



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

OPTIMIZACIÓN DE COMPONENTES DE CELDAS SOLARES DE PELÍCULA
DELGADA DE SULFURO SELENURO DE ANTIMONIO PARA MEJORAMIENTO
DE EFICIENCIA DE CONVERSIÓN

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

PRESENTA:
JOSÉ DIEGO GONZAGA SÁNCHEZ

TUTOR PRINCIPAL

Dr. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN PANKAJAKSHY, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR

DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T., IER-UNAM
DR. ARTURO FERNANDEZ MADRIGAL, IER-UNAM
M.C. JOSÉ CAMPOS ÁLVAREZ, IER-UNAM
DRA. SARAH RUTH MESSINA FERNANDEZ, UAN

TEMIXCO, MORELOS, DICIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. SANTHAMMA NAIR MALIPEPPALLIL T.

Secretario: Dr. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL

Vocal: Dr. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.

1^{er.} Suplente: Dra. SARAH RUTH MESSINA FERNÁNDEZ

2^{d o.} Suplente: M.C. JOSÉ CAMPOS ÁLVAREZ

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: INSTITUTO DE ENERGÍAS
RENOVABLES

TUTOR DE TESIS:

Dr. KARUNAKARAN NAIR PADMANABHAN P.

FIRMA

Dedicada

A mis padres, Reyna y Pedro

"Tu sonrisa franca, me anima.

Tu consejo sabio, me guía."

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a mi tutor principal, el Dr. Karunakaran Nair P., por brindarme la oportunidad de trabajar bajo su guía durante el desarrollo de este proyecto, por compartir sus múltiples conocimientos y permitirme aprender de ellos. Por toda su paciencia, apoyo y consejos. Por el tiempo y dedicación invertidos en mi formación.

Agradezco de igual manera al M.C. José Campos por su ayuda incondicional en la caracterización de materiales y dispositivos, por su paciencia en la capacitación para operar algunos equipos; pero sobre todo por su amistad. A los investigadores miembros del jurado restantes: Dra. Santhamma Nair M, Dr. Arturo Fernández y Dra. Sarah Messina, por el tiempo dedicado a la revisión, por sus valiosos comentarios, sugerencias y observaciones para mejorar éste trabajo.

A los técnicos académicos: Dra. Patricia Altuzar por la caracterización de materiales mediante DRX; Ing. Oscar Gómez-Daza por su asistencia técnica en laboratorio. Al Dr. Jesús Capistrán por enseñarme a utilizar diferentes equipos de caracterización, por su apoyo en la resolución de dudas y por su amistad. A la Dra. Ana Rosa García, por su apoyo, por su invaluable amistad y por todo, jamás estaré lo suficientemente agradecido.

A la Tec. Yareli Colín por hacernos la vida más fácil durante su estancia en el Instituto. Por ser la mejor amiga, confidente, psicóloga personal, asistente de laboratorio y hasta taxi cuando más lo necesitábamos. Por todo el apoyo, consejos y jalones de oreja.

A mis compañeros de laboratorio y amigos que hicieron estos años más agradables: Dr. Diego Perez, Dr. José Escorcía, Dra. Enue Barrios, Q.I. Laura Guerrero, M.I Fabiola, M.I Lizbeth, Ing. Jorge Toledo, Ing. Luis Alberto, Ing. Geovanni y a todas las personas que estuvieron presentes. Por enseñarme qué hacer y algunas veces qué cosas no hacer.

A mis amigos y compañeros de generación: Huesos, Donaldo, Gus, Beto, Jaque, Nairo, Sonny, Pacheco y todos lo que no alcanzo a nombrar. Gracias por tantas experiencias y momentos increíbles a su lado. Sin ustedes muy seguramente habría terminado antes la tesis (risa estilo Beto), pero habría sido una etapa de mi vida muy vacía.

A la señora Norma Becerril, de servicios escolares de Posgrado, por su siempre amable atención y ayuda con los diferentes trámites. A todas las personas que conocí por motivos académicos o simplemente por practicar algún deporte juntos.

A los adoptados o recogidos de la basura: Henry, Irving, Martin, Fanny e Ingrid. Por siempre sacarme una carcajada con sus locuras cuando más lo necesito. Por su apoyo incondicional y por creer en mí. Saben que son los mejores y los amo aunque no acostumbre decirlo.

Un agradecimiento especial a Aldo Gonzaga, por regalarme una ficha para aplicar examen en la universidad, y que sin pensarlo me ha traído hasta acá.

Al IER-UNAM por brindar sus instalaciones y a todo su personal de calidad. Al CONACyT-SENER por la beca de maestría otorgada. Al proyecto CONACyT LIFyCS por el apoyo e infraestructura. Al proyecto CeMIE-Sol-35 y a la UNAM por el apoyo de viáticos para la asistencia al congreso internacional MRS.

RESUMEN

Se presenta la fabricación y caracterización de dispositivos fotovoltaicos de película delgada obtenidos en su totalidad por la técnica de depósito por baño químico. Esta investigación comprende un desarrollo progresivo de diferentes etapas que inicia desde la recopilación bibliográfica y análisis de las propiedades individuales de cada película delgada hasta la incorporación de estas en una estructura de celda solar.

Las estructuras de celdas solares que se analizan son simples y fáciles de fabricar. La primera estructura de celda estudiada es TCO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag, para la cual la última eficiencia de conversión reportada por el grupo fue de 2.77%.

Tras la optimización de espesor y propiedades de la película de CdS, se logra obtener una eficiencia de conversión de 3.38% en un área de 0.45 cm², con densidad de corriente de 20.11 mA/cm² y voltaje de circuito abierto 0.409 V, bajo condiciones estándares de medición.

La introducción de una película transparente pero resistiva de ZnS entre el TCO y la película delgada de CdS lleva al estudio de la estructura de celda TCO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag. El proceso de optimización de esta estructura conduce a la elaboración de una solución sólida entre el ZnS y el CdS. Se logra alcanzar una eficiencia máxima de conversión de 3.73% con esta estructura en área de 0.534 cm², con densidad de corriente de 18.99 mA/cm² y voltaje de circuito abierto de 0.440 V. Al aumentar el espesor de la película absorbidora de 180 nm a 250 nm en la estructura de celda TCO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag se observa un incremento en la densidad de corriente de las celdas por 3 mA/cm² llegando a 21.58 mA/cm². La máxima eficiencia de conversión obtenida con estas celdas es de 3.86% con V_{oc} de 0.428 V.

Se obtiene una eficiencia máxima de conversión de 3.36% en módulo fotovoltaico con área activa de 9.05 cm² compuesto por 7 celdas conectadas en serie. Este módulo produce 2.84 V, 28.09 mA y cuenta con FF de 0.38.

ABSTRACT

The manufacture and characterization of thin film photovoltaic devices obtained entirely by the chemical bath deposition technique is presented. This research includes a progressive development of different stages that starts from the bibliographic collection and analysis of the individual properties of each thin film to the incorporation of these in a solar cell structure.

The solar cell structures that are analyzed are simple and easy to manufacture. The first cell structure studied is TCO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag, for which the last conversion efficiency reported by the group was 2.77%.

After optimizing the thickness and properties of the CdS film, a conversion efficiency of 3.38% in an area of 0.45 cm² is achieved, with a current density of 20.11 mA/cm² and an open circuit voltage of 0.409 V, under standard conditions measurement.

The introduction of a transparent but resistive ZnS film between the TCO and the thin CdS film leads to the study of the TCO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag cell structure. The optimization process of this structure leads to the development of a solid solution between the ZnS and the CdS. A maximum conversion efficiency of 3.73% is achieved with this structure in area of 0.534 cm², with a current density of 18.99 mA/cm² and open circuit voltage of 0.440 V. By increasing the thickness of the absorber film from 180 nm to 250 nm in the cell structure TCO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag there is an increase in the cell current density by 3 mA/cm² reaching 21.58 mA/cm². The maximum conversion efficiency obtained with these cells is 3.86% with V_{oc} of 0.428 V.

A maximum conversion efficiency of 3.36% is obtained in a photovoltaic module with active area of 9.05 cm² composed of 7 cells connected in series. This module produces 2.84 V, 28.09 mA and has FF of 0.38.

INTRODUCCION

Las celdas solares de película delgada son consideradas como la tecnología más rentable, en comparación con las celdas solares hechas con obleas de silicio cristalino, debido a la posibilidad de reducir el consumo de material y las temperaturas de procesamiento, lo que las convierte en un gran candidato para su aplicación masiva en la generación de potencia eléctrica a partir del sol. Los mayores representantes de la tecnología de película delgada hasta el momento son el telurio de cadmio (CdTe) y el diselenuro de cobre indio galio (CuInGaSe_2 , mejor conocido como tecnología CIGS) con eficiencias record por arriba del 22%. A pesar de esto, el uso de elementos como Te, In y Ga plantean preocupaciones por lo costosos y escasos que resultan. La toxicidad ambiental del Cd y Te limita la aplicación de esta tecnología a gran escala. Por lo tanto, es conveniente buscar nuevos materiales alternativos que sean rentables en costo, de baja toxicidad y que estén disponibles en la corteza terrestre.

En la búsqueda de materiales novedosos para celdas solares que serán económicamente viables para producción a gran escala y estables, el sulfuro-selenuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$) presenta una opción atractiva como absorbedor potencial para obtener eficiencias comparables como las de CdTe y CIGS. La brecha de energía del $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ puede variar entre 1.1 eV (Sb_2Se_3) y 1.88 eV (Sb_2S_3), que se considera una brecha de energía deseable para obtener altas eficiencias de conversión. Otra característica que hace a éste un buen candidato es su alta coeficiente de absorción óptico ($>10^5 \text{ cm}^{-1}$) en la región visible, lo que permite la reducción del espesor del material (hacia 1 μm) para absorber la mayoría de la radiación solar incidente.

En adición a la baja toxicidad y **abundancia** de los elementos de los materiales semiconductores, la aplicación fotovoltaica también requiere métodos de bajo costo y producción de alto rendimiento de sus películas delgadas. La técnica de depósito por baño químico es sencilla y tiene la capacidad de producir películas delgadas uniformes y en áreas grandes de sustratos de cualquier forma con el mínimo coste

de producción. Es por eso que se utiliza este método para el depósito de las películas delgadas a estudiar.

El presente trabajo tiene como **objetivo principal la optimización de componentes de celdas solares y módulos fotovoltaicos de sulfuro-selenuro de antimonio preparadas por depósito químico para mejorar la eficiencia de conversión.** La tesis está organizada en 4 Capítulos principales y una sección de Conclusiones generales y sugerencias para trabajo a futuro.

En el Capítulo I, Antecedentes, se presenta una breve reseña del estado actual de la tecnología fotovoltaica. Se presenta una revisión de trabajos reportados sobre las celdas solares que predominan hasta el momento. Se hace mención de la importancia que tiene el desarrollo de nuevos materiales para ser aplicados en tecnología de celda solar de película delgada y se muestran las perspectivas del uso de calcogenuros de antimonio en celdas solares.

El Capítulo II presenta la metodología de depósito y caracterización de las películas delgadas que constituirán las estructuras fotovoltaicas a estudiar. Se dan a conocer y se analizan las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de cada una de estas películas.

El Capítulo III describe el proceso seguido para elaborar una celda solar fotovoltaica con los materiales estudiados en este trabajo. Se muestran los resultados más relevantes del estudio donde se incluyen los parámetros eléctricos de las estructuras fotovoltaicas manejadas. La máxima eficiencia de conversión obtenida en celda es de 3.86% con densidad de corriente de 21.58 mA/cm² y V_{oc} de 0.428 V.

En el Capítulo IV se describe la metodología seguida para la elaboración de módulos fotovoltaicos funcionales con los materiales estudiados. Se incluye la caracterización mediante la curva J-V de los mini-módulos y se analizan los resultados obtenidos. Se obtiene una máxima eficiencia de conversión en módulo fotovoltaico de 3.36%, que produce 2.84 V y 28.09 mA.

El trabajo de investigación concluye con una discusión en la sección de Conclusiones generales sobre los principales logros o aportaciones de esta tesis,

seguido de algunas sugerencias para trabajo a futuro que podrían llevar a mejorar el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos. Se considera que el objetivo de elaborar celdas solares y módulos fotovoltaicos de sulfuro-selenuro de antimonio por depósito químico se encuentra cumplido.

Parte de los resultados obtenidos en esta tesis han sido presentados en el congreso internacional 2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, November 28, Boston Massachusetts, Symp. ET11: Emerging Materials and Devices for Low Cost PV-Tech., ET11.12.25, con el título "*Functional Prototype Modules of Chemically Deposited Antimony Sulfide Selenide Thin Films*"

También se colaboró como co-autor en la publicación de un artículo de investigación con el título "*Chemically Deposited Antimony Sulfide Selenide Thin Film Photovoltaic Prototype Modules*" en la revista internacional The Electrochemical Society, Journal of Solid State Science and Technology publicado el 3 de Junio de 2019. [DOI: 10.1149/2.0101906jss].

INDICE GENERAL

RESUMEN.....	XI
INTRODUCCION	XI
INDICE GENERAL	XV
Capítulo I ANTECEDENTES	1
I.1. Energía y desarrollo.....	1
I.2. Tecnologías Fotovoltaicas.....	3
I.3. Uso de calcogenuros de antimonio en celda solar.....	4
I.3.1. Celdas solares de Sb_2S_3	4
I.3.2. Celdas solares de Sb_2Se_3	7
I.3.3. Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	14
I.4. Alcance del presente proyecto	21
Capítulo II DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS COMPONENTES DE CELDAS SOLARES.....	25
II.1. Contactos	25
II.1.1. Óxido conductor transparente como contacto frontal.....	25
II.1.2. Grafito como contacto trasero	28
II.2. Película delgada de CdS por depósito químico como capa ventana	28
II.2.1. Metodología de depósito químico	29
II.2.2. Caracterización estructural.....	30
II.2.3. Propiedades ópticas	33
II.2.4. Propiedades eléctricas	36
II.3. Película delgada de ZnS como capa transparente resistiva.....	38
II.3.1. Metodología de depósito químico	40
II.3.2. Caracterización estructural.....	41
II.3.3. Propiedades ópticas	45
II.3.4. Propiedades eléctricas	47
II.4. Película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ como capa absorbidora.....	49
II.4.1. Metodología de depósito químico	49
II.4.2. Caracterización estructural.....	52
II.4.3. Propiedades ópticas	56

II.4.4. Propiedades eléctricas	59
II.5. Conclusiones del capítulo	61
Capítulo III CELDAS SOLARES	63
III.1. Metodología de elaboración	63
III.2. Celdas solares FTO/CdS/Sb ₂ (S-Se) ₃ /C-Ag	65
III.2.1. Optimización de la capa ventana	66
III.2.2. Aumento de espesor de capa absorbadora.....	71
III.3. Celdas solares ZnS/CdS/Sb ₂ S _x Se _{3-x} /C-Ag	73
III.3.1. Optimización de la capa ventana	74
III.3.2. Aumento de espesor de capa absorbadora.....	77
III.4. Conclusiones del capítulo	79
Capítulo IV PROTOTIPOS DE MODULOS FOTOVOLTAICOS	81
IV.1. Metodología	81
IV.2. Caracterización individual	84
IV.3. Caracterización de módulos.....	90
IV.4. Encapsulación.....	92
IV.5. Laminado	93
IV.6. Funcionalidad.....	95
IV.7. Conclusiones del capítulo.....	96
CONCLUSIONES GENERALES	100
TRABAJO A FUTURO	102
BIBLIOGRAFÍA.....	103

INDICE DE FIGURAS

Figura II.1 Propiedades ópticas del SnO ₂ :F/Sb utilizado como TCO	27
Figura II.2 Gráfica de absorbancia óptica para el TEC-8.	27
Figura II.3 Depósito químico de CdS.....	30
Figura II.4 Patrón de XRD para la película delgada de CdS.....	31
Figura II.5 Gráfica de EDS para las películas de CdS con y sin tratamiento térmico.	32
Figura II.6 a) Transmitancia y b) Reflectancia de las películas de CdS con tratamiento térmico (C/T) y sin tratamiento térmico (S/T).	33
Figura II.7 a) Coeficientes de absorción y b) análisis de E _g en transición directa permitida para las películas de CdS.....	35
Figura II.8 a) Colocación de contactos y b) forma de realizar la medición de fotorrespuesta.....	36
Figura II.9 Fotorrespuesta de la película delgada de CdS a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico en aire.	38
Figura II.10 Difracción de Rayos X para la película de ZnS+CdS.	42
Figura II.11 EDS para la película de Zn _{0.14} Cd _{0.86} S.	44
Figura II.12 a) Transmitancia de la película delgada de ZnS y b) Reflectancia y T+R de la película delgada de ZnS	45
Figura II.13 a) Coeficiente de absorción óptica para las películas de ZnS y, b) Brecha de energía óptica.....	46
Figura II.14 Conductividad de la película delgada de ZnS + CdS a) sin tratamiento térmico en aire y, b) con tratamiento térmico en aire.	48
Figura II.15 a) Depósito químico de la película delgada de Sb ₂ S _x Se _{3-x} b) Apariencia de la película antes del tratamiento térmico.....	51
Figura II.16 Difracción de rayos-X para la película de Sb ₂ S _x Se _{3-x}	53
Figura II.17 EDS para la película de Sb ₂ S _x Se _{3-x} crecida con diferentes condiciones.	55

Figura II.18 Espectro óptico de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ a) sin tratamiento térmico en nitrógeno y b) después del tratamiento térmico en nitrógeno	57
Figura II.19 a) Coeficiente de absorción óptico de las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ sin tratamiento térmico en N_2 y, b) después del tratamiento térmico en N_2	58
Figura II.20 Brecha de energía de las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ a) sin tratamiento térmico en N_2 y, b) después del tratamiento térmico en N_2	58
Figura II.21 Fotorrespuesta de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ previo al tratamiento térmico en N_2 . Condiciones 1 a 3 de izquierda a derecha.	59
Figura II.22 Fotorrespuesta de películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ después del tratamiento térmico en N_2 . Condición 1 a 3 de izquierda a derecha.	60
Figura III.1 Esquema que muestra la metodología seguida para la elaboración de celdas solares con estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag.	63
Figura III.2 Curva de densidad de corriente contra voltaje a) medida en simulador solar AM1.5 y b) obtenida directamente bajo radiación solar	68
Figura III.3 EQE de las celdas con tratamiento térmico en el CdS	69
Figura III.4 Curva J vs V a) medida en simulador solar AM1.5 y b) obtenida directamente bajo radiación solar para las misma celdas.	72
Figura III.5 EQE de las celdas con aumento de espesor en el absorbedor.	73
Figura III.6 Esquema que muestra la metodología seguida para la elaboración de celdas solares con estructura FTO/ZnS/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag.	74
Figura III.7 Curva J vs V para las celdas con ZnS como capa transparente resistiva a) bajo condiciones estándares y, b) medida directamente bajo la radiación solar.	76
Figura III.8 EQE para las celdas con película delgada de ZnS incorporada.	77
Figura III.9 Curva J vs V para celdas con ZnS y aumento de espesor en el absorbedor a) bajo condiciones estándares y b) medidas directamente bajo la radiación solar.	78
Figura III.10 EQE para las celdas con película HRT incorporada y con aumento de espesor en la película absorbidora.	79

Figura IV.1 Esquema que muestra las dimensiones del sustrato y de los electrodos.	82
Figura IV.2 Método para corroborar que los electrodos no presenten continuidad entre ellos.	83
Figura IV.3 Conexión en serie de las celdas que constituirán un módulo fotovoltaico.	84
Figura IV.4 a) Caracterización de las celdas solares en Espacio Lejano y b) Espacio Cercano	85
Figura IV.5 Curva de corriente contra voltaje para los electrodos de carbón que constituirán el módulo fotovoltaico.	85
Figura IV.6 Curva I vs V para las celdas con electrodo de A_g en a) espacio lejano y b) en espacio cercano.	86
Figura IV.7 Esquema que representa la manera de caracterizar las celdas con contactos de A_g de manera individual.	88
Figura IV.8 a) Grafica I vs V de las celdas en etapa final y b) Grafica J vs V en etapa final.	89
Figura IV.9 Curva I vs V de los módulos fotovoltaicos.	91
Figura IV.10 Módulos fotovoltaicos encapsulados con resina acrílica.....	93
Figura IV.11 Módulos fotovoltaicos laminados con PVB.	94
Figura IV.12 Arreglo de módulos fotovoltaicos con LED's.	96
Figura IV.13 Módulos fotovoltaicos en funcionamiento bajo radiación solar.	96

INDICE DE TABLAS

Tabla I.1 Celdas solares de Sb_2S_3 sensibilizadas. Parámetros fotovoltaicos correspondientes a las mejores celdas.	5
Tabla I.2 Celdas solares de Sb_2S_3 con estructura planar. Parámetros fotovoltaicos correspondientes a las mejores celdas.	7
Tabla I.3 Propiedades del material Sb_2Se_3	8
Tabla I.4 Eficiencias de conversión para celdas solares de Sb_2Se_3	9
Tabla II.1 Reactivos para el depósito de la película de CdS.....	29
Tabla II.2 Análisis de EDS para las películas de CdS.....	32
Tabla II.3 Composición del baño químico para el depósito de la película de ZnS. 40	
Tabla II.4 Parámetros de red para la solución sólida entre ZnS y CdS.....	43
Tabla II.5 Composición química de la película delgada de $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$ obtenida a partir de la medición de EDS	44
Tabla II.6 Composición del baño químico para el depósito de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	50
Tabla II.7 Parámetros de red calculados para la solución sólida de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	53
Tabla II.8 Composición química de la película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$	55
Tabla III.1 Parámetros eléctricos de las celdas solares con tratamiento térmico sobre la película de CdS.	68
Tabla III.2 Parámetros eléctricos de las celdas solares con aumento de espesor en la capa absorbadora.	71
Tabla III.3 Parámetros eléctricos de las celdas con ZnS como capa transparente resistiva.....	75
Tabla III.4 Parámetros eléctricos de las celdas solares con ZnS como película HRT y aumento de espesor de la película absorbadora.	78

Tabla IV.1 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Electrodos de grafito medidos desde espacio lejano.	86
Tabla IV.2 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Electrodos de plata medidos desde EL y EC.....	87
Tabla IV.3 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Estructura final con contactos de plata.	88
Tabla IV.4 Parámetros eléctricos de los módulos fotovoltaicos elaborados.	90

Capítulo I ANTECEDENTES

El presente capítulo muestra una revisión de trabajos reportados que nos hacen ver la necesidad de recurrir a fuentes de energía sustentables. Se presentan algunos datos sobre los esfuerzos mundiales y nacionales para mitigar el cambio climático. En particular, el capítulo se centra en el potencial de energía solar que México posee para finalmente exponer los beneficios del uso de celdas solares de película delgada de calcogenuros de metales. Se presentan las mayores eficiencias con tecnología de este tipo hasta principios de 2019 y se muestra una revisión del estado del arte sobre celdas solares con calcogenuros de antimonio, los cuales son la base para el desarrollo del presente trabajo.

I.1. Energía y desarrollo

El análisis de la energía y las finanzas públicas ha dejado de ser exclusivo del petróleo y del gas. Las condiciones de sobre oferta del crudo y las presiones internacionales por combatir el cambio climático han abierto el área de estudio a nuevas alternativas: las de energías renovables.

México tiene abundantes recursos de energía renovable que, con la excepción de la energía hidroeléctrica, apenas ha comenzado a explotar. La capacidad instalada de la hidroenergía, ahora en 12.6 GW, ha sido una parte antigua de la mezcla de generación de energía de México, pero las condiciones áridas en gran parte del país dejan relativamente poco margen para una mayor expansión. Por el contrario, la dependencia de la energía eólica terrestre (4.8 GW) y solar fotovoltaica (2.5 GW) ha sido limitada hasta el momento, pero el potencial de crecimiento es enorme [1]

México se localiza geográficamente entre los 15° y 35° de latitud, lo cual ubica a todo el país dentro de la denominada "franja solar" donde el recurso solar es el más alto del planeta. Esta característica resulta ideal para el aprovechamiento de la

energía solar, siendo uno de los países con mejor recurso solar del mundo, y el país con mayor radiación solar de América.

De acuerdo a la información oficial [2], veinte son los estados de México con insolación promedio mayor a 5.5 kWh/m² por día, lo que representa un potencial energético importante y renovable que puede aprovecharse en beneficio del país.

Los recursos solares totales de México se estiman en 5, 000 GW [3], lo que equivale a 70 veces la capacidad total de generación de energía instalada en la actualidad.

La energía solar fotovoltaica tiene la mayor proyección de crecimiento en cuanto a energías limpias. Esta tendencia está impulsada por las continuas reducciones en el costo de la tecnología y una dinámica de mercado sin precedentes. La importancia de la energía solar radica en la disponibilidad del uso del recurso solar, siendo el más abundante dentro de todas las fósiles y renovables combinadas, pero es el menos aprovechado.

Según informes de una organización ecologista [4], la energía solar fotovoltaica podría suministrar electricidad a dos tercios de la población mundial en el año 2030.

México es uno de los pocos países del mundo que ha traducido sus ambiciones de energía limpia en ley. La Ley de Transición Energética [5], aprobada en diciembre de 2015, fija un objetivo de incrementar la participación de energías limpias en la matriz eléctrica. Es decir, que del total de la energía eléctrica generada, cada vez sea mayor la proporción que se genera de tecnologías verdes. En otras palabras, México no sólo tiene el reto de satisfacer una demanda creciente de energía, sino de hacerlo con medios limpios.

El éxito de la introducción de una tecnología nueva en un mercado ya existente, depende, entre otros factores, de los costos que implique adquirirla. En el caso de la energía solar, a pesar de ser una tecnología relativamente nueva en el sector energético, tiene costos que disminuyen. Según el estudio de [6], desde 2009, los costos de la energía solar han caído 70 % alrededor del mundo. Esto se debe a que los costos de generadores FV han bajado 58% entre 2010 y 2015.

Sin embargo, el sector público no tiene un plan de objetivos específicos en capacidad solar FV en el Programa del Desarrollo Eléctrico Nacional (PRODESEN) [7].

A pesar de la existencia de un abundante recurso solar en México debido a las condiciones geográficas y climatológicas ideales para el desarrollo de la energía solar, de tener algunos esfuerzos logrados, y del gran dinamismo del avance tecnológico de los equipos fotovoltaicos, el aprovechamiento del recurso solar en México es todavía incipiente, especialmente a través del uso de sistemas fotovoltaicos. Estos equipos, incluyendo captadores solares, representaron sólo el 0.05% de la producción de energía primaria en México de acuerdo con el Balance Nacional de Energía [8]. México continúa rezagado a nivel mundial en el tema de desarrollo.

I.2. Tecnologías Fotovoltaicas

Las celdas solares de película delgada inorgánica han ganado intereses significativos debido a su alta eficiencia, peso ligero y fabricación de bajo costo. Por lo tanto, se han convertido en alternativas más competitivas que las celdas solares de silicio cristalino.

Entre las celdas solares de película delgada elaboradas con semiconductores inorgánicos, el telurio de cadmio (CdTe) y cobre indio galio selenio (Cu(In,Ga)Se_2) han alcanzado eficiencias de conversión por arriba de 22% [9]. En comparación con otras celdas solares (como son perovskita y celdas solares orgánicas), las celdas solares inorgánicas exhiben una estabilidad mucho mayor cuando se exponen al aire sin encapsulación.

El alto rendimiento de estos dispositivos es posible debido a la suficiente absorción de fotones, el largo tiempo de vida de los portadores de carga en el bulto, la eficiencia superior de recolección de portadores de carga y la excelente interfaz en la unión.

I.3. Uso de calcogenuros de antimonio en celda solar

En los últimos años, las celdas solares de película delgada de CdTe y CIGS han logrado eficiencias impresionantes. Sin embargo, la toxicidad del cadmio y el elevado precio del indio y/o telurio han restringido sus aplicaciones. Por lo tanto, la meta de encontrar formas de producir celdas solares rentables y respetuosas con el medio ambiente, mediante el uso de materiales absorbentes abundantes y no tóxicos, se ha convertido en el principal objetivo de la comunidad investigadora.

Los calcogenuros de antimonio recientemente han atraído la atención para ser usados como un material absorbedor de luz alternativo prometedor en dispositivos fotovoltaicos. Esto debido a lo atractivas que resultan sus propiedades como estructura cristalina de un solo tipo (ortorrómbica), brecha de energía apropiada, alto coeficiente de absorción óptico, baja toxicidad y **abundancia** de elementos en la corteza terrestre.

Entre los posibles materiales se encuentran el sulfuro de antimonio (Sb_2S_3), el selenuro de antimonio (Sb_2Se_3) y sus soluciones sólidas, sulfuro-selenuro de antimonio ($\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$).

Se presenta una breve reseña de los avances **científicos** que se han logrado hasta la actualidad, al usar calcogenuros de antimonio como material absorbedor de luz en celdas solares.

1.3.1. Celdas solares de Sb_2S_3

Las características principales de este material son: i) brecha de energía óptica (E_g) adecuada, entre 1.7 eV y 2 eV, que abarca la región visible y parte de la región del infrarrojo cercano del espectro de radiación solar; ii) estructura cristalina ortorrómbica y; iii) posee un bajo punto de fusión (~ 550 °C), lo que permite sintetizar películas cristalinas de alta calidad a bajas temperaturas (< 350 °C).

Se presenta una breve descripción del estado actual y los principales avances en los dispositivos fotovoltaicos de Sb_2S_3 . Se incluyen desde celdas solares nanoestructuradas hasta geometrías planas.

Las celdas solares sensibilizadas por semiconductores (*semiconductor-sensitized solar cells*, SSCs) se originan a partir de celdas solares sensibilizadas por colorantes (*dye-sensitized solar cells*, DSCs) al reemplazar los tintes fotoactivos con un semiconductor. El electrolito, que sirvió como donante de electrones, fue sustituido por un material de transporte de huecos (*hole transport material*, HTM) y, por lo tanto, se denominan celdas solares sensibilizadas.

La Tabla I.1 recopila información sobre celdas solares sensibilizadas y hace una comparación entre los parámetros fotovoltaicos más importantes correspondientes a las mejores celdas.

Tabla I.1 Celdas solares de Sb_2S_3 sensibilizadas. Parámetros fotovoltaicos correspondientes a las mejores celdas.

Referencia	Configuración	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
[10]	ETL/In-OH-S/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au	0.490	14.10	0.488	3.37
[11]	ETL/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au	0.560	11.60	0.560	3.70
[12]	ETL/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au	0.584	13.40	0.525	4.10
[13]	ETL/ Sb_2S_3 /CuSCN/Au	0.607	16.50	0.572	5.66
[14]	ETL/ Sb_2S_3 /In-OH-S/Spiro-OMeTAD/Au	0.610	10.60	0.480	3.10
[15]	ETL/ Sb_2S_3 /P3HT/PEDOT:PSS/Au	0.556	12.30	0.700	5.06
[16]	ETL/ Sb_2S_3 /PCPDTBT/PEDOT:PSS/Au	0.616	15.30	0.657	6.18
[17]	ETL/ Sb_2S_3 /PCPDTBT(PCBM)/Au	0.595	16.00	0.655	6.30
[18]	ETL/ Sb_2S_3 /PCPDTBT:PEDOT:PSS/Au	0.645	14.70	0.657	6.27
[19]	ETL/ Sb_2S_3 /PCPDTBT(PCBM)/Au	0.711	16.1	0.650	7.50

*Datos extraídos de [20]

El primer reporte sobre SSCs de Sb_2S_3 fue publicado por Itzhaik *et al.* [10], quienes adaptaron una estructura DSC con ligeras modificaciones. Usaron una *electron transport layer* (ETL) que consistía en FTO/ TiO_2 -compacto/ TiO_2 -mesoporoso. La película compacta de TiO_2 fue introducida para repeler huecos y por lo tanto reducir recombinaciones. El colorante fue reemplazado por Sb_2S_3 y el electrolito fue sustituido por un *hole transport layer* (HTL) inorgánico. El mejor dispositivo demostró

una prometedora eficiencia de conversión (η) de 3.37%, impartiendo un fuerte incentivo para futuras investigaciones.

El aumento en la eficiencia de conversión de las celdas a partir de este momento se logró mejorando las interfaces del dispositivo a través de pre/post tratamientos, pero no la película sensibilizadora (Sb_2S_3) en sí.

Choi *et al.* [19] introdujeron un tratamiento con tioacetamida (CH_3CSNH_2 , TA) en la superficie de la película de Sb_2S_3 . Los autores proponen que al calentar, TA se descompone en acetonitrilo (CH_3CN) y en **ácido sulfhídrico** (H_2S), el cual puede sulfurizar a **Sb_2O_3** efectivamente y por lo tanto pasivar la superficie de Sb_2S_3 . Se confirmó que este tratamiento reduce la densidad de estados trampa del material, permitiendo obtener eficiencias de conversión entre 4.7% y 5.5%. Después de ajustar el espesor de Sb_2S_3 y HTL, la mejor celda solar demostró una eficiencia de conversión no certificada de 7.5% y V_{oc} de 0.711 V que hasta ahora es el valor de η record reportado para celdas solares de Sb_2S_3 .

Los estudios presentados anteriormente emplearon un TiO_2 **mesoporoso**, pero también existen otros tipos de morfologías nanoestructuradas viables para la aplicación en SSC. **Por ejemplo, utilizando nanotubos de TiO_2 , [21] e incluso nanocables de ZnO [22] como base de la estructura de celda solar, lograron obtener eficiencias de conversión record de 1.84% y 2.3% respectivamente.**

Las películas delgadas de Sb_2S_3 , en contraste con las nanoestructuradas, pueden ser sintetizadas por varios métodos de depósito. La Tabla I.2 muestra las principales características fotovoltaicas de dispositivos de configuración planar depositados por distintas técnicas, como son: *chemical bath deposition* (CBD), ***fast chemical approach* (FCA)**, *rapid thermal evaporation* (RTE), *thermal evaporation* (TE) y *atomic layer deposition* (ALD).

La primera celda solar planar de Sb_2S_3 fue fabricada por Savadogo y Mandal [23] en 1993 y fue **elaborada** por el método CBD en sustrato de Si tipo-*p* y horneado a 350 °C en atmósfera de N_2 . El espesor de Sb_2S_3 fue de aproximadamente 2000 nm y el rendimiento del dispositivo fue de 5.19%.

Tabla I.2 Celdas solares de Sb_2S_3 con estructura planar. Parámetros fotovoltaicos correspondientes a las mejores celdas.

Ref.	Configuración	Método	Espesor (nm)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	η (%)
[23]	Au-Al/p-Si(111)/ Sb_2S_3 /grid-Cu-graphite	CBD	2000	0.660	12.60	0.624	5.19
[24]	ITO/ Sb_2S_3 /Pt	CBD	3800	0.770	11.30	0.630	5.50
[25]	FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/Au	CBD	3 h	0.560	7.15	0.350	1.43
[26]	FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/HIL/Au	CBD	50	0.670	9.80	0.390	2.56
[27]	FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/Au	CBD	155	0.726	11.00	0.505	4.06
[28]	FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /Spiro-OMeTAD/	FCA	137	0.632	12.90	0.520	4.30
[29]	ITO/CdS/ Sb_2S_3 /Au	RTE	700	0.710	10.80	0.470	3.50
[30]	FTO/CdS/ Sb_2S_3 /Au	TE	450	0.600	6.10	0.350	1.27
[31]	FTO/ TiO_2 -c/ Sb_2S_3 /P3HT/ PEDOT:PSS/Au	ALD	100	0.666	14.90	0.580	5.77

*Datos extraídos de [20]

La eficiencia de conversión record en celdas solares en configuración planar fue obtenida usando el método ALD por Kim *et al.* [31]. Depositaron una película amorfa de Sb_2S_3 por ALD sobre TiO_2 compacto y posteriormente la sometieron a un tratamiento térmico a 330 °C en atmosfera de H_2S . Obtuvieron una η de conversión de 5.77% al usar un espesor óptimo de 100 nm de absorbedor.

A pesar de que se han obtenido eficiencias de conversión relativamente altas con diferentes estructuras de celda, la eficiencia de conversión de los dispositivos basados en Sb_2S_3 sigue viéndose limitada principalmente por la alta densidad de defectos en la interfaz y el transporte deficiente de los portadores de carga.

1.3.2. Celdas solares de Sb_2Se_3

El uso de Sb_2Se_3 como nuevo material absorbedor en celdas solares ha sido explorado ampliamente en años recientes, debido a sus prometedoras aplicaciones en sistemas fotovoltaicos de bajo costo, flexibles y de alta eficiencia.

Las celdas solares basadas en Sb_2Se_3 son una perspectiva viable debido a que cuenta con una E_g adecuada, posee propiedades electrónicas y opto-electrónicas

excelentes, sus constituyentes son de baja toxicidad y también son abundantes en la tierra. La Tabla I.3 contiene las propiedades básicas y las propiedades optoelectrónicas de este material por las que se considera un candidato interesante para ser usado en celdas solares.

Sb₂Se₃ es un compuesto binario inorgánico que tiene estructura cristalina ortorrómbica. Su punto de fusión es de 885 K, por lo que se pueden obtener películas cristalinas con tamaño de grano de nanómetros (nm) a temperaturas bajas (300 °C – 400 °C).

Tabla I.3 Propiedades del material Sb₂Se₃.

	PROPIEDAD	VALOR	UNIDADES
RED CRISTALINA	<i>a</i>	11.633	(Å)
	<i>b</i>	11.78	(Å)
	<i>c</i>	3.985	(Å)
DENSIDAD		5.84	(g cm ⁻³)
GRUPO ESPACIAL		Pnma 62	
PUNTO DE FUSIÓN		885	(K)
BRECHA DE ENERGÍA	Directa	1.17 (300 K)	(eV)
	Indirecta	1.03 (300 K)	
COEFICIENTE DE ABSORCIÓN		> 10 ⁵	(cm ⁻¹)
CONSTANTE DIELECTRICA		15	
MOVILIDAD	μ _e	15	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
	μ _p	42	(cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)

*Reconstruida de [32]

La abundancia de los elementos Sb y Se en la corteza de la Tierra es de 0.2 y 0.5 partes por millón (ppm), respectivamente, más alta que la abundancia de In (0.049 ppm) y Te (0.005 ppm) [32], haciendo posible fabricar celdas solares a gran escala.

Según la Bolsa de Metales de Londres, las tasas de compra de Sb y Se son de aproximadamente \$5.3/kg y \$19.4/kg, respectivamente. Como consecuencia, el costo de la materia prima es de solo 5 centavos de dólar para depositar una película delgada Sb₂Se₃ de 1 m² con un espesor de película de 1 μm [32].

Todas estas características merecen su exploración para obtener celdas solares de película delgada de bajo costo y alta eficiencia de conversión. La Tabla I.4 presenta

una revisión acerca del desarrollo reciente en celdas solares basadas en Sb_2Se_3 . Se incluyen celdas solares sensibilizadas y de configuración planar elaboradas mediante diferentes técnicas de depósito.

Tabla I.4 Eficiencias de conversión para celdas solares de Sb_2Se_3 .

	Configuración de celda	η (%)	Año	Ref.
Sensibilizadas	FTO/bulk-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /HTM/HTL/Au	3.21	2014	[33]
	FTO/bulk-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /Sb ₂ (S _x Se _{1-x}) ₃ /HTM/HTL/Au	6.60	2014	[34]
	FTO/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /CuSCN/Au	2.10	2014	[35]
	FTO/TiO ₂ /compact-TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /HTM/Au	6.60	2018	[45]
	TCO/CdS/Sb ₂ Se _{3-x} S _x :Sb ₂ O ₃ /PbS	0.66	2009	[36]
	FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	1.90	2014	[37]
	FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /ZnO/ZnO:Al/Au	2.10	2014	[38]
Película delgada	FTO/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ /Au	2.26	2014	[39]
	FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	3.70	2014	[40]
	ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	4.80	2015	[41]
	FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	5.60	2015	[42]
	FTO/ZnO/Sb ₂ Se ₃ /Au	5.93	2017	[43]
	ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	5.72	2018	[44]
	FTO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /HTL/Au	6.84	2018	[46]
	ITO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /Au	7.60	2018	[47]
	ZnO:Al/ZnO/CdS/TiO ₂ /Sb ₂ Se ₃ nanorod/MoSe ₂ /Mo	9.20	2019	[48]

*Datos extraídos de [32] y actualizados a la fecha

El depósito de una película Sb_2Se_3 mediante una solución que contiene calcogenuros, parece ser introducida por primera vez por Nair *et al* [36] en 2009. Aplicaron el método de depósito químico para obtener completamente la configuración de la celda. Esta celda solar mostró una η de tan solo 0.66% con V_{oc} de 0.520 V y J_{sc} de 4.2 mA/cm². A pesar de esto, su trabajo resultó en una fuerte estimulación para otros investigadores que trabajaron arduamente en procesos de depósito mediante soluciones, para mejorar la eficiencia de conversión. [39]

En paralelo, la técnica de evaporación térmica fue también aplicada para fabricar películas delgadas de Sb_2Se_3 [34, 38, 40]. Xinsheng Liu *et al*. [41], demuestran una significativa mejora al controlar la adición de oxígeno en el proceso de evaporación térmica de películas delgadas de Sb_2Se_3 . Las celdas solares fueron fabricadas con estructura superestrato (glass/ITO/CdS/Sb₂Se₃/Au). La película de CdS de 60 nm

fue obtenida mediante depósito por baño químico y fue tratada con 20 mg/ml CdCl₂. La película de Sb₂Se₃ con 500 nm de espesor se deposita por la técnica de evaporación térmica al igual que los contactos de Au de 50 nm y área de 0.09 cm². La adición de oxígeno principalmente permite la pasivación de los defectos de estado en la interfaz CdS/Sb₂Se₃, incrementando la calidad de la unión, resultando en celdas solares con incremento significativo en V_{oc} y J_{sc} . Se encontró que la óptima introducción del oxígeno es en la etapa inicial del depósito de la película de Sb₂Se₃ pero deteniendo el flujo de oxígeno a los 400 nm. La mejor celda solar elaborada cuenta con η de 4.8% con J_{sc} de 25 mA/cm², V_{oc} de 0.36 V y FF de 0.525.

Ying Zhou *et al.* [42] hacen mención de que en las estructuras cristalinas tridimensionales inevitablemente existen *dangling bonds* en las fronteras de grano (Gbs), lo que degrada significativamente el rendimiento de los dispositivos a través de las pérdidas por recombinación. Por lo tanto, se requiere el crecimiento de materiales monocristalinos o la pasivación de defectos en los Gbs para abordar este problema. Reporta una estructura FTO/CdS/Sb₂Se₃/Au con η certificada de 5.6% en área de 0.095 cm², que cuenta con J_{sc} de 25 mA/cm², V_{oc} de 0.40 V y FF de 0.557. Hasta 2017, esta era la mejor eficiencia de conversión certificada en dispositivos de configuración superestrato. Esta eficiencia se reduce a 5.4% en dispositivos con área de 1.08 cm². La película de CdS fue obtenida mediante la técnica de baño químico a 65 °C y tiene un espesor de 60 nm. La película de Sb₂Se₃ fue obtenida por RTE con un espesor de 390 nm y E_g de 1.1 eV debido a su estructura cristalina uni-dimensional. Los bajos valores de EQE que obtienen a cortas longitudes de onda sugieren que la capa frontal de CdS debe ser remplazada por un material de unión más deseable con una brecha de energía mayor y una composición amigable con el medio ambiente, como lo son TiO₂ y ZnO.

Liang Wang *et al.* [43] reportan una sustitución de la película buffer de CdS por una película de ZnO producida por spray pirolisis que forma una alineación apropiada de bandas con la película de Sb₂Se₃ y facilita el crecimiento secuencial de ésta. La película de ZnO tiene un tamaño de grano promedio de 20 nm y un espesor de 120 nm. La película de Sb₂Se₃ se depositó por la técnica de RTE. Lograron optimizar

los contactos traseros al someter las películas de Sb_2Se_3 a un enjuague con disulfuro de carbono (CS_2) antes del depósito de los contacto de Au (100 nm), que permite remover el exceso de Se amorfo de la superficie de la película, producido por la condensación durante la etapa de enfriamiento de la película de Sb_2Se_3 , eliminando así la barrera de contacto y mejorando significativamente el FF . La estructura $\text{FTO}/\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ logra η certificada de 5.93%, con los correspondientes valores de J_{sc} de 26.2 mA/cm^2 , V_{oc} de 391 mV y FF de 0.578. Este valor representó la eficiencia de conversión más alta hasta 2017 para celdas solares con película delgada de Sb_2Se_3 basadas en configuración de dispositivo superestrato o substrato.

Xiaobo Hu *et al.* [44] logran mejorar la eficiencia de las celdas solares con estructura $\text{glass}/\text{ITO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Au}$ de 4.89% a 5.72% al incorporar un *post annealing treatment* (PAT, por sus siglas en inglés) a 200 °C por 1 h en condiciones de vacío sobre la películas de Sb_2Se_3 . La película de CdS se obtuvo mediante depósito químico y fue tratada con CdCl_2 vía spin-coating y horneada en aire a 400 °C por 5 min. La película de Sb_2Se_3 fue obtenida por *vapor transport deposition* (VTD, por sus siglas en inglés) usando polvo puro de Sb_2Se_3 resultando en un espesor de aproximadamente 1.5 μm . Durante el proceso VTD la temperatura fue incrementada a 520 °C con una tasa de 20 °C/min, mantenida por 2 minutos a presión de 3 Pa. Posteriormente se aplica el proceso PAT con la misma tasa de incremento de la temperatura y presión. Finalmente se depositan contactos de metal de Au por evaporación térmica en área de 0.09 cm^2 . A través de las curvas J-V se puede ver un ligero incremento en la J_{sc} mientras que el V_{oc} y el FF son mejorados claramente en las películas que fueron sometidas al proceso PAT. Imágenes SEM de la superficie y sección transversal de las películas muestran que el tamaño de grano y la cristalinidad de la película aumentan con el tratamiento PAT. Estos resultados concuerdan con lo encontrado en sus mediciones de XRD.

Huntter *et al.* [45] presentan una estructura de dispositivo fotovoltaico de alta eficiencia utilizando un nuevo proceso de depósito, *close spaced sublimation* (CSS, por sus siglas en inglés) en varios pasos, que incorpora una *seed layer*, clave para

lograr una eficiencia más alta. Utiliza una estructura de celda glass/TiO₂/Sb₂Se₃/PCDTBT/Au. Aquí las siglas PCDTBT se refieren a un polímero orgánico llamado poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]. La película de TiO₂ fue preparada por spin-coating y es empleada como capa de extracción de electrones. En seguida se deposita la *seed layer* compacta de aproximadamente 66 nm de espesor y E_g de 1.3 eV, lo que produce una alta densidad de puntos de nucleación para la segunda etapa de crecimiento y que también sirve para prevenir el cortocircuito entre los grandes granos de la película final y aumenta la resistencia en paralelo. Posteriormente se crece la película final de Sb₂Se₃ a diferentes condiciones, creando así una película con altura de grano de 1.5 μm y con E_g de 1.2 eV. Después de esto se deposita la película de PCDTBT por spin-coating que mejora la uniformidad de rendimiento de los dispositivos al actuar eficazmente como capa bloqueadora de *pinholes* lo cual incrementa V_{oc} y FF. Se evaporan térmicamente contactos de Au con espesor de 100 nm y área de 0.1 cm². Se mide una concentración de portadores en exceso de 10¹⁶ cm⁻³. Con esto se logra obtener dispositivos con η de 6.6%, la cual es la más alta reportada para dispositivos que no incluyen CdS como capa ventana.

Li *et al.* [46] reportan la fabricación de celdas solares de película delgada de CdS/Sb₂Se₃ estables y eficientes usando el proceso de CSS, el cual permite separar el control de la fuente y la temperatura del sustrato. La película de CdS se deposita sobre sustratos de vidrio TEC 15 mediante baño químico y después de eso es tratada con CdCl₂ y horneada en aire a 400 °C por 5 min. Después de eso se deposita la película de Sb₂Se₃ por CSS encontrando que las condiciones óptimas de temperatura de la fuente (T_{src}) y la temperatura de sustrato (T_{sub}) son 560 °C y 315 °C respectivamente. Usando este procedimiento de depósito producen una película uniforme de Sb₂Se₃ de 540 nm de espesor y tamaño de grano de aproximadamente 500 nm con orientación [211] y morfología libre de *pinhole*, que permite minimizar la difusión en la interfaz CdS/Sb₂Se₃, llevando a celdas solares estables bajo iluminación. Posteriormente, introducen una película de CZ-TA, 4,4',4'',4''' - (9-octylcarbazole-1,3,6,8-tetrayl) tetrakis(N,N-bis(4-methoxyphenyl)aniline), dopada con 6 μL/mL de sal de litio, de 50 nm de espesor por spin-coating

que cumplirá la función de capa transportadora de huecos, formando así una unión n-i-p (FTO/CdS/Sb₂Se₃/CZ-TA/AU). Los contactos de oro se depositan por evaporación térmica con un espesor de 50 nm y área circular de 0.08 cm². Con esta estructura se obtiene una EQE record de 86% y una eficiencia de conversión de 6.84% debido a que la película CZ-TA reduce la barrera de contacto trasero y mejora la eficiencia de colección de cargas.

Xixing Wen *et al.* [47] desarrollan una técnica de depósito por *vapor transport deposition* (VTD) para desarrollar películas de Sb₂Se₃ de alta calidad. En este proceso, la temperatura de la fuente de evaporación, la presión en el tubo de cuarzo y la temperatura del sustrato son los factores clave que determinan la calidad de las películas. Optimizando cuidadosamente los tres factores clave, se obtuvo la película de Sb₂Se₃ con la mayor cristalinidad cuando la temperatura de evaporación se fijó a 510 °C, la presión fue de 3,2 Pa (24 x10⁻³ Torr) y la distancia desde el sustrato al centro de calentamiento fue de 21 cm. La estructura de celda campeona cuenta con una eficiencia de conversión certificada de 7.6% (V_{oc} de 0.42 V, J_{sc} de 29.9 mA/cm² y FF de 0.604 en área de 0.091 cm²). Este valor representa la η más alta de todas las celdas solares de película delgada Sb₂Se₃ reportadas hasta 2018, que es un 2% más alta que el 5.6% de eficiencia certificada con la misma configuración de dispositivo [42] pero depositada por RTE. Se demuestra que la técnica de VTD mejora mucho el rendimiento de las celdas solares de ITO (200 nm)/CdS (70 nm)/Sb₂Se₃ (900 nm)/Au (100 nm) al incrementar la cristalinidad de la película (VTD 382 nm vs. RTE 297 nm), reduciendo los defectos en las interfaces (VTD 2.8 x10¹⁰ cm⁻² vs. RTE 2.1 x10¹¹ cm⁻²) y en el bulto (VTD 10¹⁴ cm⁻³ vs. RTE 10¹⁵ cm⁻³) de los dispositivos y prolongando el tiempo de vida de los portadores de carga (VTD 1339 ps vs. RTE 1149 ps).

A principios de 2019, Zhiqiang Li *et al.* [48] crecieron nanotubos de Sb₂Se₃ y celdas solares con orientación [001] en vidrios recubiertos con molibdeno (Mo) mediante la técnica de CSS. La orientación fue elegida debido a que sus cálculos teóricos y experimentales indicaban que el transporte de cargas en esa dirección es más fácil. Hasta este punto lograron una eficiencia máxima de conversión de 4.78%. Tras

estudiar la interface de la unión CdS/Sb₂Se₃-(nanotubos), encontraron que el elemento de antimonio estaba migrando hacia la capa buffer, lo que es causa de pérdidas en la eficiencia de los dispositivos. Posteriormente introducen una película muy delgada de TiO₂, mediante ALD, en la interface CdS/Sb₂Se₃. La ingeniería de interface con TiO₂ lleva a una eficiencia de conversión record verificada de 9.2% con V_{oc} de 0.40 V y J_{sc} de 32.58 mA/cm² para la configuración de celda ZnO:Al/ZnO/CdS/TiO₂/Sb₂Se₃ nanorod/MoSe₂/Mo con espesor de absorbedor por arriba de 1000 nm, manteniendo un FF de 0.703. El valor de EQE de este dispositivo es mayor a 85% en un ancho del espectro de 550 nm a 900 nm, cercano a los valores reportados en celdas solares de CdS/CIGS. Los valores promedio de V_{oc} , J_{sc} , FF y η fueron 399 ± 33 mV, 29.80 ± 3.36 mA/cm², 0.6446 ± 0.1201 y $7.69 \pm 1.56\%$, respectivamente.

Las eficiencias de conversion hasta ahora son altas. Sin embargo, en comparación con las celdas solares actuales (CdTe, CIGS, etc), aún hace falta fuerte exploración para alcanzar el máximo nivel de eficiencia en estos dispositivos.

1.3.3. Celdas solares de Sb₂S_xSe_{3-x}

Sb₂S₃ y Sb₂Se₃ son compuestos binarios con elementos relativamente amigables con el medio ambiente. Su composición química simple facilita la formación de materiales absorbente de luz de fase pura, lo cual es crítico para obtener películas para celdas solares de alta calidad. Como una nueva clase de materiales fotovoltaicos, se han aplicado en diferentes configuraciones de celdas (sensibilizadas y planares).

Se sabe que las celdas solares basadas en Sb₂S₃ pueden entregar un alto V_{oc} debido a su gran E_g (≈ 1.7 eV), mientras que la E_g también establece un umbral para la J_{sc} alcanzable [10]. Por otro lado, las celdas solares basadas en Sb₂Se₃ poseen una capacidad de absorción de luz más amplia debido a su E_g más pequeña (1.1 eV -1.3 eV). Sin embargo, la baja E_g induce pérdidas de V_{oc} ; por lo general, cae

hacia 0.2 V - 0.5 V tanto en estructuras de dispositivos sensibilizados como en celdas solares de heterounión planar.

Uno de los criterios básicos para altos porcentajes de eficiencia de conversión de la energía es adquirir V_{oc} y J_{sc} altos simultáneamente. Teniendo en cuenta que Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 son isomorfos que poseen el mismo grupo espacial y parámetros de celda unitaria casi idénticos, la síntesis de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ con E_g optimizable (1.1 eV - 1.7eV) es factible. Esta manipulación compositiva ofrece una oportunidad para mejorar J_{sc} y V_{oc} simplemente aumentando o disminuyendo la relación de S/Se en la película.

Sin embargo, este enfoque está sujeto a un dilema de que la mejora en J_{sc} siempre va acompañada de una pérdida de V_{oc} como resultado de la reducción en la E_g del material, o viceversa.

Las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ poseen un notable coeficiente de absorción óptica ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$), lo que permite el uso de menos material para absorber gran parte de la radiación solar, además de que poseen alta movilidad de portadores de carga [40].

De acuerdo a los resultados de cálculos teóricos, el límite de eficiencia de conversión de la energía de este material puede alcanzar $\approx 30\%$ [41]. Se presenta una colección de esfuerzos de distintos investigadores que han trabajado en aumentar la eficiencia de conversión de celdas solares que utilizan la película de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ como absorbedor.

Diego Pérez-Martínez *et al.* [49] analizaron el comportamiento fotovoltaico de celdas solares de heterounión simple con estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag producidas por depósito químico o evaporación térmica. El mejor valor de η obtenido fue de 3.63% con V_{oc} de 0.528 V y J_{sc} de 15.7 mA/cm² para el dispositivo producido por ET en área activa de 0.3 cm² - 0.36 cm². Esta eficiencia de conversión disminuye a 2.97% cuando se escala a un área activa de 1 cm². En el caso de las celdas solares depositadas completamente por CBD se encontró una η máxima de 2.7% con V_{oc} de 0.44 V y J_{sc} de 15.8 mA/cm², misma que disminuye a 1.98% cuando se escala a

1 cm² de área de activa. La simplicidad en la metodología utilizada para preparar estas configuraciones de celda solar la hacen extensamente accesible.

En 2017, Yan Zhang *et al.* [50] elabora una estructura de celda que cuenta con las siguientes películas: FTO/c-TiO₂/S-rich Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃/Se-rich Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃/HTM /Au. Se logra una eficiencia de conversión certificada de 5.71%, la cual es la eficiencia más alta certificada en celdas solares basadas en la heterounión de Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃. En esta investigación se usó un vidrio FTO recubierto con una capa de TiO₂ compacto como sustrato. Aquí, la película de Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃, con aparente brecha de energía de 1.44 eV, es obtenida mediante spin-coating a través de la reacción en estado sólido por difusión controlada (400 °C, por 10 minutos) entre selenio y una película de Sb₂S₃, depositada por el método de depósito químico usando SbCl₃ y tiosulfato de sodio [51]. Se determinó un decrecimiento vertical del contenido de selenio mediante *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS), es decir, la parte adherida al TiO₂ es más rica en azufre mientras que la superficie de la película tiene mayor contenido de selenio. La película de Sb₂S₃ tiene un espesor de 247 nm pero después de ser sometida al tratamiento en vapor de selenio incrementa a un espesor de aproximadamente 340 nm. Posteriormente se deposita la película Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N, N-di-p-methoxyphenylamine)-9,9'- spirobifluorene) que cumple la función de *hole transport material* (HTM) con espesor aproximado de 150 nm, seguido del depósito de una película de Au con espesor de 80 nm como contacto. Este dispositivo muestra una excelente estabilidad, ya que puede mantener 88% de su eficiencia inicial después de ser almacenada durante 90 días en ambiente de humedad moderada e irradiación de luz.

Bo Yang *et al.* [52], introducen un simple paso de sulfurización *in situ* en el proceso de RTE para la fabricación de películas delgadas y celdas solares de Sb₂(Se_{1-x}S_x)₃. Estas películas fueron elaboradas mediante el proceso de fabricación de Sb₂Se₃ reportado en [42], pero introduciendo polvo de azufre dentro de la película durante el proceso de evaporación y usando la misma estructura superestrato con ITO de espesor 200 nm. La película de CdS es depositada por la técnica de baño químico y posteriormente tratada con 20 mg/ml de CdCl₂ por spin-coating y horneada a 400

°C por 5 minutos en aire. El proceso de depósito de la película $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ consta de 3 etapas de calentamiento: la primera a 300 °C por 90 s, posteriormente se sube la temperatura drásticamente a 550 °C en solo 30 s y se mantiene a esa temperatura por otros 35 s y finalmente se enfría a temperatura ambiente naturalmente. Al hacer esto se obtienen películas con espesor de 470 nm, brecha de energía de 1.28 eV y se aumenta el tamaño de grano. En seguida, se depositan contactos de oro de 50 nm por evaporación térmica en un área de 0.092 cm². Se obtiene un dispositivo que exhibe V_{oc} de 0.50 V, J_{sc} de 22.33 mA/cm² y FF de 0.5219 que corresponde a η de 5.79%, la cual es la máxima eficiencia de conversión lograda hasta entonces.

Nair *et al.* [53], a principios de 2018, logran fabricar celdas solares de película delgada estables utilizando como fuente de evaporación polvo del mineral *estibina* (Sb_2S_3), de origen local, por la técnica de evaporación térmica en vacío. Como capa ventana utiliza CdS de espesor aproximado a 100 nm depositado por la técnica de baño químico. Para la estructura FTO/CdS/ Sb_2S_3 /C-Ag se obtuvo una eficiencia de conversión de 1.62% con $V_{oc} = 0.668$ V y $J_{sc} = 6.95$ mA/cm². Se usó una mezcla de este mineral y polvo de Sb_2Se_3 , preparado en laboratorio por el grupo, para producir celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$. El espesor de la película absorbidora varía entre 230 nm y 370 nm dependiendo de la composición de la mezcla fuente. La brecha de energía de estas películas sugiere una brecha de energía directa con transiciones prohibidas y como es de esperarse el valor de E_g varía conforme al contenido de cada mezcla utilizada (1.89 eV a 1.38 eV). Se encontró una eficiencia de 3.11% con la estructura FTO/CdS/ Sb_2Se_3 . La máxima eficiencia de conversión que se obtuvo fue de 4.24% con la estructura FTO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{2.5}$, la cual cuenta con V_{oc} de 0.443 V y J_{sc} igual a 22.31 mA/cm². Las condiciones de evaporación de las mezclas de polvos fueron las mismas para todos los casos por lo que se espera que al optimizar estos parámetros se obtengan eficiencias de conversión mayores a las reportadas.

Fabiola De Bray *et al.* [54], reportan una estructura de celda que utiliza CdS de 80 nm con fotoconductividad de 0.1 Ω^{-1} cm⁻¹ como capa ventana y una solución sólida de sulfuro selenuro de antimonio $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con un espesor de 280 nm - 300 nm y

conductividad eléctrica de $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo iluminación como capa absorbadora. La película de CdS fue depositada por la técnica de baño químico con E_g de 2.48 eV mientras que la película de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ se depositó por la técnica de evaporación térmica con precipitados químicos de Sb-S-Se y 30 mg de SbCl_3 . Se determinó una E_g de 1.43 eV. El mejor valor de eficiencia obtenido fue de 6.2% en área de 0.2 cm^2 (medido bajo condiciones estándar), 5.8% (bajo radiación solar) y 5.3% al utilizar el cálculo de densidad de corriente obtenida a partir de la medición de eficiencia cuántica externa (EQE). Se reporta también la obtención de un módulo fotovoltaico con área activa de 7 cm^2 con V_{oc} de 3.5 V y 12 mA de I_{sc} , capaz de encender un LED azul.

En el mismo año, Ríos Ramírez y Nair [55], reportan la estructura FTO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{1.08}\text{Se}_{1.92}$ /C-Ag con una eficiencia de conversión para la mejor celda de 5.9% y una eficiencia promedio entre 8 celdas de 5.6% que se considera estable. La película de CdS fue depositada con la técnica de depósito químico por el método reportado en [56] y tiene un espesor de 120 nm. La película de $\text{Sb}_2\text{S}_{1.08}\text{Se}_{1.92}$ fue obtenida mediante la evaporación térmica de polvos de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 preparados en el laboratorio y tiene un espesor de 280 nm – 320 nm. Se reporta un índice de refracción de 5.69 para la película de $\text{Sb}_2\text{S}_{1.08}\text{Se}_{1.92}$, una permitividad relativa de 32, un tamaño de cristal de 18 nm y E_g de 1.45 eV. La conductividad eléctrica en la oscuridad es $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bajo iluminación. Se calcula una concentración de portadores mayoritarios (huecos) de 10^{11} m^{-3} en la oscuridad y una concentración de portadores mayoritarios de 10^{13} m^{-3} bajo iluminación, asumiendo “*drift mobility*” de $10 \text{ cm}^2 \text{ V s}^{-1}$. Después de exponerse a 24 kWh/m^2 de radiación solar, el valor de eficiencia bajo a 5%, y después de estar bajo radiación solar concentrada (30 soles) la eficiencia fue de 3.95%.

Jaramillo-Quintero *et al.* [57], reportan la optimización de una *multilayer electron buffer* compuesta de una capa delgada de CdS sobre una capa compacta de TiO_2 . Se usó una estructura de celda FTO/ TiO_2 /CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ /C/Ag con la que obtuvieron una eficiencia de conversión de 5.47% con V_{oc} de 0.51 V y J_{sc} de 22.03 mA/cm^2 . La película de TiO_2 fue elaborada por spin-coating y cuenta con un espesor

de 57 nm. Se depositaron varios espesores de la capa de CdS (20 nm – 70 nm) por baño químico pero se encontró que el espesor óptimo de esta película es de 20 nm. Un espesor mayor de la película de CdS puede causar una barrera óptica e interfacial, acelerando la recombinación de las cargas. La película de $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ fue depositada por el método de evaporación térmica y se determinó un valor promedio de espesor de 190 nm mediante imágenes obtenidas por *Field-emission scanning electron microscopy*.

Weihuang Wang *et al.* [58], en Septiembre de 2018, logran alcanzar una eficiencia de conversión de 5.73%, con V_{oc} de 0.792 V, al utilizar una doble capa buffer de TiO_2/CdS . La estructura de celda es ITO/TiO_2 (60 nm)/CdS (50 nm)/ $Sb_2(S,Se)_3$ (400 nm)/Spiro-OMeTAD (50 nm)/Au (20 nm). La película de TiO_2 fue depositada por spin-coating y la película de CdS mediante depósito químico. En seguida se depositó una película de Sb_2S_3 mediante método hidrotermal y posteriormente fue selenizada a 320 °C por 5 minutos. Se encontró que la película de $Sb_2(S,Se)_3$ posee una concentración graduada de Se; mayor en la superficie y decrece a medida que la profundidad de detección es más profunda. El aumento tan significativo en el V_{oc} de la celda se atribuye a la incorporación de la doble capa buffer TiO_2/CdS , la cual es capaz de eliminar la recombinación de carga interfacial al disminuir el desfase de banda en la interfaz de ITO/CdS . Se sugiere también que la capa de TiO_2 cumple la función de capa anti-reflectiva, lo que contribuye al aumento de J_{sc} de los dispositivos.

En Noviembre de 2018, Nair *et al.* [59] reportan eficiencias de conversión promedio superiores a 5% tras aumentar el espesor de la capa absorbadora a 500 nm en la estructura fotovoltaica FTO/CdS (120nm)/ $Sb_2S_xSe_{3-x}/C-Ag$. A través del análisis de rayos X, se dieron cuenta que la composición de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$, formadas con temperatura de sustrato entre 425 °C – 450 °C mediante la técnica de evaporación térmica, presentan variación en la composición de la película a lo largo de su espesor. La mejor celda presenta eficiencia de conversión de 5.7% para la cual se determinó una composición de $Sb_2S_{0.6}Se_{2.4}$ y un tamaño de grano cristalino de 21 nm. Se encontró que para conseguir eficiencias mayores se

debe trabajar en la optimización de la capa ventana así como mejorar la cristalización de la capa absorbadora, sin restarle atención a mejorar el contacto trasero de las celdas. Se muestran por primera vez prototipos de módulos fotovoltaicos funcionales de este material con eficiencia de conversión de 4.11% en área activa de 7 cm². Se estudió la estabilidad de estos bajo radiación solar sin previa encapsulación de los dispositivos y se hizo evidente que este material es muy estable.

Jiang Cheng *et al.* [60], reportan un método novedoso de *Ultrasonic Spray Pyrolysis* (USP) sin hidracina para depositar una película de Sb₂S₃ sobre 50 nm de CdS obtenido mediante depósito químico. Esta película fue selenizada durante 8 minutos en un proceso térmico rápido (RPT) a 400 °C. Al final se colocaron contactos de Au con área activa de 4 mm² y se obtuvo una eficiencia de conversión de 3.18% con un notable V_{oc} de 0.71 V y J_{sc} de 8.71 mA/cm². Tras incorporar una capa de spiro-OMeTAD de 60 nm de espesor entre la película selenizada y los contactos de Au para mejorar la interfaz entre estos y pasivar los posibles cortos circuitos, se obtuvo una máxima eficiencia de conversión de 4.57% con FF de 60.14% y J_{sc} de 10.47 mA/cm². También se reporta la elaboración de un módulo solar de área activa igual a 21 cm², el cual muestra una eficiencia de conversión de 3.19%.

Para el año 2019, P.K. Nair *et al.* [61] reportan el rendimiento de prototipos de módulos con área activa de 6.97 cm² bajo radiación solar. La estructura presenta una película de CdS de 90 nm de espesor obtenida mediante depósito por baño químico y una película de 210 nm de espesor de Sb₂S_xSe_{3-x} producida al evaporar térmicamente una mezcla de polvo mineral comercial de Sb₂S₃, precipitado químico de Sb₂Se₃ y SbCl₃. Se calcula una composición química de la película absorbadora igual a Sb₂S_{1.06}Se_{1.94} con tamaño de grano cristalino de 24.6 nm y brecha de energía directa con transición prohibida de 1.35 eV. La conductividad de esta película es de 4.15 x 10⁻⁵ Ω⁻¹ cm⁻¹, casi 350 veces la conductividad de la película en oscuridad. Se calcula un tiempo de vida de los portadores de carga de 67 ns para estas películas delgadas. Se encontró una eficiencia de conversión de 4.38% cuando los módulos operan a 26 °C. La eficiencia de estos dispositivos baja a 3.54% cuando

se mantienen operando a una temperatura de 58 °C. Tras conectar 4 de estos dispositivos en serie, con área activa total de 26.8 cm², se logró obtener una eficiencia de conversión de 4.4%. A 58 °C el valor de eficiencia desciende a 3.24%. Al enfriarse, los módulos vuelven a sus características originales. Estos resultados reafirman la estabilidad operacional y la apreciable reproducibilidad de las celdas solares de película delgada de sulfuro-selenuro de antimonio en áreas grandes.

La optimización sistemática de la calidad de la película, la estructura del dispositivo y la ingeniería interfacial conducirán a una indudable mejora en la eficiencia de conversión de los dispositivos y se presentará más atención a las prometedoras celdas solares de Sb₂S_xSe_{3-x}.

I.4. Alcance del presente proyecto

La revisión de literatura que se presenta, sustenta la importancia de investigación en celdas solares producidas a partir de calcogenuros de antimonio y deja ver que el interés en estos materiales ha crecido muy significativamente en años recientes.

En base a lo expuesto anteriormente, el presente proyecto de tesis se enfoca en desarrollar celdas solares de heterouniones de película delgada de Sb₂S_xSe_{3-x}. Éste se muestra como un material absorbedor novedoso que promete ser económicamente viable para la producción de celdas solares y módulos fotovoltaicos a gran escala. Puesto que este material posee un alto coeficiente de absorción óptico (> 10⁵ cm⁻¹) en la región visible, solo se requiere un espesor de película delgada de aproximadamente 300 nm para absorber gran parte de la radiación solar (> 95 %) a energía mayor a su E_g, reduciendo así la cantidad de material necesario.

La brecha de energía del Sb₂S_xSe_{3-x} puede variar entre 1.1 eV y 1.88 eV, que se considera una brecha de energía deseable para obtener altas eficiencias de conversión. Otra de las características que lo hacen buen candidato es que esta compuesto de elementos de baja toxicidad y con relativa abundancia en la corteza terrestre. La literatura deja ver que las celdas solares producidas con Sb₂S_xSe_{3-x}

pueden operar de manera estable bajo condiciones ambientales, inclusive sin contar con ningún tipo de encapsulación o recubrimiento. Estas características, entre otras, hacen de este material una opción atractiva para ser usado como absorbedor potencial, que puede llegar a tener eficiencias de conversión fotovoltaica comparables con las de las tecnologías usadas en la actualidad.

En adición a esto, la aplicación fotovoltaica también requiere métodos de bajo costo y producción de alto rendimiento. $Sb_2S_xSe_{3-x}$ puede ser sintetizado a través de diferentes métodos tanto químicos como físicos. La técnica de depósito químico, además de ser sencilla, tiene la capacidad de producir películas delgadas uniformes y en áreas grandes sobre casi cualquier sustrato con el mínimo coste de inversión. Es por eso que en este trabajo se elige este método para el depósito de las películas que conformaran las diferentes estructuras de celda.

El alcance del presente proyecto de tesis se muestra en los siguientes puntos:

- Investigación en contacto frontal de la celda solar. Se estudiará la introducción de una película resistiva con el propósito de aumentar la resistencia en paralelo de los dispositivos.
- Estudiar la posible reducción en el espesor de la capa ventana. Mostrar indicios de cristalización o crecimiento de grano de materiales de película delgada mediante tratamientos térmicos post-deposito.
- Investigación sobre celdas solares de calcogenuros de antimonio y sus soluciones solidas. Metodología para la obtención de película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ de buena calidad mediante depósito químico. Caracterización óptica, eléctrica y estructural. Se optimizará el espesor de la película absorbadora.
- Se realizará desarrollo de celdas solares de película delgada con los materiales aquí desarrollados. Se presenta caracterización de curva J-V, extracción de parámetros y obtención de eficiencia cuántica externa (EQE).

- Se presentan parámetros de diseño para el desarrollo de celdas solares de calcogenuros de antimonio y se proporcionará una perspectiva para lograr dispositivos con desempeño similar al que presentan las celdas de calcogenuros comerciales en la actualidad.

La metodología empleada en este trabajo, aunada a la simplicidad del método químico de obtención de las películas delgadas que conforman las estructuras de celda solar, hacen que esta información sea accesible para cualquier persona interesada en la obtención de celdas solares de alta eficiencia de conversión económicamente viables y amigables con el medio ambiente, brindando la oportunidad de innovación mediante futuras investigaciones.

Capítulo II DESARROLLO Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS COMPONENTES DE CELDAS SOLARES

En este capítulo se presenta la metodología de depósito de las películas delgadas que constituirán las estructuras fotovoltaicas a estudiar. Se dan a conocer y se analizan las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de cada una de estas películas.

II.1. Contactos

En este apartado se presentan algunas de las propiedades que deben cumplir los materiales que funcionarán como contactos en una estructura de celda solar. Se presenta el uso de un óxido conductor transparente (*transparent conductive oxide*, TCO) como contacto frontal. Como contacto trasero se ocupa grafito, y es colocado a mano con un pincel de cerdas finas y una suspensión coloidal de grafito de base acrílica.

II.1.1. Óxido conductor transparente como contacto frontal

Existen tres tipos de materiales que combinan la transparencia óptica sobre la mayor parte del espectro solar con conductividad eléctrica adecuada para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos: películas muy delgadas de metales, polímeros orgánicos altamente dopados y óxidos o semiconductores degenerados, como los TCO's.

Un óxido conductor transparente (TCO), como su nombre lo indica, es un material que tiene relativa transparencia inherente en la región visible del espectro solar. En general, para que un material sea transparente en el espectro visible, su brecha de energía debe ser ancha, superior a 3 eV, para permitir la transmisión de la radiación solar hasta el ultravioleta cercano.

Los TCO's están compuestos por una parte de átomos de no metales, como es el oxígeno, que en combinación con átomos de un metal o una combinación de estos componen un semiconductor con diferentes características optoelectrónicas. Debido a esto, son altamente conductores por la presencia de una alta concentración de electrones libres en su banda de conducción.

El uso de estos materiales ha sido como conductores eléctricos transparentes para una amplia variedad de aplicaciones en la optoelectrónica, a saber: electrodos transparentes para pantallas de cristal líquido (Liquid Crystal Display: LCDs), películas delgadas de transistores transparentes, diodos emisores de luz, sensores-UV y celdas solares.

En dispositivos fotovoltaicos que requieren (con algunas excepciones) al menos un electrodo transparente y conexión eléctrica con baja resistencia, los TCO son los más utilizados debido a características propias como son función de trabajo, la estabilidad en una superficie flexible, compatibilidad de materiales, etcétera.

En este trabajo se utiliza un sustrato de vidrio claro tipo comercial de la marca Pilkington, que cuenta con una capa de $\text{SnO}_2:\text{F}$ con espesor aproximado de 500 nm que actúa como contacto frontal en las estructuras fotovoltaicas desarrolladas, como TCO, debido a que cumple con los requerimientos antes mencionados. El sustrato utilizado cuenta con una resistencia de cuadro (R_{\square}) de 8Ω (TEC-8) medida sobre la película de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (o FTO, por sus siglas en inglés, *Fluorine doped Tin Oxide*). Las dimensiones del sustrato son de 75 mm de largo por 25 mm de ancho y 2.2 mm de espesor.

La Figura II.1 muestra la evaluación de las propiedades ópticas de este material. La línea continua es transmitancia (T) mientras que la línea discontinua es la reflectancia (R) medida sobre el TCO del sustrato. La transmitancia en un buen TCO debe ser mayor al 80% en la región visible del espectro. Se observa que el sustrato TEC-8 posee una transmitancia máxima de 75% en longitudes de onda correspondientes al color rojo pero limita el paso de los fotones de otras longitudes de onda correspondientes a la región visible.

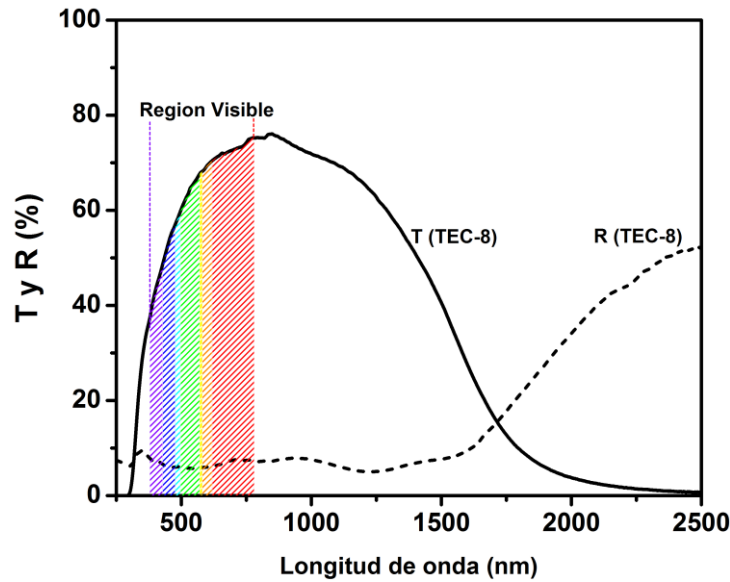


Figura II.1 Propiedades ópticas del **SnO₂:F** utilizado como TCO

La Figura II.2 muestra la gráfica de absorptancia óptica (A) del sustrato. Se muestra una alta absorción en la región espectral de 1500 nm a 2000 nm. La absorción en estas longitudes de onda no afecta al funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos debido a que se encuentran muy por encima de la longitud de onda donde comienza a absorber la película tipo-p ($\lambda_g \approx 827$ nm) que se utiliza en este trabajo. Por otro lado, el TEC-8 tiene una fuerte absorción en la región visible del espectro, mayor al 20% que es probable que sí afecte al funcionamiento de los dispositivos.

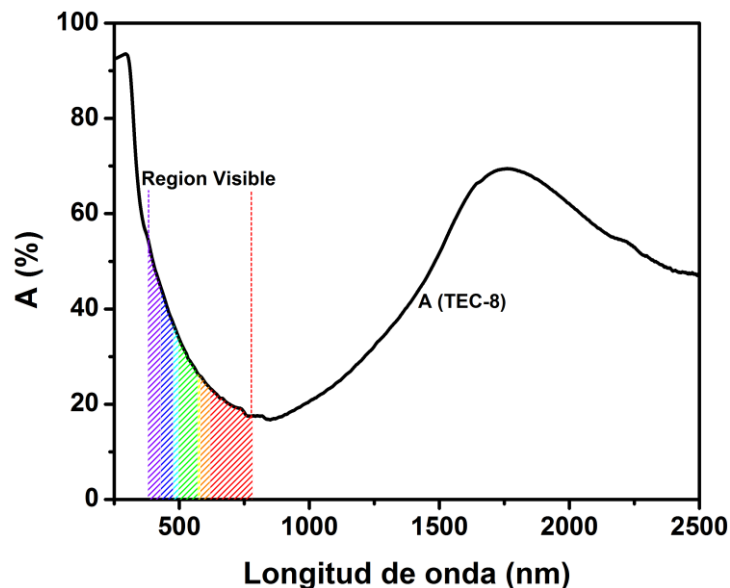


Figura II.2 Gráfica de absorptancia óptica para el TEC-8.

II.1.2. Grafito como contacto trasero

Como contacto trasero de las estructuras fotovoltaicas que aquí se presentan se usa pintura de grafito coloidal (SPI-05006-AB). Esta pintura cuenta con partículas de micro-grafito dispersadas uniformemente en isopropanol que se secan al aire rápidamente a temperatura ambiente. Está formulada con una pequeña cantidad de un polímero especial para dar características adhesivas adicionales a la pintura.

El electrodo de grafito se aplica a mano con un pincel de cerdas finas. El área que abarca la pintura de grafito definirá el área de la celda. Varias capas de esta pintura son colocadas en cada electrodo hasta disminuir la resistencia de cuadro R_{\square} a menos de 1 k Ω . El contacto de grafito tiene una función de trabajo de aproximadamente 5 eV y se considera inerte con el material.

A continuación, los electrodos de grafito son sometidos a un tratamiento térmico de 300 °C por 30 minutos en atmosfera de N₂ y presión de 20 Torr en un horno de vacío. Este tratamiento facilita la reducción de la R_{\square} del electrodo de carbono de 1 k Ω a 30 Ω aproximadamente y asegura la estabilidad operacional de la celda.

Se coloca pintura coloidal de plata (SPI) sobre los electrodos de carbón con un pincel de cerdas finas y se deja secar a temperatura ambiente durante 30 minutos.

II.2. Película delgada de CdS por depósito químico como capa ventana

Existe una gran cantidad de reportes en la literatura que hacen mención del uso de la película de CdS como capa ventana en diferentes estructuras de celda [62, 63]. En nuestro grupo de trabajo, se han desarrollado celdas solares de estructura muy simple incorporando esta película delgada como capa ventana y obteniendo buenos resultados [30, 64 y 65].

En el presente trabajo, se desarrollan dispositivos fotovoltaicos que utilizan CdS como capa ventana, obtenidas mediante el método de depósito químico y utilizando la formulación reportada por Nair *et al.* [56].

II.2.1. Metodología de depósito químico

Para el depósito de la película delgada de CdS se utiliza una solución acuosa que involucra los reactivos indicados en la Tabla II.1: nitrato de cadmio, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, como fuente de iones Cd^{2+} ; citrato de sodio, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, como agente acomplejante; amoníaco acuoso (aq), NH_4OH , como acomplejante y fuente de iones OH^- para la liberación de S^{2-} por hidrólisis del compuesto tiourea [66] y; tiourea, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, que cumple una doble función, es fuente de iones S^{2-} y también acomplejante. Los reactivos utilizados son de la marca Fermont, Baker Analyzed y Aldrich.

Tabla II.1 Reactivos para el depósito de la película de CdS

REACTIVO	MOLARIDAD (mol dm^{-3})	CANTIDAD (ml)
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.1	20
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	1	12
NH_3 (aq)	15	1.6
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	1	4
H_2O	---	42.4
TOTAL		80

Seis piezas de FTO y/o sustratos Corning, se montan verticalmente en un vaso de precipitado con un volumen de 80 ml de la solución. El vaso de precipitado fue colocado en un baño de recirculación a $80\text{ }^\circ\text{C}$, como se muestra en la Figura II.3, con una duración de depósito de 55 min. Para esta duración de depósito se obtiene un espesor (d) promedio de 80 nm. Se utiliza un perfilómetro de lápiz óptico Ambios XP200 para determinar el espesor de la película delgada creando un “escalón” con ácido clorhídrico (HCl) entre los sustratos corning y/o FTO y el CdS.

Las películas obtenidas tienen un color dorado respecto a la luz del día reflejada, es decir, poseen reflectancia especular. Las películas al salir del baño son cristalinas (corroborado a través de XRD) y presentan fotosensibilidad.

Se realizan tratamientos térmicos pos-depósito para modificar la conductividad eléctrica de la película. Este tratamiento térmico ayudará a limpiar la superficie de la película, eliminando impurezas o aglomerados que pudieran formarse durante el depósito químico, contribuyendo así a la formación de una película homogénea.

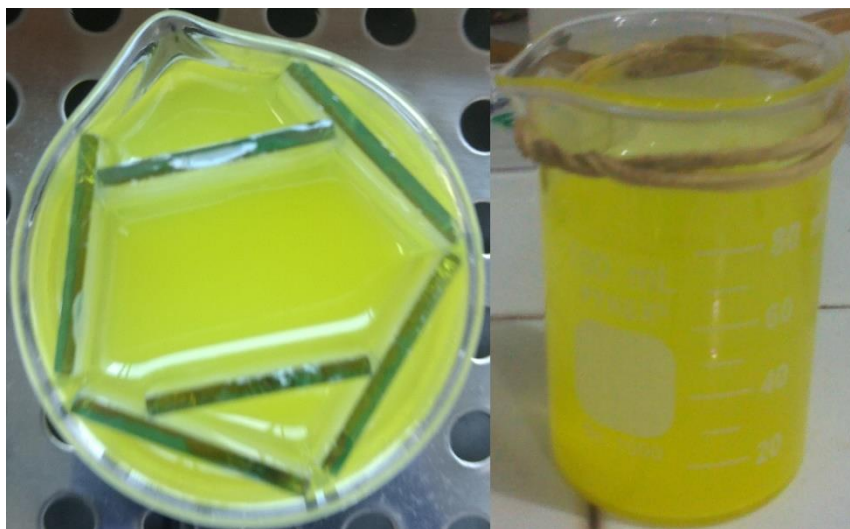


Figura II.3 Depósito químico de CdS

El tratamiento térmico se realizó a una temperatura de 300 °C en aire a presión de una atmosfera. La duración del tratamiento se varió entre 15 minutos y 45 min. Se midió el espesor de la película nuevamente después del tratamiento térmico y se encontró una disminución de espesor hacia 70 nm.

II.2.2. Caracterización estructural

En este trabajo se ocuparon las técnicas de Difracción de Rayos-X (X-Ray diffraction, XRD, por sus siglas en inglés) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, por sus siglas en inglés) para el estudio composicional y estructural de los materiales preparados.

Los patrones de XRD de la película delgada de CdS fueron obtenidos mediante un difractor Rigaku Ultima IV con radiación de Cu- k_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El ángulo entre el plano de la muestra y el haz de rayos-X fue de 0.5° (ángulo de haz rasante). La Figura II.4 muestra los picos de difracción de la película delgada de CdS con el tratamiento térmico a 300 °C en aire y sin éste (S/T).

Las películas cristalizan en estructura cristalina hexagonal (Greenockite) correspondiente a la ICDD-PDF (International Centre for Diffraction Data Powder

Diffraction File-PDF): 01-074-9663. Los picos de XRD son muy visibles en los ángulos de Bragg (2θ) correspondientes a los planos de difracción; (100), (002), (101) y (110), picos que pertenecen al CdS tal como están contenidos en el archivo PDF.

Se determina un tamaño de cristal (D) de 4 nm para el pico de difracción (100) para el CdS sin tratamiento térmico o/y una vez sometido la película a tratamiento térmico. El pico de difracción (110) sugiere un tamaño de cristal de 6 nm.

La película de CdS horneada a 300 °C en aire muestra un crecimiento preferencial de los planos (002) paralelos al sustrato. No se muestra ninguna contribución de los picos atribuidos al CdO (PDF: 00-005- 0640), por lo que se deduce que ninguna parte de la película es transformada a CdO a pesar del tratamiento térmico en aire.

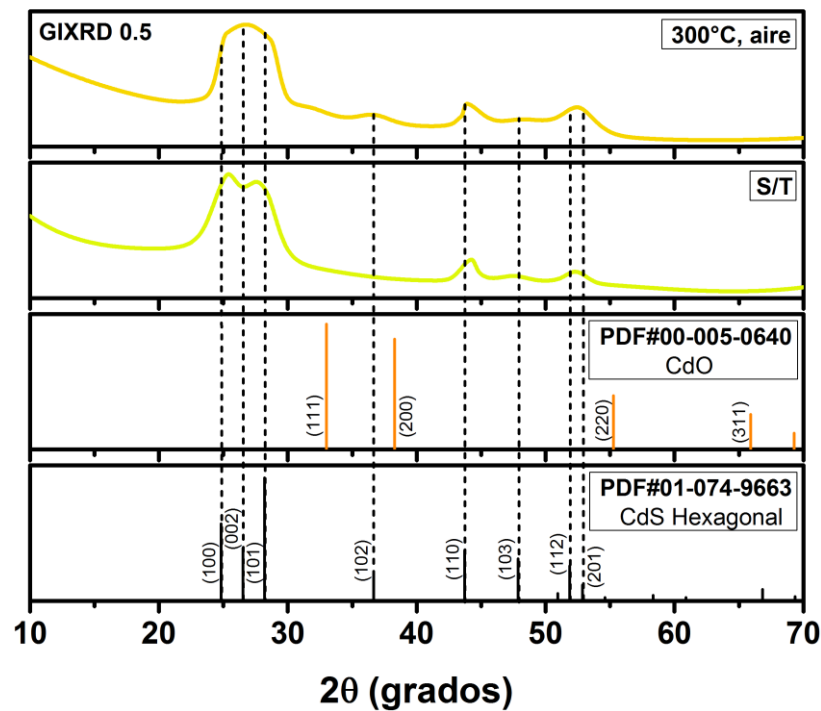


Figura II.4 Patrón de XRD para la película delgada de CdS.

La información cualitativa sobre la composición química de las películas se obtuvo a partir del EDS producido por un haz de electrones de 7 keV que incide sobre la muestra dentro de un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 1550 U.

La Figura II.5 muestra la gráfica de EDS para estas películas. La Tabla II.2 muestra las cantidades encontradas de cada elemento en la película. Se hace una comparación entre los elementos que el equipo detecta y los elementos que estamos seguros que se encuentran en ella (elementos confirmados).

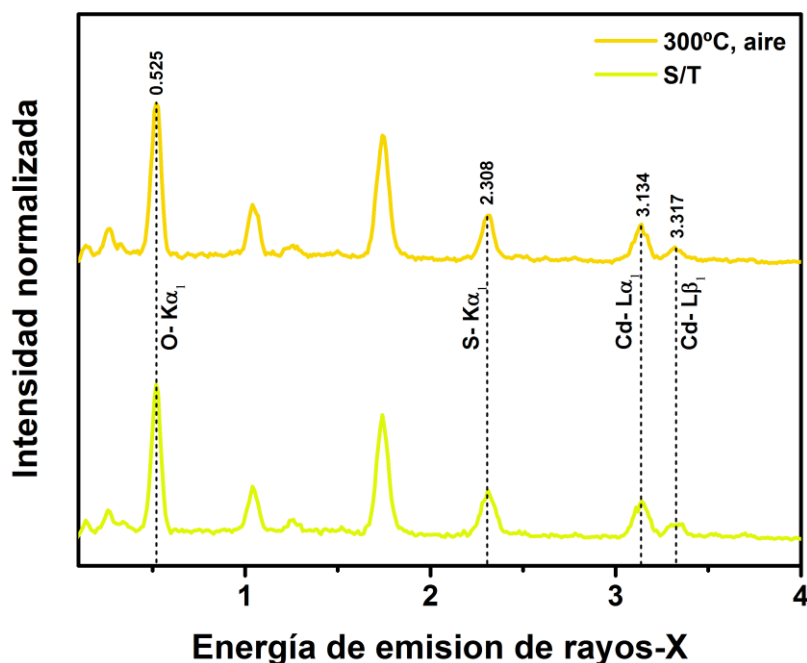


Figura II.5 Gráfica de EDS para las películas de CdS con y sin tratamiento térmico.

Se observa una disminución en el porcentaje de Cd en la película tratada térmicamente. Es posible que el tratamiento térmico funcione para eliminar excesos de sales de Cd que se encuentren adheridas a la superficie de la película.

Tabla II.2 Análisis de EDS para las películas de CdS

CdS		SIN TRATAMIENTO		CON TRATAMIENTO	
ELEMENTO		% Atómico	% Confirmado	% Atómico	% Confirmado
O	K	81		82	
S	K	8	42	8	44
CD	L	11	58	10	56

II.2.3. Propiedades ópticas

En general, la radiación electromagnética que incide normal a la superficie de una película delgada semiconductor se transmite, refleja y absorbe a distintas fracciones de la intensidad de radiación que incide. De acuerdo a la literatura [67], la fracción transmitida (T), reflejada (R) y absorbida (A), están relacionadas como lo muestra la ecuación II.1:

$$A + T + R = 1 \quad (\text{II.1})$$

Los coeficientes de reflexión, absorción y transmisión dependen del material de la muestra y de la longitud de onda de la luz incidente (λ) [68]. Las propiedades ópticas de R y T fueron medidas con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3600 que tiene la capacidad de medir en un intervalo de longitud de onda que va desde 250 nm hasta 2500 nm. Los datos fueron obtenidos al hacer incidir radiación monocromática sobre la película delgada y se presentan en la Figura II.6. Se muestra la variación de las propiedades de la película de CdS al aplicarle el tratamiento térmico a 300 °C en aire y presión de una atmosfera.

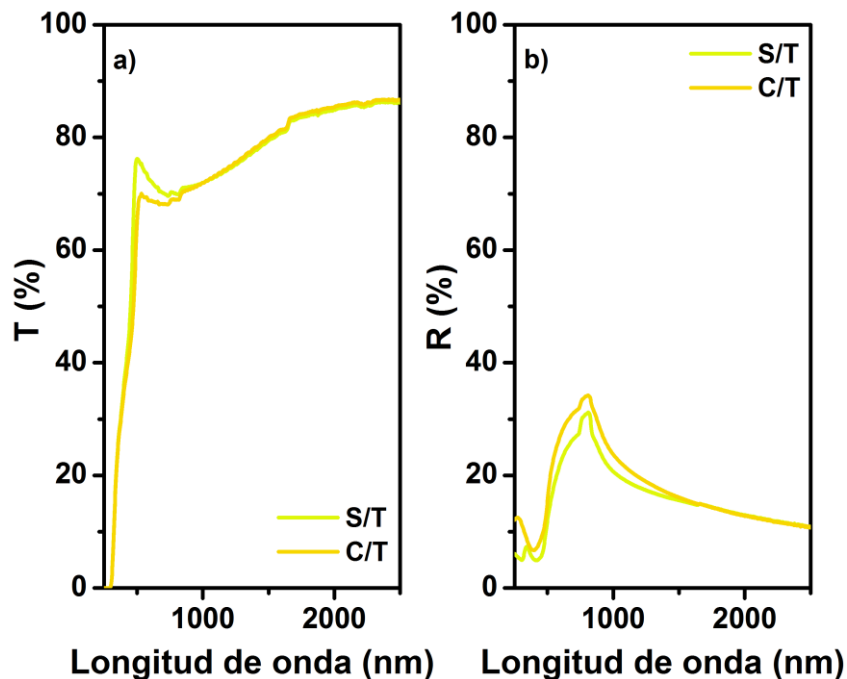


Figura II.6 a) Transmitancia y b) Reflectancia de las películas de CdS con tratamiento térmico (C/T) y sin tratamiento térmico (S/T).

Estos datos se utilizaron para calcular el coeficiente de absorción óptico (α) de las películas delgadas mediante la ecuación (II.2), en donde d es el espesor de la película.

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

Para determinar la brecha de energía del material se utiliza la relación que se muestra en la ecuación (II.3), obtenida de la literatura [67,69].

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^n \quad (\text{II.3})$$

En esta ecuación h es la constante de Planck, por lo que $h\nu$ es la energía asociada al fotón, α es el coeficiente de absorción óptico, E_g es la brecha de energía del material y, B es una constante que depende del índice de refracción y las masas efectivas respectivamente [67], n es un índice que caracteriza el proceso de absorción óptico.

El valor de n indica la naturaleza de la transición electrónica. Para la brecha de energía con transición directa permitida n toma el valor de $\frac{1}{2}$ y, para transición directa prohibida $n = \frac{3}{2}$. Para la brecha de energía con transición indirecta permitida $n = 2$ y, para transiciones indirectas prohibidas $n = 3$ [69].

La relación lineal que se emplea para obtener la E_g del material incluyendo la naturaleza de la transición se realizó trazando el argumento clásico de Tauc [68]. Este método consiste en graficar $(\alpha h\nu)^{1/n}$ contra $(h\nu)$ para las películas y variar el valor de n para identificar el mejor ajuste y por lo tanto el tipo de transición característica del material.

Cerca del valor de E_g del material la absorción se hace más fuerte y muestra una región lineal en la gráfica. Esta porción lineal de la gráfica se extrapola al eje de la energía del fotón y el valor en el que éste eje sea interceptado corresponderá a la brecha de energía del material.

Se ha reportado con anterioridad que el CdS cuenta con una brecha de energía con transición directa permitida [56]. Al realizar la extrapolación de la región lineal en la gráfica $(\alpha h\nu)^2$ contra la energía del fotón ($h\nu$), se obtiene la brecha de energía del CdS [70].

En la Figura II.7 a) se puede apreciar la gráfica de α contra $h\nu$ y la variación que existe al aplicarle un tratamiento térmico. Por otro lado, en la figura II.7 b) se presenta la brecha de energía de las películas de CdS con tratamiento térmico y sin tratamiento térmico. Se calcula un α mayor a 10^4 cm^{-1} para estas películas delgadas.

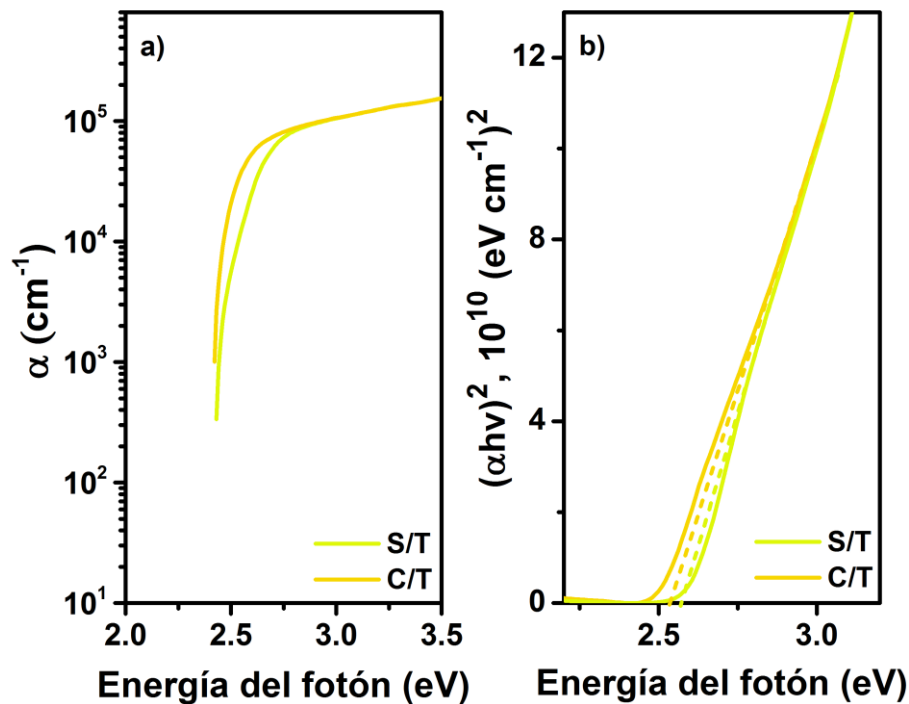


Figura II.7 a) Coeficientes de absorción y b) análisis de E_g en transición directa permitida para las películas de CdS

Se determina una brecha de energía de 2.57 eV para la película de CdS sin tratamiento térmico. Se observa una ligera reducción en la brecha de energía del material, igual a 0.04 eV, al ser tratado térmicamente a 300 °C por lo que ésta película delgada posee una brecha de energía de 2.53 eV. El cambio en la brecha de energía se atribuye a la ligera mejora de la cristalinidad en las películas inducida por el tratamiento térmico post-deposito.

II.2.4. Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica se realiza a través de la medición de fotorrespuesta, la cual consiste en obtener datos de corriente (I) bajo iluminación y en oscuridad del material. Se usa un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje Keithley 230.

Se coloca un par de contactos eléctricos a las muestras que deseamos analizar. Estos contactos pueden ser de cualquier metal que se pueda adherir a la película a analizar, pero no debe ser susceptible a una reacción química con el material de la película. Generalmente, se pintan contactos de plata o de grafito. Los electrodos deben tener una longitud conocida y una separación entre ellos que también se pueda conocer para facilitar los cálculos. Por lo general, se pintan de 5 mm de largo y con una separación entre ellos de 5 mm como se muestra en la Figura II.8 a).

Se aplica un voltaje a la muestra y se mantiene en oscuridad un determinado tiempo. Posteriormente se ilumina la película delgada por el tiempo que el usuario decida como se muestra en la Figura II.8 b), y finalmente se vuelve a dejar a la muestra en oscuridad. Durante este tiempo de medición, el equipo va recopilando datos de corriente producida por la muestra, los cuales nos proporcionará para los respectivos cálculos.

Todas las mediciones se realizaron manteniendo la muestra durante 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación y un tiempo total de medición de 60 s.

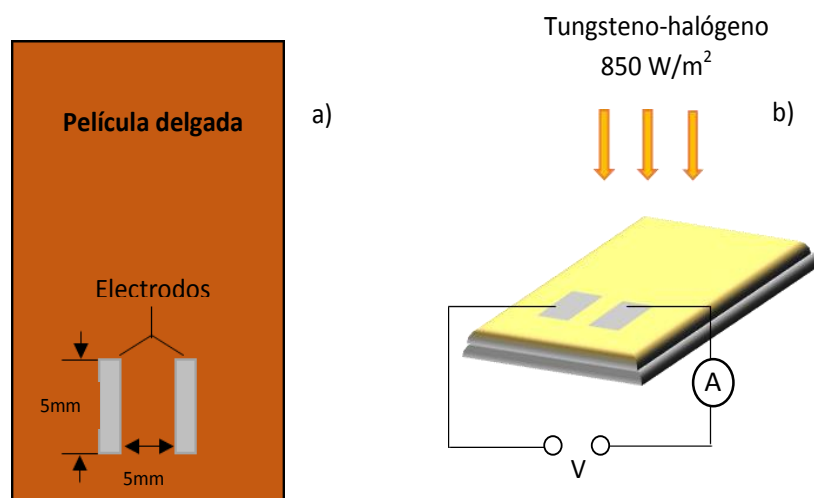


Figura II.8 a) Colocación de contactos y b) forma de realizar la medición de fotorrespuesta.

El voltaje aplicado dependerá del material que se quiera analizar. Para las muestras de CdS fue de 10 V. Al conocer estos datos, podemos calcular la conductividad eléctrica (σ) del material, teniendo en cuenta las siguientes formulas:

$$R = \frac{V}{I}, \quad \rho = \frac{Rld}{b}, \quad \sigma = \frac{1}{\rho} \quad (II.4)$$

Donde ρ es la resistividad, b es la distancia entre los electrodos, l es la longitud de los electrodos, d es el espesor de la película, V es el voltaje aplicado y σ es la conductividad eléctrica.

La Figura II.9 muestra las conductividades obtenidas para las diferentes películas de CdS. Se hace una comparación entre la película de CdS sin tratamiento térmico y la película con tratamiento térmico a 300 °C.

Se observa que la conductividad del CdS sin tratamiento térmico en oscuridad es de $\sigma_{\text{obs}} = 5.21 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y al momento de iluminarla cambia su conductividad hasta en 5 órdenes de magnitud, llegando a una conductividad bajo iluminación de $\sigma_{\text{luz}} = 2.42 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Por otro lado, la conductividad en oscuridad del CdS tratado térmicamente es de $\sigma_{\text{obs}} = 2.53 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y al momento de iluminarla alcanza una conductividad de $\sigma_{\text{luz}} = 2.81 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

En ambas películas delgadas se observa el efecto de retención de cargas al momento de apagar la luz en la medición (40 s). Este efecto ha sido muy reportado y es relevante para la operación de celdas solares de películas delgadas que usan CdS como película tipo-n [71, 72]. Esta caída larga y persistente en las curvas se asocia a imperfecciones en el material, mismas que constituyen estados trampa. Estas imperfecciones podrían ser deficiencias de azufre que crean vacancias o alta concentración de defectos en las fronteras de granos cristalinos en la película depositada por baño químico [66].

La película delgada de CdS con tratamiento térmico presenta un decaimiento de la conductividad eléctrica hacia el equilibrio más rápido después del tiempo de iluminación, por lo que es probable que el tratamiento térmico esté funcionando para

eliminar los excesos de defectos en las fronteras de grano de la película [66] y estados trampa. La reducción en general de la conductividad eléctrica se debe a la incorporación de oxígeno en las fronteras de grano cristalinos que es perjudicial para la movilidad de portadores de carga.

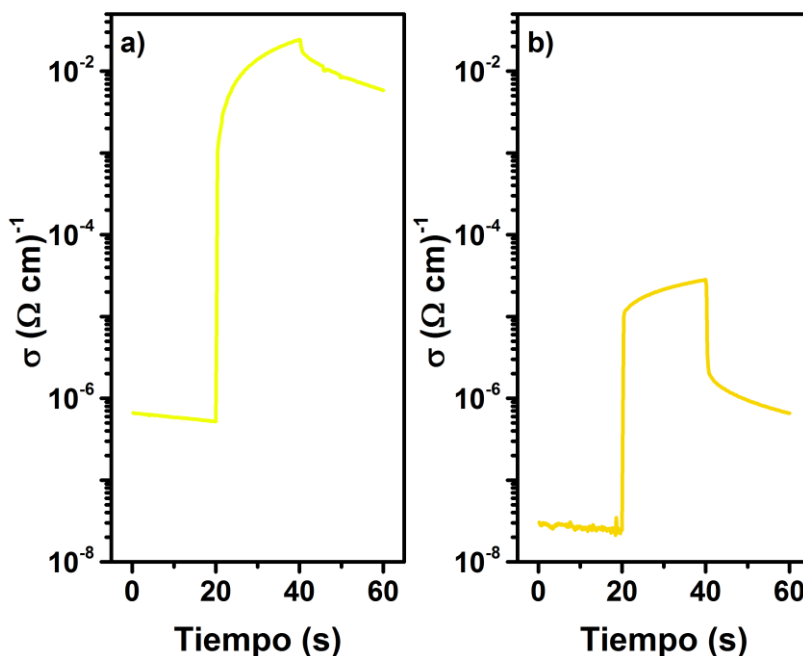


Figura II.9 Fotorrespuesta de la película delgada de CdS a) sin tratamiento térmico y b) con tratamiento térmico en aire.

II.3. Película delgada de ZnS como capa transparente resistiva

La estructura de celda solar más sencilla que puede existir es la unión de dos semiconductores, un semiconductor tipo-p y un semiconductor tipo-n. Como material tipo-n o ventana, se ha utilizado ampliamente el CdS. La función que la ventana debe cumplir es transmitir la mayor cantidad de la radiación solar posible para que ésta pueda llegar al absorbedor y poder ser aprovechada.

Los espesores de CdS que generalmente se ocupan en celdas solares de película delgada van de 80 nm hasta 300 nm (dependiendo de la tecnología). A estos espesores se pueden apreciar fenómenos como reflexión de la radiación en las interfaces y la absorción en la película de CdS [73]. Las pérdidas ocurridas reducen

la transmisión de la radiación hacia el absorbedor, por lo que no contribuyen en la fotocorriente generada [74], lo que se traduce en pérdidas en las eficiencias de conversión de los dispositivos fotovoltaicos.

Las pérdidas por absorción óptica en la capa ventana pueden ser reducidas al adelgazar la película de CdS. Sin embargo, espesores de CdS menores a 50 nm no son considerados debido a su alta probabilidad de presentar discontinuidad en la película, lo que a su vez podría producir cortos en la celda [75, 76].

Se necesita una disminución en el espesor del CdS para proveer una unión fotovoltaica con baja concentración de defectos y con alto voltaje de circuito abierto (V_{oc}) pero, ¿Cómo hacerlo y evitar los efectos perjudiciales que esto conlleva? La literatura nos dice que esto se puede lograr mediante la incorporación de una capa transparente resistiva. Una capa resistiva es comúnmente añadida en celdas de CdTe (teluro de cadmio) y CIGS (cobre, indio, galio, selenio), entre el contacto frontal y la película delgada de CdS, principalmente para evitar cortos que causan reducción en el V_{oc} y FF [77].

Entre otros beneficios que se pueden obtener al incorporar una capa transparente resistiva a una estructura de celda solar se encuentran los siguientes: i) previene la inter-difusión de especies químicas entre el contacto frontal y CdS [78, 79]; ii) previene la formación de cortos debido a la presencia de *pinholes* en la capa de CdS cuando el espesor es reducido [80]; iii) lleva a una mejora en el V_{oc} y FF , lo que incrementa la eficiencia de conversión de las celdas [73 - 82] y iv) mejora la respuesta espectral en la región de longitudes de ondas cortas [73, 78 y 79].

La presencia de esta capa puede reducir la cantidad de radiación que llega al absorbedor cuando es introducida como capa intermedia. Por esto, la capa transparente resistiva debe satisfacer ciertas propiedades ópticas como brecha de energía amplia, espesor pequeño, debe ser compacta y libre de hoyos además de contar con una alta transmitancia óptica para obtener la máxima fotocorriente que puede producir el dispositivo.

Se plantea la incorporación de varias películas delgadas para cumplir la función de capas transparentes resistivas. Entre estas se encuentran óxido de estaño (SnO_2 , producido por depósito químico), óxido de estaño dopado con antimonio ($\text{SnO}_2:\text{Sb}$, por *sputtering*) y sulfuro de zinc (ZnS , obtenido por depósito químico). En este trabajo sólo se muestra la caracterización de la película de ZnS por ser la que dio mejores resultados en una estructura de celda solar.

II.3.1. Metodología de depósito químico

Se preparan películas delgadas de sulfuro de zinc (ZnS) utilizando la formulación reportada [83]. El depósito involucra una solución acuosa preparada con los reactivos que se mencionan en la Tabla II:3.

La composición del baño químico involucra el uso de ZnSO_4 como fuente de Zn^{2+} ; pH10 (mezcla de NH_4Cl y NH_4OH) para regular el pH de la solución; trietanolamina, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, como agente acomplejante; tioacetamida, CH_3CSNH_2 , como fuente de iones azufre S^{2-} ; y agua destilada. Los reactivos utilizados son de la marca Fermont y Baker, los cuales cuentan con una pureza del 99.9%. A partir de los iones liberados en la solución, la película delgada de ZnS se forma como:



Tabla II.3 Composición del baño químico para el depósito de la película de ZnS .

REACTIVO	MOLARIDAD (mol dm^{-3})	CANTIDAD (ml)
ZnSO_4	1	5
pH10	-	4.4
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3.7	5.4
CH_3CSNH_2	1	2
H_2O	-	83.2
TOTAL		100

Los reactivos se mezclan en el vaso de precipitado tal cual el orden en que aparecen en la tabla. La formulación reportada aquí es como en [83] donde se podría decir

que los reactivos están al 100%. Se opta por reducir la concentración de los reactivos al 50% y al 25% de la Tabla II.3 para obtener películas delgadas de espesor menor a 80 nm. Se estableció una duración de depósito de 18 h a temperatura constante de 25 °C, con lo que de acuerdo a lo reportado [84] obtendríamos un espesor de película aproximadamente de 70 nm, lo que consideramos como el espesor deseado para estructura de la celda solar.

Las películas se adhirieron muy bien a los sustratos Corning y al FTO. Poseen un ligero tono de color oro-azul al verlas contra la luz del día reflejada. El espesor de estas fue medido con un perfilómetro Ambios XP200 al crear un “escalón” entre la película de ZnS y el FTO. Se midieron espesores promedio de 90 nm para este tipo de películas.

Posteriormente se aplicaron capas de CdS de diferentes espesores (50 nm - 80 nm) que corresponden a la duración de depósito de CdS, que va desde 30 min hasta 55 min. En seguida se aplicó el mismo tratamiento térmico de 300 °C en aire y presión atmosférica. Se encontró que el espesor de CdS óptimo es de 60 nm cuando se incorpora la capa de ZnS de 90 nm a la estructura. Los espesores medidos con el perfilómetro se redujeron a 50 nm para la capa de CdS y 60 nm para la película de ZnS después de aplicarles el tratamiento térmico.

II.3.2. Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos-X de la película delgada de ZnS+CdS fueron obtenidos mediante un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación de Cu- k_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

En la Figura II.10 se muestra el patrón XRD obtenido para las películas de ZnS+CdS sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico medidas con ángulo 0.5° de haz rasante. La figura presenta una comparación entre el PDF de ZnS con estructura cristalina hexagonal (PDF: 00-036-1450) y el PDF de CdS con la misma estructura cristalina hexagonal (PDF: 01-074-9663).

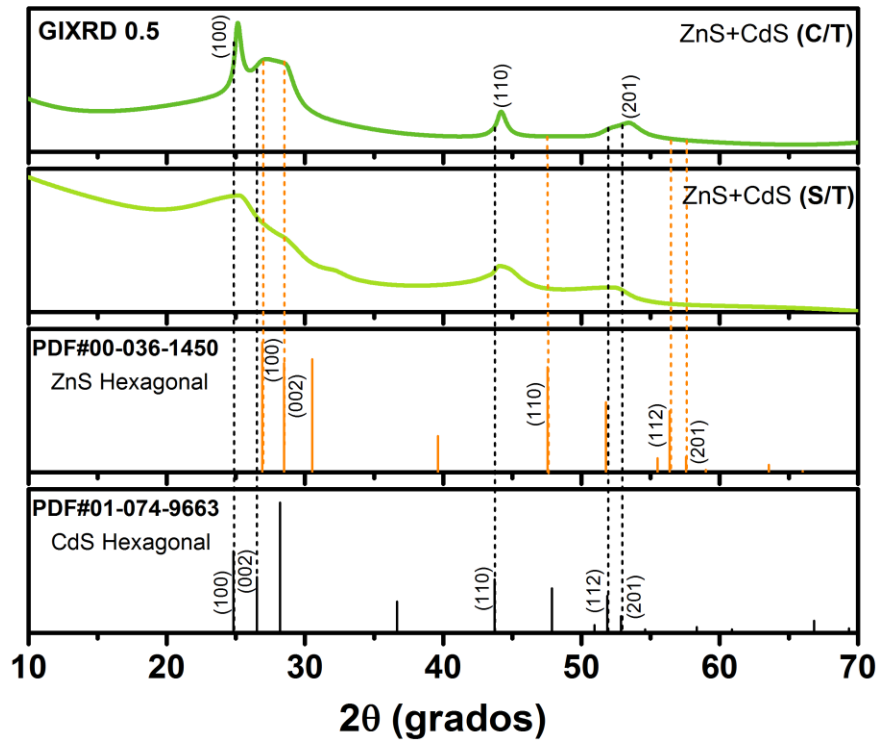


Figura II.10 Difracción de Rayos X para la película de ZnS+CdS.

En la figura, los picos de difracción de la muestra no corresponden directamente a alguno de los compuestos que la conforman. Los picos se encuentran entre los patrones característicos de ZnS y CdS, lo que sugiere la formación de una solución sólida entre estos, promovida por el tratamiento térmico de la película a 300 °C en aire. Se nota que los picos de difracción del material están más cercanos a los picos de CdS, lo que puede dar un indicio de la mayor cantidad de CdS contenida en la solución sólida.

Se utilizaron los planos (100), (110) y (201) de la muestra para determinar sus parámetros de red a partir de su posición en el eje 2θ . Los planos (002) y (101) también sugieren la formación de la solución sólida pero son más difíciles de analizar.

La Tabla II.4 muestra los parámetros de red calculados para la solución sólida. El valor de la distancia interplanar entre los planos ($d_{(hkl)}$) fue obtenido de la carta de difracción de la muestra para cada plano analizado. Al conocer las distancias

interplanares se calculan los parámetros de red que debería tener la nueva celda unitaria de la solución sólida, a través de la relación dada por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (II.6)$$

dónde d es la distancia interplanar; h , k y l son los índices de Miller y brindan información acerca del plano que se analiza; a y c son los parámetros de la red hexagonal.

Para determinar el valor de a se sustituyeron los valores de h , k y l del plano (100) en la ecuación (II.6) así como el valor de d para este plano. En una estructura cristalina hexagonal a y b son iguales por lo que el siguiente paso fue calcular el valor de c con los valores del plano (201). La sustitución de Cd por Zn conduce a una disminución en los parámetros de red y por tanto en el volumen de la celda unitaria.

Tabla II.4 Parámetros de red para la solución sólida entre ZnS y CdS

PARÁMETROS	ZnS	CdS	MUESTRA
a (Å)	3.821	4.137	4.090
b (Å)	3.821	4.137	4.090
c (Å)	6.257	6.716	6.666
VOL (Å ³)	79.117	99.519	96.483
$2\theta_{(100)}$ (°)	26.910	24.830	25.118
$d_{(100)}$ (Å)	3.310	3.582	3.542
$2\theta_{(110)}$ (°)	47.560	43.730	44.149
$d_{(110)}$ (Å)	1.910	2.068	2.050
$2\theta_{(201)}$ (°)	57.580	52.860	53.490
$d_{(201)}$ (Å)	1.599	1.731	1.712

Se determina la composición de este material como Zn_{0.14}Cd_{0.86}S mediante la suposición de variación proporcional de las constantes de red en función de la composición química en cristales iso-estructurales. El tamaño de cristal encontrado

fue de 15 nm para el plano (100) mientras que para el plano (110) se determina un tamaño de cristal de 11 nm.

Para la medición de EDS se incidió un haz de electrones de 7 keV. Los resultados se presentan en la Figura II.11 donde se muestra la gráfica de EDS para este material y se señala la posición en KeV donde los elementos que lo componen emiten fotones con esta energía. .

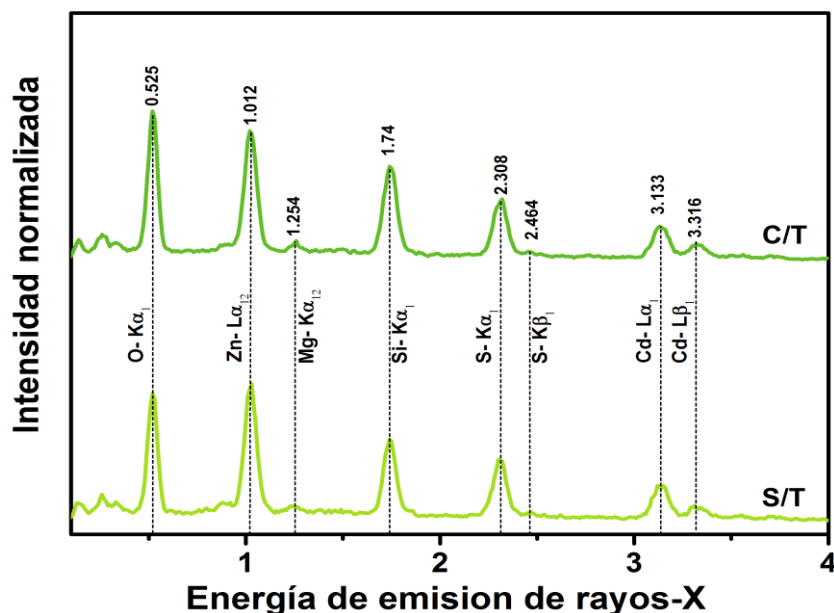


Figura II.11 EDS para la película de $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$.

La Tabla II.V contiene información sobre la composición química de la película delgada de $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$, obtenida a partir de la medición de EDS.

Tabla II.5 Composición química de la película delgada de $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$

ZnS + CdS		SIN TRATAMIENTO		CON TRATAMIENTO	
ELEMENTO		% Atómico	% Confirmado	% Atómico	% Confirmado
O	K	58		60	
Mg	K	1		1	
Si	K	10		11	
S	K	11	34	10	35
Zn	L	11	36	10	35
Cd	L	9	30	8	30

Los elementos de O, Mg y Si corresponden a elementos que conforman el sustrato de vidrio Corning sobre el cual se deposita la película que se desea analizar.

La ausencia de CdO en el XRD, y la gran cantidad de oxígeno de 58% atómico, no permitió discernir la composición química de esta película mediante el EDS. Esto implica...

II.3.3. Propiedades ópticas

Reflectancia y transmitancia fueron medidas con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3600 en un intervalo de longitud de onda de 250 nm hasta 2500 nm. En la Figura II.12 se muestran los resultados obtenidos en la medición.

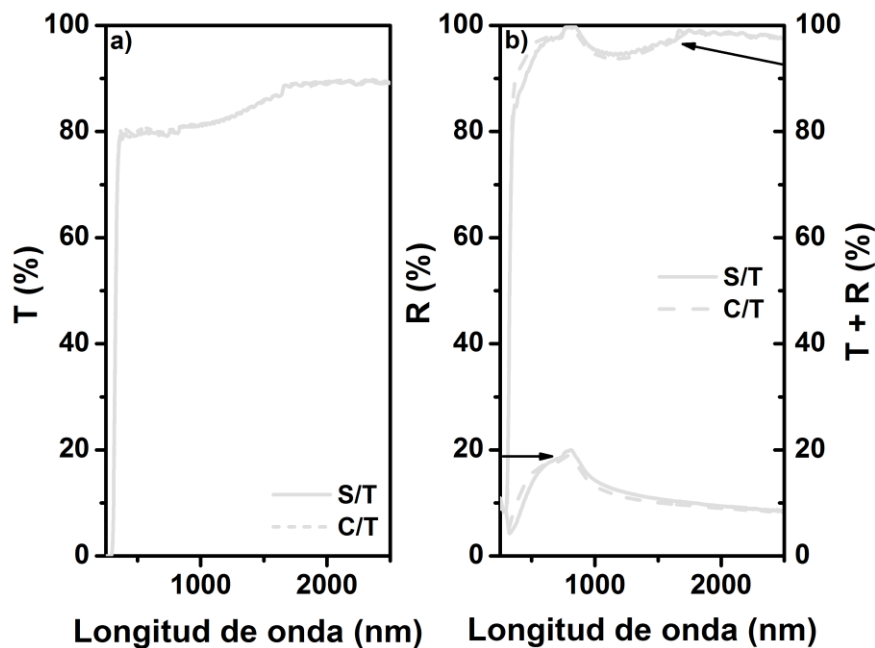


Figura II.12 a) Transmitancia de la película delgada de ZnS y b) Reflectancia y T+R de la película delgada de ZnS

La gráfica mostrada en la Figura II.12 a) corresponde a la medición de transmitancia de la película de ZnS. Se puede observar que esta película posee un alto porcentaje de transmitancia por arriba del 80% y que ésta no varía con el tratamiento térmico realizado a 300 °C, por lo que resulta atractiva para aplicaciones en la estructura fotovoltaica.

La Figura II.12 b) muestra, en el eje vertical izquierdo, la reflectancia óptica de la misma película de ZnS, mientras que en el eje vertical derecho se muestra la suma de la transmitancia y reflectancia de la película. Se observa un ligero cambio en la reflectancia de la película cuando recibe el tratamiento térmico, mismo que provoca la modificación de las curvas de $T+R$. Este comportamiento indica un cambio en la brecha de energía del material. Podemos apreciar que la curva de $T+R$ comienza a disminuir en la región de los 300 nm a 400 nm, lo cual indica que la película comienza a absorber parte de la radiación y nos da una idea del valor de su brecha de energía.

La curva que se muestra en la gráfica de $T+R$ en la región de los 800 nm a los 1600 nm, aproximadamente, corresponde a un fenómeno de absorción en esa zona típico del vidrio Corning que se utilizó como sustrato para crecer las películas.

Con los datos de T y R se calcula el coeficiente de absorción óptico del material mediante la ecuación (II.2) y posteriormente se calcula la brecha de energía con ayuda de la ecuación (II.3) y utilizando el método Tauc. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura II.13.

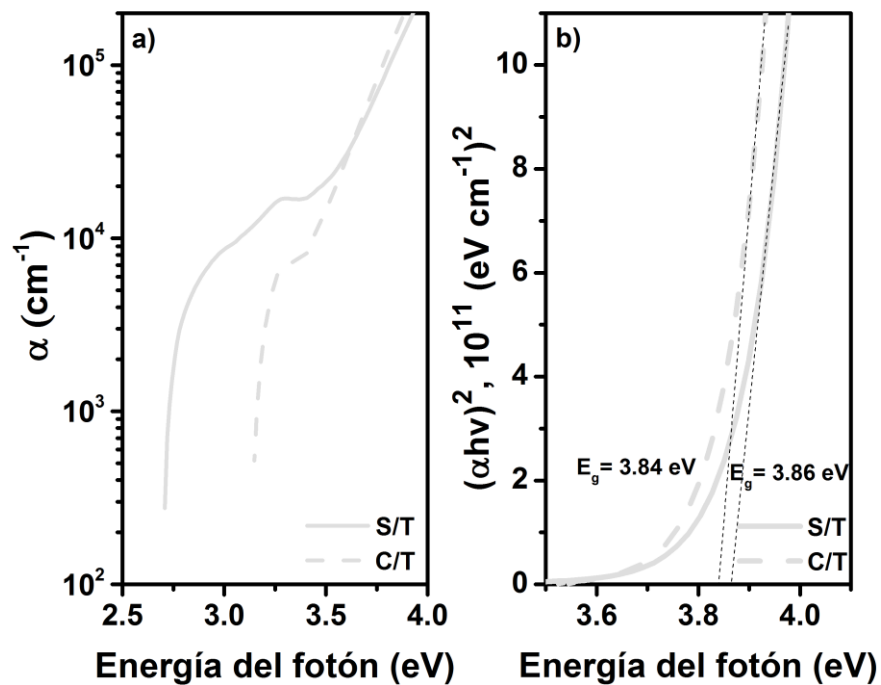


Figura II.13 a) Coeficiente de absorción óptica para las películas de ZnS y, b) Brecha de energía óptica.

Resulta difícil determinar con exactitud el coeficiente de absorción óptico de este material ya que a longitudes de onda por debajo de 330 nm (equivalente a 3.75 eV) la absorción óptica del sustrato de vidrio interfiere con la absorción óptica de la película de ZnS [84]. Se observa que el coeficiente de absorción se encuentra en el orden de 10^4 cm^{-1} , lo que concuerda con lo reportado por algunos autores [85, 86]. La misma grafica pareciera indicar que el tratamiento térmico incrementa la brecha de energía. Esto podría atribuirse a la **re-evaporación de azufre** debido a la temperatura del tratamiento térmico [85], pero al calcular la brecha de energía mediante el método Tauc todo vuelve a la normalidad, por lo que una interferencia durante la medición sería más razonable.

Se determina una brecha de energía con transición directa permitida de **3.86 eV** para la película de ZnS *as-deposited* y **3.84 eV** para la película de ZnS con tratamiento post-deposito. La brecha de energía de ZnS en bulto es de 3.65 eV a 3.8 eV [87, 38]. Esto sugiere que las películas aquí presentadas poseen muy poca cristalización, lo cual conlleva a confinamiento cuántico de los portadores de carga [89], un efecto muy observado en películas delgadas depositadas químicamente.

II.3.4. Propiedades eléctricas

Se midió la fotorrespuesta de las películas de ZnS bajo iluminación y en oscuridad para determinar su conductividad eléctrica. Se usó un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje Keithley 230. Se aplicaron voltajes desde 10 V hasta 50 V usando las relaciones mencionadas en la ecuación (II.4).

Se calcula una conductividad en el orden de $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para las películas *as-deposited* que no resultaron ser fotosensibles. Este comportamiento ya se había reportado anteriormente por otros autores [90, 84]. Se esperaba que el horneado a 300 °C diera lugar a películas con diferente conductividad y fotosensibilidad [84] pero el presente no resultó ser así. Las películas mantienen una conductividad muy similar y continúan siendo no fotosensibles después del tratamiento post-deposito.

Se decide realizar la misma medición de fotorrespuesta pero esta vez incluyendo las películas de CdS (horneado y sin hornear), depositadas sobre la película de ZnS para observar el comportamiento de la unión de estos materiales. Para este caso, se aplicó un voltaje de 10 V. La Figura II.14 muestra los valores obtenidos. Se determina una conductividad en la oscuridad de $\sigma_{\text{obs}} = 6.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y una conductividad bajo iluminación de $\sigma_{\text{luz}} = 5.21 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para la unión de la películas de ZnS mas la película de CdS. Por otro lado, al unir la película delgada de ZnS con la película de CdS y aplicarles tratamiento térmico juntas, la conductividad se modifica ligeramente pero la fotosensibilidad se mantiene dentro del mismo orden. Esta vez la conductividad en oscuridad calculada es de $\sigma_{\text{obs}} = 2.55 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la conductividad bajo iluminación es de $\sigma_{\text{luz}} = 1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

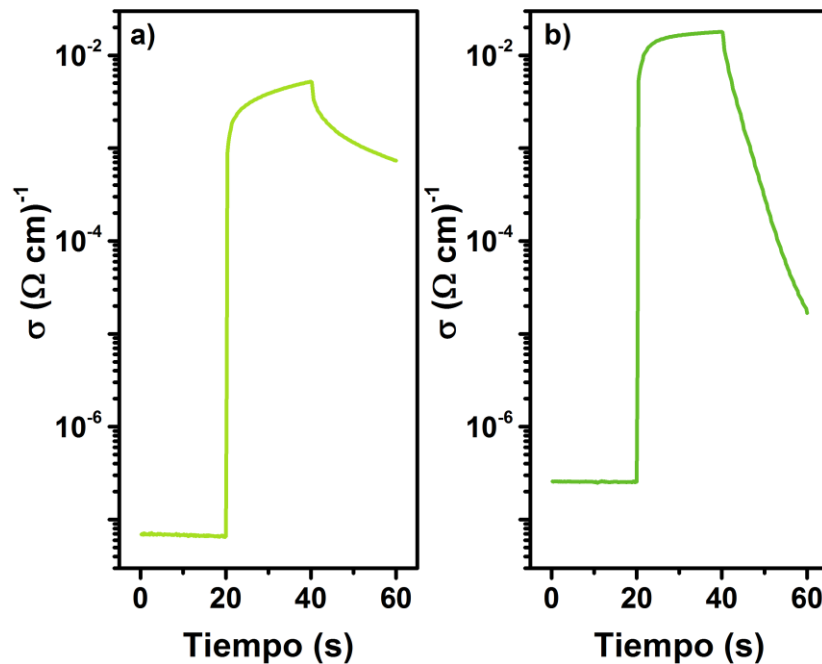


Figura II.14 Conductividad de la película delgada de ZnS + CdS a) sin tratamiento térmico en aire y, b) con tratamiento térmico en aire.

Como se planteó en el apartado de caracterización estructural, la formación de una película de solución sólida de $\text{Zn}_{0.14}\text{Cd}_{0.86}\text{S}$ con las propiedades eléctricas descritas en este apartado mejoraría el funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos debido al gran aumento en la propiedad de fotosensibilidad que presentan las películas.

Es cierto que las películas aun muestran retención de cargas después de ser iluminadas, pero la película que cuenta con tratamiento térmico y que forma la solución sólida de $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$ presenta una mejora en la rapidez del decaimiento de la curva hacia el equilibrio al dejar de ser iluminada de σ_{luz} de $10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$ hasta σ_{obs} de $10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$. Esta propiedad sin duda contribuirá al mejor funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos.

II.4. Película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ como capa absorbadora

En el año 2016, el grupo de trabajo reportó [49] una celda solar con eficiencia de conversión del 2.7% con una estructura simple que utiliza la película de $Sb_2S_3Se_{3-x}$ como capa absorbadora y que fue obtenida mediante la técnica de depósito químico. En el presente trabajo se muestran las variaciones de las propiedades de la película al aumentar el espesor de ésta y cómo afecta esto en los parámetros eléctricos de la celda solar.

II.4.1. Metodología de depósito químico

Se preparan películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ utilizando la formulación reportada por Calixto et al [91]. Las soluciones mencionadas en la Tabla II.6 se mezclan en un vaso de precipitado con capacidad máxima de 100 ml. Se hacen depósitos secuenciales de este material para obtener el espesor deseado.

La composición del baño químico involucra el uso de tartrato de antimonio-potasio, $K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$, como fuente de Sb; trietanolamina, $N(CH_2CH_2OH)_3$, como agente acomplejante; amonía acuosa (aq), NH_3 , para regular el pH de la solución; ácido silicotungstico (STA), $H_4Si(W_3O_{10})_3$, y agua destilada. En la última etapa agregamos a esta solución las fuentes de sulfuro y selenuro; tioacetamida, CH_3CSNH_2 , y tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, como fuentes de S^{2-} y como fuente de

iones Se^{2-} se utiliza selenosulfato de sodio, Na_2SeSO_3 , preparado en laboratorio. Los reactivos elegidos son de grado laboratorio de la marca Sigma-Aldrich.

El uso de STA en el depósito químico de la película de sulfuro-selenuro de antimonio se siguió de una sugerencia hecha en 1991-'94 [24] para mejorar la calidad de las películas delgadas, particularmente aumentando la fotoconductividad. Este aumento conlleva a la mejora del producto de la movilidad y el tiempo de vida de la carga fotogenerada en una película absorbadora, en la que la operación de la celda solar se basa en gran medida.

Tabla II.6 Composición del baño químico para el depósito de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

REACTIVO	MOLARIDAD (mol dm^{-3})	CANTIDAD (ml)
$\text{K}_2\text{Sb}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_{12}$	0.1	8.3
$\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$	3.7	3.3
NH_3 (aq)	15	1
$\text{H}_4\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_3$	10^{-5}	10
H_2O	---	53.8
CH_3CSNH_2	1	2.7
Na_2SeSO_3	0.4	0.9
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.2	5
TOTAL		85

La solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) se preparó disolviendo 4 g de Se elemental en polvo y 25 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) en 100 ml de agua destilada a una temperatura cercana a 100°C por una duración de 5 horas. La solución obtenida tiene una molaridad de Na_2SeSO_3 de aproximadamente 0.4 M. Ambos reactivos de partida fueron de la marca Sigma-Aldrich. Un exceso de Na_2SO_3 está presente en dicha solución que proporciona radicales de sulfito (SO_3^{2-}) para reaccionar con el oxígeno atmosférico en la interfaz, inhibiendo así la conversión de selenio Se^{2-} a selenio elemental.

La velocidad de depósito, así como el espesor de la película, depende de la naturaleza química de las soluciones. Las películas preparadas a partir de esta solución no se adhirieron a los sustratos de vidrio, por lo que la caracterización de la película absorbadora se realizó sobre un sustrato de vidrio con 3 diferentes pre-depositos de película delgada que a continuación se mencionan.

Condición 1: Película delgada de CdS depositada sobre vidrio Corning mediante el método de depósito por baño químico.

Condición 2: Película delgada de CdS con tratamiento térmico a 300 °C en aire, depositada sobre vidrio Corning mediante depósito químico.

Condición 3: Película delgada de ZnS depositada sobre vidrio Corning mediante el método de depósito químico.

La temperatura de depósito fue de 80 °C y cada depósito duró 3.5 h. Las películas se veían de color marrón a la luz del día reflejada como se puede apreciar en la Figura II.15. Estas películas presentan una estructura amorfa por lo que se sometieron a un tratamiento térmico pos-depósito de 300 °C en atmósfera de N₂ y presión de 20 Torr por 30 min para promover la formación de su fase cristalina [92].

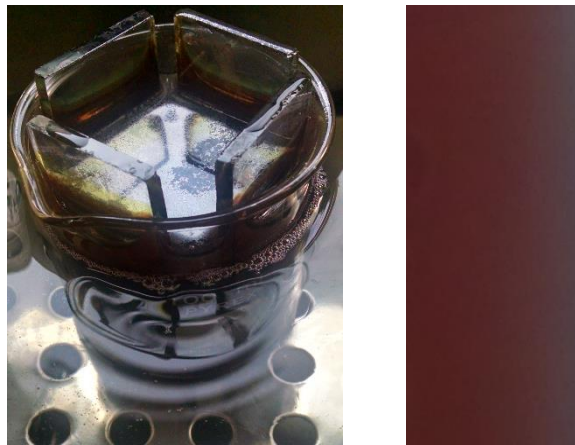


Figura II.15 a) Depósito químico de la película delgada de Sb₂(S-Se)₃ b) Apariencia de la película antes del tratamiento térmico.

Los espesores fueron medidos con un perfilómetro Ambios XP200 al crear un “escalón” entre la película de CdS (o ZnS) y Sb₂(S-Se)₃ con hidróxido de sodio (NaOH) y otro “escalón” entre la película de CdS (o ZnS) y el FTO con HCl.

Los espesores medidos sobre los sustratos Corning con diferente condición apuntaron a espesores promedio de 110 nm para la película absorbadora con solo un depósito de 3.5 horas.

Se obtuvieron 180 nm de espesor para la película absorbadora en estructura de celda con dos depósitos secuenciales de la película de Sb₂S_xSe_{3-x}. También se

obtuvieron estructuras de celda con 250 nm de espesor al realizar dos depósitos secuenciales de 3.5 horas cada uno y un depósito extra de 2 horas de duración. Este resultado sugiere una disolución de la película en la fase inicial del depósito químico.

II.4.2. Caracterización estructural

La característica estructural de la película $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ reportada corresponde a la configuración de celda solar, vidrio/FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$, debido a que esta película no se adhiere a los sustratos de vidrio.

Los patrones de difracción de rayos-X fueron obtenidos mediante un difractómetro Rigaku Ultima IV con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El análisis se hizo con un ángulo rasante de 1.5° . Este modo analiza los 270 nm de la superficie de la película (profundidad de muestreo). Debido a que el espesor de la película absorbadora no excede esta profundidad de muestreo, esperamos encontrar la contribución de la película $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO) en el patrón de difracción.

La Figura II.16 muestra los resultados obtenidos con esta caracterización. Se observan los picos (110), (101) y (211) correspondientes al FTO. Los picos principales de la película de CdS se superponen con los de FTO.

Se consideró el archivo de difracción de polvo (PDF) 42-1393 para Sb_2S_3 (stibnite) con parámetros de red correspondientes a estructura cristalina ortorrómbica y el PDF: 15-0861 correspondiente a Sb_2Se_3 (antimonselite) que también cristaliza en estructura cristalina ortorrómbica.

Se observa que los valores en 2θ de los picos de difracción correspondientes a las muestras se encuentran entre los picos de patrones característicos de Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 . Esto confirma que el material es una solución sólida con estructura cristalina ortorrómbica. La cercanía de los picos de las muestras con los picos de difracción del Sb_2Se_3 nos da un indicio de la mayor cantidad de este material en la película.

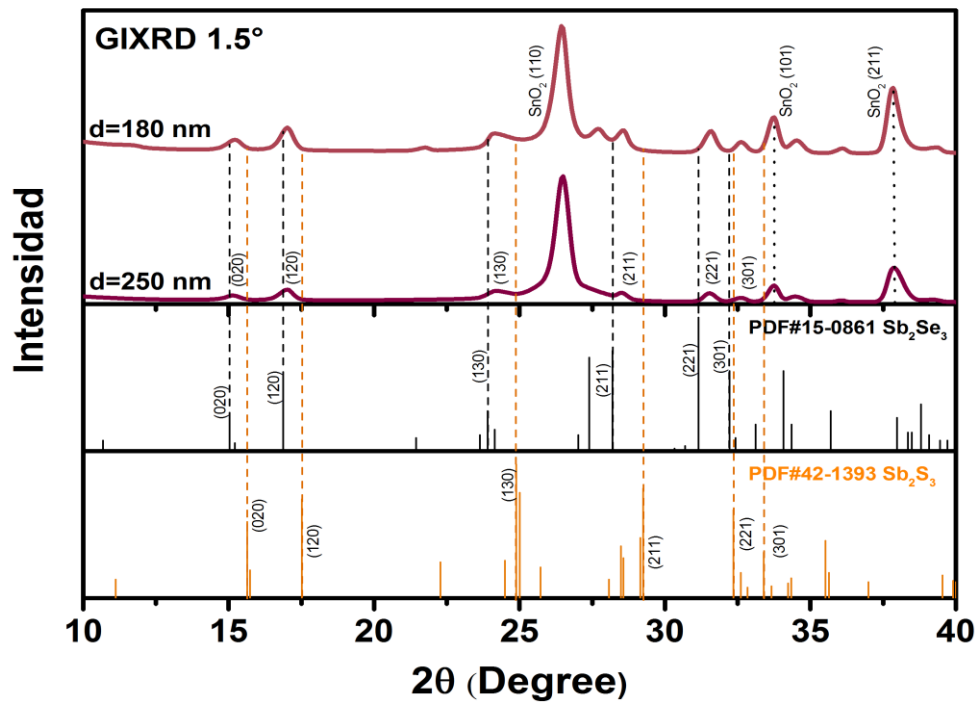


Figura II.16 Difracción de rayos-X para la película de $Sb_2(S-Se)_3$.

La Tabla II.7 da a conocer los parámetros de red calculados para la solución sólida. Estos fueron calculados evaluando la posición en 2θ de los picos de difracción correspondientes a los planos (020), (120) y (211) con ayuda de la ecuación (II.7) que relaciona la distancia interplanar con los parámetros de red de una estructura cristalina ortorrómbica.

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (II.7)$$

La muestra 1 hace referencia a la película delgada de $Sb_2(S-Se)_3$ con espesor de 180 nm. La muestra 2 se refiere a la película delgada de $Sb_2(S-Se)_3$ con espesor de 250 nm.

Se ha establecido anteriormente [54] que la difracción de rayos-X es un método confiable para estimar la composición de las películas delgadas considerando el aumento proporcional de la distancia interplanar $d_{(hkl)}$ en la solución sólida de $Sb_2(S-Se)_3$ a medida que x decrece de 3 (Sb_2S_3) a 0 (Sb_2Se_3).

Tabla II.7 Parámetros de red calculados para la solución sólida de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$

PARÁMETROS	Sb_2S_3	Sb_2Se_3	MUESTRA1	MUESTRA2
a (Å)	11.239	11.633	11.441	11.418
b (Å)	11.313	11.780	11.692	11.730
c (Å)	3.841	3.985	3.934	3.944
VOL (Å ³)	488.380	546.090	526.280	528.280
$2\theta_{(020)}$ (°)	15.644	15.029	15.142	15.092
$d_{(020)}$ (Å)	5.660	5.890	5.847	5.866
$2\theta_{(120)}$ (°)	17.523	16.874	17.019	16.980
$d_{(120)}$ (Å)	5.057	5.250	5.206	5.217
$2\theta_{(211)}$ (°)	29.247	28.199	28.551	28.515
$d_{(211)}$ (Å)	3.051	3.162	3.124	3.128

En este trabajo, seguimos la variación proporcional en el volumen de la celda unitaria. De esta manera se logra eliminar las imprecisiones que surgen de la orientación preferencial de los planos cristalinos y los parámetros de la red, que lo acompañan. La consideración de la variación proporcional del volumen de la celda unitaria en la solución sólida con respecto a los volúmenes en Sb_2S_3 (488.38 Å) y Sb_2Se_3 (546.09 Å) conduce a una estimación de la composición de los materiales cristalinos.

Se determina así la composición $\text{Sb}_2\text{S}_{1.02}\text{Se}_{1.98}$ para la película delgada de 180 nm de espesor. Para la película delgada con espesor de 250 nm se determina la composición $\text{Sb}_2\text{S}_{0.93}\text{Se}_{2.07}$. En ambos casos, el diámetro de grano cristalino estimado a partir del pico de difracción (120) fue de 16 nm, evaluado utilizando el software disponible con la medición de difracción de rayos-X.

La Tabla II.8 muestra la composición química de la película absorbadora obtenida mediante la caracterización de EDS y medida sobre las películas de las 3 condiciones por las cuales fue depositada. Se utilizó un haz de electrones de 7 keV que incidió directamente sobre la película. El porcentaje confirmado se refiere a la asignación para el absorbador y no del sustrato.

Tabla II.8 Composición química de la película delgada de $Sb_2(S-Se)_3$

$Sb_2S_xSe_{1-x}$		CON TRATAMIENTO		
CONDICION 1	Elemento		% Atómico	% Confirmado
	S	K	33	50
	Se	L	20	28
	Sb	L	30	22
	Cd	L	17	
CONDICION 2	Elemento		% Atómico	% Confirmado
	S	K	29	42
	Se	L	22	29
	Sb	L	27	29
	Cd	L	22	
CONDICION 3	Elemento		% Atómico	% Confirmado
	S	K	25	36
	Se	L	26	33
	Sb	L	27	31
	Zn	L	22	

La Figura II.17 muestra la posición en donde los materiales que componen la película emiten fotones con energía correspondiente a los elementos constituyentes del material. Se observan los picos de Cd para las condiciones 1 y 2 mientras que para la condición 3 aparece el pico de Zn.

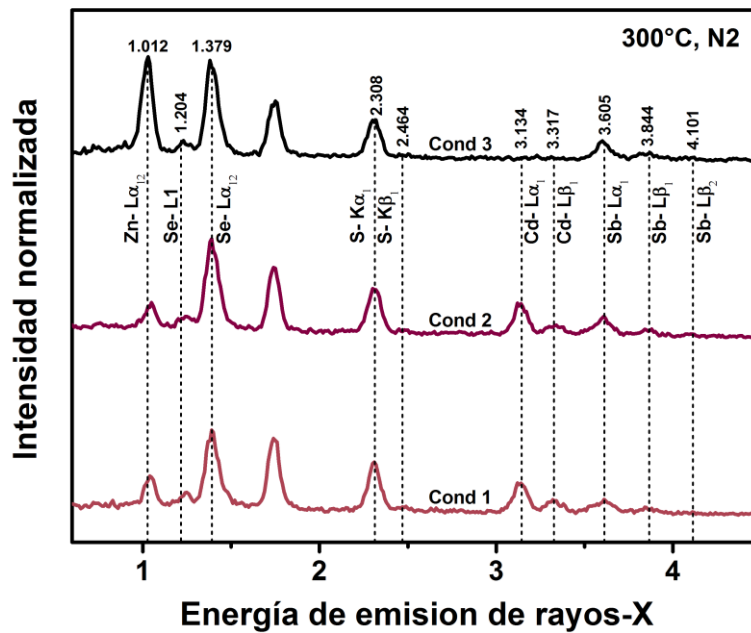


Figura II.17 EDS para la película de $Sb_2(S-Se)_3$ crecida con diferentes condiciones.

Los picos presentes en las condiciones de crecimiento 1 y 2, proximos al pico de Zn (1.012 eV, $L\alpha_{12}$), son atribuidos al sodio (Na), que emite fotones con energía correspondiente a 1.04 eV ($K\alpha_1$), ya que el sustrato de vidrio sobre el cual se depositó la película tiene un alto contenido de carbonato de sodio.

La composición de un material puede ser corroborada a partir de esta técnica de caracterización. Sin embargo, como la película absorbadora fue crecida sobre otras películas para su caracterización (CdS y ZnS), es difícil discernir la cantidad de azufre que en realidad corresponde a la película absorbadora.

II.4.3. Propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de reflectancia y transmitancia fueron medidas con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-3600 en un intervalo de longitud de onda de 250 nm hasta 2500 nm.

La Figura II.18 muestra los espectros de T y R de las películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ obtenidas por depósito químico. La caracterización se realizó haciendo incidir el haz de luz sobre la película absorbadora. Dicha caracterización se realiza sobre las 3 condiciones de depósito de la película absorbadora que se discutieron anteriormente.

La absorción óptica del CdS y de la película de ZnS no interfieren con la medición pues se encuentran en longitudes de onda (λ_g) menores al inicio de absorción de la película de $Sb_2(S-Se)_3$.

Se muestra la variación de las propiedades de T y R de la película absorbadora al aplicar el tratamiento térmico a 300 °C en atmosfera de N_2 que ayuda a la cristalización del material. La línea continua pertenece a la gráfica de T mientras que la línea discontinua corresponde a la medición de R de las muestras.

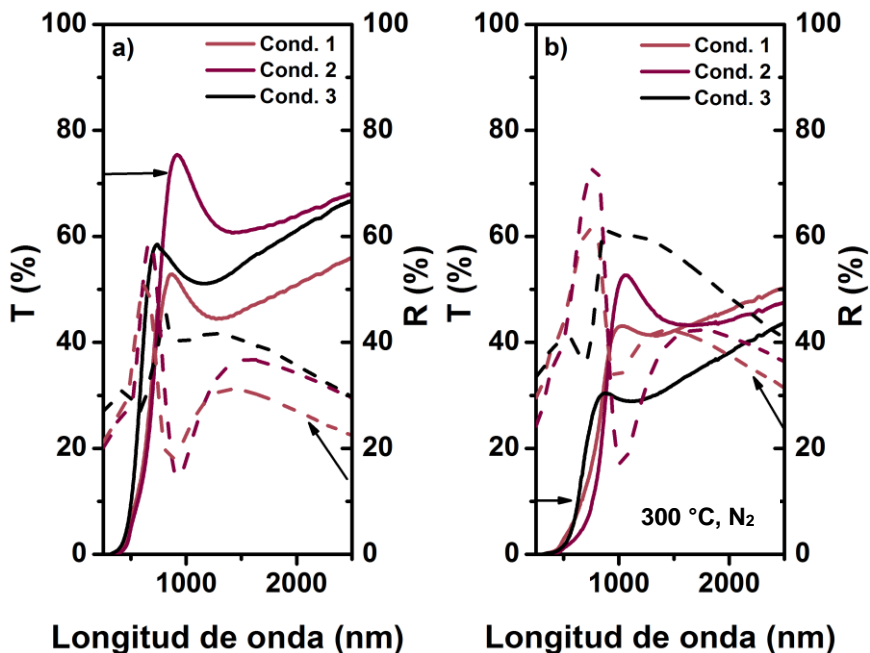


Figura II.18 Espectro óptico de las películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ a) sin tratamiento térmico en nitrógeno y b) después del tratamiento térmico en nitrógeno

En la Figura II.19 se pueden apreciar los valores de α evaluado a partir de la medición de T y R y del espesor (d) de las películas al utilizar la ecuación (II.2). Nuevamente se observa cómo varía esta propiedad del material después del tratamiento térmico a 300 °C en N_2 de 1.8 eV antes del horneado hacia energías del fotón menores a 1.5 eV aproximadamente.

Se puede observar una alta absorción óptica $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible del espectro electromagnético, que es comparable a los valores reportados previamente por el grupo [36].

Se determina que las películas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ poseen brecha de energía con transición directa prohibida debido a que se obtuvo mejor correlación lineal al graficar $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra la energía del fotón ($h\nu$), resultado que concuerda con lo reportado con anterioridad en el grupo [91].

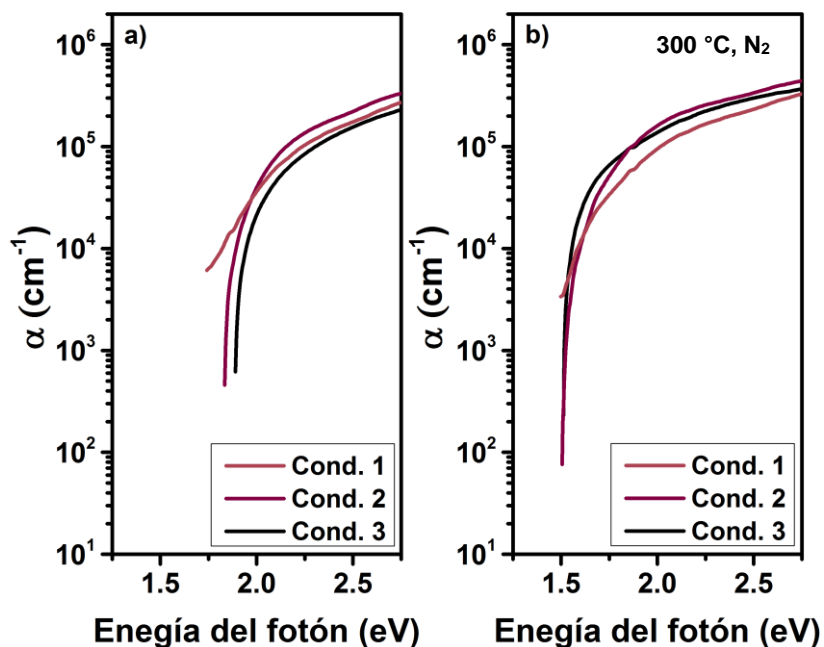


Figura II.19 a) Coeficiente de absorción óptico de las películas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ sin tratamiento térmico en N_2 y, b) después del tratamiento térmico en N_2 .

La Figura II.20 muestra el cálculo de la brecha de energía mediante el método Tauc, para las películas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$, crecidas con diferentes condiciones. Para las muestras sin tratamiento térmico en N_2 , se determina E_g de 1.78 eV para la condición 1, 1.86 eV para la condición 2 y 1.84 eV para la condición 3.

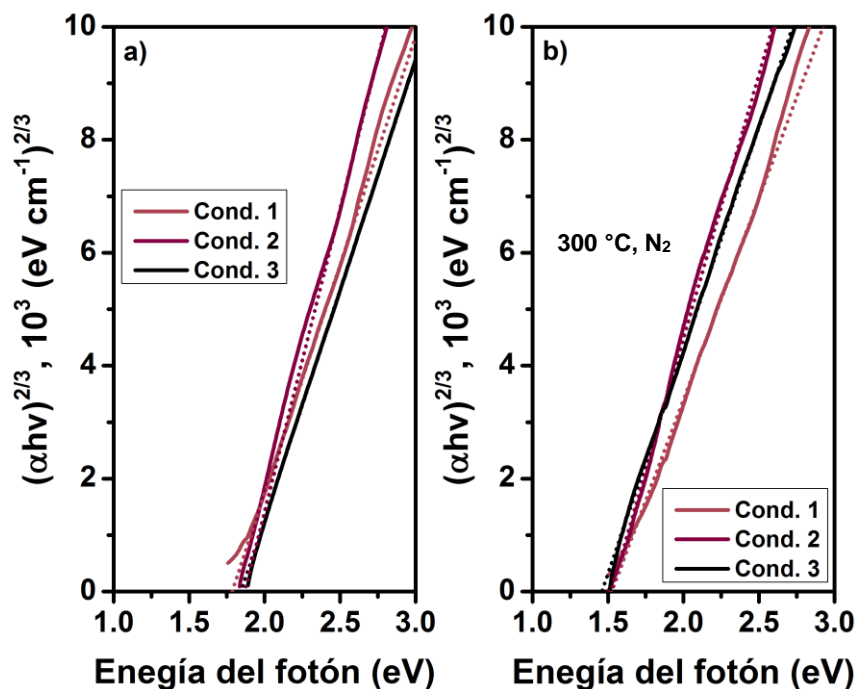


Figura II.20 Brecha de energía de las películas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ a) sin tratamiento térmico en N_2 y, b) después del tratamiento térmico en N_2 .

Después de aplicar el tratamiento térmico en N₂, las E_g de los materiales se determinaron como 1.52 eV para las condiciones de crecimiento 1 y 2 y 1.46 eV para la condición 3.

II.4.4. Propiedades eléctricas

La caracterización eléctrica de las películas delgadas de Sb₂(S-Se)₃ consistió en la medición de fotorrespuesta bajo iluminación y en oscuridad para determinar sus propiedades de conductividad eléctrica usando las relaciones mencionadas en la ecuación (II.4). Se usó un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje Keithley 230. Se aplica un voltaje de 30 V para todas las muestras.

La Figura II.21 muestra las gráficas de fotorrespuesta para las películas de Sb₂(S-Se)₃ con las condiciones de crecimiento 1 a 3 (de izquierda a derecha en la figura) previo al tratamiento térmico en N₂.

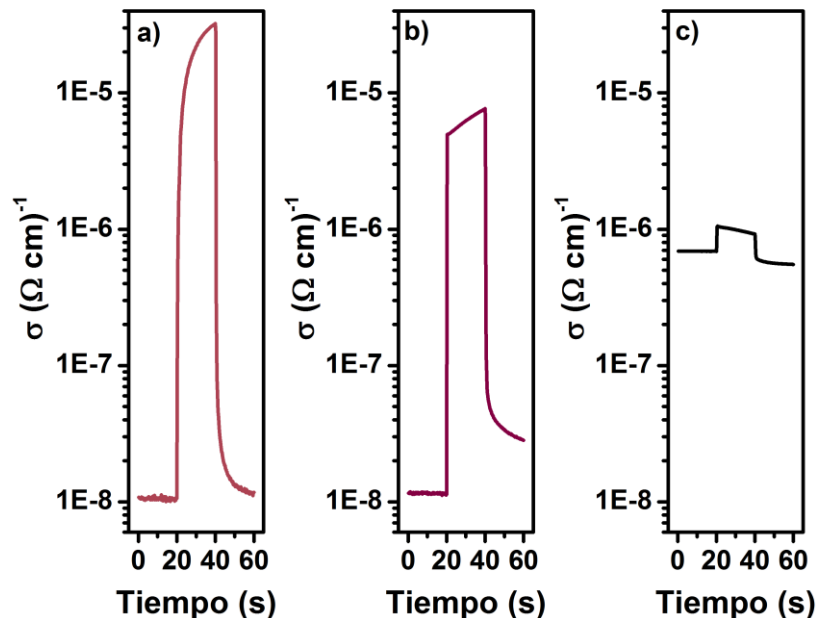


Figura II.21 Fotorrespuesta de películas delgadas de Sb₂(S-Se)₃ previo al tratamiento térmico en N₂. Condiciones 1 a 3 de izquierda a derecha.

Para la condición 1 se registraron valores de $\sigma_{\text{dark}} = 1.06 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 3.23 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para la condición 2 los valores de conductividad encontrados fueron

de $\sigma_{\text{dark}} = 1.12 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 7.66 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para la condición de crecimiento 3 se midieron valores de conductividad de $\sigma_{\text{dark}} = 6.89 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 1.06 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ya que el material $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ es amorfo antes del horneado, el efecto de la fotorrespuesta se asocia con el sustrato, que es CdS en a), CdS horneado en b) y ZnS en c).

La Figura II.22 muestra las propiedades de películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ después del tratamiento térmico en N_2 que promueve la cristalización. Para la condición 1 se determinó una conductividad $\sigma_{\text{dark}} = 5.32 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 4.01 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para la condición 2 se midieron valores de $\sigma_{\text{dark}} = 7.5 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 7.99 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Para la condición 3 se registraron valores de conductividad de $\sigma_{\text{dark}} = 3.33 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 7.96 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

Se observa un cambio de hasta 2 órdenes de magnitud en la fotosensibilidad de las muestras tratadas térmicamente al ser iluminadas. Los valores obtenidos en este trabajo están en el orden de lo reportado por el grupo en una película de solución sólida de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$. [91].

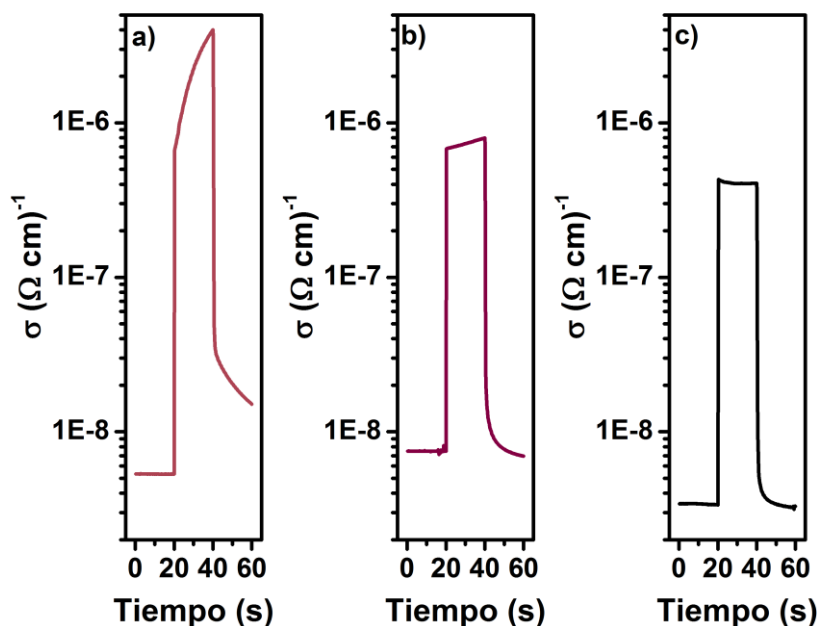


Figura II.22 Fotorrespuesta de películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ después del tratamiento térmico en N_2 . Condición 1 a 3 de izquierda a derecha.

II.5. Conclusiones del capítulo

Se presentó la caracterización estructural, óptica y eléctrica de manera individual de las películas delgadas que se usan en una estructura de celda solar. Todas las películas aquí presentadas fueron obtenidas mediante la técnica de depósito por baño químico.

Al realizar la evaluación óptica del TCO utilizado, se encontró una transmitancia máxima de 75% en la región visible del espectro.

Se analizaron dos películas delgadas de CdS con 80 nm de espesor, una con un tratamiento a 300 °C en aire y otra sin este tratamiento (*as deposited*). Se calculó un valor de E_g de 2.57 eV y 2.53 eV para la película *as deposited* y la película con tratamiento térmico, respectivamente. Se observa una disminución en la conductividad eléctrica y fotoconductividad de la película tratada térmicamente pero también presenta un decaimiento hacia el equilibrio más rápido después del tiempo de iluminación debido a una mejora en el efecto de retención de cargas del material.

Se determinó una brecha de energía con transición directa permitida de 3.86 eV para la película de ZnS *as-deposited* y 3.84 eV para la película de ZnS con tratamiento post-deposito.

Se creó una solución sólida entre la película de ZnS y una película delgada de CdS. Se determinó la estequiometría de este material como $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$ en estructura cristalina hexagonal mediante la Ley de Vegard para red cristalina. La conductividad eléctrica en oscuridad calculada para este material es de $\sigma_{obs} = 2.55 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y la conductividad bajo iluminación es de $\sigma_{luz} = 1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Las propiedades ópticas y eléctricas de la película delgada de $Sb_2(S-Se)_3$ fueron medidas sobre un sustrato de vidrio Corning con 3 diferentes pre-depositos de películas que sirvieron como base para crecer la capa absorbadora. Se determinó una E_g para este material de 1.46 eV a 1.52 eV cuando se aplica un tratamiento térmico a 300 °C en N_2 para promover su fase cristalina. La conductividad eléctrica

de este material se mantuvo dentro del intervalo de $\sigma_{\text{dark}} = 10^{-9} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $\sigma_{\text{light}} = 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

La característica estructural cristalina de la película $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ se realizó sobre una configuración de celda solar vidrio/FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$, con un ángulo rasante de 1.5° . Se consideró la variación proporcional del volumen de la celda unitaria en la solución sólida con respecto a los volúmenes en Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 para la estimación de la composición de los materiales cristalinos.

Se determinó así la composición $\text{Sb}_2\text{S}_{1.02}\text{Se}_{1.98}$ para la película delgada de 180 nm de espesor. Para la película delgada con espesor de 250 nm se determinó la composición $\text{Sb}_2\text{S}_{0.93}\text{Se}_{2.07}$. En ambos casos, el diámetro de grano cristalino estimado a partir del pico de difracción (120) fue de 16 nm.

Capítulo III CELDAS SOLARES

En este capítulo se describe el proceso que se sigue para elaborar una celda solar fotovoltaica con los materiales estudiados en este trabajo. Se muestran los resultados más relevantes del estudio donde se incluyen los parámetros eléctricos de las estructuras fotovoltaicas desarrolladas.

III.1. Metodología de elaboración

En la Figura III.1 se muestran las etapas del proceso de elaboración de las celdas solares.

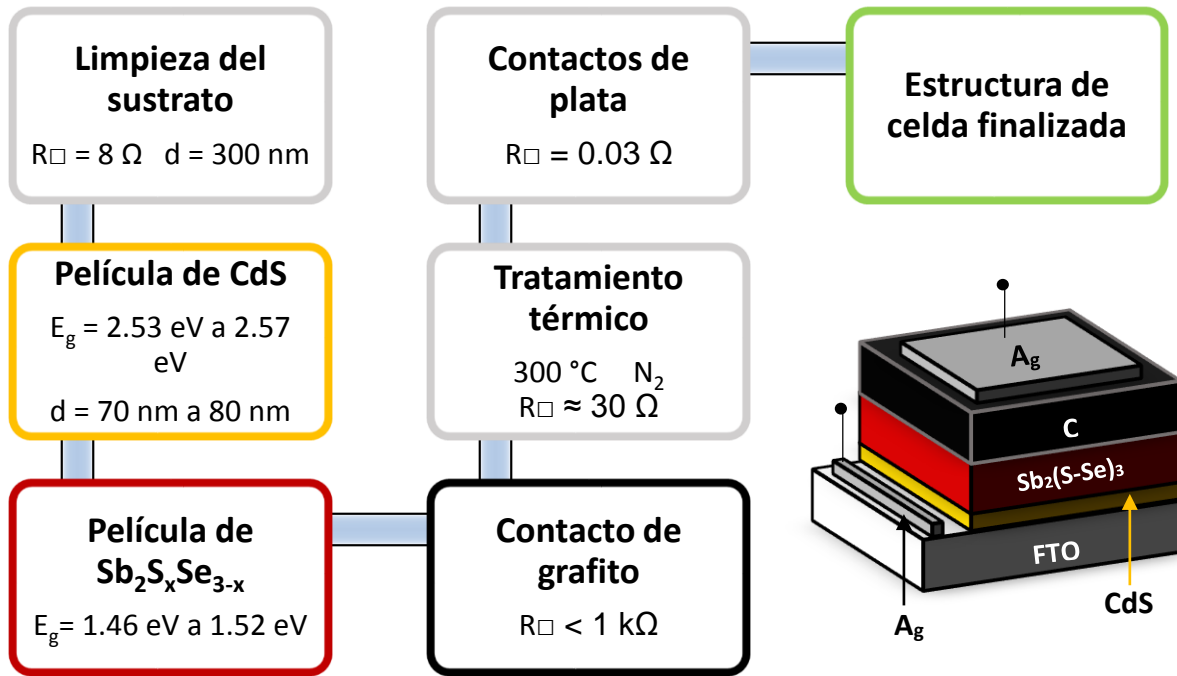


Figura III.1 Esquema que muestra la metodología seguida para la elaboración de celdas solares con estructura FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ /C- Ag .

El primer paso es la preparación y limpieza del sustrato. El sustrato de vidrio utilizado es de 75 mm por 25 mm de dimensión y cuenta con una capa transparente de óxido de estaño **dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) que** servirá como contacto frontal en

la estructura de celda. El FTO (por sus siglas en inglés, Fluorine - doped Tin Oxide) que se utiliza en este trabajo posee una resistencia de cuadro de 8Ω y tiene un espesor aproximado de 300 nm (TEC-8, Pilkington). La limpieza del sustrato juega un significativo papel en la obtención de películas de alta calidad, libres de hoyos, y que muestren buena adhesión a los sustratos. Los sustratos se lavan con una solución de jabón neutro y se tallan fuertemente de 3 a 5 minutos con ayuda de una gasa. Posteriormente son enjuagados con agua des-ionizada y secados con un flujo de aire frío.

El siguiente paso consiste en el depósito de la película de CdS que cumplirá la función de capa ventana. Hasta seis sustratos limpios se sumergen en un vaso de precipitado que contiene 80 ml de la solución reportada en el capítulo II para el depósito de la película de CdS. El vaso de precipitado se coloca en un baño de recirculación que permite mantener la temperatura constante. La temperatura de depósito es de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y la duración de depósito varía según el espesor que se desea obtener. Después de 55 min de depósito se obtiene una película con espesor promedio de 80 nm.

En seguida se deposita la película absorbadora de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$, sobre la estructura FTO/CdS, mediante el método de depósito químico, utilizando los reactivos mencionados en la Tabla II.3 del capítulo II. La temperatura de depósito es de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ y la duración de depósito es de 3.5 horas. A esta duración de depósito se obtiene un espesor promedio de 110 nm para la película. Se utilizan depósitos secuenciales para obtener los espesores deseados.

La estructura de celda finaliza con la colocación de electrodos de grafito sobre la película absorbadora que cumplirán la función de contacto trasero. Estos electrodos son colocados a mano utilizando un pincel de cerdas finas y pintura coloidal de grafito (SPI 05006-AB). Se colocan 6 electrodos de carbón, con área de 0.7 cm por 0.7 cm cada uno (aproximadamente), sobre cada estructura FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$. El área que abarca la pintura de grafito definirá el área de la celda. Varias capas de esta pintura son colocadas en cada electrodo hasta disminuir la resistencia de cuadro (R_{\square}) a menos de 1 k Ω . Esta resistencia se mide colocando una punta de

multímetro en la esquina inferior izquierda del electrodo y la otra punta sobre la esquina superior derecha del mismo.

A continuación, la estructura de celda FTO/CdS/Sb₂(S-Se)₃/C es sometida a un tratamiento térmico de 300 °C por 30 minutos en atmosfera de N₂ y presión de 20 Torr en un horno de vacío. Este tratamiento facilita la reducción de la R_□ del electrodo de carbono de 1 kΩ a 30 Ω aproximadamente y asegura la estabilidad operacional de la celda. Además, promueve la cristalización de la película de Sb₂S_xSe_{3-x}, mejorando así su fotoconductividad [49]. Se ha encontrado que este tratamiento también promueve la difusión de carbono en la película absorbadora, lo que produce una capa de conductividad eléctrica tipo-*p* mucho mayor que la conductividad de la película en el interior [93].

Se coloca pintura coloidal de plata (SPI) sobre los electrodos de carbón con un pincel de cuerdas finas y se deja secar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Este proceso finaliza el contacto trasero de la celda.

Un hisopo de algodón sumergido en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) es utilizado para remover la película delgada de Sb₂(S-Se)₃ que rodea los electrodos de carbón. El NaOH elimina la capa de Sb₂(S-Se)₃ pero no la película de CdS. Esta última es removida con la ayuda de un hisopo de algodón humedecido en ácido clorhídrico (HCl), lo que permite que el FTO alrededor del contacto sea accesible. Se aplica pintura de plata sobre el FTO que rodea las celdas como contacto del lado *n* y que ayudará a mejorar la recolección de los portadores de carga (electrone) foto-generados en la celda solar.

III.2. Celdas solares FTO/CdS/Sb₂(S-Se)₃/C-Ag

En este apartado, se presentan las celdas solares de película delgada del material Sb₂(S-Se)₃ como película absorbadora y CdS como capa ventana, obtenidas por depósito químico. Se presenta la caracterización mediante la curva de densidad de corriente contra voltaje (*J* vs *V*) y la medición de eficiencia cuántica externa (EQE) de las mejores celdas.

III.2.1. Optimización de la capa ventana

La estructura de celda comúnmente usada hasta ahora por el grupo de trabajo es FTO/CdS/Sb₂(S-Se)₃/C-Ag. A partir de ahora nos referiremos a esta estructura de celda como estructura “A”.

Se realizó un estudio para determinar el espesor adecuado de la película de CdS dentro de la estructura de celda. El estudio consistió en variar la duración de depósito de la capa ventana de 45 minutos hasta 75 minutos. Los mejores resultados obtenidos al incorporar las películas a una estructura de celda corresponden a tiempos de depósito de 55 minutos de CdS, lo que equivale a un espesor de aproximadamente 80 nm. La eficiencia de conversión (η) lograda por esta celda fue de 2.90% con densidad de corriente (J) de 17.80 mA/cm², voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.414 V y factor de llenado (FF) de 0.39. Este resultado supera la eficiencia reportada por el grupo de trabajo en una celda solar depositada completamente por la técnica de depósito químico con eficiencia de 2.7% en 2016 [49].

Como se menciona en el Capítulo II, otro de los objetivos de estudio en este trabajo es encontrar las condiciones idóneas de horneado en aire para mejorar el desempeño de las películas de CdS. Se cree que este tratamiento a 300 °C modifica las propiedades ópticas y eléctricas de la película, además de que ayuda a limpiar la superficie de ésta, eliminando impurezas o aglomerados que pudieran formarse durante el depósito químico.

Se utilizó la duración del tratamiento térmico de 15 minutos y 45 minutos. Nos referimos como estructura “A1” a la estructura que cuenta con una película de CdS sometida a tratamiento térmico por 15 minutos con espesor de 70 nm. El nombre clave “A2” es para la estructura que tiene una película de CdS con el mismo espesor sometida a tratamiento térmico por 45 minutos.

Después del tratamiento térmico se deposita la película de Sb₂(S-Se)₃ (con espesor de 180 nm), siguiendo los pasos mostrados en la Figura III.1, hasta concluir la estructura de celda.

El funcionamiento de la celda ya es cuantificable desde que se colocan los electrodos de grafito sobre la película absorbadora. Antes de aplicarles el tratamiento en N_2 , todas las celdas presentan valores de V_{oc} por arriba de 0.5 V pero corrientes en corto circuito (I_{sc}) del orden de 0.18 mA. El tratamiento térmico resulta en una disminución de V_{oc} (0.4 V – 0.42 V), pero contribuye en un aumento de corriente en las celdas debido a la cristalización de la película absorbadora, lo que a su vez mejora el transporte de los portadores foto-generados dentro del material. Otro aspecto que cambia después del horneado de las celdas en N_2 es que la R_{sq} del C, disminuye de 1 k Ω hasta 30 Ω , lo que combinado con la colocación de los contactos de plata, disminuye las pérdidas en la colección de portadores de carga y a su vez aumenta la I_{sc} .

Se elaboró una base de datos que captura la modificación de las propiedades de las celdas a lo largo de todo el proceso. Para efectos de simplicidad y mejor análisis de datos, solo se muestran los resultados finales (con contactos de plata) de las mejores celdas de cada estructura.

La Figura III.2 a) muestra la característica de densidad de corriente contra voltaje para las estructuras A1 y A2 obtenida utilizando el sistema de pruebas fotovoltaicas marca Sciencetech con un simulador solar. La intensidad de la iluminación en el plano de medición se calibró a 1000 W/m² (AM1.5 G) utilizando una celda solar estándar de silicio. La Figura III.2 b) muestra la misma gráfica de densidad de corriente contra voltaje pero medida directamente bajo radiación solar. En este caso se utilizó un piranometro Eppley para medir la intensidad de la radiación, la cual fue entre 960 W/m² y 970 W/m² durante la caracterización de las celdas. La temperatura de las celdas se mantuvo entre 26 °C a 28 °C.

La Tabla III.1 contiene los parámetros eléctricos más importantes de estas celdas, entre los cuales se incluyen: eficiencia de conversión (η), factor de llenado (FF), resistencia en serie (r_s) y resistencia en paralelo (r_p). Se muestra la caracterización de las celdas bajo condiciones estándar en el simulador solar y posteriormente directamente bajo la radiación solar. El área de los electrodos fue medida mediante su imagen digitalizada con ayuda del software de uso libre “*ImageJ*”.

El tratamiento térmico, como se mostró en el Capítulo II, ayuda a disminuir el fenómeno de retención de cargas en la película de CdS debido a estados trampa. La reducción en los efectos de recombinación en el CdS, contribuye a un aumento en la densidad de corriente obtenida. Al mejorar la colección de portadores de carga se mejora también el FF , lo que evidentemente se traduce en un aumento en la eficiencia de conversión de las celdas.

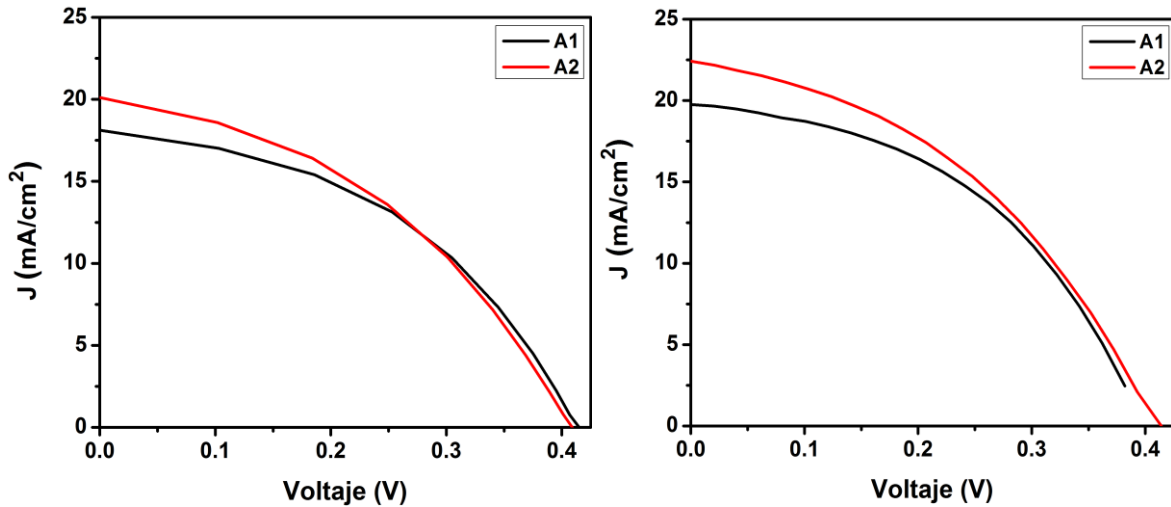


Figura III.2 Curva de densidad de corriente contra voltaje a) medida en simulador solar AM1.5 y b) obtenida directamente bajo radiación solar

Las mejores eficiencias se obtuvieron cuando la película de CdS fue tratada térmicamente a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 45 min en aire.

Tabla III.1 Parámetros eléctricos de las celdas solares con tratamiento térmico sobre la película de CdS.

Celda	Área (cm^2)	J (mA/cm^2)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	r_s (Ωcm^2)	r_p (Ωcm^2)
A1	0.551	18.12	0.415	0.44	3.32	8.66	80.89
Sol		19.76	0.396	0.459	3.59	-	-
A2	0.45	20.11	0.409	0.41	3.38	8.98	58.01
Sol		22.42	0.414	0.41	3.80	-	-

Se obtiene una eficiencia de conversión máxima de 3.38% cuando la celda es caracterizada en el simulador solar bajo condiciones estándares y una eficiencia de conversión de hasta 3.8% cuando la celda es caracterizada directamente bajo la radiación solar.

Las celdas se caracterizaron también mediante la medición de Eficiencia Cuántica Externa (EQE, por sus siglas en inglés, *External Quantum Efficiency*). La eficiencia cuántica de una celda solar es la probabilidad de que un fotón incidente de energía $E = h\nu$ se convierte en un electrón liberado y recolectado por los electrodos.

Si todos los fotones de una cierta longitud de onda son absorbidos y colectamos los portadores minoritarios (por ejemplo, electrones en un material tipo-p), entonces la eficiencia cuántica en esa longitud de onda tiene valor de uno (o 100%).

Se consideran dos tipos de eficiencia cuántica de una celda solar:

Eficiencia Cuántica Externa (EQE): es la razón del número de portadores de carga colectados por la celda dividido por el número total de fotones incididos sobre la celda (Incluyendo aquellos que fueron reflejados o transmitidos).

Eficiencia Cuántica Interna (IQE): es la razón del número de portadores de carga colectados por la celda dividido por el número total de fotones incididos sobre y absorbidos por la celda. (Del número total de los fotones incidentes le restan los reflejados y transmitidos, quedando solo con los fotones absorbidos por la celda.)

En este trabajo solo se presenta la medición de EQE. El equipo de medición fue calibrado con un fotodiodo estandarizado. La Figura III.3 muestra los resultados obtenidos para las estructura de celda con tratamientos térmicos en la película de CdS.

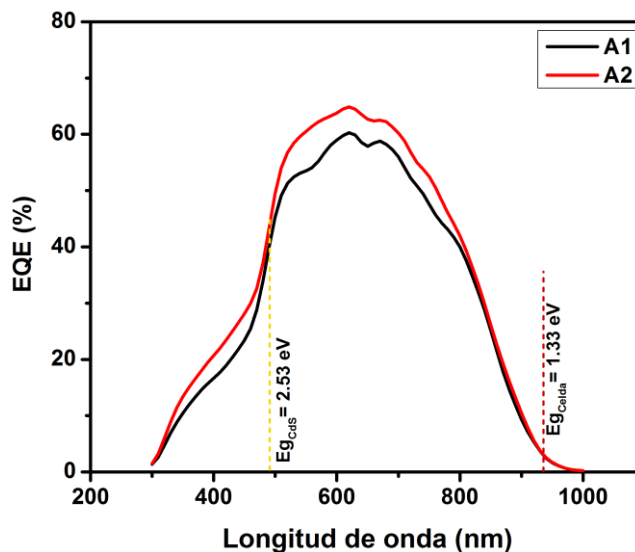


Figura III.3 EQE de las celdas con tratamiento térmico en el CdS

Idealmente la curva de la eficiencia cuántica debe de tener una forma rectangular, donde el valor de esta eficiencia es casi constante a lo largo del espectro entero de longitud de onda en medición. Sin embargo, la EQE de la gran mayoría de las celdas es menor de uno por los efectos de recombinación.

La radiación con alta energía es absorbida muy cerca de la interface frontal FTO/CdS. Si hay muchos centros de recombinación cerca de la superficie frontal, afectará la aportación de los fotones absorbidos a la EQE en su respectiva porción del espectro. En la Figura III.3 se observa una disminución en la absorción de la radiación a longitudes de onda menores a los 500 nm. Esto podría atribuirse a efectos de recombinación en la película de CdS, donde los portadores de carga no pueden moverse hacia el circuito exterior.

Se observa una EQE máxima del 60.3% para la estructura A1 y un valor de EQE máxima de 64.8% para la estructura A2. Un valor de EQE menor al 100% puede indicar que la capa activa de la celda solar no fue capaz de convertir todos los fotones absorbidos en portadores de carga, pero también puede sugerir que muchos fotones fueron reflejados de las interfaces vidrio/FTO/CdS.

La eficiencia cuántica para los fotones asociados a mayor longitud de onda a la que corresponde a la brecha de energía debe ser cero. Sin embargo, en ambas graficas de EQE se observa una ligera absorción para longitudes de onda mayores a la de la E_g óptica de la celda solar que corresponde a 1.33 eV (933 nm). Se puede considerar que esto se debe a una fina capa con conductividad tipo-p⁺, creado por la difusión de carbón promovida por el tratamiento térmico, que permitiría absorber radiación con longitudes de onda mayores.

La caída que se muestra en las gráficas a longitudes de onda mayores a 700 nm indica una falta de absorción óptica en la película de $Sb_2(S-Se)_3$ que podría ser mejorada al aumentar el espesor de esta película. Esta observación da lugar al siguiente caso de estudio en la celda solar.

III.2.2. Aumento de espesor de capa absorbadora

Este estudio consistió en aumentar el número de depósitos secuenciales de la película de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ con el propósito de incrementar el espesor de la capa absorbadora. Se prepararon dos depósitos de 3.5 horas con los reactivos de la tabla II.3 reportada en el Capítulo II. Para esta duración de depósito se obtienen espesores promedio de 180 nm de la película, ocupada en las estructuras “A1” y “A2” presentadas anteriormente. Un depósito adicional de 2 h agrega 70 nm de espesor a la capa absorbadora, logrando así un espesor total de 250 nm. Debido a que la estructura de celda es la misma y solo se varía el espesor del absorbador, nos referiremos a estas celdas como “A1+d” y “A2+d”.

En la Tabla III.2 se muestran los parámetros eléctricos de las mejores celdas obtenidas con esta variación. Se obtiene una eficiencia máxima de conversión de 2.88% bajo condiciones estándares de medición y hasta 3.1% cuando se caracteriza directamente bajo la radiación solar.

Se esperaba que el aumento de espesor en el absorbador contribuyera a una mejora en la densidad de corriente de los dispositivos pero los resultados fueron totalmente distintos. Tanto la J_{sc} como el V_{oc} de la celda disminuyeron notoriamente, lo que provoca una reducción en la eficiencia de conversión de las celdas.

Tabla III.2 Parámetros eléctricos de las celdas solares con aumento de espesor en la capa absorbadora.

Celda	Área (cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	r_s (Ω cm ²)	r_p (Ω cm ²)
A1+d	0.57	16.06	0.382	0.43	2.62	9.57	72.39
Sol		16.10	0.382	0.421	2.59	-	-
A2+d	0.478	17.24	0.402	0.42	2.88	9.56	62.47
Sol		19.97	0.37	0.418	3.10	-	-

En la Figura III.4 se muestra una comparación entre las gráficas J vs V de las estructuras de celda A1 y A2 previamente presentadas, y la modificación que sufren estas curvas al incorporar una película absorbadora de mayor espesor. Se muestra

también la comparación entre la caracterización de estas celdas bajo condiciones estándares de medición y la caracterización de las mismas bajo la radiación solar.

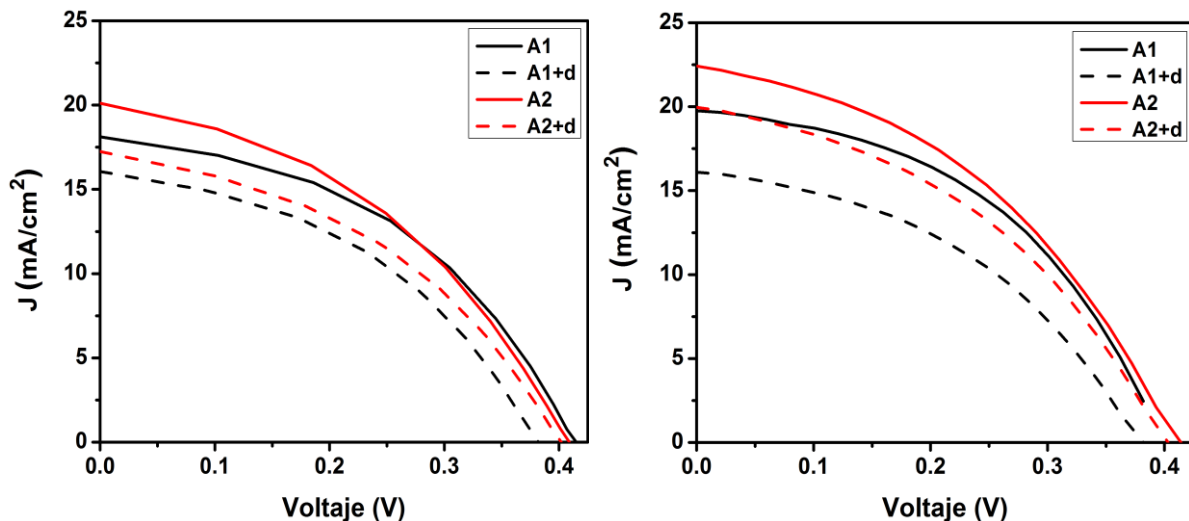


Figura III.4 Curva J vs V a) medida en simulador solar AM1.5 y b) obtenida directamente bajo radiación solar para las misma celdas.

Se tuvo especial cuidado en que la temperatura de las celdas caracterizadas bajo radiación solar directamente estuviera entre $26\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ para que estas no presentaran pérdidas de voltaje debidas al aumento de la temperatura. Aun así, la reducción del voltaje y densidad de corriente de las celdas con aumento de espesor es evidente.

Se realizó también la medición de EQE de estas celdas. La Figura III.5 muestra los resultados obtenidos para estas celdas. Se observa una disminución de la EQE de las celdas solares. Se obtiene una máxima EQE de 48.1% y 55.3% para las estructuras A1+d y A2+d, respectivamente.

Se cree que el aumento de espesor de la película de $\text{Sb}_2(\text{S-Se})_3$ hizo posible la difusión de selenio de la capa absorbadora a través de la película de CdS, llegando al contacto frontal y provocando cortos circuitos en las celdas. Esto explicaría el descenso de la eficiencia de conversión de las celdas. De igual manera, la difusión de Se hacia la capa ventana pudo haber creado una solución sólida de Cd-S-Se lo cual modificaría los parámetros eléctricos que se podrían obtener en estas celdas.

Este resultado hace evidente la necesidad de incorporar una película HRT que contribuya a la disminución y prevención de estos cortos circuitos.

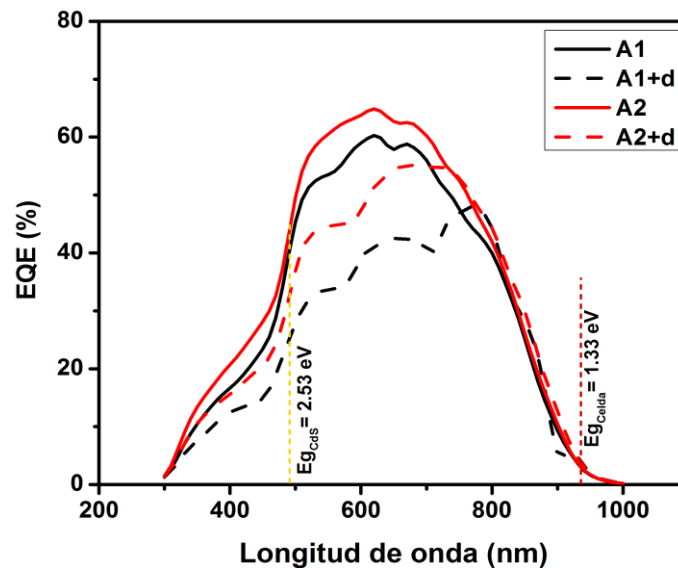


Figura III.5 EQE de las celdas con aumento de espesor en el absorbedor.

III.3. Celdas solares ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag

En este apartado se presentan los resultados más relevantes obtenidos al incorporar una película transparente resistiva de ZnS a la estructura de una celda solar. Se muestra la caracterización por curva J vs V y la medición de EQE de las mejores celdas.

Como se menciona en el Capítulo II, el primer paso fue determinar la concentración de los reactivos que permita obtener películas de buena calidad y funcionales en estructura de celda. Se encontró que la concentración de 50% de lo presentado en la Tabla II.3 es la mejor. La película obtenida tiene espesor promedio de 90 nm.

La metodología de depósito es exactamente la misma que la utilizada para depositar las estructuras de celda estudiadas previamente. La única variación realizada es la incorporación de la película delgada de ZnS entre el contacto FTO y la película delgada de CdS.

La Figura III.6 muestra la metodología seguida para la elaboración de las celdas con estructura FTO/ZnS/CdS/Sb₂(S-Se)₃/C-Ag. A partir de ahora, nos referiremos a esta celda como estructura “B”.

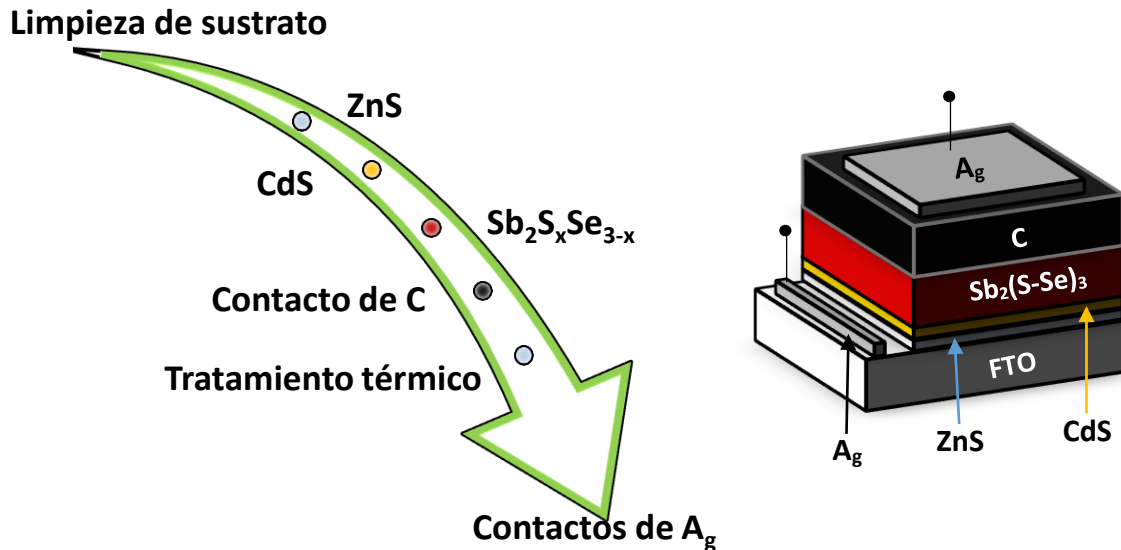


Figura III.6 Esquema que muestra la metodología seguida para la elaboración de celdas solares con estructura FTO/ZnS/CdS/Sb₂(S-Se)₃/C-Ag.

III.3.1. Optimización de la capa ventana

La incorporación de una capa transparente resistiva permite una reducción en el espesor de la película delgada de CdS. La primera parte de estudio, consistió en encontrar el espesor de CdS que, unido a la capa de ZnS, muestre mejores resultados en estructura de celda. Se probaron espesores de CdS desde 50 nm hasta 90 nm.

El mejor resultado se obtuvo al incorporar la capa de ZnS seguida de un espesor de 55 nm de CdS (correspondiente a 30 minutos de depósito). Se obtuvo una eficiencia de conversión del dispositivo de 2.88% con una densidad de corriente de 16.82 mA/cm² y V_{oc} de 0.422 V.

El siguiente paso lógico, fue la aplicación del tratamiento térmico a 300 °C en aire a la película de CdS previamente depositada sobre FTO/ZnS. Se aplicaron tiempos

de tratamiento de 15 minutos y 45 minutos basándonos en los resultados obtenidos previamente. Este tratamiento resultó en la compactación de la película de ZnS y de CdS. Se midieron espesores de 60 nm y 50 nm para las películas de ZnS y CdS respectivamente, después del tratamiento. El espesor de la película absorbidora en este punto fue de 180 nm.

Cuando la estructura de celda fue finalizada, se midió la curva J vs V bajo condiciones estándares en un simulador solar y directamente bajo la radiación solar. La Tabla III.3 muestra los parámetros fotovoltaicos obtenidos para las mejores celdas de este tipo. El nombre clave “B1” hace referencia a la celda que recibió tratamiento térmico en aire por 15 minutos en la película de CdS. Nos referimos como celda “B2” a la estructura que fue sometida a tratamiento térmico en aire por 45 minutos.

Tabla III.3 Parámetros eléctricos de las celdas con ZnS como capa transparente resistiva.

Celda	Área (cm ²)	J (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	η (%)	r _s (Ω cm ²)	r _p (Ω cm ²)
B1	0.534	18.99	0.440	0.45	3.73	8.78	86.35
Sol		20.98	0.449	0.392	3.69	-	-
B2	0.612	17.88	0.446	0.44	3.49	9.67	80.33
Sol		17.62	0.454	0.416	3.32	-	-

La incorporación de la película de ZnS, la reducción del espesor de CdS y el tratamiento térmico a éste, mejoran claramente los parámetros de las celdas con eficiencia de hasta 3.73%. La Figura III.7 muestra las gráficas J vs V de las mejores celdas.

El aumento en el V_{oc} de las celdas se puede atribuir a una mejora en la longitud de difusión (L_n) de los portadores de carga, que relaciona el tiempo de vida de los portadores (τ_n) y su coeficiente de difusión (D_n). Dicha mejora implicaría la disminución de la corriente de saturación (J_0) del dispositivo y por consiguiente una mejora en el V_{oc} de la celda solar por la relación dada por:

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

dónde k_B es la constante de Boltzmann, T la temperatura, J_L es la densidad de corriente fotogenerada en la capa absorbidora que es la máxima densidad de corriente que se puede obtener del dispositivo y J_0 es la densidad de corriente de saturación en polarización inversa de la celda en oscuridad.

La mejora en el FF de las celdas se debe a la incorporación de la capa de ZnS que evidentemente mejora la resistencia en paralelo. La resistencia en serie es muy similar a la de los dispositivos que no cuentan con la película de ZnS por lo que la densidad de corriente también es comparable.

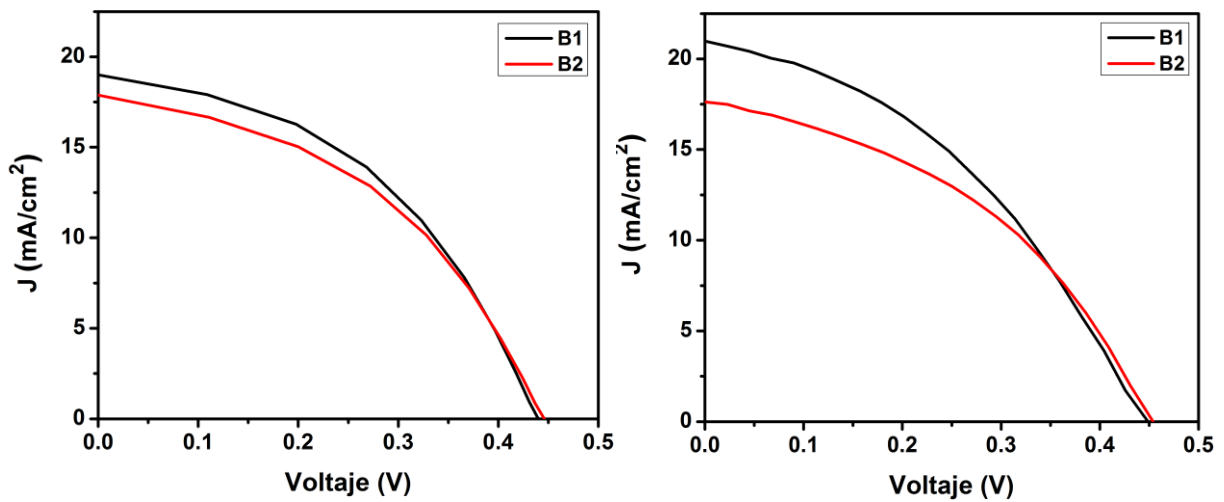


Figura III.7 Curva J vs V para las celdas con ZnS como capa transparente resistiva a) bajo condiciones estándares y, b) medida directamente bajo la radiación solar.

Se obtiene una máxima eficiencia de conversión de 3.73% con una densidad de corriente de 18.99 mA/cm² y un V_{oc} de 0.440 V al incorporar la capa transparente resistiva de ZnS y reducir el espesor del CdS a 50 nm.

Se obtiene una máxima EQE de 72.3% para la estructura B1 y una EQE máxima de 72.4% para la estructura B2. El aumento en el porcentaje de EQE, mostrado en la Figura III.8, indica que esta celda es capaz de convertir una mayor cantidad de los fotones absorbidos en portadores de carga colectados. Este resultado podría indicar que la capa de ZnS está funcionando también como película antirreflexiva por lo que hay menos pérdidas de fotones por reflexión.

Se observa también un aumento en la absorción de fotones con energía 2.5 eV o mayor asociada a la brecha de energía del CdS, lo que indica una reducción en la recombinación en la interface entre el CdS y el contacto frontal de la celda.

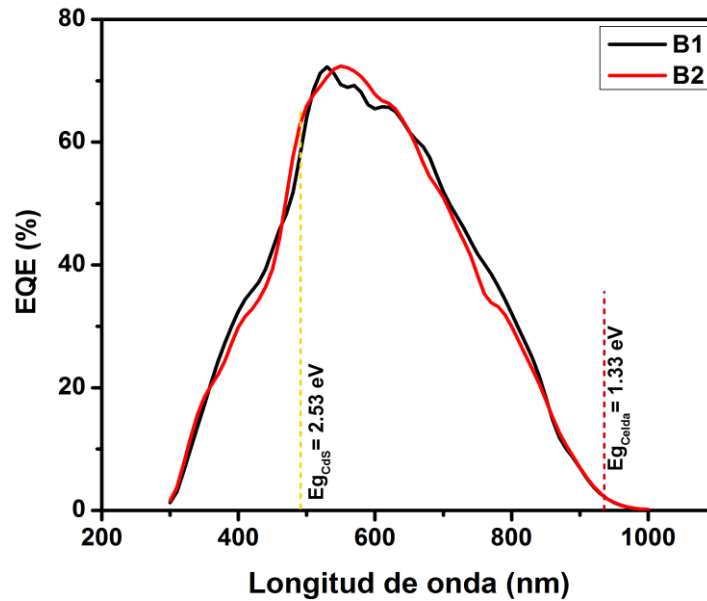


Figura III.8 EQE para las celdas con película delgada de ZnS incorporada.

III.3.2. Aumento de espesor de capa absorbadora

Se aplican nuevamente depósitos secuenciales para aumentar el espesor de la película de $Sb_2(S-Se)_3$. Se obtiene un espesor de 250 nm en un tiempo total de depósito de 9 horas. De igual manera nos referiremos a estas celdas como “B1+d” y “B2+d” para indicar que lo único que varía entre estas celdas y las celdas B1 y B2 es el espesor del absorbedor.

En la Figura III.9 se puede observar como varían los parámetros de las celdas al aumentar el espesor de la película de $Sb_2(S-Se)_3$. Se observa un incremento en la J_{sc} de las celdas de hasta por 3 mA/cm^2 y a pesar de que el V_{oc} es reducido, se obtiene una mejor eficiencia de conversión que con las celdas B1 y B2.

La Tabla III.4 resume los parámetros eléctricos de las mejores celdas. Nuevamente se hace la comparación entre la caracterización realizada bajo condiciones estándar en el simulador solar y la caracterización hecha directamente bajo radiación solar.

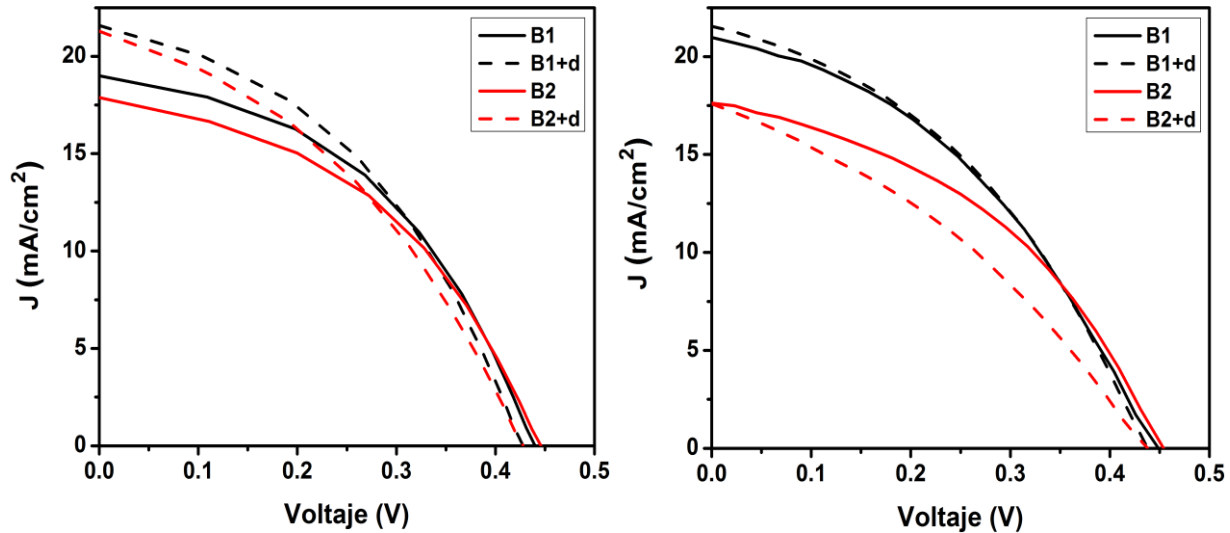


Figura III.9 Curva J vs V para celdas con ZnS y aumento de espesor en el absorbedor a) bajo condiciones estándares y b) medidas directamente bajo la radiación solar.

La máxima eficiencia de conversión obtenida con estas celdas es de 3.86% con J_{sc} de 21.58 mA/cm² y V_{oc} de 0.428 V.

Tabla III.4 Parámetros eléctricos de las celdas solares con ZnS como película HRT y aumento de espesor de la película absorbidora.

Celda	Área (cm ²)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)	r_s (Ω cm ²)	r_p (Ω cm ²)
B1+d	0.587	21.58	0.428	0.42	3.86	8.39	58.24
Sol		21.55	0.438	0.398	3.76	-	-
B2+d	0.603	21.30	0.428	0.39	3.52	9.68	46.54
Sol		17.59	0.438	0.346	2.67	-	-

Se mide una EQE máxima de 69.5% para la estructura B1+d mientras que para la estructura B2+d se determina una EQE máxima de 63.3%. La Figura III.10 muestra la EQE en todas las longitudes de onda obtenidas para estas celdas.

Se puede observar que el aumento de espesor de la película de $Sb_2(S-Se)_3$ ayuda a que la absorción de fotones correspondiente a longitudes de onda mayores a 650 nm mejore. La absorción de fotones y creación y colección de portadores de carga

en la longitud de 800 nm se mejora hacia el 50%. Estos resultados hacen que la gráfica de EQE de estas celdas sea más cercana a la forma rectangular que debería presentar.

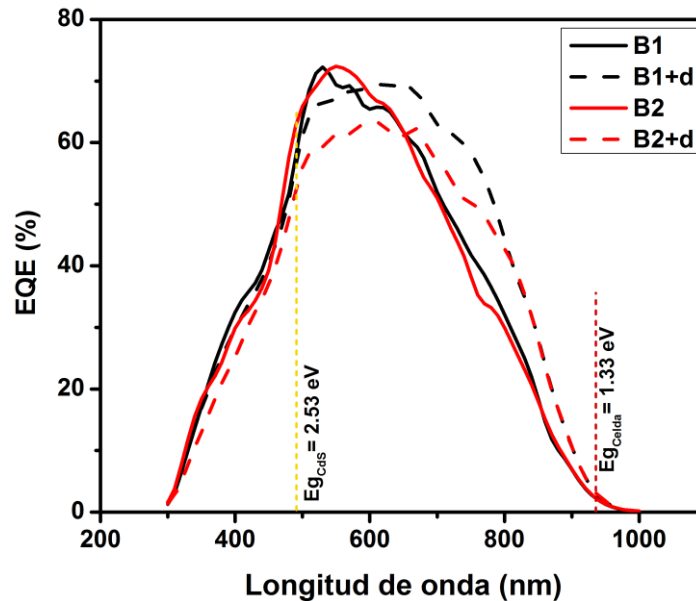


Figura III.10 EQE para las celdas con película HRT incorporada y con aumento de espesor en la película absorbidora.

Se comprueba así que la película de ZnS funcionó como una barrera para prevenir la inter-difusión de especies química en la estructura de celda, evitando los cortos circuitos que tuvieron lugar en las celdas de tipo A1+d y A2+d.

Se considera que se necesitará un espesor de la película de $Sb_2(S-Se)_3$ mayor para poder obtener aún mayor eficiencia de estas celdas.

III.4. Conclusiones del capítulo

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que se pueden obtener eficiencias de hasta 3.86% de conversión en celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio elaboradas mediante procesos sencillos y de bajo costo.

Se obtuvo una eficiencia máxima de conversión de 3.38%, bajo condiciones estándares de medición, en la estructura de celda FTO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag al aplicarle un tratamiento térmico al CdS por 45 minutos a 300 °C en aire.

La introducción de una película transparente altamente resistiva en la estructura de la celda ayudó a aumentar la resistencia en paralelo de 58 Ω cm² a 80 Ω cm², el V_{oc} de 0.409 V a 0.446 V y el FF de 0.41 a 0.44 de las celdas solares. Además, se considera que ayuda a prevenir cortos circuitos en la celda por efecto de difusión de especies químicas.

Mediante la incorporación de la película de ZnS a la estructura de celda FTO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag se logró alcanzar una eficiencia de conversión de 3.73%. Esta eficiencia sube a 3.86% cuando el espesor del absorbedor es aumentado a 250 nm.

Se espera que la optimización de los espesores de la película de ZnS y Sb₂S_xSe_{3-x}, y la mejora del contacto trasero de la celda, llevarán a la obtención de eficiencias de conversión mayores que las reportadas aquí, en trabajos posteriores.

Capítulo IV PROTOTIPOS DE MODULOS FOTOVOLTAICOS

En este Capítulo se describe el proceso seguido para la elaboración de prototipos de módulos fotovoltaicos funcionales con los materiales y configuración de celdas presentados en los Capítulos II y III. Se incluye la caracterización mediante la curva $J-V$ de los prototipos y se analizan los resultados obtenidos. Se muestran las características de prototipo de módulos en una conexión en serie y una conexión en paralelo.

IV.1. Metodología

La metodología empleada en la elaboración de módulos fotovoltaicos es la misma que la descrita en el Capítulo III para la producción de celdas solares, solo que con unas ligeras adaptaciones para depositar las películas en un área mayor.

Se empieza con la limpieza del sustrato. Ocupamos el mismo sustrato Tec-8 con dimensiones de 7.5 cm de largo por 2.5 de ancho y 2.2 mm de espesor, que tiene un recubrimiento de óxido transparente de $\text{SnO}_2:F$ con resistencia de 8Ω . Para la limpieza del sustrato se usa una solución de jabón neutro y se talla fuertemente con una gasa. Se enjuagan con agua des-ionizada y se secan mediante un flujo de aire frío.

Se colocan 4 sustratos de manera vertical dentro de un vaso de precipitado con capacidad máxima de 150 ml. Se prepara la cantidad necesaria para sumergir completamente los sustratos en la solución reportada en el Capítulo II para el depósito de la película de CdS. La temperatura del depósito se mantiene a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 55 minutos.

Cuando el tiempo de depósito finaliza, los sustratos que ahora tienen una película delgada de CdS de aproximadamente 80 nm, se enjuagan con agua des-ionizada y se secan nuevamente con un flujo de aire frío. En seguida se les aplica el tratamiento

térmico a 300 °C por 45 minutos, que fue el que mejores resultados mostró en las celdas conformadas por la película de CdS y el absorbedor.

En seguida se deposita la película de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ sobre la estructura FTO/CdS con la formulación reportada en el Capítulo II. Se verifica que la solución cubra totalmente a los sustratos montados verticalmente en el vaso de precipitado. La temperatura de depósito se mantiene a 80 °C. El espesor de la capa absorbedora que se utilizó para elaborar los módulos presentados en esta sección fue de solo 180 nm y se obtuvo mediante dos depósitos secuenciales.

Se pintan a mano 7 electrodos de carbón sobre la película absorbedora, utilizando un pincel de cerdas finas y pintura coloidal de grafito, por cada sustrato. Cada electrodo abarca un área de 0.7 cm por 2 cm y existe una separación de 0.3 cm entre ellos. Cada electrodo será una celda fotovoltaica por si sola y la integración de las 7 constituirá un módulo fotovoltaico. En la Figura IV.1 se muestra una esquema aproximado con las dimensiones de los electrodos y el sustrato utilizado. Varias capas de la pintura de grafito son colocadas en cada electrodo hasta disminuir la R_{\square} a menos de 1 k Ω .

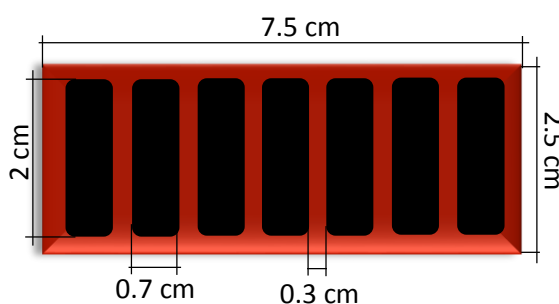


Figura IV.1 Esquema que muestra las dimensiones del sustrato y de los electrodos.

Los sustratos son sometidos a tratamiento térmico a 300 °C por 30 min en atmosfera de N_2 y presión de 20 Torr en un horno de vacío. Cuando se trata de prototipos de módulos, el siguiente paso es la eliminación de la película delgada de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ que rodea a los electrodos de grafito. Esto se hace sumergiendo un palillo de madera en una solución de NaOH varias veces hasta humedecerlo y pasándolo cuidadosamente alrededor de los electrodos. Con otro palillo de madera humedecido en una solución de HCl se remueve la película de CdS.

El aislamiento de las 7 celdas consiste en retirar la película FTO ($\text{SnO}_2:\text{F}$) del sustrato para que no haya continuidad entre celdas. Esto se realiza rayando esta capa con un cortador de vidrio entre los electrodos y asegurando con un multímetro la falta de continuidad eléctrica entre las películas aisladas, como se ve en la Figura IV.2. Se deja mínimo 1 mm de FTO a cada lado de la línea que se trazó entre electrodos.

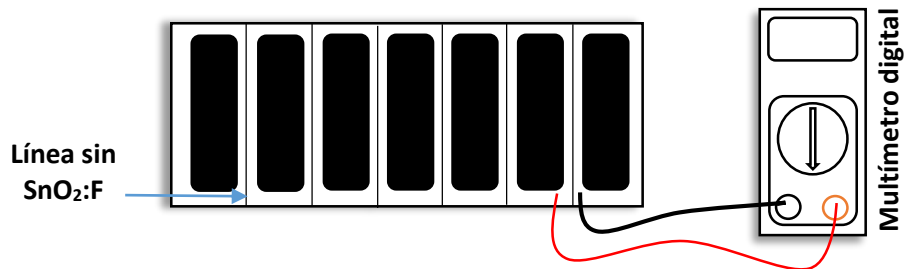


Figura IV.2 Método para corroborar que los electrodos no presenten continuidad entre ellos.

Una vez que se verifica que todas las celdas estén aisladas, se procede a colocar los electrodos de plata sobre el electrodo de grafito y sobre el FTO que rodea al electrodo de grafito.

El electrodo de plata sobre el FTO será el electrodo negativo de la celda solar, mientras que el electrodo de plata sobre grafito es el electrodo positivo. Con esto se concluye la estructura de las celdas. Se realizan mediciones de características individuales de las 7 celdas de cada prototipo.

Como último paso, se realiza la conexión en serie de las siete celdas para conformar el modulo fotovoltaico. Se utilizó un alambre muy delgado para realizar la conexión entre celdas. Dicho alambre es envuelto en tiras de vinil dejando únicamente las puntas descubiertas con el propósito de evitar cortos circuitos. Las puntas del alambre se adhieren a los electrodos de la celda con pintura de plata.

Como muestra la Figura IV.3, la conexión en serie consiste en conectar el electrodo positivo de una celda con el electrodo negativo de la celda siguiente. Esto se hace

con todas las celdas hasta que al final solo se tiene un electrodo positivo y un electrodo negativo en todo el sustrato.

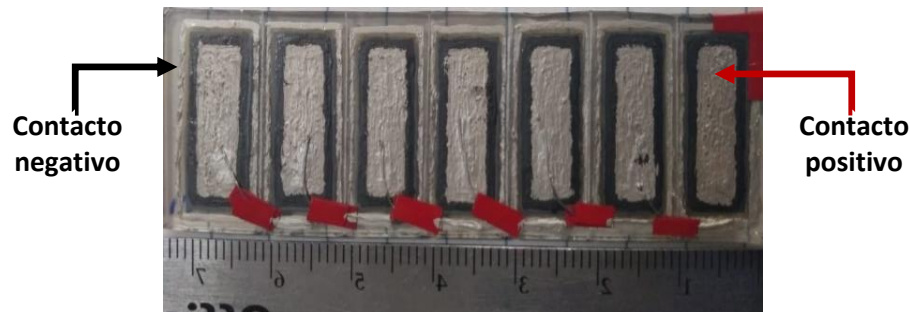


Figura IV.3 Conexión en serie de las celdas que constituirán un módulo fotovoltaico.

Al final, se extrae un cable del electrodo positivo y otro cable del electrodo negativo del módulo para poder hacer la caracterización del dispositivo.

IV.2. Caracterización individual

En esta sección se muestra la variación de los parámetros eléctricos de las celdas que constituirán un módulo fotovoltaico. Se muestra la gráfica de J-V de las celdas.

Se presentó en el Capítulo III, que los parámetros de la celda se pueden cuantificar desde que se les colocan contactos de grafito. En este apartado se muestra la variación de los parámetros de las celdas desde el momento en que se les aplica tratamiento térmico en N_2 hasta cuando se termina la estructura de celda con la colocación de contactos de plata.

Se usaron dos métodos de caracterización como se ejemplifica en la Figura IV.4. El primero consistió en caracterizar las celdas fijando el electrodo negativo del equipo a la parte inferior del sustrato y variando la posición del electrodo positivo del equipo según la posición de los electrodos de la celda. A esta forma de caracterizar le denominamos “Espacio Lejano” (EL). La segunda forma de caracterizar fue poniendo las puntas del equipo lo más cercano posibles a cada electrodo de la celda. A esta forma de medir se le denomina “Espacio Cercano” (EC).

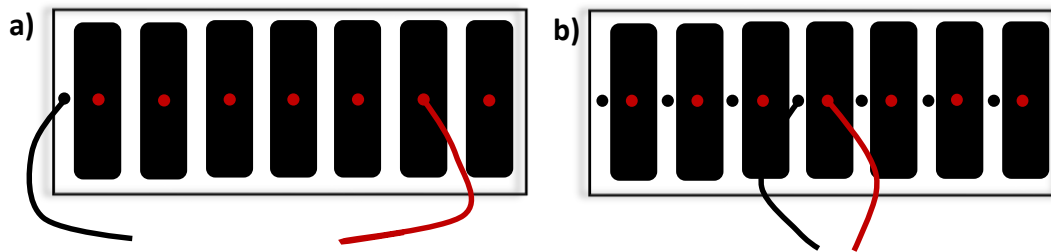


Figura IV.4 a) Caracterización de las celdas solares en Espacio Lejano y b) Espacio Cercano

La Figura IV.5 muestra las curvas obtenidas para las celdas con electrodos de carbón medidas desde espacio lejano. Se puede notar que el valor de FF es muy bajo debido a que en este punto las celdas presentan muchas pérdidas en la recolección de portadores de carga. La resistencia en serie (r_s) tan alta como $40 \Omega \text{ cm}^2$ a $80 \Omega \text{ cm}^2$ impide obtener corrientes mayores por lo que la eficiencia de las celdas en este punto es muy baja. La mejor eficiencia de conversión que se obtuvo en estas celdas fue de 0.93%.

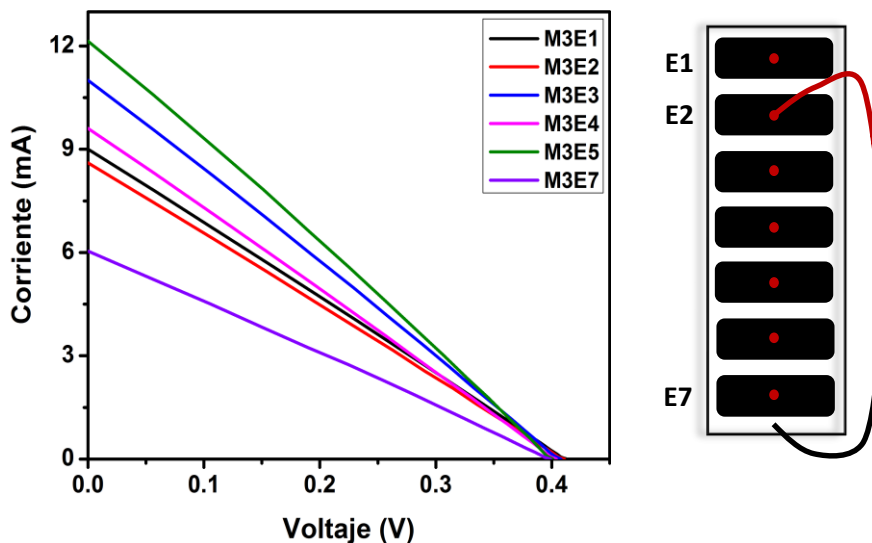


Figura IV.5 Curva de corriente contra voltaje para los electrodos de carbón que constituirán el módulo fotovoltaico.

La Tabla IV.1 muestra los datos obtenidos al caracterizar las celdas con electrodos de carbón y midiendo con el método de espacio lejano. Se utilizó un simulador solar para la caracterización bajo condiciones estándares de 1000 W/m^2 (AM1.5 G) y temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabla IV.1 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Electrodo de grafito medidos desde espacio lejano.

Celda	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	FF	r _s (Ω cm ²)	r _p (Ω cm ²)	η (%)
M3E1	1.32	0.413	9.00	0.253	56.42	62.19	0.71
M3E2	1.38	0.411	8.60	0.253	62.10	67.48	0.65
M3E3	1.24	0.408	11.01	0.256	42.00	48.01	0.93
M3E4	1.33	0.404	9.61	0.254	52.08	57.68	0.74
M3E5	1.37	0.401	12.14	0.26	40.80	48.44	0.92
M3E6	1.38	-	-	-	-	-	-
M3E7	1.37	0.399	6.04	0.256	82.38	93.52	0.45
Promedio	1.34	0.406	9.4	0.255	55.96	62.89	0.73

La etiqueta de cada celda proporciona información de la posición de cada electrodo. La parte de “M3” hace referencia a que estas celdas van a conformar el módulo número 3 de los 4 que se fabrican. Los últimos 2 dígitos proporcionan el número del electrodo medido. El electrodo número 1 (E1) se encuentra en la parte superior del sustrato, seguido del electrodo número 2 (E2) y así sucesivamente hasta llegar al electrodo número 7 (E7) localizado en la parte inferior del sustrato.

Como muestra la Figura IV.6, la mejora en la colección de corriente mejora el FF de las celdas. La corriente medida en las celdas en EC es muy parecida en todos los electrodos con áreas semejantes, lo que indica una buena homogeneidad en el depósito de la película a lo largo de todo el sustrato.

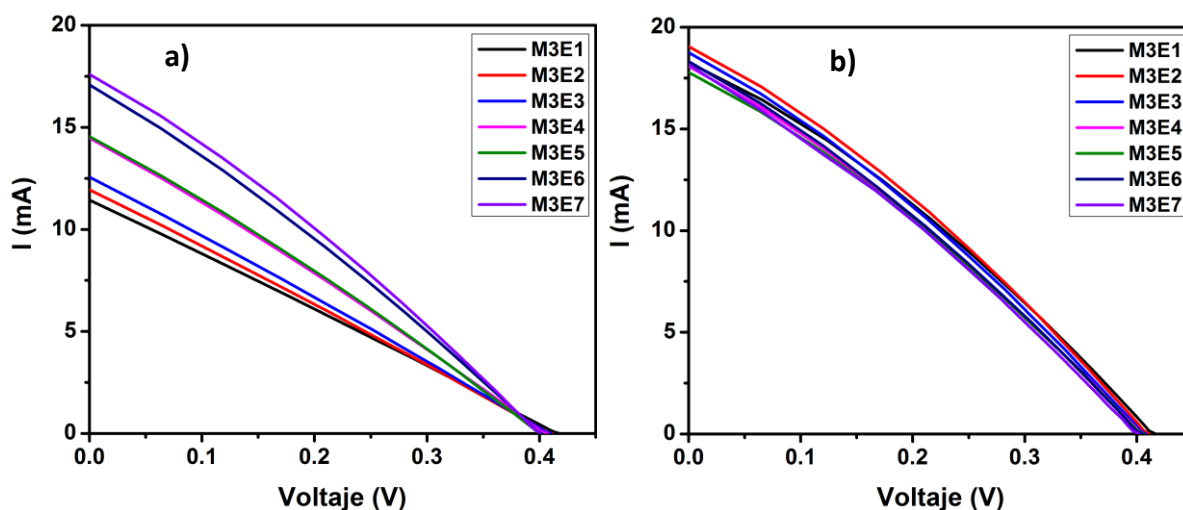


Figura IV.6 Curva *I* vs *V* para las celdas con electrodo de Ag en a) espacio lejano y b) en espacio cercano.

La Tabla IV.2 muestra el efecto que tiene la colocación de contactos de plata sobre los contactos de grafito de la celda. Es muy notorio que cuando se caracterizan los electrodos en EL la distancia existente entre la posición del electrodo negativo del equipo y su respectivo electrodo positivo, añade una resistencia en serie extra. Cuando la distancia entre los puntos de medición disminuye, la r_s de las celdas disminuye hasta en $20 \Omega \text{ cm}^2$, por lo que se hace evidente un aumento en la corriente colectada por los electrodos.

Tabla IV.2 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Electrodo de plata medidos desde EL y EC.

	CELDA	Área (cm^2)	V_{oc} (V)	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm^2)	FF	r_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	r_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
ESPACIO LEJANO	M3E1	1.32	0.418	11.43	8.63	0.26	44.70	50.40	0.92
	M3E2	1.38	0.411	11.93	8.67	0.26	43.29	50.02	0.92
	M3E3	1.24	0.410	12.56	10.14	0.26	36.68	43.00	1.08
	M3E4	1.33	0.407	14.48	10.91	0.27	32.30	41.80	1.19
	M3E5	1.37	0.402	14.55	10.66	0.27	31.67	43.69	1.17
	M3E6	1.38	0.402	17.09	12.40	0.28	26.29	39.09	1.39
	M3E7	1.37	0.401	17.60	12.89	0.29	24.43	39.76	1.48
	Promedio	1.34	0.41	14.23	10.62	0.27	34.19	43.97	1.16
ESPACIO CERCANO	M3E1	1.32	0.417	18.27	13.80	0.30	21.71	43.28	1.73
	M3E2	1.38	0.411	19.05	13.84	0.30	21.48	41.53	1.70
	M3E3	1.24	0.408	18.76	15.16	0.29	19.93	36.40	1.82
	M3E4	1.33	0.406	18.08	13.63	0.29	22.37	39.69	1.62
	M3E5	1.37	0.406	17.79	13.03	0.29	23.07	41.95	1.56
	M3E6	1.38	0.405	18.32	13.29	0.29	22.75	40.10	1.57
	M3E7	1.37	0.402	18.16	13.30	0.29	23.93	37.71	1.55
	Promedio	1.34	0.41	18.35	13.72	0.29	22.18	40.09	1.65

La eficiencia de conversión máxima que se obtuvo para las celdas en este punto fue de 1.82% cuando se caracteriza en espacio cercano. Se aumenta por 0.89% aproximadamente a la eficiencia de conversión de las celdas al añadir contactos de plata sobre el grafito.

Después de la caracterización de las celdas con contacto trasero de plata, se procedió a aislar los electrodos del sustrato removiendo una parte del FTO situado entre ellos. Posteriormente, se aplica pintura de plata con un pincel de cuerdas finas

rodeando el contacto de grafito, teniendo especial cuidado en que la plata no haga contacto con éste y tampoco con la parte del sustrato donde se removió la película transparente de SnO₂:F. Las celdas se caracterizan usando la plata que rodea al electrodo de grafito como contacto negativo y el electrodo de plata sobre grafito como contacto positivo, como lo ilustra la figura la Figura IV.7.

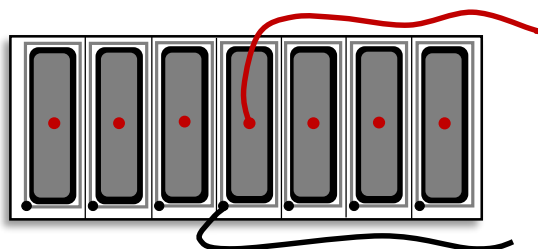


Figura IV.7 Esquema que representa la manera de caracterizar las celdas con contactos de A_g de manera individual.

La Tabla IV.3 muestra los parámetros eléctricos de las celdas obtenidos al caracterizarlas de esta manera. Evidentemente, solo se caracteriza en EC debido al aislamiento entre celdas.

Tabla IV.3 Parámetros eléctricos de las celdas que conformarán un módulo. Estructura final con contactos de plata.

CELDA	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	r _s (Ωcm ²)	r _p (Ωcm ²)	η (%)	
ESPACIO CERCANO	M3E1	1.32	0.412	28.70	21.68	0.31	-	-	2.77
	M3E2	1.38	0.41	26.90	19.55	0.28	25.86	39.11	2.23
	M3E3	1.24	0.415	25.60	20.68	0.36	12.83	49.67	3.06
	M3E4	1.33	0.416	27.20	20.50	0.36	12.83	53.80	3.10
	M3E5	1.37	0.417	27.20	19.93	0.31	19.33	41.97	2.58
	M3E6	1.38	0.418	27.80	20.17	0.38	12.65	62.13	3.17
	M3E7	1.37	0.424	29.10	21.32	0.39	11.70	66.76	3.52
	Promedio	1.34	0.42	27.50	20.55	0.34	15.86	52.24	2.92

El electrodo de plata sobre el sustrato FTO que rodea al grafito ayuda a aumentar la colección de corriente hasta en 9 mA extra. Nuevamente se observa una disminución de r_s en la mayoría de las celdas y un ligero aumento en r_p. Esto provoca

un aumento en FF de las celdas (a excepción de la celda M3E2) y por tanto un aumento en la eficiencia de conversión.

La densidad de corriente medida es muy similar en todas las celdas, al igual que el voltaje que se obtiene en cada una de ellas, como se puede ver en la Figura IV.8. Los parámetros eléctricos promedio que se muestran en las tablas nos dan una idea de los valores que podríamos alcanzar al elaborar un módulo fotovoltaico con las celdas de este tipo.

Se logra obtener una eficiencia de conversión máxima de 3.52% en una celda de área igual a 1.37 cm². La eficiencia promedio de las celdas que conformarán el modulo fotovoltaico es de 2.92%.

La incorporación de la película delgada de ZnS que se estudió en este trabajo no se pudo llevar a cabo en la configuración de módulos fotovoltaicos debido a falta de tiempo disponible para la experimentación.

Se espera que al introducir la película de ZnS como capa HRT los valores de voltaje y r_p de las celdas aumenten, provocando el aumento de FF y por consiguiente, una mejora en la eficiencia de conversión.

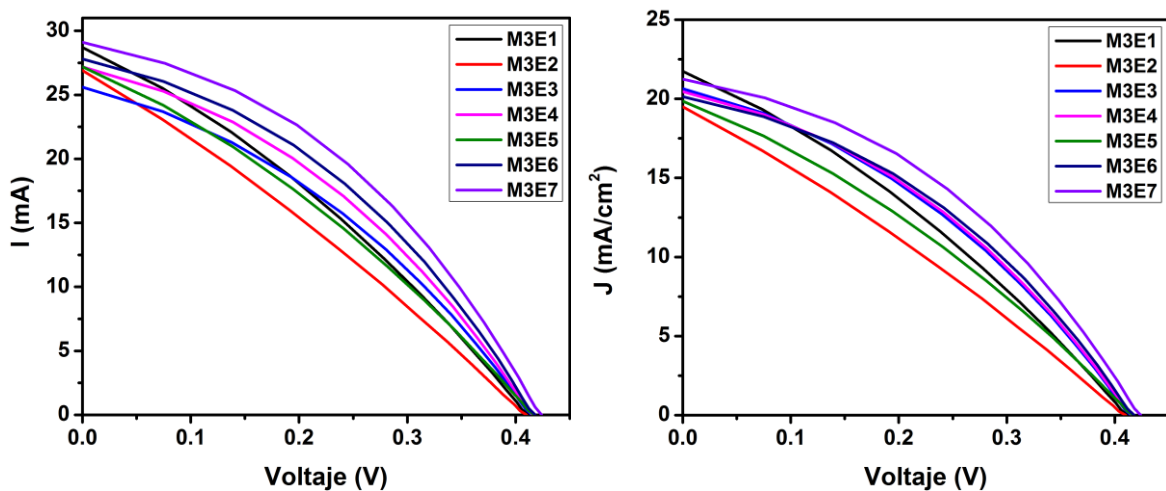


Figura IV.8 a) Grafica I vs V de las celdas en etapa final y b) Grafica J vs V en etapa final.

IV.3. Caracterización de módulos

En este apartado se presenta la caracterización de los módulos fotovoltaicos. Cada módulo contiene 7 celdas conectadas en serie en su interior. Se crearon cuatro módulos con estructura FTO/CdS/Sb₂(S-Se)₃. Se muestra la característica *I* vs *V* de estos módulos.

La medición de la curva *I*-*V* se llevó a cabo directamente bajo la radiación solar. Se utilizó un piranometro Eppley para medir la intensidad de la radiación, la cual fue de 960 W/m² y 970 W/m² durante la caracterización. La temperatura de los módulos se mantuvo entre 26 °C y 28 °C.

La Tabla IV.4 resume los parámetros eléctricos más importantes obtenidos tras la caracterización de los módulos. El área de los módulos fue determinada al sumar el área de las 7 celdas que conforman cada módulo. Dicho de otra manera, se presenta el área activa del módulo y no el área total del sustrato.

El software con el que se caracterizaron los módulos solo entrega datos de corriente y voltaje por lo que el valor de FF fue obtenido utilizando la relación:

$$FF = \frac{V_{MAX} * I_{MAX}}{V_{OC} * I_{SC}}$$

dónde *V*_{MAX} se refiere al voltaje a la potencia máxima entregable, *I*_{MAX} es la corriente máxima correspondiente a la potencia máxima, *V*_{OC} es el voltaje a circuito abierto e *I*_{SC} es la corriente en corto circuito. La eficiencia de conversión es calculada por:

$$\eta = V_{OC} * J_{SC} * FF \quad (II.8)$$

Tabla IV.4 Parámetros eléctricos de los módulos fotovoltaicos elaborados.

MÓDULO	Área (cm ²)	V _{oc} (V)	I _{sc} (mA)	J (mA/cm ²)	FF	η (%)
M1	8.37	2.36	26.65	3.18	0.34	2.55
M2	9.05	2.84	28.09	3.10	0.38	3.36
M3	9.37	2.47	26.95	2.88	0.35	2.51
M4	10.08	2.68	30.82	3.06	0.39	3.23
PROMEDIO	9.22	2.59	28.13	3.06	0.37	2.91

Obsérvese que los valores de corriente y FF son muy similares a los que se predecían en la Tabla IV.3, lo que avala una caracterización confiable de celdas individuales.

El voltaje que puede entregar un módulo es igual a la suma de los voltajes que presenta cada celda individualmente. Esto se observa cuando las celdas que conforman el modulo son interconectadas en serie. Se esperaba que el módulo fotovoltaico número 3 (M3) presentara un V_{oc} de aproximadamente 2.8 V pero solo se obtuvieron 2.47 V, lo que indica que en promedio cada celda aportó 0.352 V.

La Figura IV.9 muestra las curvas I vs V de los módulos fotovoltaicos producidos por la técnica de baño químico. Se obtiene una eficiencia máxima de conversión de 3.36% en módulo con área activa de 9.05 cm². Este módulo produce 2.84 V, 28.09 mA y cuenta con un FF de 0.38.

La eficiencia de conversión promedio de los dispositivos elaborados es de 2.91%.

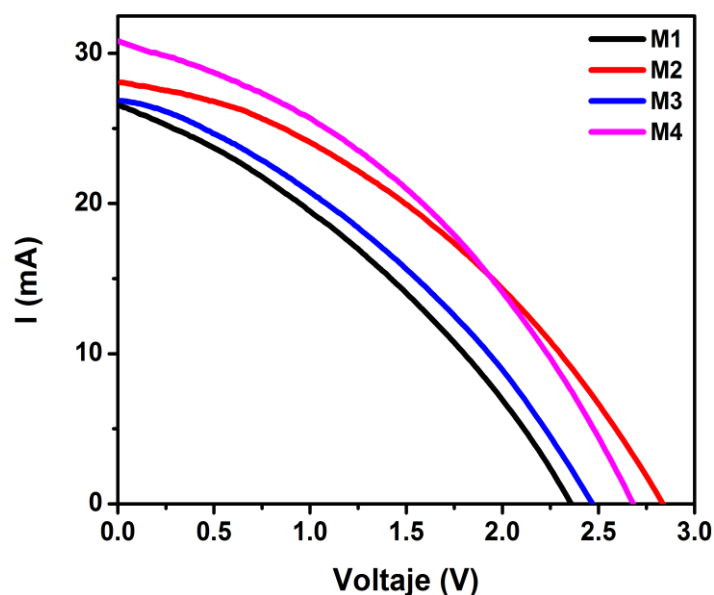


Figura IV.9 Curva I vs V de los módulos fotovoltaicos.

IV.4. Encapsulación

Con el propósito de proteger a los dispositivos fotovoltaicos de posibles daños al exponerse a condiciones ambientales, se implementa un método de encapsulación para los módulos.

Entre las propiedades que se buscaron en el material encapsulante se encuentran: ser inerte con el material a ser encapsulado, tanto durante el proceso de encapsulación como durante el tiempo de vida del dispositivo; que proporcione máxima protección al material activo frente a las condiciones ambientales (por ejemplo, calor, luz, humedad, aire, oxígeno...); que mejore las características físicas del dispositivo, como rigidez y soporte para facilitar la manipulación; procesable o de fácil manipulación; material económico.

Se eligió el método de encapsulación mediante el uso de resina acrílica sintética. El proceso de encapsulación comienza con la mezcla de una resina sintética y un catalizador químico líquido cuya función será endurecer la resina. En este proceso se libera calor, por lo que hay que tomar precauciones para evitar contra fracturas de la celda. Ambas sustancias se mezclan fuertemente en un vaso de plástico con ayuda de un agitador de madera hasta que la resina alcanza una consistencia espesa. Se debe mezclar la resina de tal forma que elimine tantas burbujas de aire como sea posible, ya que éstas serán visibles en el encapsulado final. Cuando se obtiene una mezcla densa y transparente, libre de burbujas, sabremos que la resina está lista para agregarse al material que se desea encapsular.

Los módulos son colocados sobre una base plana con la parte del vidrio conductor hacia abajo. Se vierte la mezcla de resina sobre los módulos asegurándonos de cubrir por completo los electrodos y cables que lo conforman. Es importante verificar que al verter la resina sobre los módulos no se formen burbujas de aire debido a la rugosidad en la superficie de estos.

Se deja secar la resina a temperatura ambiente por aproximadamente 24 horas. Una vez que la resina se seca, se endurece como una sustancia transparente que

preserva las propiedades del objeto en su interior. Si el modulo cuenta con algún borde, se puede eliminar con papel lija para prevenir accidentes.

La Figura IV.10 muestra un ejemplo de la apariencia de los módulos fotovoltaicos después de la encapsulación. Se observa una apariencia uniforme y libre de burbujas en la capa de resina que cubre los contactos. El proceso de encapsulado no afectó a las interconexiones existentes en el módulo

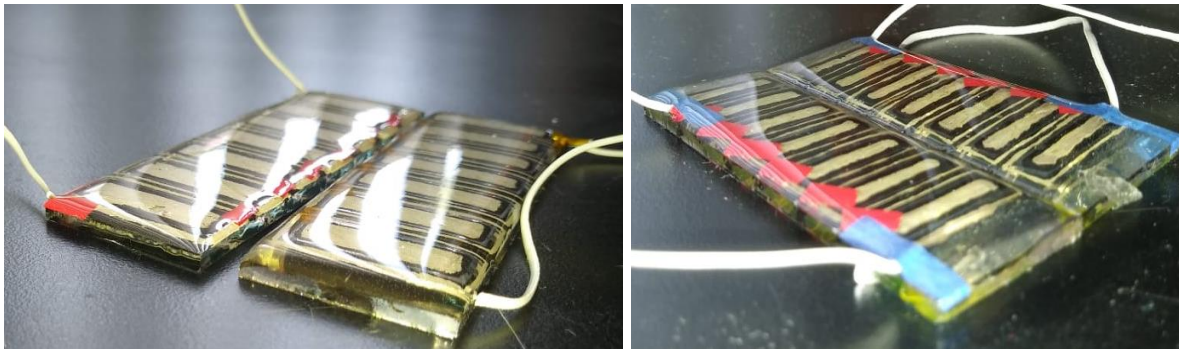


Figura IV.10 Módulos fotovoltaicos encapsulados con resina acrílica.

Se hicieron pruebas de estabilidad del encapsulado colocando algunos módulos en una cámara de intemperismo por un tiempo total de 80 horas. En el transcurso de este tiempo los módulos se expusieron a condiciones de humedad, calor y agua. Después de este proceso se caracterizó nuevamente a los módulos y no se encontró ningún efecto perjudicial. Se puede concluir que la encapsulación ayuda a la protección de los dispositivos fotovoltaicos elaborados sin afectar al desempeño de los mismos.

IV.5. Laminado

El laminado es otro método que se empleó para proteger los dispositivos fotovoltaicos de las condiciones ambientales a las que se vería expuesto durante su funcionamiento.

El laminado es un proceso de deformación volumétrica en el que se reduce el espesor inicial del material trabajado, mediante fuerzas de compresión sobre la

pieza/material de trabajo. En su uso más habitual, refiere a un revestimiento de varios estratos. En nuestro caso, la primera capa será el modulo fotovoltaico, la segunda capa es el polímero Polivinilbuteral (PVB) y como última capa un vidrio de las mismas dimensiones del módulo.

El proceso consiste en colocar el PVB sobre el modulo fotovoltaico y encima de este la placa de vidrio. Posteriormente se colocan presión al dispositivo de manera uniforme y constante con la ayuda de unas pequeñas pinzas. El dispositivo se coloca a 130 °C por 60 minutos.

La presión a la que está siendo sometido el dispositivo y la temperatura promueven que el PVB se vuelva maleable y se esparza uniformemente sobre el modulo fotovoltaico. Además, hace posible la unión del módulo fotovoltaico con el vidrio que servirá como protección contra la humedad.

El dispositivo resulta estético y brinda protección contra las condiciones ambientales además de que aporta rigidez y soporte a los módulos. La Figura IV.11 muestra un ejemplo de la apariencia de los módulos después de este proceso.

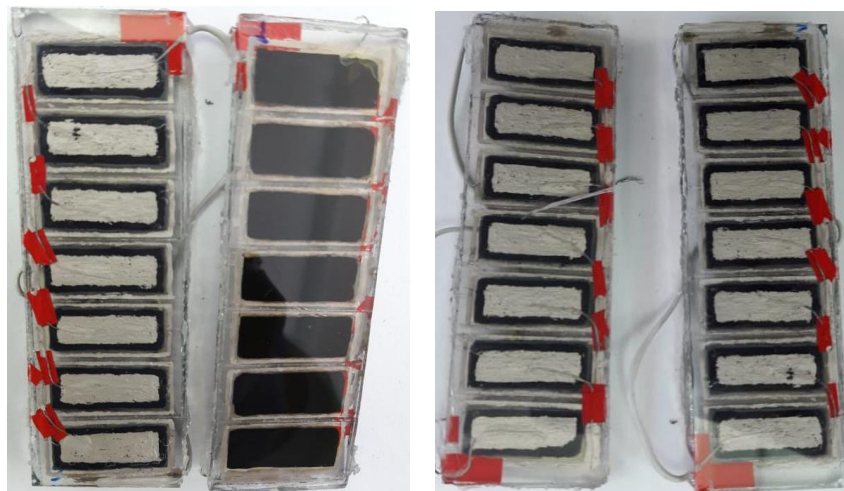


Figura IV.11 Módulos fotovoltaicos laminados con PVB.

El exceso del polímero que sale por los costados del dispositivo, debido a la presión que se aplicó sobre éste, es removido cuidadosamente con una navaja de hojas. Los módulos fotovoltaicos no presentan burbujas de aire dentro en su interior por lo que se puede decir que el proceso de laminado fue exitoso.

Al caracterizar nuevamente los módulos después del laminado no se observan cambios significativos en los parámetros eléctricos de éstos.

IV.6. Funcionalidad

En este apartado se presentan los módulos elaborados funcionando directamente bajo la radiación solar. Todos los módulos fotovoltaicos elaborados presentan una potencia por encima de 21 mW.

Se conectó cada uno de los módulos a un diodo emisor de luz (LED, Light-Emitting Diode) de color azul (el cual requiere una potencia mínima de 2.8 V a potencia de 20 mW para operar) para poder demostrar la potencia que se puede obtener con cada uno de ellos.

Todos los módulos fueron capaces de encender los LED's color azul y blanco, sin embargo, una exposición prolongada a la radiación solar provoca que los LED's vayan perdiendo su intensidad de iluminación hasta el punto de apagarse completamente. Esto se debe a un aumento de temperatura en el módulo fotovoltaico, el cual provoca una disminución en el voltaje que el dispositivo es capaz de entregar. Una vez que se enfrían, los valores de estos vuelven a la normalidad y puede encender nuevamente los LED. Se decidió dejar este tipo de LED solo a los mejores módulos y los demás se sustituyeron por colores rojo luminoso y amarillo luminoso.

La Figura IV.12 muestra la forma en que se colocaron los módulos y su respectivo LED para tener una buena presentación. La Figura IV.13 muestra los módulos en funcionamiento bajo radiación solar directa.

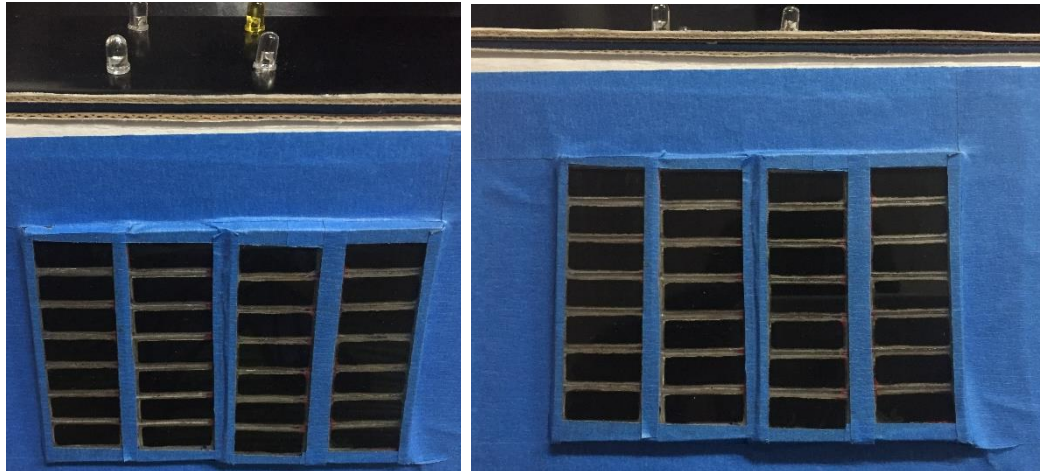


Figura IV.12 Arreglo de módulos fotovoltaicos con LED's.

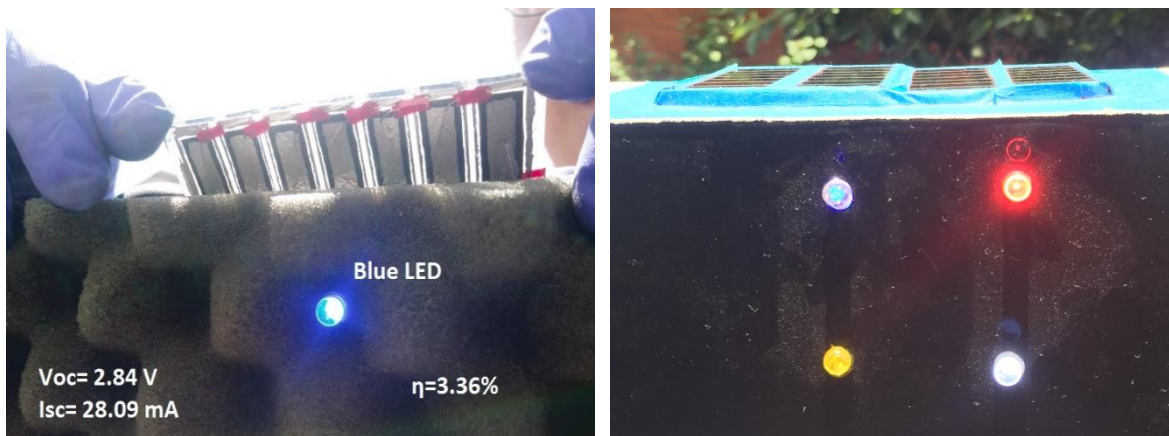


Figura IV.13 Módulos fotovoltaicos en funcionamiento bajo radiación solar.

IV.7. Conclusiones del capitulo

Se optimiza la producción de películas de calidad en área grande con la técnica de depósito químico.

Se estudia la variación de los parámetros de las celdas que constituirán un módulo fotovoltaico a lo largo de todo el proceso de elaboración. Se hace evidente que la incorporación del electrodo de plata sobre el FTO mejora la colección de corriente

en las celdas, reduce la resistencia en serie y mejora el FF, incrementando de esta manera la eficiencia de conversión del dispositivo.

Se logra obtener una eficiencia de conversión máxima de 3.52% en una de la celdas de área 1.37 cm², que integrarán un módulo.

Se obtiene una eficiencia máxima de conversión de 3.36% en módulo con área activa de 9.05 cm². Este módulo produce 2.84 V, 28.09 mA y cuenta con un FF de 0.38. La eficiencia de conversión promedio de los dispositivos elaborados es de 2.91% y todos son capaces de producir más de 20 mW de potencia eléctrica bajo radiación solar.

Los procesos de encapsulación y laminado protegen a los módulos de las condiciones ambientales de operación sin afectar la eficiencia de conversión de estos.

CONCLUSIONES GENERALES

Se presentó el desarrollo y la caracterización estructural, óptica y eléctrica de manera individual de las películas delgadas que se usan en una estructura de celda. Todas las películas fueron obtenidas mediante la técnica de depósito químico.

Se analizaron dos tipos de películas delgadas de CdS. Se calculó un valor de E_g de 2.57 eV y 2.53 eV para la película *as deposited* y la película con tratamiento térmico, respectivamente. Se observa una disminución en la conductividad y fotoconductividad de la película tratada térmicamente pero también presenta un decaimiento hacia el equilibrio más rápido después del tiempo de iluminación debido a una disminución en el efecto de retención de cargas del material.

Se determinó una brecha de energía con transición directa permitida de 3.86 eV para la película de ZnS *as-deposited* y 3.84 eV para la película de ZnS con tratamiento post-deposito.

Se creó una solución sólida entre la película de ZnS y una película delgada de CdS cuya composición se determinó como $Zn_{0.14}Cd_{0.86}S$ en estructura cristalina hexagonal. La conductividad eléctrica en oscuridad calculada para este material es de $\sigma_{obs} = 2.55 \times 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$ y la conductividad eléctrica bajo iluminación es de $\sigma_{luz} = 1.8 \times 10^{-2} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

Se determinó una brecha de energía para $Sb_2(S-Se)_3$ de 1.46 eV a 1.52 eV cuando se aplica un tratamiento térmico a 300 °C en N_2 para promover su fase cristalina. La conductividad de este material se mantuvo dentro del orden de $\sigma_{dark} = 10^{-9} \Omega^{-1} cm^{-1}$ y $\sigma_{light} = 10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

Se determinó la composición del material absorbedor como $Sb_2S_{1.02}Se_{1.98}$, considerando la variación proporcional del volumen de la celda unitaria en la solución sólida con respecto a los volúmenes en Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 , para la película delgada de 180 nm de espesor. Para la película delgada con espesor de 250 nm se determinó la composición $Sb_2S_{0.93}Se_{2.07}$. En ambos casos, el diámetro de grano cristalino estimado a partir del pico de difracción (120) fue de 16 nm.

Se obtuvo una eficiencia máxima de conversión de 3.38%, bajo condiciones estándares de medición, en la estructura de celda FTO/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag al aplicarle un tratamiento térmico al CdS por 45 minutos a 300 °C en aire.

Mediante la incorporación de la película de ZnS a la estructura de celda FTO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag se logró alcanzar una eficiencia de conversión de 3.73%. Esta eficiencia sube a 3.86% cuando el espesor del absorbedor es aumentado a 250 nm.

Se optimiza la producción de películas de calidad en área grande con la técnica de depósito por baño químico. Se obtiene una eficiencia máxima de conversión de 3.36% en módulo con área activa de 9.05 cm². Este módulo produce 2.84 V, 28.09 mA y cuenta con un FF de 0.38.

Los procesos de encapsulación y laminado protegen a los módulos de las condiciones ambientales de operación sin afectar la eficiencia de conversión de estos.

Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que se pueden obtener eficiencias de conversión de 3.86% en celdas solares elaboradas mediante procesos sencillos y de bajo costo de depósito químico y existe la posibilidad que con trabajo a futuro se superen los valores de eficiencia presentados.

Se considera que el objetivo del proyecto se cumplió de manera satisfactoria.

TRABAJO A FUTURO

El presente proyecto logró desarrollar celdas solares con estructura FTO/ZnS/CdS/Sb₂S_xSe_{3-x}/C-Ag con eficiencia máxima de conversión de 3.86% bajo condiciones estándares. La principal limitante de la eficiencia es el bajo FF que presentan las celdas solares < 0.5 .

En función de la investigación sobre películas delgadas de calcogenuros de antimonio y celdas solares, se considera prestar atención a los siguientes aspectos: mejorar el contacto trasero de las celdas solares, crecimiento de grano del material absorbedor, activación de CdS y la optimización de la capa resistiva entre el contacto frontal y el CdS.

Contacto trasero: incorporación de una película delgada tipo-p+ entre el absorbedor y el contacto trasero para regular la extracción de huecos. Se espera que este trabajo logre reducir los procesos de recombinación del contacto trasero, lo cual se vera reflejado en aumento de V_{oc} en la celda solar. Se recomienda incorporar películas inorgánicas para cumplir esta función, con el propósito de mantener la estabilidad característica de las celdas de calcogenuros de antimonio.

Crecimiento de grano del material absorbedor: el aumento de espesor del absorbedor debe ser acompañado necesariamente por una mejora en la cristalización del material. Se debe buscar el aumento en la cristalinidad mediante diferentes tratamientos térmicos al optimizar las temperaturas y duración de este.

Activación de CdS: Si bien se encontró que el tratamiento térmico post-deposito en presencia de O₂ al CdS ayuda a reducir centros de recombinación, sigue siendo necesaria la activación de esta película mediante la inmersión en solución de CdCl₂ saturada. Se propone también investigar el tratamiento térmico con presencia parcial de O₂. Tras introducir una cantidad controlada de O₂ a diferentes presiones se podrá controlar la densidad de defectos aceptores.

Optimización de la capa resistiva: Se encontró que la introducción de la película ZnS ayuda a mejorar ciertas propiedades en celda solar. Sin embargo, el impacto que

tiene es menor a lo que se esperaba. Esto se debe principalmente a que el espesor de la película es muy grande, por lo que limita la cantidad de radiación que puede ser transmitida y reduce el flujo de fotones hacia el absorbedor, reduciendo la J_{sc} que se podría obtener con estos dispositivos. La optimización en el espesor de la película de ZnS conllevará un aumento en la resistencia en paralelo de las celdas solares, lo que implica una mejora al FF y llevará a la obtención de eficiencias de conversión mucho mayores que las reportadas aquí.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA). Renewable Energy Statistics 2018.
- [2] National Aeronautics and Space Administration (NASA)
- [3] Secretaria de Energía (SENER). Prospectiva de Energías Renovables 2012-2026
- [4] Greenpeace, organización ecologista
- [5] Ley de Transición Energética (LTE)
- [6] Renewables Global Futures Report (2017).
- [7] International Energy Agency (IEA), 2016.
- [8] Mexico Energy Outlook – World Energy Outlook 2016 Special Report
- [9] M. A. Green, E. D. Dunlop, D. H. Levi, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, and A. W. Y. Ho-Baillie. Solar cell efficiency tables (version 54). *Prog Photovolt Res Appl.* **27**, 565– 575 (2019). Doi: 10.1002/pip.3171.
- [10] Y. Itzhaik, O. Niitsoo, M. Page, and G. Hodes. Sb₂S₃-sensitized nanoporous TiO₂ solar cells. *J. Phys. Chem. C* **113**, 4254-4256 (2009).
- [11] S. Nezu, G. Larramona, C. Choné, A. Jacob, B. Delatouche, D. Péré, and C. Moisan. Light soaking and gas effect on nanocrystalline TiO₂/Sb₂S₃/CuSCN photovoltaic cells following extremely thin absorber concept. *J. Phys. Chem. C* **114**, 6854-6859 (2010).
- [12] K. Tsujimoto, D.C. Nguyen, S. Ito, H. Nishino, H. Matsuyoshi, A. Konno, G.R.A. Kumara, and K. Tennakone. TiO₂ surface treatment effects by Mg²⁺, and Al³⁺ on Sb₂S₃ extremely thin absorber solar cells. *J. Phys. Chem. C* **116**, 13465-13471 (2012).

- [13] S. Ito, K. Tsujimoto, D.C. Nguyen, K. Manabe, and H. Nishino. Doping effects in Sb_2S_3 absorber for full-inorganic printed solar cell with 5.7% conversion efficiency. *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 16749-16754 (2013).
- [14] S.J. Moon, Y. Itzhaik, J.H. Yum, S.M. Zakeeruddin, G. Hodes, and M. Grätzel. Sb_2S_3 -based mesoscopic solar cells using an organic hole conductor. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1524-1527 (2010).
- [15] J.A. Chang, J.H. Rhee, S.H. Im, Y.H. Lee, H.J. Kim, S.I. Seok, M.K. Nazeeruddin, and M. Gratzel. High-performance nanostructured inorganic-organic heterojunction solar cells. *Nano Lett.* **10**, 2609-2612 (2010).
- [16] S.H. Im, C. Lim, J.A. Chang, Y.H. Lee, N. Maiti, H. Kim, and S.I. Seok. Toward Interaction of sensitizer and functional moieties in hole-transporting materials for efficient semiconductor-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **11**, 4789-4793 (2011).
- [17] J.A. Chang, S.H. Im, Y.H. Lee, H.J. Kim, C.S. Lim, J.H. Heo, and S.I. Seok. Panchromatic photon-harvesting by holeconducting materials in inorganic-organic heterojunction sensitized-solar cell through the formation of nanostructured electron channels. *Nano Lett.* **12**, 1863–1867 (2012).
- [18] L. Zheng, K. Jiang, J. Huang, Y. Zhang, B. Bao, X. Zhou, H. Wang, B. Guan, L.M. Yang, and Y. Song. Solid-state nanocrystalline solar cells with an antimony sulfide absorber deposited by an in situ solid-gas reaction. *J. Mater. Chem. A* **5**, 4791–4796 (2017).
- [19] Y.C. Choi, D.U. Lee, J.H. Noh, E.K. Kim, and S.I. Seok. Highly improved Sb_2S_3 sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deeplevel transient spectroscopy. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 3587–3592 (2014).
- [20] Rokas Kondrotas, Chao Chen, and Jiang Tang. Sb_2S_3 Solar Cells. *Joule* (2018).
Doi: 10.1016/j.joule.2018.04.003
- [21] H. Zhang, L. Song, L. Luo, L. Liu, H. Wang, and F. Wang. $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{P3HT}$ based inorganic-organic hybrid heterojunction solar cells with enhanced photoelectric conversion performance. *J. Electron. Mater.* **46**, 1–6 (2017).

- [22] R. Parize, A. Katerski, I. Gromyko, L. Rapenne, H. Roussel, E. Kärber, E. Appert, M. Krunk, and V. Consonni. ZnO/TiO₂/Sb₂S₃ core-shell nanowire heterostructure for extremely thin absorber solar cells. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9672–9680 (2017).
- [23] O. Savadogo, and K.C. Mandal. Lowcost technique for preparing n-Sb₂S₃/p-Si heterojunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 228–230 (1993).
- [24] O. Savadogo, and K.C. Mandal. Low cost Schottky barrier solar cells fabricated on CdSe and Sb₂S₃ films chemically deposited with silicotungstic acid. *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2871 (1994).
- [25] P.P. Boix, Y.H. Lee, F. Fabregat-Santiago, S.H. Im, I. Mora-Sero, J. Bisquert, and S.I. Seok. From flat to nanostructured photovoltaics: balance between thickness of the absorber and charge screening in sensitized solar cells. *ACS Nano* **6**, 873–880 (2012).
- [26] T. Muto, G. Larramona, and G. Dennler. Unexpected performances of flat Sb₂S₃-based hybrid extremely thin absorber solar cells. *Appl. Phys. Express* **6**, 072301 (2013).
- [27] E. Zimmermann, T. Pfadler, J. Kalb, J.A. Dorman, D. Sommer, G. Hahn, J. Weickert, and L. Schmidt-Mende. Toward high-efficiency solution-processed planar heterojunction Sb₂S₃ solar cells. *Adv. Sci.* **2**, 1500059 (2015).
- [28] X. Wang, J. Li, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, and T. Chen. A fast chemical approach towards Sb₂S₃ film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells. *Nanoscale* **9**, 3386–3390 (2017).
- [29] S. Yuan, H. Deng, D. Dong, X. Yang, K. Qiao, C. Hu, H. Song, H. Song, Z. He, and J. Tang. Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **157**, 887–893 (2016).
- [30] J. Escorcia-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, and P.K. Nair. Heterojunction CdS/Sb₂S₃ solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation. *Thin Solid Films* **569**, 28–34 (2014).

- [31] D.H. Kim, S.J. Lee, M.S. Park, J.K. Kang, J.H. Heo, S.H. Im, and S.J. Sung. Highly reproducible planar Sb_2S_3 -sensitized solar cells based on atomic layer deposition. *Nanoscale* **6**, 14549–14554 (2014).
- [32] Kai Zeng, Ding-Jiang Xue and Jiang Tang. Antimony selenide thin-film solar cells. *Semicond. Sci. Technol.* **31**, 063001 (2016).
- [33] Y. C. Choi *et al.* Sb_2Se_3 -sensitized inorganic-organic heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor. *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 1329–1333 (2014).
- [34] Y. C. Choi *et al.* Efficient inorganic-organic heterojunction solar cells employing $\text{Sb}_2(\text{S}_x/\text{Se}_{1-x})_3$ graded-composition sensitizers. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301680 (2014).
- [35] T. T. Ngo *et al.* Electrodeposition of antimony selenide thin films and application in semiconductor sensitized solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 2836–2841 (2014).
- [36] S. Messina *et al.* Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells. *J. Electrochem. Soc.* **156**, H327–H332 (2009).
- [37] M. Luo *et al.* Thermal evaporation and characterization of superstrate $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 173904 (2014).
- [38] X. Liu *et al.* Thermal evaporation and characterization of Sb_2Se_3 thin film for substrate $\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{CdS}$ Solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 13, 10687-10695 (2014).
- [39] Y. Zhou *et al.* Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1301846 (2014).
- [40] M. Leng *et al.* Selenization of Sb_2Se_3 absorber layer: an efficient step to improve device performance of $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3$ solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **105**, 083905 (2014).
- [41] X. Liu, C. Chen, L. Wang, J. Zhong, M. Luo, J. Chen, D.-J. Xue, D. Li, Y. Zhou, and J. Tang. Improving the performance of Sb_2Se_3 thin film solar cells over 4% by

controlled addition of oxygen during film deposition. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **23**, 1828–1836 (2015). doi: 10.1002/pip.2627.

[42] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.-J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E. Sargent, and J. Tang. Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries. *Nature Photonics*. **9**, 409-415 (2015). Doi: 10.1038/nphoton.2015.78.

[43] L. Wang, D.-B. Li, K. Li *et al.* Stable 6%-efficient Sb₂Se₃ solar cells with a ZnO buffer layer. *Nat Energy*. **2**, (4), 17046 (2017).

[44] X. Hu, J. Tao, S. Chen, J. Xue, G.-E. Weng, K. Jiang, Z. Hu, J. Jiang, S. Chen, Z. Zhu, and J. Chen. Improving the efficiency of Sb₂Se₃ thin-film solar cells by post annealing treatment in vacuum condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, (2018). Doi: 10.1016/j.solmat.2018.08.006.

[45] O. S. Hutter, L. J. Phillips, K. Durose, and J. D. Major. 6.6% efficient antimony selenide solar cells using grain structure control and an organic contact layer. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **188**, 177-181, 0927-0248 (2018). Doi:10.1016/j.solmat.2018.09.004.

[46] D.-B. Li, X. Yin, C..R. Grice, L. Guan, Z. Song, C. Wang, C. Chen, K. Li, A. J. Cimaroli, R. A. Awni, D. Zhao, H. Song, W. Tang, Y. Yan, and J. Tang. Stable and efficient CdS/Sb₂Se₃ solar cells prepared by scalable close space sublimation, *Nano Energy* **49**, 346-353, 2211-2855 (2018). Doi: 10.1016/j.nanoen.2018.04.044.

[47] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu and J. Tang. Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature Communications* (2018).

[48] Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R. E. I. Schropp, and Y. Mai. 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. *Nature communications* **10**, 125 (2019). Doi:10.1038/s41467-018-07903-6.

[49] D. Pérez-Martínez, J. D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J. Escorcia-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Simple solar cells of 3.5%

efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. *Phys. Status Solidi RRL* **10**, 388–396 (2016).

[50] Y. Zhang, J. Li, G. Jiang, *et al.* Selenium-graded $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ for planar heterojunction solar cell delivering a certified power conversion efficiency of 5.71%. *Sol RRL*. **1**, (5), 1700017 (2017).

[51] S. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. *Thin Solid Films* **515**, 5777 (2007).

[52] B. Yang, S. Qin, D.-J Xue *et al.* In situ sulfurization to generate $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ alloyed films and their application for photovoltaics. *Prog Photovolt. Res Appl.* **25**, 113-122 (2017).

[53] P.K. Nair, G. Vázquez-García, E. A. Zamudio-Medina, L. Guerrero-Martínez, O. Leyva-Castrejón, J. Moctezuma-Ortiz and M.T.S. Nair. Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral. *Thin Solid Films* **645**, 305-311, 0040-6090 (2018). Doi:10.1016/j.tsf.2017.11.004.

[54] F. De Bray-Sánchez, M.T.S. Nair, and P.K. Nair. Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells. *Applied Surface Science.* **454**, 305 (2018). Doi:10.1016/j.apsusc.2018.05.076.

[55] B. Ríos-Ramírez, and P. K. Nair. On the Stability of Operation of Antimony Sulfide Selenide Thin Film Solar Cells Under Solar Radiation. *Physica Status Solidi (a)*. 1800479 (2018). Doi:10.1002/pssa.201800479.

[56] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, and E. A. Meyers. Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion Exchange reaction. *J. Appl. Phys.* **75**, 1557-1564 (1994).

[57] O. A. Jaramillo-Quintero, M.E. Rincón, G. Vázquez-García, and P.K. Nair. Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ solar cells. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **26**: 709-717 (2018). Doi:10.1002/pip.3007.

[58] W. Wang, X. Wang, G. Chen, B. Chen, H. Cai, T. Chen, S. Chen, Z. Huang, C. Zhu, and Y. Zhang. Promising $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ Solar Cells with High Open Voltage by

Application of a TiO₂/CdS Double Buffer Layer. *Solar RRL*. 1800208 (2018).
Doi:10.1002/solr.201800208.

[59] P.K. Nair, E. A. Zamudio-Medina, G. Vázquez-García, L. Guerrero-Martínez, and M.T.S. Nair. Functional prototype modules of antimony sulfide selenide thin film solar cells. *Thin Solid Films* **669**, 410-418, 0040-6090 (2019).
Doi:10.1016/j.tsf.2018.11.019.

[60] J. Cheng, R. Hu, K. Wang, X. Meng, Y. Li, X. Yang, X. Liao, L. Li, and K.B. Chong. Air-stable solar cells with 0.7 V open-circuit voltage using selenized antimony sulfide absorbers prepared by hydrazine-free solution method. *Sol. RRL* 1800346, (2019). Doi:10.1002/solr.201800346.

[61] P.K. Nair, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, and M.T.S. Nair. Antimony sulfide selenide prototype photovoltaic modules surpassing 4% conversion efficiency under the sun – A technological Outlook. *Solar Energy* **188**, 1169-1177, 0038-092X (2019). Doi:10.1016/j.solener.2019.06.079.

[62] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, and E. D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 48). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **24**, p. 905-913 (2016).

[63] R. A. Mickelsen, and W. S. Chen. Development of a 9.4% efficient thin-film CuInSe₂/CdS solar cell. *Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (1981). URL <http://adsabs.harvard.edu/abs/1981pvsp.conf..800M>.

[64] S. Messina, M.T.S. Nair, and P.K. Nair. Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D. Appl. Phys* **41**, p. 095112 (2007).

[65] S. Messina. Celdas solares en películas delgadas policristalinas con calcogenuros de antimonio como absorbedor. *Tesis Doctorado en Ingeniería*, Universidad Nacional Autónoma de México, (2009).

[66] Han Yin, Austin Akey, and R. Jaramillo. Large and Persistent Photoconductivity due to Hole-Hole Correlation in CdS. *Physical Review Materials* **2**, 084602 (2018)

- [67] Pankove J I. Optical processes in semiconductors (Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall) pp 35-9 (1971).
- [68] H. Moreno-García. Celdas solares de CdS-PbS por depósito químico. *Tesis de maestría*, Universidad Nacional Autónoma de México, p 15-17 (2007).
- [69] N. A. Bakr, N. N. Jandow and N. F. Habubi. Optical and dispersion parameters of ZnS thin films prepared by flash evaporation method. *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy* **20**, 52-63 (2014).
- [70] B. D. Vriezicke, S. Patel, B. E. Davis, and D. P. Birnie III. Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system. *Phys. Status Solidi* **259**, 1700–1710 (2015).
- [71] R. H. Bube. Infrared Quenching and a Unified Description of Photoconductivity Phenomena in Cadmium Sulfide and Selenide. *Phys. Rev.* **99**, 1105 (1955).
- [72] H. C. Wright, R. J. Downey, and J. R. Canning. Conductivity Storage in CdS. *J. Phys. Appl. Phys.* **1**, 1593 (1968)
- [73] G. Womack, P.M. Kaminski, and J.M. Walls. Optical optimization of high resistance transparent layers in thin film cadmium telluride solar cells. *Vacuum* **139**, 196-201, 0042-207X (2017). Doi: 10.1016/j.vacuum.2016.11.031.
- [74] J. Britt, and C. Ferekides. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 22, 2851-2852 (1993).
- [75] X. Wu, P. Sheldon, Y. Mahathongdy, R. Ribelin, A. Mason, H. R. Mouthino, and T.J. Coutts. CdS/CdTe thin-film solar cell with a zinc stannate buffer layer. *Aip Conf. Proc.* 37-41 (1999).
- [76] H. Mahabaduge, K. Wieland, C. Carter, V. Plotnikov and D. Giolando. Sputtered HRT layers for CdTe solar cells. *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Seattle, WA*, pp. 001302 - 001304 (2011). Doi: 10.1109/PVSC.2011.6186197
- [77] S. D. Feldman, L. Mansfield, T. R. Ohno, V. Kaydanov, J. D. Beach and T. Nagle. Non-uniformity mitigation in CdTe solar cells: the effects of high-resistance

transparent conducting oxide buffer layers. *Conference Record of the Thirty-first IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Lake Buena Vista, FL, USA*, pp. 271-274 (2005). Doi: 10.1109/PVSC.2005.1488121

[78] I. Visoly-Fisher, S. R. Cohen, D. Cahen, and C. S. Ferekides. Electronically active layers and interfaces in polycrystalline devices: cross-section mapping of CdS/CdTe solar cells. *Appl. Phys. Lett* **83**, pp 4924-4926 (2003).

[79] G. Conibeer. *Mater. Today*. **10**. 42-50 (2007).

[80] E. Hernández-Rodríguez, V. Rejón, R. Mis-Fernández, and J. L. Peña. Application of sputtered TiO₂ thin films as HRT buffer layer for high efficiency CdS/CdTe solar cells. *Solar Energy* **132**, 64-72, 0038 - 092X (2016). Doi: 10.1016/j.solener.2016.02.047.

[81] A. Schneikart, H.-J. Schimper, A. Klein and W Jaegermann. Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 305109 (7pp) (2013).

[82] F. Bittau, E. Arregiani, A. Abbas, D. Menossi, A. Romeo, J. Bowers, and J. Walls. Magnesium-doped Zinc Oxide as a High Resistance Transparent Layer for thin film CdS/CdTe solar cells. Conference: *2017 IEEE 44th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), Washington, D.C., June 25-30th.* (2018).

[83] P.K. Nair, and M.T.S. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, 239 (1992).

[84] O. L. Arenas, M. T. S. Nair and P. K. Nair. Chemical Bath Deposition of ZnS Thin Films and Modification by Air Annealing. *Semicond. Sci. Technol.* **12**, 1323 – 1330 (1997).

[85] P. A. Nwofe *et al.* *Mater. Res. Express.* **5**, 106405 (2018).

[86] C. Gumus. Effects of annealing on optical properties of ZnS and ZnS:Mn thin films. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **12**, 1747-1751 (2010).

[87] N. Allouche, T. Ben-Nasr, N. Kamoun and C. Guasch. Synthesis and properties of chemical bath deposited ZnS multilayer films. *Materials Chemistry and Physics* **123**, 620–624 (2010). Doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.05.026.

- [88] O. Madelung. Semiconductors other than Group IV Elements and III-V Compounds, (*Berlin: Springer*) pp 26-7 (1992).
- [89] M. Moskovitz. Chemical Physics of Atomic and Molecular Clusters, *ed G Soles (Amsterdam: North Holland)*, p 397 (1990).
- [90] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sanchez, J. Campos, H. Hu, R. Suarez and M. E. Rincon. Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Material and Solar Cells* **52**, 313-344 (1998).
- [91] M. Calixto-Rodriguez, H. Moreno-García, M. T. S. Nair, and P. K. Nair. Antimony Chalcogenide/Lead Selenide Thin Film Solar Cell with 2.5% Conversion Efficiency Prepared by Chemical Deposition. *ECS J. Solid State Sci. Technol* **2**, Q69-Q73 (2013).
- [92] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, and P. K. Nair. Chemically Deposited Sb_2S_3 and Sb_2S_3 -CuS. *Thin Films. J. Electrochem. Soc* **145**, p. 2113-2120 (1998).
- [93] E. Cárdenas, A. Arato, E. Pérez-Tijerina, T.K. Das Roy, G. Alan Castillo, and B. Krishnan. Carbon-doped Sb_2S_3 thin films: Structural, optical and electrical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 1, p. 33-36 (2009).