustrato;

Etapa 4: Aplicación de electrodo coloidal de carbón (SPI Chem.) y tratamiento térmico a 270 – 300 °C en nitrógeno a 20 Torr de presión – la temperatura dependiendo al tipo de la celda;

Etapa 5: Aplicación de electrodo coloidal de plata, estabilización y caracterización.

Se comienza con la preparación de los polvos de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, cuya metodología se presenta en la Figura 3.1 (a). Estos polvos serán utilizados como materia prima para la fabricación de las películas delgadas absorbedoras en la celda solar. Se utilizan diversas metodologías de preparación para el análisis de los parámetros que nos lleven a la reducción de costos de producción, así como a un mejor control de la composición y estabilidad de los materiales empleados.

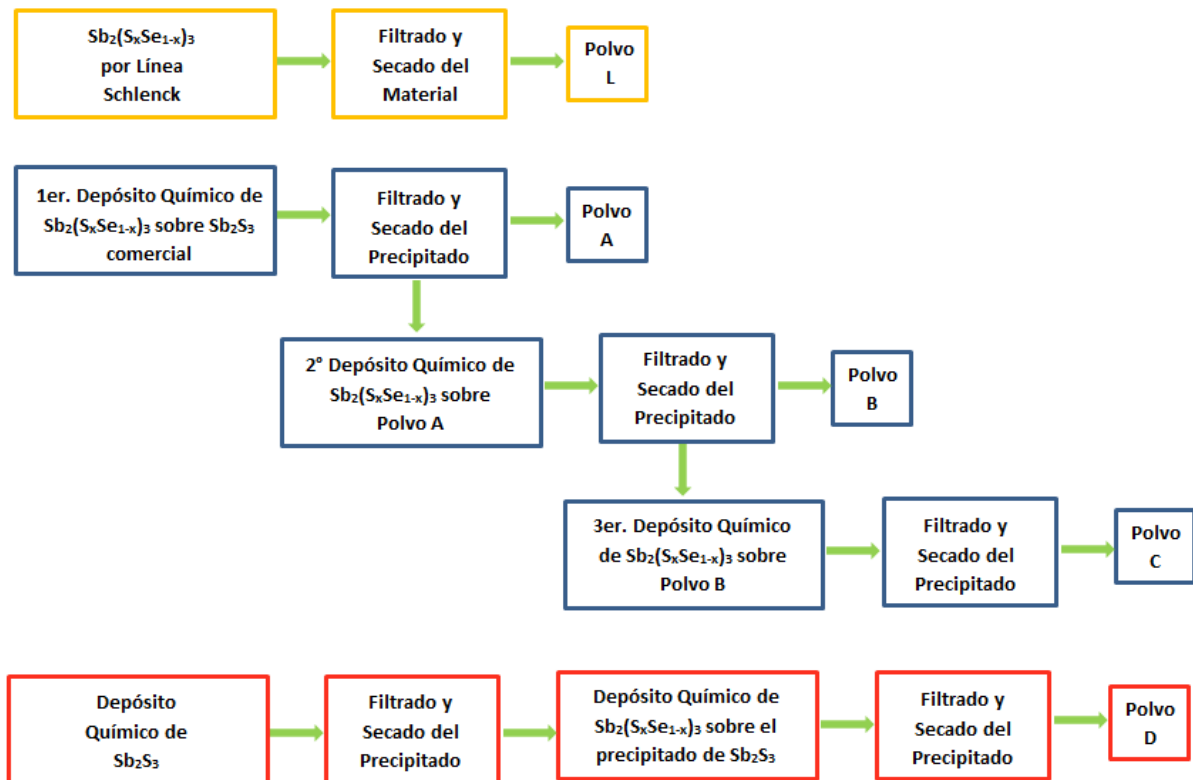


Figura 3.1 (a): Diagrama de bloques para la preparación de los polvos de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ que constituirán la capa absorbidora de la estructura fotovoltaica.

Una vez sintetizado el sulfuro selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ de diferentes composiciones y características particulares, se lleva a cabo la fabricación del resto de los componentes de la estructura fotovoltaica, tal y como se describe en la Figura 3.1 (b):

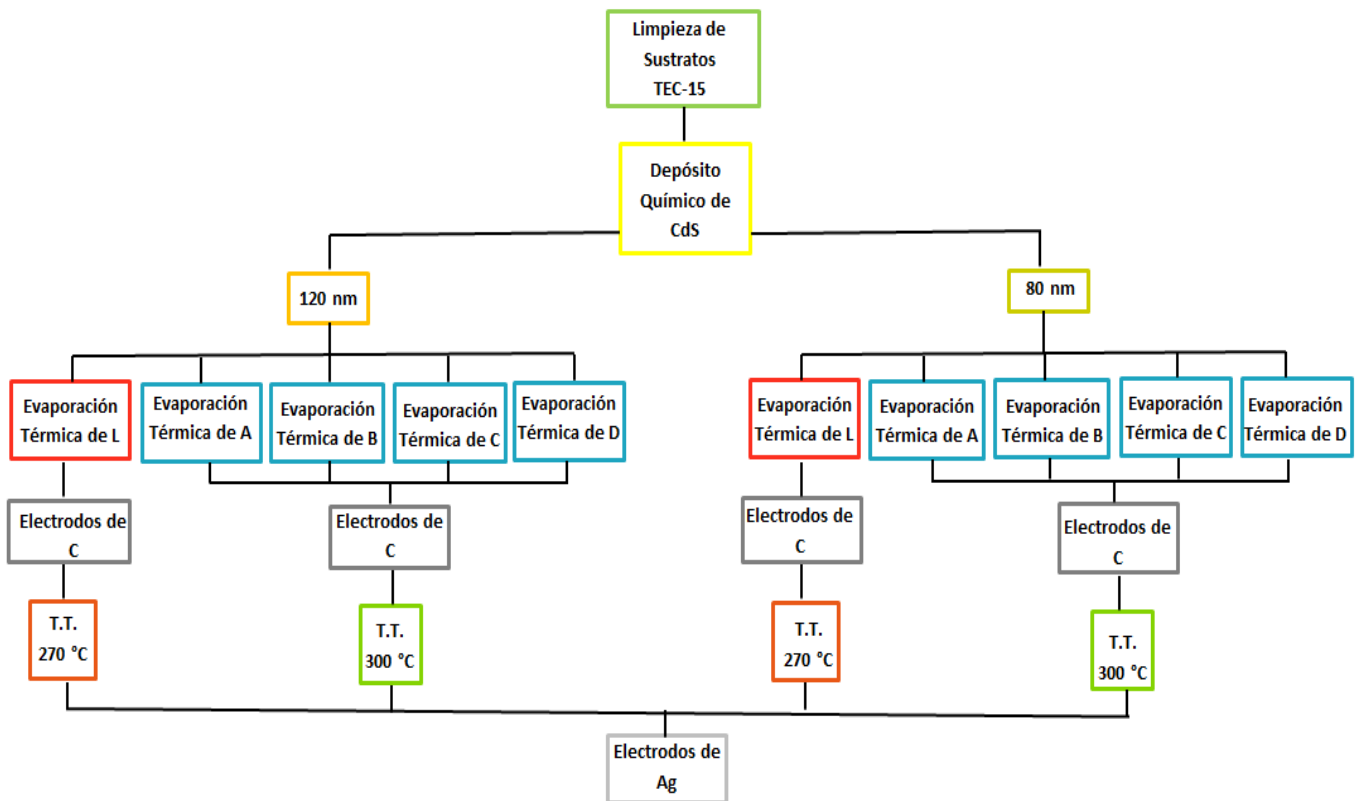


Figura 3.1 (b): Diagrama de Bloques para el desarrollo de estructuras Fotovoltaicas por Evaporación Térmica en Vacío.

A continuación se describe de manera detallada cada una de las etapas del proceso.

Limpieza de sustratos

Los vidrios con recubrimiento conductor transparente, TEC-15, fueron vertidos en una solución de ácido clorhídrico al 50 % durante 10 minutos; transcurrido este tiempo, son enjuagados con abundante agua y lavados con una solución de jabón neutro, para después retirar la humedad haciendo uso de una secadora de aire. El propósito de este tratamiento previo al depósito de las películas delgadas asegura la disminución de defectos superficiales en el sustrato, logrando la posterior uniformidad de las películas y la futura reproducibilidad del proceso en ensayos posteriores.

Depósito Químico de la Capa Ventana

La que fungirá como capa ventana de la estructura fotovoltaica es la película delgada de CdS, cuyo depósito químico ha sido descrito en el Capítulo 2, haciendo uso de nitrato de cadmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, como proveedor de iones Cd^{2+} , citrato de sodio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, hidróxido de amonio, NH_4OH , y tiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, como agentes acomplejantes y proveedores de los iones S^{2-} , así como agua, H_2O en donde se llevará a cabo la disolución de los componentes anteriores. La reacción es llevada a cabo a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ y en 2 lapsos diferentes de tiempo que determinan el espesor de la película.

Es conocido que para que una celda solar lleve a cabo el máximo provecho de la región visible de mayor energía del espectro electromagnético es necesaria una película de sulfuro de cadmio lo más delgada posible, ($< 80\text{ nm}$), sin embargo, se ha observado que un espesor menor a este valor repercute en pérdida de voltaje de la estructura fotovoltaica y nula reproducibilidad. Así en este caso se optó por espesores entre los 80 nm y 120 nm para CdS.

Una vez terminado el depósito químico de las películas delgadas de CdS, los sustratos son retirados de la solución de reacción para ser lavadas con agua destilada y un algodón húmedo, removiendo de esta forma partículas sólidas de precipitados del CdS adheridas a la superficie de la película. Finalmente las películas pasan por el secado de aire y se remueve con ácido clorhídrico, HCl, la película formada en la parte trasera del sustrato, quedando así solo la película delgada sobre la cara conductora del sustrato.

Depósito por Evaporación Térmica en Vacío de la capa absorbadora

En esta investigación se usaron dos tipos de material absorbador, preparados por distintas técnicas y por lo tanto con diferente composición estequiométrica, para los cuales se utilizan diferentes parámetros de evaporación térmica. El equipo utilizado para llevar a cabo el depósito de las películas delgadas es una evaporadora térmica marca Torr International, Inc, modelo No. THE2-2.5KW-DP, con número de Serie: UNAM-THE2-2.5KW-DP-052915-MS2, el cual se trata de un sistema de evaporación de dos fuentes con una alimentación de 2.5 kW de potencia.

➤ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ por Línea Schlenck

Para este caso se llevaron a cabo diversas pruebas variando la cantidad de material colocado en el crisol como fuente de evaporación, así como la temperatura de sustrato a la cual se llevó a cabo la sublimación del material, encontrando que los mejores parámetros de evaporación

térmica son una masa igual a 600 mg de polvo de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, temperatura de sustrato de $325\text{ }^\circ\text{C}$ y presión de 1×10^{-5} Torr. La preparación de las muestras dentro de la evaporadora comienza con el pesado del material absorbedor sobre un crisol de molibdeno, al cual se le añaden unas cuantas gotas de etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) como agente aglutinante. Esta mezcla se secó a una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos dentro de una estufa, convirtiendo así el polvo de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ en un sólido compacto adherido al crisol para facilitar su manejo. Una vez llevado a cabo este proceso, se procede a la colocación del crisol dentro de la evaporadora, así como al acople de los sustratos sobre la base giratoria de la evaporadora térmica, tal y como se ilustra en la Figura 3.2.

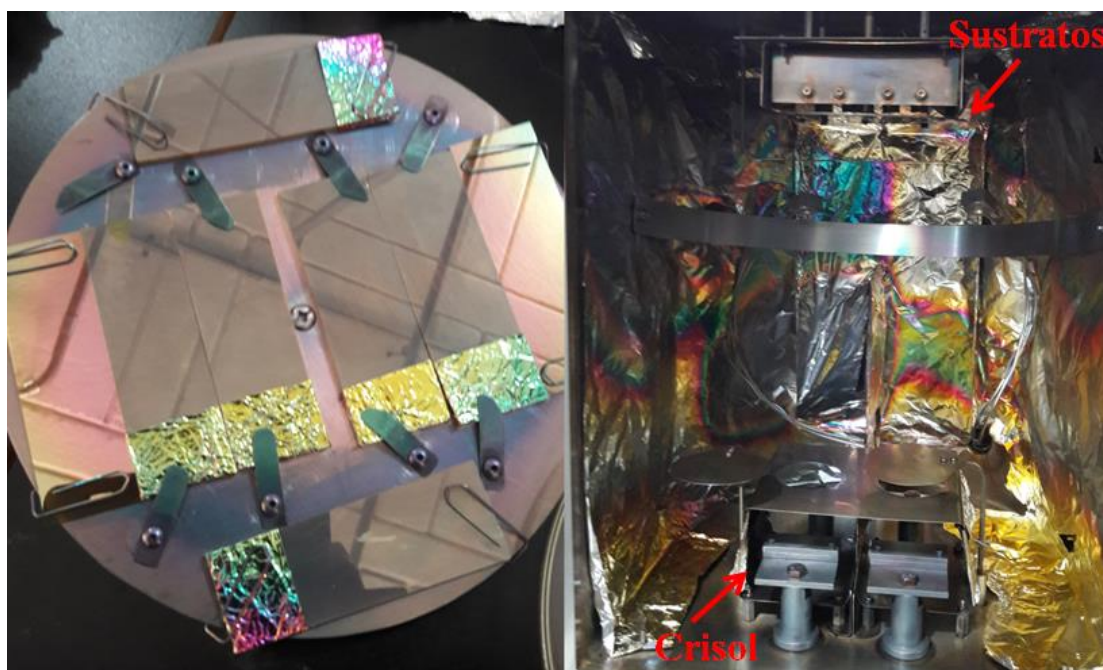


Figura 3.2: Arreglo de sustratos dentro de la Evaporadora Térmica.

Una vez colocados los sustratos y el material, se procede al cierre de la evaporadora térmica y la extracción de la atmósfera interna mediante bomba de vacío, hasta llegar a la presión de 10^{-5} Torr. Controlada entonces la temperatura y presión de trabajo, el siguiente paso consiste en la regulación de potencia aplicada a la fuente para llevar a cabo la sublimación del material absorbedor.

➤ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por Precipitado Químico

El procedimiento de deposición por evaporación térmica en vacío de este material es muy similar al descrito para el polvo anterior. Se varió únicamente las condiciones a las cuales se lleva a cabo la sublimación del material; esto dependiendo de las cantidades de azufre y selenio que contengan las muestras.

Como en este caso contamos con 4 tipos de polvo, cada uno es evaporado de forma independiente. Sin embargo, los precipitados de capa simple, doble y triple en depósito químico, fueron evaporados a las mismas condiciones, usando 600 mg de precipitado y una temperatura de sustrato de 425 °C y presión de 1×10^{-5} Torr. Terminada por completo la sublimación del material absorbedor, se da un tratamiento térmico a las muestras dentro de la evaporadora, aumentando la temperatura hasta 450 °C por un periodo de 15 minutos.

Mientras que del precipitado de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 , se evaporaron 600 mg del material con temperatura de sustrato de 350 °C y 1×10^{-5} Torr de presión. Una vez finalizado este proceso, se apaga el calentamiento y las muestras son retiradas del equipo.

Colocación de Electrodo de Grafito

Una vez constituida la estructura fotovoltaica, sobre la película superior son colocados varios electrodos de grafito, teniendo cuidado que las zonas de recolección de portadores de carga se encuentren libres de defectos o pinholes para evitar la unión entre contacto y capa ventana y ocasionar corto circuito. Los electrodos de C se colocan manualmente haciendo uso de un pincel, abarcando un área de aproximadamente 1 cm^2 y adicionando tantas capas como sea necesario hasta cubrir por completo esa superficie y lograr bajar la resistencia del material de contacto a aproximadamente a $1 \text{ k}\Omega$, lo cual se logra después de introducir las estructuras fotovoltaicas a una estufa durante 4 horas para retirar el solvente de la pintura de carbono y así lograr adherir el material de contacto a la celda solar por evaporación térmica.

Tratamientos Térmicos de las Estructuras Fotovoltaicas

Conformada la estructura fotovoltaica, se lleva a cabo el tratamiento térmico para lograr la completa cristalización del material absorbedor. Para las celdas solares sintetizadas mediante el polvo obtenido por línea Schlenck, al igual que las películas de este material, el tratamiento térmico postdeposito se realizó en un horno con atmósfera de nitrógeno, a temperatura de 270 °C y 20 Torr de presión durante 1 hora, mientras que para las celdas solares obtenidas mediante la

secuenciación de depósitos de sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2S_xSe_{3-x}$, se utilizaron condiciones de horneado de 300 °C de temperatura y 20 Torr de presión por 45 minutos igualmente en atmósfera de nitrógeno. Ambos tratamientos fueron realizados en un horno de vacío estándar (VBF-1200X-H8), equipado con una cámara de cuarzo de 19.05 cm de diámetro interno x 34.04 cm de largo, dentro de la cual se puede alcanzar presiones de hasta 10^{-5} Torr y una temperatura de 1100 °C.

Al terminar el tratamiento térmico, la resistencia de cuadro del contacto de carbón de las celdas solares se encuentra alrededor de 30 k Ω . Finalmente, sobre el electrodo de carbono es colocada una capa de pintura coloidal de plata, Ag, para mejorar la recolección de portadores de carga foto generados por el dispositivo fotovoltaico. En la Figura 3.3 se muestran las celdas solares terminadas.



Figura 3.3: Celdas Solares de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CELDAS SOLARES

En esta sección se presenta un análisis de los parámetros y características de las estructuras fotovoltaicas de configuración $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}[80 \text{ nm}, 120 \text{ nm}]/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ [Línea Schlenck, Precipitado. Químico]/C-Ag. Se realizaron diversas pruebas variando tanto el espesor de la capa ventana, como el tipo de material absorbedor aplicado, sin embargo, para este trabajo solo se presentarán las 5 muestras cuyos valores son los más representativos. En la Tabla 3.1 se muestran las características de cada componente de estas celdas solares.

De ahora en adelante, la celda cuya capa absorbidora es la sintetizada mediante el polvo fabricado por Línea Schlenck, será conocida como Celda L, mientras que las celdas solares sintetizadas con Sb_2S_3 comercial y depósitos químicos secuenciados de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ obtenido por precipitación, se les asigna la siguiente nomenclatura: Celda A (Capa Simple), Celda B (Doble Capa), Celda C (Triple Capa), Celda D (capa sencilla de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre precipitado de Sb_2S_3 de laboratorio).

Tabla 3.1: Configuraciones de celdas solares analizadas en este trabajo.

Celda	Contacto Frontal	Capa Ventana	Material Absorbedor	Contacto Trasero
L	$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS [120 nm]	$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ por Línea Schlenck	C-Ag
A	$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS [120 nm]	$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ por Precipitado Químico	Capa Simple
B	$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS [120 nm]		Doble Capa
C	$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS [80 nm]		Triple Capa
D	$\text{SnO}_2:\text{F}$	CdS [80 nm]		Núcleo de Sb_2S_3

3.2.1 Curva J-V de las Uniones

Como se pudo observar en el Capítulo 2, el tratamiento térmico de las películas favorece el control de las características ópticas y eléctricas del material absorbedor, y en este caso de la estructura fotovoltaica completa, favoreciendo la recristalización del material para un mejor transporte de los portadores de carga en la interfaz $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

En el caso de las celdas solares sintetizadas mediante polvo por línea Schlenck, se presenta una mejora tanto en el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) como en la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) una vez llevado a cabo el tratamiento térmico, pasando de 490 mV antes del tratamiento térmico, hasta los 550 mV una vez realizado dicho tratamiento. Así mismo, la J_{sc} asciende de 0.194 mA cm^{-2} hasta los 12.78 mA cm^{-2} una vez realizada la cristalización de este tipo de material. En la Figura 3.4 se muestra la característica J-V de la mejor celda obtenida con este material.

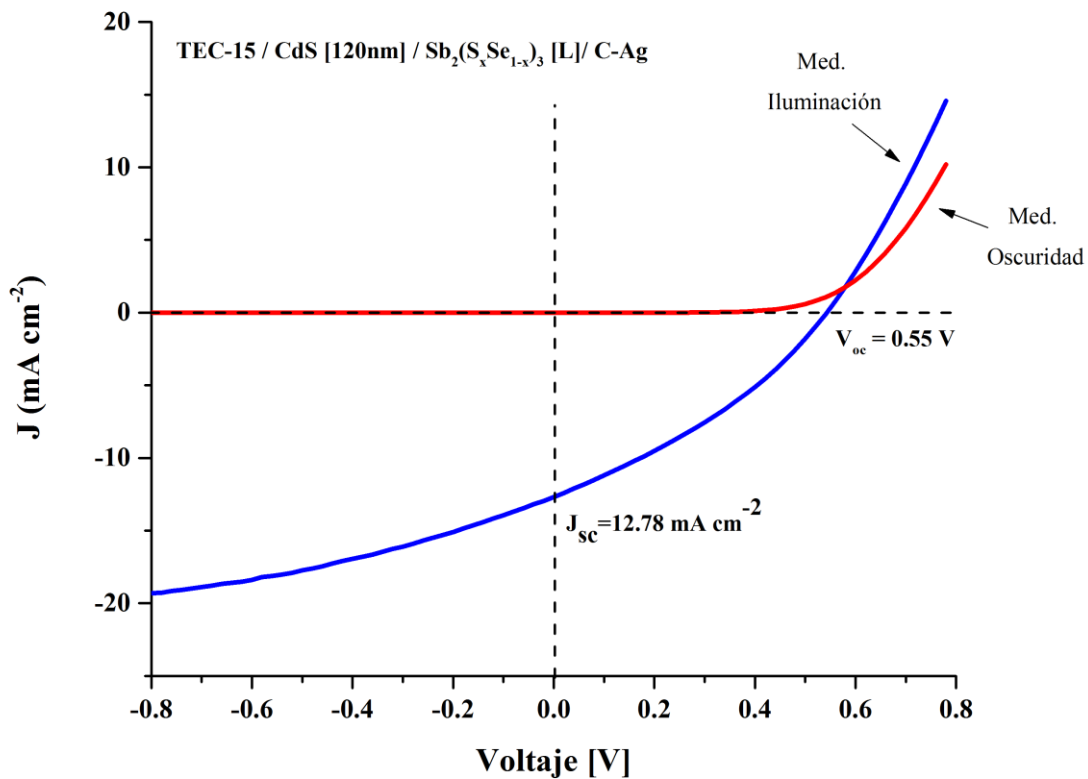


Figura 3.4: Curva característica J-V de las Celdas Solares preparadas con Polvo de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por Línea Schlenck.

La medición fue realizada en tanto en oscuridad, como bajo una fuente de iluminación proporcionada por una lámpara de tungsteno-halógeno cuya intensidad lumínica es de 1000 W m^{-2} sobre la celda solar. El dispositivo fotovoltaico L presenta un factor de forma, FF, de 0.32 y una eficiencia de conversión η de 2.28 %.

Para el caso de las celdas solares con capa absorbadora de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ por secuenciación de depósitos químicos, puede observar una pequeña disminución en el valor de voltaje de circuito abierto, V_{oc} , pasando de los 650 mV hasta los 610 mV – 630 mV una vez llevado a cabo el tratamiento térmico, dependiendo de si la celda solar es de uno, dos o tres depósitos. Para la celda solar de Sb_2S_3 este valor se ve aún más reducido, alcanzando valores únicamente alrededor de los 410 mV después del tratamiento térmico. En cuanto a la densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , se observa un notable aumento de ésta, con respecto al número de depósitos que son llevados a cabo en la preparación del material absorbador. Así pues, para Celda A, se cuenta con una $J_{sc} = 4,65 \text{ mA cm}^{-2}$; para la Celda B es de 8.87 mA cm^{-2} ; y para la celda C es de 10.32 mA cm^{-2} . Para la muestra D es de 7.29 mA cm^{-2} , esto teniendo en cuenta que se trata

únicamente de un depósito para esta celda. Sin embargo, se encuentra también, que el aumento de corriente es inversamente relacionado al factor de forma de la estructura fotovoltaica, lo que repercute finalmente en la eficiencia de conversión energética, η , de cada dispositivo. La Figura 3.5 muestra la característica J-V de este conjunto de celdas solares.

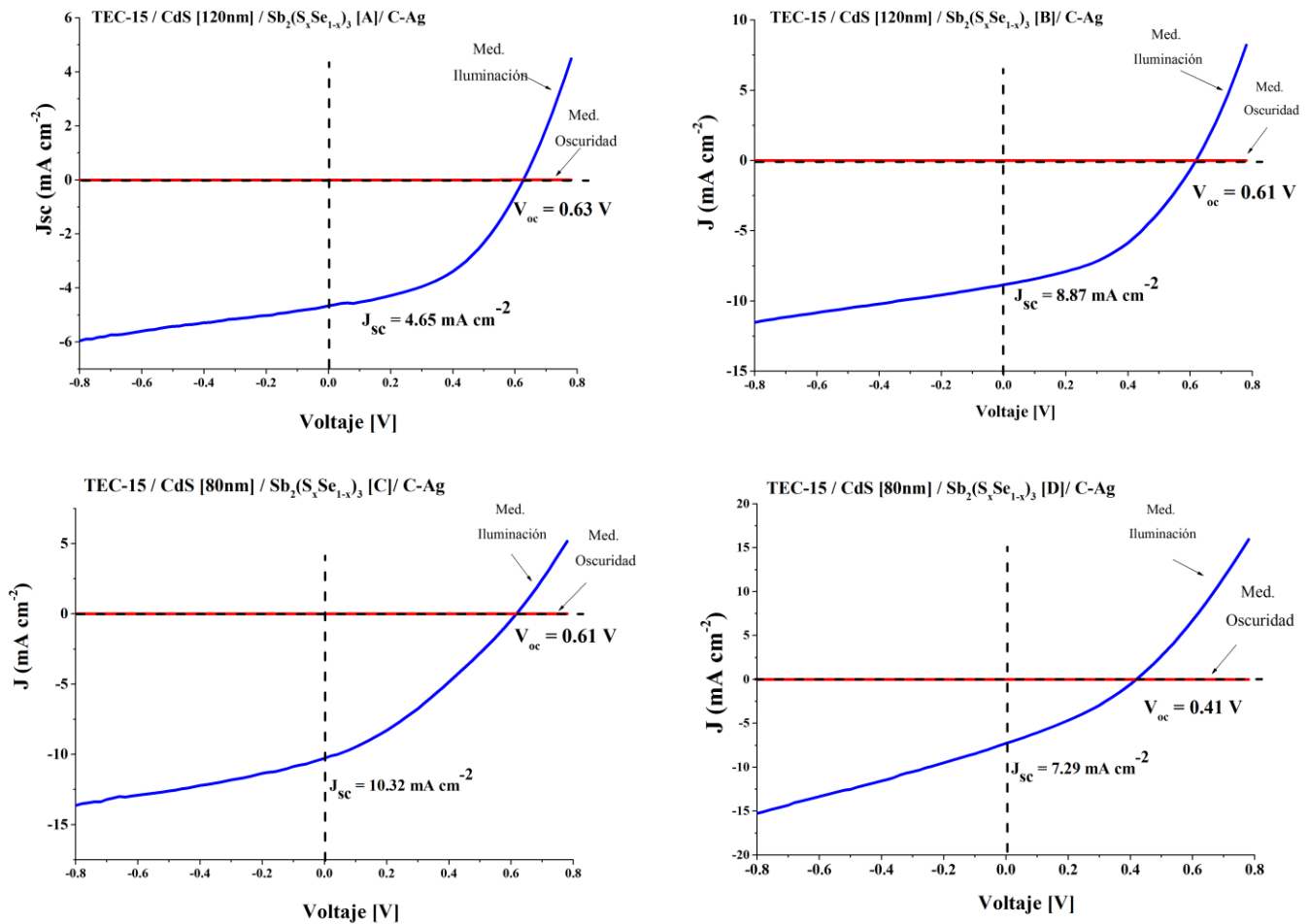


Figura 3.5: Curva característica J-V de las Celdas Solares preparadas con Polvo de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ por Ppt. Químico.

El incremento de la densidad de corriente fotogenerada en ambos casos, se debe principalmente a la disminución de la resistencia en serie en las interfaces de la capas que están en contacto con el contacto trasero de la celda solar, pasando desde $1 \text{ k}\Omega$ a aproximadamente 30Ω , lo cual disminuye las pérdidas por colección de portadores de carga.

Las mediciones de J-V fueron llevadas a cabo en luz y oscuridad, colocando un par de electrodos tanto en el vidrio conductor, como en la pintura de carbono, que dentro de la estructura fotovoltaica constituyen los contactos frontal y trasero respectivamente. Las celdas fueron colocadas bajo una fuente de iluminación producida por una lámpara de tungsteno-halógeno, cuya intensidad lumínica es de 1000 W m^{-2} sobre el contacto. En la Tabla 3.2 se pueden observar de forma sintética tanto los valores de corriente como de voltaje para cada dispositivo, así como el factor de forma y la eficiencia de conversión energética para cada muestra.

Tabla 3.2: Características eléctricas de las estructuras fotovoltaicas analizadas en este trabajo.

Celda	Eg (eV)	Espesor (nm)	FF	V _{oc} (mV)	J _{sc} (mA cm ⁻²)	η (%)
L	1.47	100	0.32	550	12.68	2.28
A	1.85	224	0.46	630	4.65	1.34
B	1.72	216	0.43	610	8.87	2.34
C	1.71	181	0.32	610	10.32	2.04
D	1.45	306	0.32	410	7.29	0.97

La eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica tiene relación directa con el factor de forma obtenido para cada dispositivo, por lo que se debe poner especial atención en dicho parámetro. El espesor de cada película es medido mediante el perfilómetro Ambios XP-200. En una misma prueba, este parámetro puede variar dependiendo de la posición de los sustratos dentro de la evaporadora térmica, así como de la temperatura de sustrato de cada muestra. Así mismo, del espesor de la película absorbidora depende de la disponibilidad de portadores de carga que estarán disponibles para el flujo energético.

3.2.2 Eficiencia Cuántica Externa

La eficiencia cuántica externa se refiere al porcentaje del total de fotones que son aprovechados para la creación de electrones-huecos en el semiconductor y así a la conversión de energía. Del flujo total de portadores de carga, la eficiencia cuántica externa cuantifica solo a los que participan en la generación de corriente fotogenerada, dejando de lado las pérdidas energéticas ópticas, eléctricas o térmicas.

Para la Celda solar sintetizada con polvo por Línea Schlenck se tiene una eficiencia cuántica máxima de 40 %, en cuyo punto la longitud de onda es igual a 511 nm, lo cual puede ser apreciado en la Figura 3.6.

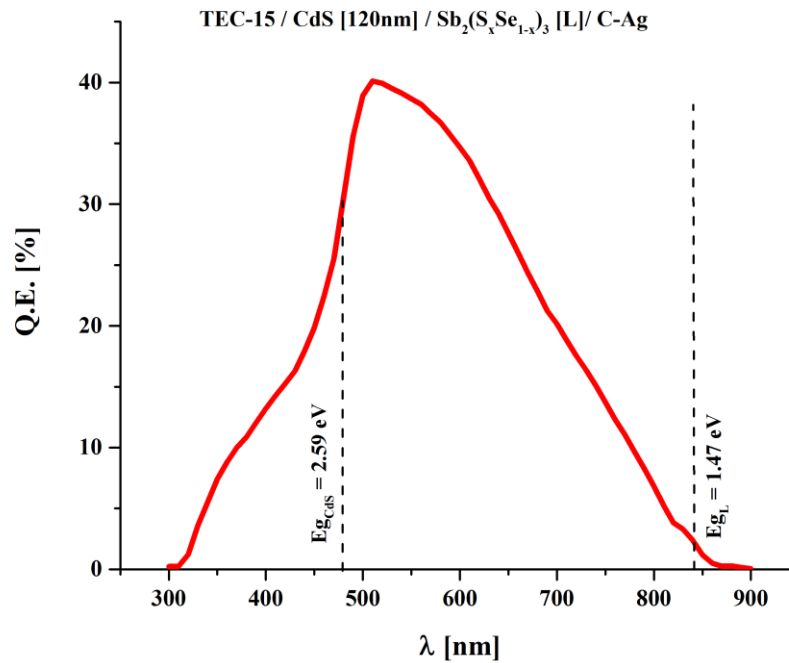


Figura 3.6: Eficiencia cuántica externa para la celda L obtenida mediante polvo por Línea Schlenck.

En cuanto a las celdas solares A, B, C y D, obtenidas con polvo por precipitado químico, en la Figura 3.7 se observa que la eficiencia cuántica incrementa con el aumento de depósitos secuenciados, siendo casi similares las celdas A y D, que corresponden a un solo depósito químico, variando únicamente el núcleo sobre el cual se llevan a cabo las deposiciones. En tanto a la cuadratura de los gráficos, se observa que se tiene un mejor aprovechamiento del espectro electromagnético si dentro de la estructura fotovoltaica se coloca un espesor menor de capa ventana, por lo que para nuestro caso, se observa una zona más amplia de longitud de onda para las celdas cuya capa ventana de CdS se encuentra en los 80 nm.

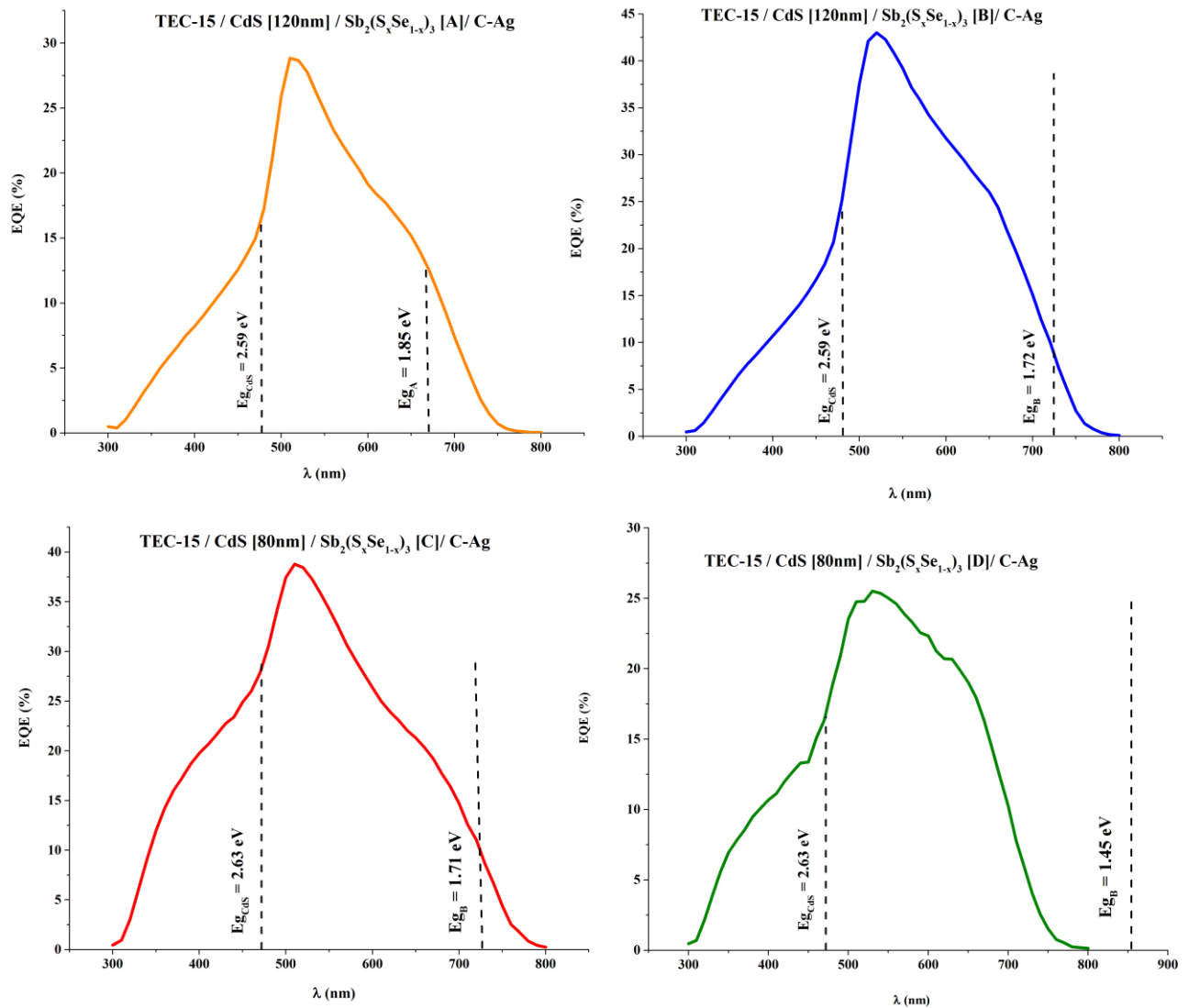


Figura 3.7: Máxima eficiencia cuántica externa para las celdas obtenidas mediante polvo por secuenciación de Depósitos Químicos.

Para este tipo de celdas solares, el máximo de eficiencia cuántica externa es de 43 % para la muestra con doble depósito químico, en una longitud de onda de 520 nm, mientras que para las demás celdas este valor disminuye, encontrándonos con un valor máximo de EQE de 39 % para la celda C con tres depósitos secuenciados de Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ a una longitud de onda de 512 nm, siguiendo con la muestra A de un solo depósito químico cuya eficiencia cuántica máxima es del 29 % en una longitud de onda de 510 nm. Y finalmente, para la celda solar con polvo cuyo núcleo es de precipitado de Sb₂S₃ y un solo depósito de Sb₂(S_xSe_{1-x})₃, presenta un máximo de eficiencia cuántica externa de 25 % en una longitud de onda de 535 nm.

Cabe destacar que la región del espectro electromagnético comprendida entre los 300 nm y los 500 nm corresponde principalmente a la absorción óptica generada por la capa ventana de CdS, por lo que resulta congruente encontrar los máximos porcentajes de absorción en ésta región de longitud de onda.

3.2.3 Densidad de Corriente fotogenerada

A continuación se hace una estimación teórica del máximo de corriente fotogenerada que puede ser alcanzada por estas celdas con cada variante de material absorbedor. El máximo de corriente fotogenerada por una celda solar es obtenida mediante la integración del área bajo la curva del espectro de radiación solar AM1.5 Global y se calcula haciendo uso de la ecuación (1.34).

$$J_L \left[\frac{mA}{cm^2} \right] = 0.1q \sum_{E_g}^{\infty} N_{Ph}(E) [1 - \exp(-\alpha_E d)] \Delta E$$

Para la celda L, preparada mediante línea Schlenck, el máximo valor de corriente fotogenerada con respecto al espesor de la película absorbidora se muestra en la Figura 3.8.

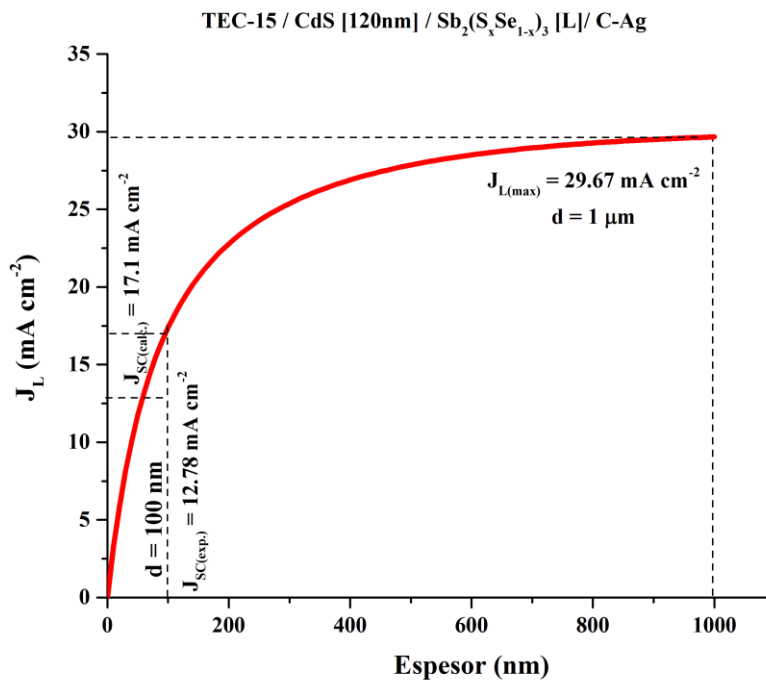


Figura 3.8: Densidad de Corriente Fotogenerada en función del espesor de la película absorbidora para la Celda Solar L.

En este gráfico es posible observar que el máximo valor de corriente fotogenerada es de 29.67 mA cm^{-2} , obteniéndose dicho valor con un espesor de película delgada de $1 \mu\text{m}$. Experimentalmente se obtuvieron películas delgadas de 100 nm de espesor, con las cuales fue posible una recolección de corriente de corto circuito de 12.78 mA cm^{-2} , sin embargo, de acuerdo a éste análisis, con ese valor de espesor es posible obtener una J_{sc} de 17.1 mA cm^{-2} .

Para las celdas solares A, B, C y D, obtenidas mediante secuenciación de depósitos químicos, es llevado a cabo el mismo análisis, obteniéndose el gráfico mostrado en la Figura 3.9.

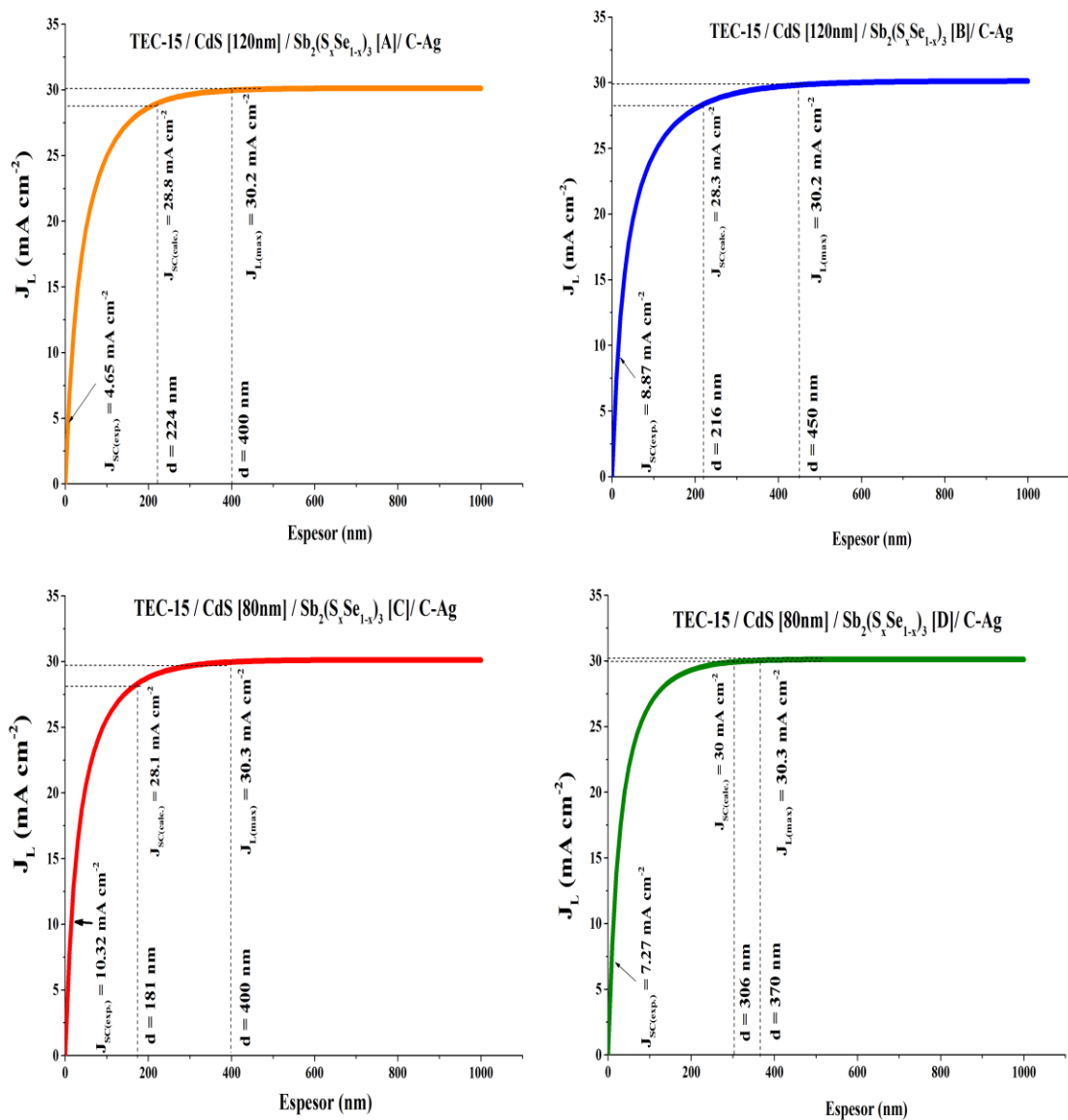


Figura 3.9: Densidad de Corriente Fotogenerada en función del espesor de la película absorbadora para las celdas solares preparadas mediante secuenciación de depósitos químicos.

Los valores indicados en la imagen corresponden a la densidad de corriente fotogenerada para cada celda solar. A cada valor de corriente fotogenerada teóricamente corresponde cierto valor de espesor de película delgada del material absorbedor, así pues, se encuentra que para la celda solar A, con un depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre un núcleo de Sb_2S_3 comercial el máximo valor de corriente fotogenerada, J_L , es de 30.2 mA cm^{-2} , siendo posible obtener dicho valor con un espesor de película absorbidora de 400 nm, a partir de lo cual la curva comienza la saturación. Sin embargo, en la experimentación llevada a cabo con este tipo de celdas, fue posible obtener un espesor de película absorbidora de 224 nm, para lo cual sería esperada una J_{sc} de 28.8 mA cm^{-2} , aunque para este caso solo fue posible obtener 4.65 mA cm^{-2} .

Para la celda solar B, con doble depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre un núcleo de Sb_2S_3 comercial el máximo valor de densidad de corriente fotogenerada, J_L , es de 30.2 mA cm^{-2} , correspondiente a un espesor de película absorbidora de 450 nm. De manera experimental se obtuvo tan solo una J_{sc} de 8.87 mA cm^{-2} con espesor de 216 nm, valor muy por debajo del teórico esperado, el cual correspondería a 28.3 mA cm^{-2} .

La celda solar C. cuya capa absorbidora es preparada con triple depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre un núcleo de Sb_2S_3 comercial el máximo valor de corriente fotogenerada, J_L , es de 30.3 mA cm^{-2} , siendo posible obtener dicho valor con un espesor de película absorbidora de 400 nm. De manera experimental fue posible obtener un espesor de película absorbidora de 181 nm, para lo cual sería esperada una J_{sc} de 28.1 mA cm^{-2} , aunque para este caso solo fue posible llegar a los 10.32 mA cm^{-2} .

Finalmente, para la celda solar D, con un depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre un núcleo de Sb_2S_3 sintetizado en el laboratorio, la máxima densidad de corriente fotogenerada, J_L , es de 30.3 mA cm^{-2} , correspondiente a un espesor de película absorbidora de 370 nm. De manera experimental se obtuvo tan solo una J_{sc} de 7.27 mA cm^{-2} con espesor de 306 nm, valor para el cual se esperarían rondar cerca del máximo de densidad de corriente fotogenerada.

CONCLUSIONES

Se desarrollaron dos metodologías de síntesis del material absorbedor, una sintetizando el $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ con cantidades estequiométricas precisas haciendo uso de una línea Schlenck, y otra obteniendo el material mediante el proceso de filtrado y secado de los sedimentos del depósito químico secuenciado de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ implementando como base Sb_2S_3 comercial. Así mismo, se utilizaron como variables dos espesores diferentes de la capa ventana de sulfuro de cadmio, CdS, de 80 nm y 120 nm. Las estructuras fotovoltaicas finales tienen la siguiente configuración: $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3/\text{C-Ag}$.

La celda solar L, obtenida mediante Línea Schlenck presenta un máximo de densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 12.78 mA cm^{-2} y un Voltaje de circuito abierto, V_{oc} , de 550 mV, con un factor de forma de 0.32, alcanzando una eficiencia de conversión óptica de 2.28 %.

Ahora bien, para las celdas solares con material absorbedor sintetizado mediante secuenciación de depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ fue posible obtener un máximo de densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 10.32 mA cm^{-2} para la celda C, correspondiente a tres depósitos químicos de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ sobre un núcleo de Sb_2S_3 comercial. El aumento de la J_{sc} después de cada depósito químico se atribuye a la mayor incorporación de selenio dentro de la matriz de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$. Sin embargo, este parámetro es inversamente relacionado al factor de forma, ya que se muestra una disminución desde 0.46 para la celda A, hasta 0.32 para la celda C, mientras que los voltajes de circuito abierto para estas celdas solares se encuentran entre los 630 mV y los 610 mV. Para esta serie de estructuras fotovoltaicas, el mejor valor de eficiencia de conversión es obtenido para la celda con doble capa de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, llegando hasta 2.34 %.

Como caso especial, se trata a la Celda D, ya que esta difiere de las anteriores en la composición química del núcleo de la capa absorbidora, tratándose éste de sulfuro de antimonio, Sb_2S_3 sintetizado en el laboratorio, cubierto por un solo depósito químico de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, sin embargo, el mejor control de la parte central de este material, reditúa en una mejor incorporación de Selenio dentro de la matriz del material absorbedor, obtenido así una densidad de corriente fotogenerada, J_L , de hasta 7.29 mA cm^{-2} , sin embargo, se sigue la tendencia de la disminución del factor de forma y por ende la eficiencia de conversión óptica, obteniéndose valores de 0.32 y 0.97 % respectivamente, con un voltaje de circuito abierto de 410 mV para este caso.

Por último, es muy notoria la disminución de valores de densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , obtenidos para todas las celdas solares. A pesar de que el material absorbedor presenta características ópticas y eléctricas que lo proyectan para un buen aprovechamiento de la región visible del espectro de absorción, las pérdidas tanto en la J_{sc} , como en el factor de forma

pueden ser atribuidas a los límites interfaciales entre películas delgadas y contactos dentro de toda la estructura fotovoltaica.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE LA HETEROUNIÓN

4.1 INTRODUCCIÓN

En el presente proyecto de tesis se desarrollan distintas estructuras fotovoltaicas, teniendo como variables principales el espesor de las películas, ya sea de la capa ventana o del material absorbedor, así como la composición química de éste último. Sin embargo, de manera general se puede decir que el funcionamiento de la celda solar se debe al intercambio de portadores de carga dentro de la heterounión formada entre el material tipo n , en este caso el sulfuro de cadmio, CdS, y el material tipo p , el sulfuro selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$. Para llevar a cabo los cálculos necesarios para la formación de la heterounión y su comportamiento, se hace uso de los parámetros reportados en capítulos anteriores, tales como la Transmitancia, T , Reflectancia, R , coeficientes de absorción óptica, α , conductividad eléctrica, σ , y espesor, d , de las películas involucradas.

Para realizar el diagrama de niveles energéticos de bandas planas y posterior análisis de la heterounión es necesario el cálculo de diversos parámetros de la estructura fotovoltaica, tales como el número de portadores de carga, n o p , el voltaje interno de la unión, V_{bi} , la energía de Fermi, E_F , así como la función de trabajo de los materiales involucrados, ϕ , electronegatividades, E_N , afinidades electrónicas, χ , y el cálculo de la densidad de corriente fotogenerada, J_L , que se realizó en el capítulo anterior.

4.2 CÁLCULO DEL POTENCIAL INTERNO DE LA UNIÓN, V_{bi} .

Se mencionó en el Capítulo 2, que el potencial interno de la unión se genera cuando los portadores de carga dentro de la zona de deserción son agotados, lo que producirá la pérdida de neutralidad entre las cargas cercanas a la unión, produciendo de esta forma un campo eléctrico a través de ella. Para el cálculo de este parámetro se hace uso de las ecuaciones presentadas en la Sección 1.5 de esta tesis.

Los valores de energía de ionización (EI) y afinidad electrónica (AE) para los compuestos analizados son obtenidos de la literatura [79-81], y se enlistan en la Tabla 4.1, junto a los resultados obtenidos del cálculo de la electronegatividad (EN) y afinidad electrónica (χ) para cada compuesto, de acuerdo a las ecuaciones (1.22) a la (1.24).

Tabla 4.1: Valores de energía de ionización y afinidad electrónica para el cálculo de la EN y χ de los semiconductores.

Elemento	EI / eV	AE / eV	Compuesto	EN / eV	χ / eV
Sb	8.64	1.047	CdS	5.27	3.96
S	10.36	2.017			
Se	9.75	2.02	$Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	5.53	4.79
Cd	8.99	< 0			

Una vez obtenidos estos parámetros, se procede con el cálculo de la energía de Fermi para cada semiconductor, haciendo uso de las ecuaciones (1.25) y (1.26), dependiendo del tipo de material que se trate. Sin embargo, al intentar de hacer uso de estas ecuaciones, se necesita conocer primero la cantidad de portadores de carga de cada compuesto, por lo que se toman en cuenta las ecuaciones de conductividad eléctrica, (1.27) y (1.28), que son capaces de dar a conocer el valor de los portadores de carga mayoritarios, conociendo tanto la conductividad del material, obtenida experimentalmente, así como la movilidad de huecos y electrones. De igual forma, para conocer la cantidad de portadores de carga minoritarios se hace uso de las ecuaciones (1.29) y (1.30), cada una correspondiente al semiconductor tipo n o tipo p , respectivamente. Finalmente, para conocer la cantidad de portadores intrínsecos, se utiliza la ecuación (1.31).

En este caso, para el cálculo de los portadores de carga se tomaron valores teóricos de las masas efectivas de electrones y huecos, m_e y m_h , así como del mínimo de banda de conducción, M_c . Para el CdS se consideró una $m_e=0.2m_o$ y una $m_h=0.7m_o$ [67], en tanto que para el $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ se consideró una $m_e=0.1m_o$ y una $m_h=0.5m_o$. De igual forma, para el mínimo de banda de conducción en ambos casos se tomó como referencia el valor de 1, mientras que los valores de conductividad de ambos semiconductores fueron medidas experimentalmente, obteniéndose valores de $6.65 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el CdS con una brecha de energía de 2.63 eV, y $6.53 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para el $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ con brecha de energía de 1.47 eV. Finalmente, las movilidades de portadores de carga considerados son: $\mu_p = 4 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y $\mu_n = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [82]. Con esta información fue posible hacer uso de las ecuaciones anteriores para el cálculo de portadores de carga, energía de Fermi, funciones de trabajo y finalmente el voltaje interno de la unión. Dichos parámetros se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2: Parámetros obtenidos de la evaluación teórica para la heterounión $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$.

Parámetros	CdS	$\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$
Portadores de Carga intrínsecos	$n_i = 426.50 \text{ m}^{-3}$	$n_i = 1.14 \times 10^{12} \text{ m}^{-3}$
Portadores de Carga Mayoritarios	$n_n = 2.08 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$	$p_p = 1.09 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$
Brecha de energía	$E_g = 2.63 \text{ eV}$	$E_g = 1.47 \text{ eV}$
Afinidad electrónica	$\chi = 3.96 \text{ eV}$	$\chi = 4.79 \text{ eV}$
Nivel de Energía de Fermi	$E_{F_n} = 2.13 \text{ eV}$	$E_{F_p} = 0.56 \text{ eV}$
Función de Trabajo	$\varphi_n = 4.46 \text{ eV}$	$\varphi_p = 5.70 \text{ eV}$
Voltaje Interno de la Unión	$qV_{bi} = 1.25 \text{ eV}$	

Gráficamente es posible observar estos parámetros mediante el diagrama de bandas planas mostrado en la Figura 4.1.

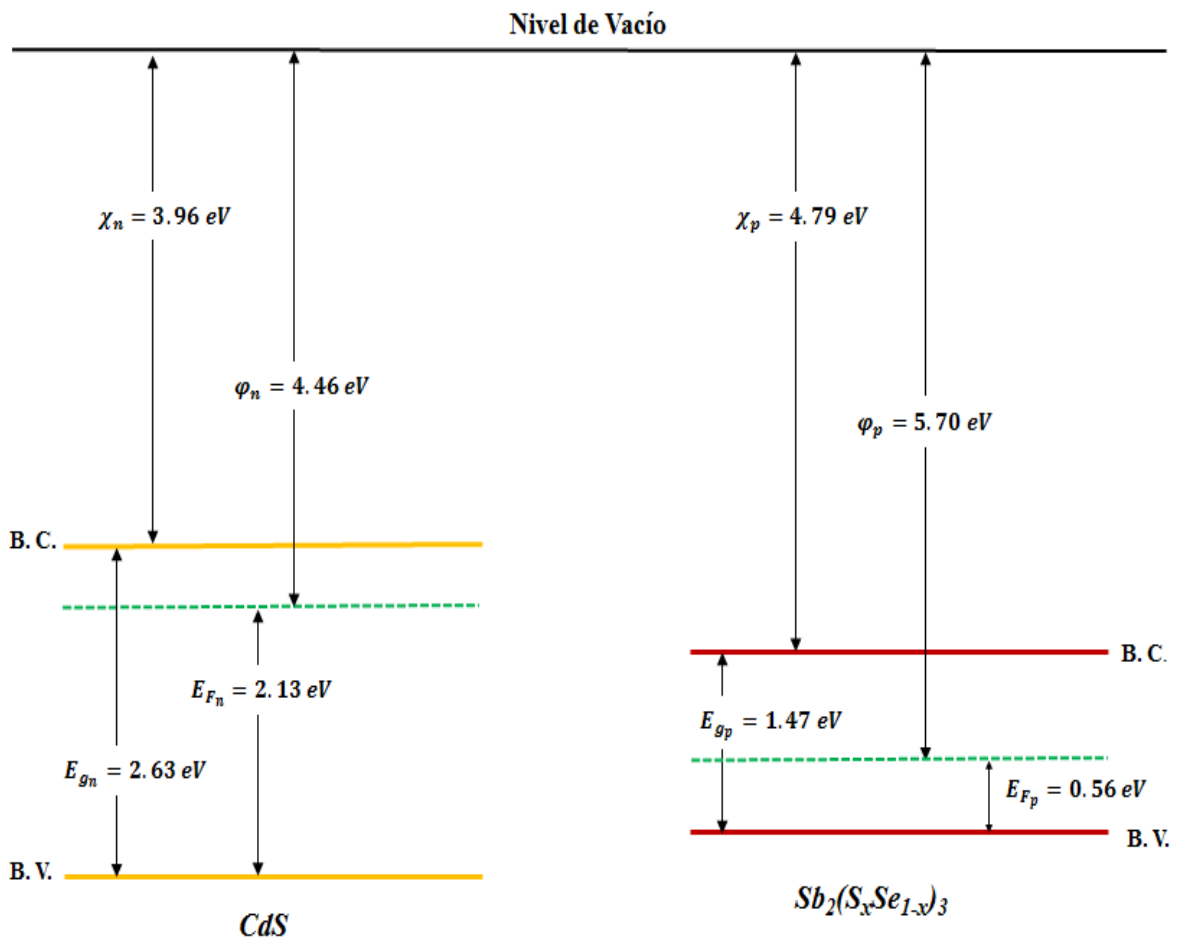


Figura 4.1; Diagrama de niveles energéticos de bandas planas para los semiconductores tipo n y tipo p .

Este diagrama muestra a los dos semiconductores por separado, antes de llevar a cabo la formación de la heterounión. Todos los valores obtenidos aquí, provienen de mediciones experimentales del Capítulo 2, ya que no existen datos de referencia en especial para el sulfuro selenuro de antimonio, sin embargo, es sabido que algunos parámetros, tales como la conductividad eléctrica, la función de trabajo, la afinidad electrónica, la brecha de energía y el coeficiente de absorción óptica pueden variar dependiendo de los tratamientos térmicos a los cuales son sometidas las películas delgadas, y por lo tanto, del grado de cristalinidad y morfología de cada material. En particular, varios estudios toman en cuenta la conductividad eléctrica bajo iluminación que cambiará la posición de los niveles de Fermi tanto para el tipo n , como para el tipo p .

De igual forma, se debe reconocer que los valores de brecha de energía, E_g , y por ende afinidad electrónica, χ , y función de trabajo, ϕ_n , para el CdS disminuye con el tratamiento térmico que se realiza al momento de entrar a la evaporación térmica, tomando valores cercanos a los 2.42 eV de brecha de energía.

Al momento de llevar a cabo el diseño de una heterounión es importante considerar que la diferencia entre las bandas de conducción no debe exceder los 0.3 eV, de lo contrario la barrera de potencial formada pondrá resistencia al flujo libre de electrones cuando la celda solar se encuentre en operación [84].

En la Figura 4.2 se puede observar el diagrama de niveles de energía cuando ya es formada la heterounión, mostrándose una unión abrupta entre los dos semiconductores. Se muestra el comportamiento de la heterounión en la oscuridad; el eje vertical corresponde a la energía (eV) y se encuentra de manera escalar, mientras que el eje horizontal corresponde a la distancia (no escalar).

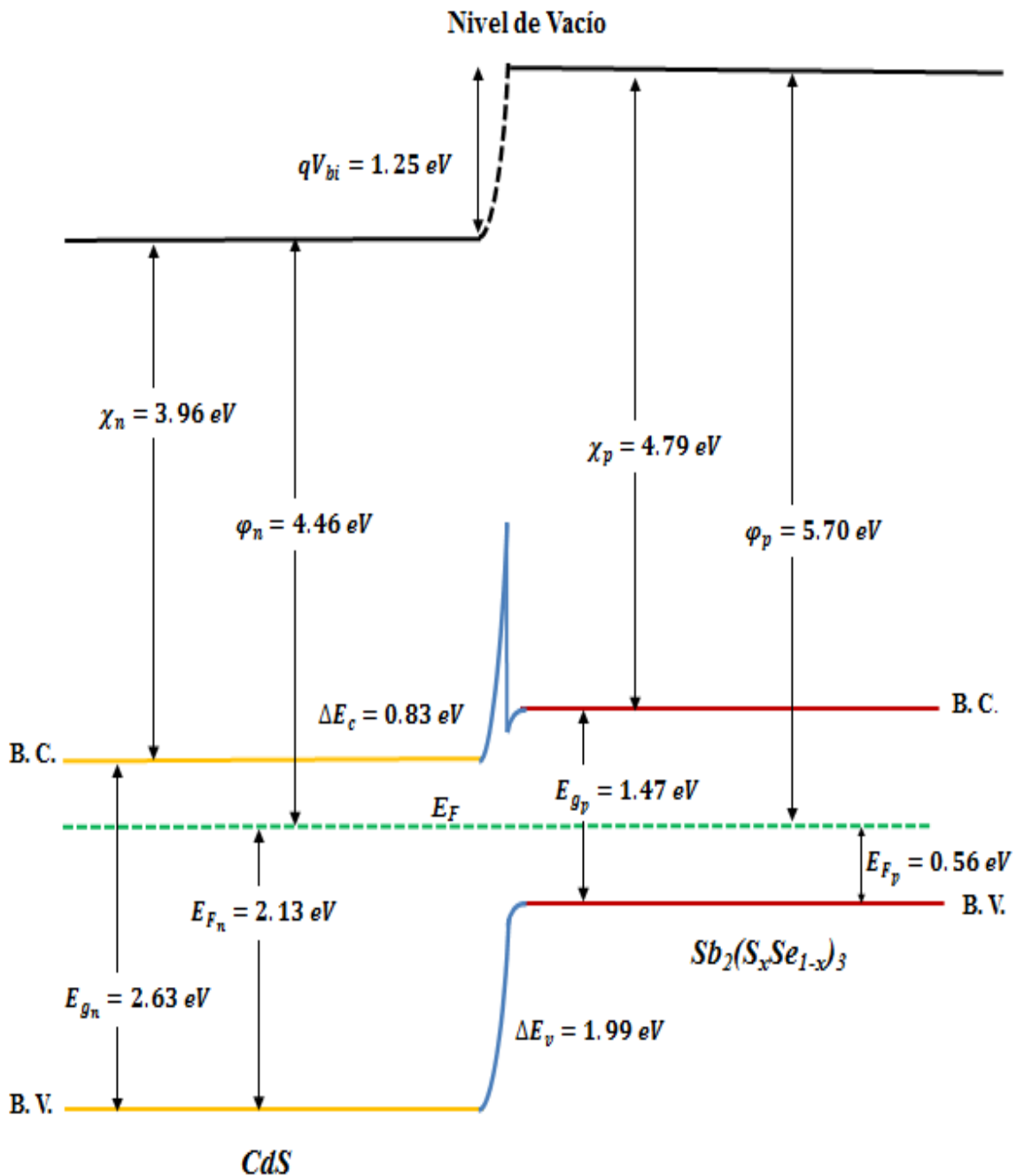


Figura 4.2: Diagrama de Niveles Energéticos de la Heterounión CdS/Sb₂(S_xSe_{1-x})₃.

La zona de agotamiento de esta heterounión se debe desplazar hacia el semiconductor tipo *p*, esto debido a que el número de portadores de carga, huecos, para este material es menor que el número de portadores de carga, electrones, para el material tipo *n*, diferenciándose entre

ellos por un orden de magnitud. En la Figura 4.2 no se implementó algún programa de dibujo para mostrar este aspecto.

En un principio, los cálculos son realizados para la heterounión formada en la celda solar L, compuesta de CdS de 120 nm de espesor, como capa ventana, y de sulfuro selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, sintetizado mediante línea Schlenck, usado como material absorbedor dentro de la estructura fotovoltaica. De igual forma, a esta estructura corresponden los diagramas mostrados en las Figuras 4.1 y 4.2. Sin embargo, los cálculos correspondientes son realizados para cada una de las heterouniones de las 5 diferentes celdas solares presentadas en este trabajo. Los resultados se presentan de manera sintetizada en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Parámetros de las Heterouniones CdS/ $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$.

Semiconductor		E_g [eV]	P_p, n_n [m ⁻³]	n_i [m ⁻³]	E_{F_p}, E_{F_n} [eV]	χ_p, χ_n [eV]	ϕ_p, ϕ_n [eV]	qV_{bi} [eV]
$Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$	L	1.47	1.02×10^{15}	1.14×10^{12}	0.56	4.79	5.71	1.25
	A	1.85	1.17×10^{15}	7.24×10^8	0.56	4.61	5.90	1.44
	B	1.72	7.33×10^{14}	8.99×10^9	0.57	4.67	5.83	1.37
	C	1.71	1.88×10^{15}	1.09×10^{10}	0.54	4.68	5.85	1.37
	D	1.45	6.53×10^{14}	1.68×10^{12}	0.57	4.81	5.69	1.22
CdS	80 nm	2.59	2.92×10^{16}	925.94	2.10	3.98	4.47	-
	120 nm	2.63	2.08×10^{16}	426.50	2.13	3.96	4.46	-

Los valores de portadores de carga mayoritarios de cada material, sea tipo p o tipo n , se encuentran muy cercanos, en magnitudes de 10^{14} m^{-3} hasta 10^{16} m^{-3} . De igual forma, dentro de las heterouniones se observan valores tanto del nivel de Fermi, afinidades electrónicas y funciones de trabajo muy cercanas. Sin embargo, lo que diferencia a cada heterounión, es la brecha de energía del semiconductor utilizado como capa absorbidora dentro de la estructura fotovoltaica, ya que esta tiene una estrecha relación con la diferencia de bandas de energía, ya sea ΔE_c , o ΔE_v , de las cuales depende el libre flujo de los portadores de carga a través de la barrera de potencial generada dentro de la heterounión.

De igual forma, se evaluaron los parámetros correspondientes a las películas delgadas de CdS, tanto de 80 nm como de 120 nm preparadas mediante depósito químico. Las brechas de energía de estos materiales son amplias, por lo que se espera una mejor captación del flujo de electrones que incida sobre la celda solar.

4.3 MÁXIMA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN ENERGÉTICA PARA LA HETEROUNIÓN CdS/ Sb₂(S_xSe_{1-x})₃.

La eficiencia de conversión energética, se refiere a la tasa de conversión de energía entre la energía solar total incidente sobre el dispositivo fotovoltaico, 1000 W m^{-2} , y la energía que éste es capaz de transformar a energía eléctrica. Una vez conocidos los parámetros ópticos y eléctricos a condiciones estándar (25 °C) de las celdas solares presentadas en este trabajo, se puede realizar una estimación acerca de la máxima eficiencia de conversión que tendrán estos dispositivos, haciendo uso del concepto de eficiencia máxima generada, representado por la siguiente función: $\eta_{max} = \frac{V_{bi} J_L FF}{P}$.

Para la heterounión planteada en este trabajo, se considera que el potencial interno de la unión es de 1.25 eV, (Figura 4.1). Mientras que la máxima densidad de corriente fotogenerada por el dispositivo fotovoltaico asciende hasta los 29.67 mA cm^{-2} (Figura 3.7) con un factor de forma de 0.32, mientras que la potencia incidente sobre la superficie captadora de energía corresponde a 1000 W m^{-2} . Así pues, para la celda solar L, cuyo material absorbedor sintetizado mediante línea Schlenck, que es la que se ha estado analizando hasta el momento, se obtiene una máxima eficiencia de conversión de 2.28 %.

En la Tabla 4.4 se muestra la variación de la eficiencia máxima de conversión energética para las 5 celdas presentadas en este trabajo, tomando en cuenta 3 espesores distintos, de 100 nm, 200 nm, y 300 nm, según los valores reportados teóricamente mediante las Figura 3.8 y 3.9, donde se observa la máxima densidad de corriente fotogenerada, J_L , por cada celda solar, dependiendo del espesor de las películas delgadas empleadas. Se considera que la densidad de corriente de corto circuito es aproximadamente igual a J_L .

En el análisis presentado, se considera únicamente la variación de la densidad de corriente de corto circuito dependiente del espesor de la película absorbidora, manteniendo como constantes el voltaje de circuito abierto, así como el factor de forma obtenido para cada celda solar. En sombreado se remarcan los valores teóricos a los cuales pudiese llegar cada celda solar de acuerdo al espesor obtenido experimentalmente.

Tabla 4.4: Eficiencia de conversión dependiendo del espesor y densidad de corriente fotogenerada por cada película absorbadora.

Celda Solar	Espesor [nm]	V_{oc} [mV]	$J_{sc} = J_L$ [mA cm ⁻²]	FF	η [%]
L	100	550	17.38	0.32	3.06
	200		22.78		4.01
	300		25.39		4.46
A	100	630	24.96	0.46	7.23
	200		28.49		8.25
	300		29.36		8.50
B	100	610	24.34	0.43	6.38
	200		28.00		7.34
	300		29.12		7.63
C	100	610	25.83	0.32	5.04
	200		28.87		5.63
	300		29.61		5.77
D	100	410	26.70	0.32	3.50
	200		29.36		3.85
	300		29.99		3.93

Los valores presentados en la Tabla 4.4, muestran la máxima eficiencia de conversión teórica que podría ser alcanzada con determinados espesores de la película absorbadora de sulfuro selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, así pues, para el caso de la celda L, con 100 nm de espesor de la película absorbadora, de esperaríamos una densidad de corriente fotogenerada de 17.38 mA cm⁻², con una eficiencia de conversión máxima para estos valores, de 3.06 %. Sin embargo, de manera experimental, los valores obtenidos se encuentran por debajo de estas cifras, obteniéndose una densidad de corriente de corto circuito de tan solo 12.68 mA cm⁻², y una eficiencia de conversión de 2.28 %.

Para la celda solar A, con espesor experimental obtenido de 224 nm, sería posible extraer una densidad de corriente de corto circuito de 28.49 mA cm⁻², alcanzando una eficiencia de conversión de energía de hasta 8.25 %. Sin embargo, los valores obtenidos para este caso son de tan solo 4.65 mA cm⁻² para la J_{sc} y 1.34 % de eficiencia de conversión.

La celda B, teóricamente se proyecta con 28 mA cm⁻² de densidad de corriente de corto circuito y 7.34 % de eficiencia de conversión de energía con un espesor de 216 nm obtenido en la práctica. Sin embargo, experimentalmente se observa una J_{sc} de 8.87 mA cm⁻², alcanzando eficiencia de conversión de energía de 2.34 %.

Para la celda C, con espesor de película delgada absorbidora de 181 nm, experimentalmente se tiene una densidad de corriente de corto circuito de 10.32 mA cm^{-2} , resultando en eficiencia de conversión de energía igual a 2.04 %. Sin embargo, con este mismo espesor, se podrían alcanzar los 28.87 mA cm^{-2} de densidad de corriente de corto circuito, y una eficiencia de conversión energética de 5.63 %.

Finalmente, para la celda solar D, con espesor experimental obtenido de 306 nm, sería posible extraer una densidad de corriente de corto circuito de 29.99 mA cm^{-2} , alcanzando una eficiencia de conversión de energía de hasta 3.93 %. Sin embargo, los valores obtenidos para este caso son de tan solo 7.29 mA cm^{-2} para la J_{sc} y 0.97 % de eficiencia de conversión.

La disminución de estos parámetros, no solamente depende del número de portadores de carga fotogenerados que se están utilizando en el proceso de la conversión de energía, si no de múltiples factores relacionados con la extracción de la densidad de carga fotogenerada, poniendo especial énfasis en el factor de forma de cada celda solar. Es conocido que el aumento de espesor de la capa absorbidora contribuye al aumento del factor de forma de la estructura fotovoltaica. Así, los valores de eficiencia de conversión energética calculados para cada celda solar con determinado espesor de la capa absorbidora, pueden incrementar dependiendo de estos parámetros.

CONCLUSIONES

El análisis teórico planteado en este Capítulo muestran una idea general sobre cómo se lleva a cabo el transporte de carga a través de la heterounión formada por el CdS, y el sulfuro-selenuro de antimonio, $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, dependiendo de la variación de ciertos parámetros tales como la brecha de energía tanto de la capa ventana, como de la capa absorbidora.

El diagrama de energía para la heterounión $\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ cuyo sulfuro selenuro de antimonio es sintetizado por línea Schlenck, presenta un potencial interno de la unión, V_{bi} de 1.25 eV. De igual forma, para el resto de las celdas, este valor se ve incrementado un poco, obteniéndose así valores desde 1.37 eV hasta 1.44 eV para las heterouniones presentes dentro de las celdas A, B y C, mientras que para la Celda D, el V_{bi} es menor, encontrándose un valor de 1.21 eV.

En las 5 celdas solares analizadas, se espera una densidad de corriente fotogenerada cercana a los 30 mA cm^{-2} . Así pues, para la Celda L, se espera un máximo de densidad de corriente fotogenerada de 29 mA cm^{-2} con un espesor de 800 nm. Mientras que para las celdas solares sintetizadas mediante el depósito secuenciado de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$, se espera una densidad de corriente fotogenerada de 30 mA cm^{-2} con tan solo 300 nm de espesor.

Por último, a partir de la Tabla 4.4, se puede decir que es necesario el aumento del factor de forma, FF, hacia valores iguales o por encima de 0.65 para así elevar la eficiencia de conversión de energía de las celdas solares. Para la celda solar A es posible alcanzar una eficiencia de conversión del 12 % incrementando el factor de forma y el espesor de la película absorbidora.

CONCLUSIONES GENERALES

El antimonio, en conjunto con sus calcogenuros, se proyecta como un material factible para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, debido a su bajo costo de producción, baja toxicidad y su abundancia dentro de la corteza terrestre, estando México en el quinto lugar de los países poseedores de las reservas mundiales de antimonio.

Los métodos de síntesis del sulfuro-selenuro de antimonio, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, mostrados en este trabajo son totalmente reproducibles y dan pie a la manipulación de las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas delgadas obtenidas, para un mejor aprovechamiento en la conversión de energía solar a energía eléctrica.

Se obtuvieron películas delgadas desde 100 nm hasta 300 nm, con brechas de energía desde 1.45 eV hasta 1.85 eV dependiendo del método de síntesis del material absorbedor, entregando una máxima eficiencia de conversión de energía de 2.28 % para la celda solar cuyo material absorbedor fue sintetizado mediante línea Schlenck, con una densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 12.68 mA cm^{-2} y un voltaje de circuito abierto, V_{oc} de 550 mV. Mientras que para la mejor celda solar obtenida por secuenciación de depósitos químicos, se obtuvo un máximo de eficiencia de conversión de energía de 2.34 %, con una densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de 8.87 mA cm^{-2} y un voltaje de circuito abierto, V_{oc} de 610 mV.

Debido a las características presentadas por las películas delgadas obtenidas con el polvo sintetizado por línea Schlenck, se considera éste el método más adecuado para la síntesis de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, ya que se tiene un mejor control de la composición estequiométrica del compuesto, además de que el proceso no requiere tantas etapas a diferencia de la secuenciación de precipitado químico.

Es necesario encontrar los parámetros adecuados para la evaporación térmica en vacío, debido a que de esto depende la buena calidad de las películas absorbedoras, así como su espesor y por ende sus características ópticas y eléctricas de la celda solar en su conjunto.

TRABAJO FUTURO

Se llevaron a cabo síntesis por línea Schlenck de $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ con diversas estequiometrias, sin embargo, en este trabajo de tesis solamente se presenta el material absorbedor con el cual se obtuvieron mejores características dentro de la celda solar, por lo que es necesario encontrar las condiciones de evaporación térmica en vacío dependiendo de la estequiometria y características morfológicas del material.

En cuanto a la obtención del material absorbedor por precipitado químico, es necesario cuantificar de forma precisa la incorporación de selenio dentro de la matriz de Sb_2S_3 , ya que de eso depende la modificación de parámetros y características del $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ obtenido.

De igual forma, se identificó que un parámetro importante que afecta la eficiencia de conversión energética de las celdas solares es el factor de forma, el cual no excede el valor de 0.46, por lo que se debe pensar en la modificación de capa ventana y variación de espesores de la estructura fotovoltaica para mejorar los parámetros dentro de la heterounión.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **T. D. Lee., A. U. Ebong.,** (2016), *A review of thin films solar cell technologies and challenges.*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 70, págs. 1286 - 1297.
- [2] **H. Sai., T. Matsui., T. Koida., K. Matsubara., M. Kondo., S. Sugiyama., H. Katayama., Y. Takeuchi., I. Yoshida.,** (2015), *Triple – junction thin-film silicon solar cell fabricated on periodically textured substrate with a stabilized efficiency of 13.6 %.*, Appl. Phys. Lett., Vol. 106, 21, 213902(1)-213902(4).
- [3] **Solar Frontier.** *Solar frontier Achieves world Record Thin-Film Solar Cell Efficiency: 22.3 %.* URL: <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>. [Citado el: 24 de Febrero de 2017.]
- [4] **First Solar.** *Investor relations. First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record.* URL: <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=956479>. [Citado el: 24 de Febrero de 2017.]
- [5] **D. E. Carlson., C. R. Wronski.,** (1976), *Amorphous silicon solar cell.*, Appl Phys Lett., Vol. 28., 11, págs. 671-673.
- [6] **S. Yamazaki., M. Abe., S. Nagayama., K. Shibata.,** (1986), *Fabrication of the Large-Area Integrated α -Si Solar Cells.*, MRS proceedings., Vol. 70., 478.
- [7] **J. L. Shay., S. Wagner., and H. M. Kasper.,** (1975), *Efficient $CuInSe_2/CdS$ solar cells.* Appl. Phys. Lett., Vol. 27. No. 2. Pág. 89-90.
- [8] **L. L. Kazmerski., F. R. White., G. K. Morgan.,** (1976), *Thin-film $CuInSe_2/CdS$ heterojunction solar cells.* Appl. Phys. Lett., Vol. 29, 4, págs. 268-270.
- [9] **D. Bonnet., H. Rabenhorst.,** (1972), *New results on the development of a thin-film p -CdTe- n -CdS heterojunction solar cell.*, Photovoltaic Specialists Conference, Silver Spring., Vol. 9.
- [10] **N. Nakayama., H. Matsumoto., K. Yamaguchi., S. Ikegami., Y. Hioki.,** (1976), *Ceramic thin film CdTe solar cell.*, Jpn J Appl Phys, Vol. 15, 11, pág. 2281-2282.
- [11] **J. G. Werthen., A. L. Fahrenbruch., R. H. Bube., J. C. Zesch.,** (1983), *Surface preparation effects on efficient indium-tin-oxide-CdTe and CdS-CdTe heterojunction solar cells.* J Appl Phys, Vol. 54,5, págs. 2750-2756.
- [12] **J. Britt., C. Ferekides.,** (1993), *Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency.*, Appl. Phys. Lett., Vol. 62, 22, págs. 2851-2852.
- [13] **A. Zakutayev.,** (2017), *Brief review of emerging photovoltaic absorbers.*, Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry, Vol. 4, págs. 8-15.

- [14] P. Sinsermsuksakul., K. Hartman., S. B. Kim., J. Heo., L. Sun., H. H. Park., R. Chakraborty., T. Buonassisi., R. G. Gordon., (2013), *Enhancing the efficiency of SnS solar cells via band-offset engineering with a Zinc Oxysulfide buffer layer.* Appl. Phys. Lett., Vol. 102, 5, Págs. 053901(1)-053901(5).
- [15] X. Liu., J. Chen., M. Luo., M. Leng., Z. Xia., Y. Zhou., S. Qin., D-L. Xue., L. Lv., H. Huang., D. Niu., J. Tang., (2014), *Thermal Evaporation and Characterization of Sb₂Se₃ Thin Film for Substrate Sb₂Se₃/CdS Solar Cells.* ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 6, 13, págs. 10687-10695.
- [16] Y. Zhou., L. Wang., S. Chen., S. Qin., X. Liu., J. Chen., D-J. Xue., M. Luo., Y. Cao., Y. Cheng., E. H. Sargent., J. Tang., (2015), *Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries.* Nature Photonics, Vol. 9, págs. 409-415.
- [17] X. Liu., C. Chen., L. Wang., J. Zhong., M. Luo., J. Chen., D-J Xue., D. Li., Y. Zhou., J. Tang., (2015), *Improving the performance of Sb₂Se₃ thin film solar cells over 4 % by controlled addition of oxygen during film deposition.* Prog. Photovolt: Res. Appl., Vol. 23, págs. 1828-1836.
- [18] L. Wang., M. Luo., S. Qin., X. Liu., J. Chen., B. Yang., M. Leng., D-J. Xue., Y. Zhou., L. Gao., H. Song., J. Tang., (2015), *Ambient CdCl₂ treatment on CdS buffer layer for improved performance of Sb₂Se₃ thin film photovoltaics.* Appl. Phys. Lett., Vol. 107, 14, Págs. 143902(1)-143902(5).
- [19] T. K. Todorov., K. B. Reuter., D. B. Mitzi. (2010), *High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber.* Adv. Mater., Vol. 22, 20, págs. E156-E159.
- [20] W. Wang., M. T. Winkler., O. Gunawan., T. Gokmen., T. K. Todorov., Y. Zhu., D. B. Mitzi., (2014), *Device Characteristics of CZTSSe Thin- Film Solar Cells with 12.6 % Efficiency.* Adv. Energy Materials, Vol. 4, 7, págs. 1301465(1)-1301465(5).
- [21] Y. S. Lee., T. Gershon., O. Gunawan., T. K. Todorov., T. Gokmen., Y. Virgus., S. Guha., (2015), *Cu₂ZnSnSe₄ Thin-Film Solar Cells by Thermal Co-evaporation with 11.6 % Efficiency and Improved Minority Carrier Diffusion Length.* Adv. Energy Materials, Vol. 5, 7, págs. 1401372(1)-1401372(4).
- [22] E. Chagarov., K.Sardashti., A. C. Kummel., Y. S. Lee., R. Haight., T. S. Gershon., (2016), *Ag₂ZnSn(S,Se)₄: A highly promising absorber for thin film photovoltaics.* The Journal of Chemical Physics, Vol. 144, 10, págs. 104704(1)- 104704(11).
- [23] D. Shin., B. Saporov., T. Zhu., W. P. Huhn., V. Blum., D. B. Mitzi., (2016), *BaCu₂Sn(S,Se)₄: Earth-Abundant Chalcogenides for Thin-Film Photovoltaics.* Chem. Mater., Vol. 28, 13, págs. 4771-4780.
- [24] M. Umehara., Y. Takeda., T. Motohiro., T. Sakai., H. Awano., R. Maekawa., (2013), *Cu₂Sn_{1-x}Ge_xS₃ (x = 0.17) Thin-Film Solar Cell with High Conversion Efficiency of 6.0 %.* Appl. Phys. Express, Vol. 6, 4, págs. 045501(1)-045501(3).
- [25] L. Yu., R. S. Kokenyesi., D. A. Keszler., A. Zunger. (2013), *Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials.* Adv. Energy Materials, Vol. 3, 1, págs. 43-48.

- [26] **W. Septina., S. Ikeda., Y. Iga., T. Harada., M. Matsumura.,** (2014), *Thin Film solar cell base don CuSbS₂ absorber fabricated from an electrochemically deposited metal stack.*, Thin Solid Films, Vol. 550, págs. 700-704.
- [27] **M. Bernechea., N. C. Miller., G. Xercavins., D. So., A. Stavrinadis., G. Konstantatos.,** (2016), *Solution-processed solar cells based on environmentally friendly AgBiS₂ nanocrystals.*, Nature Photonics, Vol. 10. Págs. 521-525.
- [28] **A. Kojima., K. Teshima., Y. Shirai., T. Miyasaka.,** (2009), *Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells.*, J. AM. Chem. Soc., Vol. 131., 17, págs. 6050-6051.
- [29] **NREL.** Best Research-Cell Efficiencies. URL: <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, [Citado el: 15 de Mayo de 2017.]
- [30] **A. Zakutayev., C. M. Caskey., A. N. Fioretti., D. S. Ginley., J. Vidal., V. Stevanovic., E. Tea., S. Lany.,** (2014), *Defect Tolerant Semiconductors for Solar Energy Conversion.*, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 5, 7, págs. 1117-1125.
- [31] **G. P. Nagabhushana., R. Shivaramaiah., A. Navrotsky.,** (2016), *Direct calorimetric verification of thermodynamic instability of lead halide hybrid perovskites.*, PNAS, Vol. 113, 28, págs. 7717-7721.
- [32] **C. C. Stoumpos., C. D. Malliakas., M. G. Kanatzidis.,** (2013), *Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties.*, Inorg. Chem., Vol. 52, 15, págs. 9019-9038.
- [33] **T. Krishnamoorthy., H. Ding., C. Yan., W. L. Leong., T. Baikie., Z. Zhang., M. Sherburne., S. Li., M. Asta., N. Mathews., S. G. Mhaisalkar.,** (2015), *Lead-free germanium iodide perovskite materials for photovoltaic applications.*, J. Mater. Chem., Vol. 3. 47, págs. 23829-23832.
- [34] **I. Chung., B. Lee., J. He., R. P. H. Chang., M. G. Kanatzidis.,** (2012), *All solid state dye sensitized solar cells with high efficiency.*, Nature, 2012, Vol. 485, págs. 486-489.
- [35] **G. Volonakis., M. R. Filip., A. A. Haghighirad., N. Sakai., B. Wenger., H. J. Snaith., F. Giustino.,** (2016), *Lead-Free Halide Double Perovskites via Heterovalent Substitution of Noble Metals.*, J. Phys. Chem. Lett., Vol. 7, 7, Págs. 1254-1259.
- [36] **P. Sinsermsuksakul., L. Sun., S. W. Lee., H. H. Park., S. B. Kim., C. Yang., R. G. Gordon.,** (2014), *Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells.*, Adv. Energy Mater, Vol. 4, 15, 1400496(1)- 1400496(7).
- [37] **B. Yang., L. Wang., J. Han., Y. Zhou., H. Song., S. Chen., J. Zhong., L. Lv., D. Niu., J. Tang.,** (2014), *CuSbS₂ as a promising Earth-abundant photovoltaic absorber material: a combined theoretical and experimental study.*, Chem. Mater., Vol. 26, 10, págs. 3135-3143.
- [38] **D. J. Xue., B. Yang., Z. K. Yuan., G. Wang., X. Liu., Y. Zhou., L. Hu., D. Pan., S. Chen., J. Tang.,** (2015), *CuSbSe₂ as a potential photovoltaic absorber material: studies from theory to experiment.*, Adv. Energy Materials., Vol. 5, 23, págs. 1501203(1)- 1501203(9).
- [39] **M. Limpins., N. Farhi., N. Berry., J. Lindemuth., C. L. Perkins., Q. Lin., M. Law.,** (2014), *An inversion layer at the surface of n-type iron pyrite* Energ., Environ. Sci., Vol. 7.

- [40] **Matínez., J. Capistran.,** (2013), Celdas Solares con Película Delgada de Sulfuro de Antimonio. *Tesis que para obtener el grado de Maestro en Ingeniería (Energía)*. Temixco, Morelos. : UNAM.
- [41] **Y. Rodríguez-Lazcano., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2005), *Photovoltaic p-i-n Structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ Absorber Films obtained via Chemical Bath Deposition.*, Journal of The Electrochemical Society, Vol. 152. DOI: 10.1149/1.1945387.
- [42] **S. Messina., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2007), *Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin films photovoltaic cells.*, Thin Solid Films, Vol. 515. DOI: 10.1016/j.tsf.2006.12.155.
- [43] **Messina., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2008), *Antimony Sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells.*, Journal of Physics D. Applied Physics, 2008, Vol. 41, 9. DOI: 10.1088/0022-3727/41/9/095112.
- [44] **S. Messina., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2009), *Solar Cells with Sb₂S₃ Absorber films.*, Thin Solid Films, Vol. 517, No. 7. DOI: :10.1016/j.tsf.2008.11.060.
- [45] **A. Arato., E. Cárdenas., S.Shaji., J. J. O'Brien., J. Liu., G. A. Castillo., T. K. Das Roy., B. Krishnan.,** (2009), *Sb₂S₃:C/CdS p-n junction by laser irradiation.*, Thin Solid Films, Vol. 517, P. 2493-2496. DOI:10.1016/j.tsf.2008.11.025.
- [46] **P. K. Nair., E. Barrios-Salgado., J. Capistran., M. L. Ramón., M. T. S. Nair., R. A. Zingaro.,** (2010), *PbSe Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells.*, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 157, No. 10, DOI: 10.1149/1.3467844.
- [47] **E. Barrios-Salgado., M. T. S. Nair., P. K. Nair., R. A. Zingaro.,** (2011), *Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cell structures.*, Thin Solid Films, Vol. 519, No. 21, DOI:10.1016/j.tsf.2010.12.226.
- [48] **J. Escorcia-García., D. Becerra., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2014), *Heterojunction CdS/Sb₂S₃ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation.*, Thin Solid Films, Vol. 569.
- [49] **R. González-Lúa., J. Escorcia-García., D. Pérez-Martínez., M. T. S. Nair., J. Campos., P. K. Nair.,** (2015), *Stable Performance of Chemically Deposited Antimony Sulfide-Lead Sulfide Thin Film Solar Cells under Concentrated Sunlight.*, ECS Journal of Solid Stated Science and Technology, Vol. 4.
- [50] **D. Pérez-Martínez., J. D. Gonzága-Sánchez., F. De Bray-Sánchez., G. Vázquez-García., J. Escorcia-García., M. T. S. Nair., P. K. Nair.,** (2016), *Simple solar cells of 3.5 % efficiency with antimony sulfide-selenide thin films.*, Phys, Status Solidi RRL, 1-9. DOI: 10.1002/pssr.201510423.
- [51] **J. Salinas E.,** (2017), *Museo Minerales de Zacatecas – Jesús Salinas Estrada.*
- [52] **A. Ros Moreno.,** (2009), Curso Metalurgia del Antimonio. URL: <http://es.calameo.com/read/001407153600bbfbb4580>
- [53] **D. H. Kim., S. J. Lee., M. S. Park., J. K. Kang. J. H. Heo., S. H. Im., S. J. Sung.,** (2014), *Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition.*, Nanoscale, Vol. 6., 14549.

- [54] **Mineralogy Database.** URL: <http://www.webmineral.com/>. [Citado el: 20 de Mayo de 2017.]
- [55] **Servicio Geológico Mexicano.** URL: <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/antimonio.html>. [Citado el: 20 de Mayo de 2017.]
- [56] **K. L. Chopra., S. R. Das.,** (1983), *Thin film Solar Cells.* New York, EUA : Plenum Press.
- [57] **Emerson-Reynolds.,** (1884), *The synthesis of Galena.,* J. Chem. Soc.,Vol. 45., 162., DOI: 10.1039/CT8844500162.
- [58] **Hodes, G.,** (2002), *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films.* New York, USA. : Marcel Dekker, Inc., ISBN: 0-8247-0851-2.
- [59] **C. J. Fernández., D. Moreira., A. Paniagua.,** (1984), *La cristalografía de los disulfuros con la estructura tipo pirita.* Oviedo, España : Trabajos de Geología.
- [60] **N. Tigau., V. Ciupina., G. Prodan., G. I. Rusu., E. Vasile.,** (2004), *Structural characterization of polycrystalline Sb₂O₃ thin films prepared by thermal vacuum evaporation technique.,* Journal of Crystal Growth, Vol. 269. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2004.05.052.
- [61] **N. Tigau., V. Ciupina., G. Prodan.,** (2005), *The effect of substrate temperature on the optical properties of polycrystalline Sb₂O₃ thin films.,* Journal of Crystal Growth, Vol. 277. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2005.01.056.
- [62] **K. Y. Rajpure., C. H. Bhosale.,** (2001), *Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ thin films using aqueous and non-aqueous media.* Materials Chemistry and Physics ,Vol. 73. S0254-0584(01)00350-9.
- [63] **C. Wood., B. Van Pelt., A. Dwight.,** (1972), *The Optical Properties of Amorphous and Crystalline Sb₂O₃.,* Phys. Stat. Sol.,Vol. 54.
- [64] **P. M. Fourspring., D. M. DePoy., T. D. Rahmlow Jr., J. E. Lazo-Wasem., E. J. Gratrix.,** (206), *Optical Coatings for Thermophotovoltaic Spectral Control.,* Applied Optics, Vol. 45.
- [65] **P. Arun., A. G. Vedeshwar., N. C. Mehra.,** (1999), *Laser-induced crystallization in amorphous Films of Sb₂C₃ (C=S, Se, Te), Potential Optical Storage Media.,* J. Phys. D: Appl. Phys.,Vol. 32.
- [66] **K. Zeng., D-J. Xue., J. Tang.,** (2016), *Antimony Selenide Thin-Film Solar Cells.,* Semiconductor Science and Technology,Vol. 31. doi:10.1088/0268-1242/31/6/063001.
- [67] **J. J. Carey., J. P. Allen., D. O. Scanlon., G. W. Watson.,** (2014), *The electronic structure of the antimony chalcogenide series: Prospects for optoelectronic applications.,* Journal of Solid State Chemistry, Vol. 213., URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jssc.2014.02.014>.
- [68] **Madelung., O.** (1992), *Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds, Data in Science and Technology.* New York, EUA. : Springer-Verleg, Berlin., DOI: 10.1007/978-3-662-00464-7.
- [69] **R. G. Orman., D. Holland.,** (2007), *Thermal phase transition in antimony (III) oxides.,* Journal of Solid State Chemistry, Vol. 180. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.07.004.

- [70] **S. Andersson., A. Astrom.,** (1973), *Simple Calculations of Bond Lengths and Bond Angles in Certain Oxides, Fluorides or Oxides Fluorides of Sb^{3+} , Te^{4+} and Pb^{2+} .*, Journal of Solid State Chemistry, Vol. 6.
- [71] **A. Walsh., G. W. Watson.,** (2005), *Influence of the Anion on Lone Pair Formation in Sn(II) Monochalcogenides: A DFT Study.*, J. Phys. Chem. B., Vol. 109. DOI: 10.1021/jp051822r.
- [72] **A. Walsh., Y. Yan., N. Huda., M. Al-Jassim., S-H. Wei.,** (2009), *Band Edge Electronic Structure of $BiVO_4$: Elucidating the Role of the Bi s and V d Orbitals.*, Chem. Mater., Vol. 21. DOI: 10.1021/cm802894z.
- [73] **S. Sallis., L. F. J. Piper., J. Francis., J. Tate., H. Hiramatsu., T. Kamiya., H. Hosono.,** (2012), *Role of lone pair electrons in determining the optoelectronic properties of $BiCuOSe$.* Physical Review B, Vol. 85. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.085207.
- [74] **D. J. Temple., A. B. Kehoe., J. P. Allen., G. W. Watson., D. O. Scanlon.,** (2012), *Geometry, Electronic Structure, and Bonding in $CuMCh_2$ ($M=Sb, Bi$; $Ch=S, Se$): Alternative Solar Cell Absorber Materials,* The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 116. dx.doi.org/10.1021/jp300862v.
- [75] **J. Nisar., B. Wang., C. M. Araujo., A. Ferreira da Silva., T. W. Kang., R. Ahuja.,** (2012), *Band gap engineering by anion doping in the photocatalyst $BiTaO_4$: First principle calculations.*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37. DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.11.068.
- [76] **Peña-Méndez., Y.,** (1997), *Películas Delgadas de Sulfuro de antimonio Depositadas Químicamente para Aplicaciones en Celdas Solares.* Morelos, Mex. : Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Zacatepec.
- [77] **Sánchez, F. De Bray.,** (2017), *Celdas Solares de Sulfuro-Selenuro de Antimonio.* Tesis que para obtener el grado de maestro en ingeniería. Morelos, Méx. IER – UNAM.
- [78] **S. Iqbal., Z. Pan., K. Zhou.,** (2017), *Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution From In Situ Formation of Few-Layered MoS_2/CdS Nanosheet-Based Van der Waals Heterostructures.*, Nanoscale, Vol. 9. DOI: 10.1039/c7nr01705g.
- [79] **L. Zhang., M. Jaroniec.,** (2017), *Toward designing semiconductor-semiconductor heterojunctions for photocatalytic applications.*, Applied Surface Science, URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.192>.
- [80] **W. M. Haynes., D. R. Lide., T. J. Bruno.,** (2014), *Handbook of Chemistry and Physics. Ionization Potentials of Atoms and Atomic Ions.*, CRC Press.
- [81] **A. Kramida., Y. Ralchenko., J. Reader.,** (2014), *NIST Atomic Spectra Database.* National Institute of Standards and Technology, URL: <https://physics.nist.gov/asd>. [Citado el: 17 de Agosto de 2017.]
- [82] **J. E. Wells., J. N. Yukich.,** (2009), *Photodetachment spectroscopy from the lowest threshold of $S^{\cdot-}$.*, Physical Review, Vol. 80. DOI: 10.1103/PhysRevA.80.055403.
- [83] **S. M. Sze., K. K. Ng.,** (2007), *Physics of semiconductor devices.* Hsinchu, Taiwan. : Wiley-Interscience, 978-0-471-14323-9.

- [84] **Martínez, J. Capistran.**, (2017), *Celdas Solares de Películas Delgadas de Ag-Sb-S. Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ingeniería.* Temixco, Morelos. IER-NAM.
- [85] **(ASTM), American Society for Testing and Materials.**, (2017), *Reference Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5.*, URL: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>. [Citado el: 23 de Marzo de 2017.].
- [86] **Group, NSG.**, (2017), Pilkington., URL: <http://www.pilkington.com/en/global/products/product-categories/solar-energy/>. , [Citado el: 01 de Septiembre de 2017.]
- [87] **Supplies, SPI.**, (2017), URL: <http://www.2spi.com/item/z05006/>. [Citado el: 02 de Septiembre de 2017.]
- [88] **M.T.S. Nair., P.K.N. Nair., R.A. Zingaro., E.A. Meyers.**, (1994), *Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction.*, Journal of Applied Physics, Vol. 75., 1557, DOI: 10.1063/1.356391.
- [89] **Cully., B. D.**, (1956), *Elements of X-Ray Diffraction.* Massachusetts : Addison-Wesley, ISBN: 1292040548, 9781292040547.
- [90] **T. Chandra., J. P. Zebrowski.**, (2014), *Reactivity control using a Schlenk Line.*, Journal of Chemical Health and Safety, Elsevier Inc., URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchas.2014.02.001>
- [91] **A.L. Patterson.**, (1939), *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination.* Physical Review, Vol. 56, Pennsylvania.