



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

DESARROLLO DE PELÍCULAS DE ÓXIDOS Y SULFUROS DE ZINC E
INVESTIGACIÓN DE SU EFECTO COMO CAPA VENTANA/BÚFFER EN EL
DESEMPEÑO DE CELDAS SOLARES DE CALCOGENUROS DE ESTAÑO

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

PRESENTA:
I. Q. LUIS ARTURO LÓPEZ CRUZ

TUTOR (ES) PRINCIPAL(ES)
DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR, IER-UNAM
DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO, IER-UNAM
DR. SHARMA PANKAJ, IQ-UNAM
DR. AVELLANEDA AVELLANEDA DAVID, UANL

TEMIXCO, MORELOS, NOVIEMBRE, 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR

Secretario: DR. FERNÁNDEZ MADRIGAL ARTURO

1 er. Vocal: DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR

2 do. Vocal: DR. SHARMA PANKAJ

3 er. Vocal: DR. AVELLANEDA AVELLANEDA DAVID

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

TUTOR DE TESIS:

DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR

FIRMA

A los amores de mi vida, Victoria, Luis y Sofía

(Victoria + Sofía) (Elena) + Luis Arturo

Gracias, hijos, por ser el motor que da cuerda a mi vida, por iluminar cada momento, por hacer de este mundo un lugar mágico e inmensamente maravilloso, este trabajo es una pequeña parte de lo que se hace para mejorar este mundo por y para ustedes.

Victoria, como lo he dicho en muchas ocasiones eres la mujer de mis sueños, porque a tu lado se han ido cumpliendo cada uno de ellos, tanto emocional como profesionalmente, gracias por ser día a día la mejor motivadora, consejera y compañera en todas mis aventuras, por inspirarme y ayudarme a ser mejor siempre.

A mis padres y hermanos que a pesar de la distancia me hacen sentir que siempre están aquí a mi lado.

Agradecimientos

Especialmente a la Dra. Santha Nair por todo el apoyo desde antes de ingresar a la maestría, por todo el cariño no sólo a mi persona sino a mi familia. Por toda la confianza y consejo, por la paciencia y en especial por ser siempre un gran ejemplo de investigador, ser humano y líder. Al Dr. Karuna Nair, por sus enseñanzas dentro y fuera del aula, por todos los consejos y por motivarme a buscar las respuestas en los detalles.

Al Dr. Pankaj Sharma, por hacer que me enamorara aún más de la química, al Dr. Arturo Fernández y al Dr. David Avellaneda por sus consejos y observaciones que ayudaron a mejorar este proyecto.

A mi gran amigo Óscar Gustavo, por todas las facilidades, paciencia y por estar siempre que lo he necesitado, ya sea para algún material, un café, un consejo. A María Luisa Ramón, por sus mediciones y enseñarme y motivarme a querer aprender más de cristalografía. Al doctorante M.C. José Campos doctor, gracias por su paciencia, confianza y sobre todo por enseñarme cuando andaba un poco perdido. Gracias también a la Dra. Patricia Altuzar por las mediciones de rayos X.

Al Dr. Sanal por los consejos en el manejo y operación del sputtering, al Ing, Ballinas por enseñarme a depositar por sputtering. A la Dra. Victoria González por enseñarme todo lo que necesitaba saber del laboratorio y por las películas de SnS-CUB.

A la Dra. Rohini Mohan por sus consejos, a Diana Llanderal por su amistad, y a todos los amigos que han sido parte del grupo, gracias por tantos momentos: Laura, Ana Karen, Jesús Alberto, Rafa, Ray, al bigos, Giovanni, Rebe, Hiram, Canul.

Agradezco también a CONACYT por la beca otorgada para la realización de este posgrado. Así como a los proyectos PAPIIT IN116015, PAPIIT IN109719 y CeMIESOL-P50.

Resumen

Se han sugerido películas delgadas de sulfuros y óxidos de zinc como Zn (S,O) o ZnCdS como búfer para proporcionar mejores alineaciones de banda con absorbedor de SnS en celdas solares. Para preparar películas delgadas de los sulfuros, utilizamos métodos de depósito por depósito químico y sputtering. Las películas obtenidas del depósito químico que contienen complejo de Zn (II) con citrato y tiourea mostraron una relación S a Zn de 0.45 y una brecha de energía (E_g) de 3.24 eV. Tras el tratamiento térmico bajo N_2 en presencia de S a 300 ° C, las películas mostraron picos XRD característicos de ZnS cúbico y un S/Zn de 0.89 por análisis EDS. Las películas delgadas con estructura cristalina cúbica similar, depositadas por RF sputtering de un blanco comercial de ZnS mostraron S/Zn de 0,70. La conductividad eléctrica en ambas películas es del orden de $(2.5 \text{ a } 6) \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Las estructuras fotovoltaicas que incorporan estas películas con SnS de estructura cúbica preparada por depósito químico como componentes absorbedores mostraron un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.650 V. En nuestro laboratorio se está trabajando para mejorar las características de estas celdas solares optimizando la composición y espesor de las películas de Zn (O, S) y empleando los contactos adecuados. Los resultados de estos estudios se presentarán en la tesis.

Entre los materiales con E_g amplia para su uso como componente búfer para sustituir o reducir el CdS ampliamente utilizado en celdas solares de película delgada, los óxidos y sulfuros de zinc como Zn(O,S) y ZnMgO están evolucionando como alternativas viables de baja toxicidad. Artículos recientes sobre celdas solares de película delgada con alta eficiencia del material absorbedor establecido CIGS (por encima del 16%) y su alternativa emergente CZTS dan testimonio del rendimiento de estas películas delgadas de óxido. Por tanto, estos materiales ayudan a reducir el uso de sulfuro de cadmio en celdas solares de película delgada que utilizan calcogenuros de metales como materiales absorbedores. Las películas delgadas de estos óxidos y el óxido-sulfuro de zinc muestran E_g entre 3.2 y 3.8 eV y, por lo tanto, una alta transparencia en la región visible de los espectros electromagnéticos, lo que permite un mejor flujo de fotones a través de ellos para los materiales absorbedores.

A medida que las tecnologías de celdas solares maduras basadas en absorbedores de CdTe y Cu(In,Ga). Se presentan limitaciones debido a la escasa abundancia de Te e In, la investigación en celdas solares de película delgada basadas en materiales absorbedores más abundantes ha ganado impulso. Considerando los calcogenuros de estaño como uno de esos grupos de absorbedores aptos para las celdas solares, las investigaciones sobre alineaciones de bandas sugieren que los óxidos y sulfuros de zinc como ZnO, Zn(O,S), ZnMgO como búfer o ventana de tipo n forman mejores uniones que CdS con SnS como absorbedor. La literatura también muestra que la relación de composición de S:Zn y Mg:Zn son factores importantes que deciden su desempeño.

La presente tesis trata sobre el desarrollo de películas delgadas de Zn (O, S) utilizando principalmente la técnica de depósito químico, así como RF Sputtering y (ZnMg)O por sputtering y celdas solares de absorbedores de película delgada de SnS incorporando estas

películas como búfer. Los métodos utilizados para el desarrollo de estas películas delgadas se basaron en trabajos previamente reportados, principalmente de este laboratorio. Las modificaciones realizadas en la metodología del presente trabajo se mencionan en los apartados correspondientes.

Las películas delgadas de Zn(O,S) desarrolladas por depósito en baño químico (CBD) son amorfas o de muy baja cristalinidad. La cristalinidad de estas películas mejora con la aplicación de tratamientos térmicos, y dependiendo de las condiciones de los tratamientos, muestran estructuras cristalinas cúbicas o hexagonales correspondientes a los minerales esfalerita y wurtzita, respectivamente. El calentamiento de las películas delgadas de sulfuro de zinc preparadas por depósito químico en presencia de selenio elemental da como resultado la formación de sulfuro de zinc-selenuro en las películas. Todas estas películas tienen un E_g en el intervalo de 3.2-3.8 eV; un coeficiente de absorción óptica de aproximadamente 10^5 cm^{-1} , y se observa que la conductividad eléctrica que disminuye con el aumento en el contenido de S de 10^{-6} hasta $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. El E_g de (ZnMg)O varía de 3.20 a 3.8 eV, y las películas muestran estructura cristalina hexagonal correspondiente al mineral wurtzita.

En este estudio se desarrollaron celdas solares de película delgada de SnS tanto en configuración de sustrato como en configuraciones de superestrato que incorporan estas películas. Los sustratos fueron láminas de acero inoxidable (SS) y vidrio recubierto de Ti o Ti-W para las primeras y vidrio recubierto de SnO₂: F (TCO) para las últimas configuraciones. Algunos ejemplos que representan estas celdas en configuración de sustrato son: (SS)/SnS/CdS/Zn(O,S)/ZnO/ZnO:Al/Ag, con V_{oc} de 0.380 V y J_{sc} de 2.33 mA/cm²; Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al con V_{oc} de 0.250 V y J_{sc} de 0,437 mA/cm²; Ti/SnS/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag con V_{oc} de 0.508 V y J_{sc} de 2.54 mA/cm²; y una estructura sin CdS, Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al, con V_{oc} de 0.400 V y J_{sc} de 1,3 mA/cm². Del mismo modo, en la configuración de superestrato, TCO/CdS/ZnS(CBD)/SnS/C-Ag con V_{oc} de 0.132 V y J_{sc} de 2.2 mA/cm² y TCO/CdS/ZnS(SPT)/SnS/C-Ag con V_{oc} de 0.205 V y J_{sc} de 0.725 mA/cm² como resultados más relevantes en dicha configuración.

Una característica notable de las celdas solares desarrolladas en el presente estudio fue que los parámetros de las celdas solares son mejores en las celdas que usan Zn(O,S) preparadas por depósito químico que en las que usan Zn(O,S) depositadas por sputtering. De manera similar, una capa de CdS entre Zn(O,S) y SnS fue necesario para obtener mejores valores de J_{sc} en las celdas. Las celdas solares desarrolladas en configuración de sustrato mostraron mejores parámetros, lo que puede ser atribuible a la capa de ZnO:Al incorporada en todas estas estructuras complementando la capa de ventana.

Abstract

Thin films of sulfides and oxo-sulfides of zinc such as Zn(S, O) or ZnCdS have been suggested as buffers for providing better band alignments with SnS absorber in solar cells. For preparing thin films of the sulfides, we used chemical deposition and sputtering methods. The films obtained from chemical baths containing Zn(II) complex with citrate and thiourea showed a S to Zn ratio of 0.45 and optical band gap, E_g , of 3.24 eV. Upon annealing under nitrogen in presence of S at 300 °C, the films showed XRD peaks characteristic of cubic ZnS and a S/Zn ratio of 0.89 obtained by EDS analysis. The thin films with similar cubic crystal structure, deposited by RF sputtering from a ZnS target showed S/Zn ratio of 0.70. The electrical conductivity in both these films is of the order of $(2.5 \text{ to } 6) \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Photovoltaic structures incorporating these films with chemically deposited SnS of cubic structure as absorber components showed V_{oc} of 0.650 V. Work is in progress in our laboratory to improve the characteristics of these solar cells by optimizing the composition and thickness of the Zn(O,S) films and employing appropriate contacts

Among the wide band gap materials for use as buffer component to substitute or reduce the widely used CdS layer in thin film solar cells, oxides and sulfides of zinc such as Zn(O, S) and ZnMgO are evolving as viable alternatives of low-toxicity. Recent articles on thin film solar cells of established absorber material CIGS with high efficiency has achieved an efficiency above 16% and initial results on Cu-Zn-Sn-Se/S (CSTS) with these oxide thin films testify to their prospects. Overall, these materials help to reduce the use of cadmium sulfide in thin film solar cells using metal chalcogenides as absorber materials. Thin films of these oxides, and oxide-sulfide of zinc show band gap energies between 3.2 and 3.8 eV and thereby provide a high transparency in the visible region of electromagnetic spectra, allowing a better flow of photons through them to the absorber materials.

As the matured solar cell technologies based on CdTe and Cu(InGa)Se absorbers pose limitations due to the rare abundance of Te and In, research in thin film solar cells based on more abundant absorber materials has gained momentum. Considering tin chalcogenides as one such group of absorbers apt for solar cells, investigations on band alignments suggest that oxides and sulfides of zinc such as ZnO, Zn(O,S), Zn-Mg-O, as buffers or n-type window

form better junctions than CdS with SnS absorber. Literature also shows that the S to Zn and Mg to Zn ratios of elemental are important factors deciding their performance.

The present thesis deals with the development of thin films of Zn(O,S) using mostly the chemical deposition technique, as well as RF Sputtering and (ZnMg)O by sputtering and solar cells of SnS thin film absorbers incorporating these films as buffers. The methods used for the development of these thin films were based on previously reported work, mostly from this laboratory. The modifications made in the methodology in the present work are mentioned at the relevant sections.

Thin films of Zn(O, S) developed by chemical bath deposition (CBD) are amorphous or of very low crystallinity. The crystallinity improves upon applying heat treatments, and depending on the conditions of treatments, they show cubic or hexagonal crystalline structures corresponding to the minerals sphalerite and wurtzite, respectively. Heating the chemically deposited zinc sulfide thin films in presence of elemental selenium results in the formation of zinc sulfide-selenide in the films. All these films have an optical band gap energy (E_g) in the range of 3.2 – 3.8 eV an optical absorption coefficient of about 10^5 cm^{-1} , and electrical conductivity that decreases with the increase in S content is in the range of 10^6 to $10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$. The E_g of (ZnMg)O varies from 3.20 a 3.8 eV, and the films show wurtzite structure.

Thin film solar cells of SnS in both substrate configuration and superstrate configurations incorporating these films were developed in this study. Sheets of stainless steel (ss), and Ti, or Ti-W coated glass for the former and SnO₂:F (TCO) coated glass for the latter configurations were the substrates. A few examples that represent these cells in substrate configuration are: (SS)/SnS/CdS/Zn(O, S)/ZnO/ZnO:Al/Ag, with V_{oc} of 0.380 V and J_{sc} of 2.33 mA/cm^2 ; Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al with V_{oc} of 0.250 V and J_{sc} of 0.437 mA cm^{-2} ; Ti/SnS/CdS/ZnMgO/ZnO:Al/Ag with V_{oc} of 0.508 V and J_{sc} of 2.54 mA cm^{-2} ; and a structure without CdS, Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al, with V_{oc} of 0.400 V and J_{sc} of 1.3 mA cm^{-2} . Similarly, in the superstrate configuration, TEC/CdS/ZnS_(CBD)/SnS/C-Ag with V_{oc} of 0.132 V and J_{sc} of 2.2 mA/cm^2 and TEC/CdS/ZnS_(SPT)/SnS/C-Ag with V_{oc} of 0.205 V and J_{sc} of 0.725 mA/cm^2 as the most relevant results.

A notable feature of the solar cells developed in the present study was that the solar cell parameters are better in the cells that use when chemically deposited Zn(O,S) than that uses sputtered Zn(O,S). Similarly, a CdS layer in between Zn(O,S) and SnS was necessary for obtaining better J_{sc} in the cells. The solar cells developed in substrate configuration showed better cell parameters, may be attributable to the AZO layer incorporated into all these structures complementing the window layer.

Prefacio

Las celdas solares de películas delgadas demandan cada vez más el uso de materiales adecuados para lograr una mayor eficiencia, más abundantes y menos tóxicos. Este es el caso del azufre y del zinc, elementos con una abundancia en la corteza terrestre de 420 ppm y 79 ppm, según la base de datos *Web Elements* de la universidad de Sheffield (accedido el 20 de octubre de 2020). El zinc es un elemento con una toxicidad menor que el cadmio, por lo que compuestos de azufre y zinc son los ideales en la elaboración de capas ventana en celdas solares de película delgada, según los criterios aquí mencionados.

Los óxidos y sulfuros de zinc son compuestos que han sido ampliamente estudiados y aplicados en diferentes ramas de la ciencia, desde ciencias médicas hasta sistemas optoelectrónicos, siendo el sulfuro de zinc ampliamente utilizado en sistemas fotovoltaicos por sus propiedades fotosensibles. La heterounión de calcogenuros de metales con óxidos y sulfuros de zinc han sido implementados en celdas solares llegando a obtenerse eficiencias de conversión de hasta 4.36%. Grupos de trabajo han demostrado que el Zn(S,O) es el candidato más prometedor para sustituir el uso de sulfuro de cadmio como capa ventana/búfer gracias a su menor toxicidad y costo. Además, la heterounión Zn(S,O)/SnS forma una alineación de bandas más propicia al movimiento de portadores de carga.

Considerando lo anterior, la presente tesis se enfoca en desarrollar y aplicar capas ventana/búfer de compuestos Zn(S,O) y ZnMgO en celdas solares de sulfuro de estaño, utilizando SnS-CUB como material absorbedor tanto en configuración sustrato como superestrato. Se presentan tratamientos térmicos en películas delgadas de Zn(S,O) utilizando diferentes dopantes. La presente tesis está organizada en tres capítulos, los cuales se resumen a continuación.

Capítulo 1: Se presenta una revisión bibliográfica enfocada en celdas solares de película delgada con el propósito de conocer las propiedades de cada elemento estructural, así como de la evolución histórica de los dispositivos relacionados con el presente trabajo.

Capítulo 2: se describen a detalle los procesos de depósito de películas delgadas de Zn(S,O) a través de métodos físicos, como es el depósito por erosión catódica (Sputtering), y por método de depósito químico. Se presenta la caracterización estructural, elemental, óptica y eléctrica de las películas obtenidas, así como los tratamientos térmicos aplicados. Se da también el proceso de limpieza y preparación de los sustratos sobre que fueron hechos los depósitos.

Capítulo 3: Se describe el desarrollo de celdas solares, tanto en configuración sustrato como superestrato. Se describe la preparación de los sustratos utilizados, el depósito y preparación de los contactos traseros, contactos frontales y se muestra la caracterización estructural, elemental, así como la medición de los parámetros de celda V_{OC} , J_{SC} , el factor de llenado y la eficiencia η de conversión de celdas solares en ambas configuraciones.

En el apartado Conclusiones, se presentan las conclusiones generales del trabajo resaltando los resultados más relevantes, así como las estrategias determinadas para el mejoramiento de la eficiencia de conversión de las celdas solares.

Se presentan al final de este trabajo de tesis las sugerencias a implementar en trabajos futuros, con la finalidad de desarrollar dispositivos con una eficiencia de conversión competitiva, en base a los conocimientos adquiridos y presentados aquí.

Índice General

	Pag.
1 Energía Solar y celdas solares	1
1.1 Irradiancia Solar y Corrientes Fotogeneradas	1
1.2 Dispositivos fotovoltaicos	4
1.2.1 Efecto fotovoltaico	4
1.2.2 Celdas solares	5
1.2.3 Circuito equivalente	7
1.2.4 Parámetros de celdas solares	8
1.3 Celdas solares-estado del arte	9
1.3.1 Celdas solares de silicio	9
1.3.2 Celdas solares de película delgada	12
1.3.3 Vida después de la muerte	14
1.3.4 Celdas solares orgánicas y de perovskitas	14
2 Películas delgadas de sulfuros y oxosulfuros de zinc	16
2.1 Introducción	16
2.2 Parte experimental	18
2.2.1 Depósito de las películas delgadas	18
2.2.2 Caracterización	20
2.3 Resultados y discusión	22
2.4 Conclusiones	34
3 Celdas solares de calcogenuros de estaño incorporando películas de Zn(S,O) y ZnMgO como capas ventana/búfer	36
3.1 Introducción	36
3.2 Parte experimental	38
3.2.1 Limpieza y preparación de los sustratos	38

3.2.2 Celdas solares en configuración sustrato	39
3.2.3 Celdas solares en configuración superestrato	41
3.3 Resultados y discusión	42
i) Estructura cristalina	44
ii) Composición química	47
iii) Curva J-V característica	48
3.4 Conclusiones	51
4 Conclusiones	52
5 Referencias bibliográficas	55

Índice de figuras

Fig	Descripción	pag.
1.1	Masa de aire global $AMG = \text{Radiación Directa} \cdot \cos(\Theta) + \text{Radiación Difusa}$.	2
1.2	a) Gráfico de irradiancia espectral en función de la longitud de onda, b) Flujo de fotones en función de la longitud de onda, ambas en bajo condiciones de masa de aire global AM1.5G.	2
1.3	Densidad de corriente fotogenerada en función de su brecha de energía. Algunos semiconductores como ejemplo.	3
1.4	Breve descripción cronológico del desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos.	4
1.5	Absorción del fotón, generación de par electrón-hueco y promoción del electrón del nivel de valencia al de conducción.	5
1.6	Generación de par hueco-electrón.	6
1.7	Separación de cargas en la zona de deserción, recombinación y difusión de portadores de carga.	6
1.8	a) absorción del fotón, b) generación de par electrón-hueco, c) difusión del hueco a través del material tipo-p y desplazamiento del electrón en el circuito externo, d) el hueco no puede atravesar la unión semiconductor-metal en el contacto trasero, e) recombinación del par electrón-hueco, f) Reinicio del proceso.	7
1.9	Circuito diodo equivalente para celdas solares.	7
1.10	Curva I-V característica de una celda solar.	8

1.11	Aumento de la eficiencia de conversión de celdas solares a partir de 1975 a la fecha.	9
1.12	Esquema estructural de la celda solar de Yoshikawa con eficiencia de conversión de 26%.	11
1.13	Diagrama esquemático de la celda reportada por Yang et al.[21] con eficiencia récord usando silicio policristalino.	11
1.14	Esquema ilustrativo de una celda solar a-Si:H de triple unión, Sai et al. [23]	12
1.15	Celdas solares en configuración superestrato y sustrato.	13
2.1	Representación del corte de la película para la determinación de espesores, no a escala.	20
2.2	Diferentes electrodos de plata para medición de fotoconductividad.	22
2.3	Relación de crecimiento de la película de ZnS por CBD respecto al tiempo de depósito a) depósito en el laboratorio, b) reportado por Lâdar et al. [37].	22
2.4	Espectro de EDS de una película de ZnS depositada a) por depósito químico utilizando la formulación de Lâdar et al., b) por sputtering.	23
2.5	Patrón de difracción de rayos x correspondiente a la película de sulfuro de zinc tal y como fue depositada por el método de a) baño químico, b) sputtering.	24
2.6	Patrón de difracción correspondiente a la película de ZnO obtenida al tratar térmicamente una película de ZnS en atmósfera de aire a 500°C.	25

2.7	Patrón de difracción de rayos x correspondiente a la película de sulfuro de zinc tratada térmicamente a 500°C en atmósfera de nitrógeno de una presión de 35 torr en cámara de vacío.	26
2.8	Patrón de difracción de rayos x de la película correspondiente al sulfuro de zinc con tratamiento térmico a 500°C y suplementada con azufre elemental.	27
2.9	Patrón de difracción de rayos x correspondiente a) película con tratamiento térmico a 300 °C usando 5 mg de selenio, b) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.	28
2.10	Gráficas correspondientes a los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular de películas, depositadas sobre sustratos de cuarzo, a) película ZnS tal como depositada, b) película con tratamiento térmico a 500°C en atmósfera de nitrógeno, c) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de azufre, d) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.	30
2.11	Gráfica de α vs $h\nu$. La caída del coeficiente de absorción óptica en 3.54 eV para películas a) depositadas por baño químico y 3.85 eV para las películas depositadas b) por sputtering, , c) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de azufre, d) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.	31
2.12	Gráfica α vs $h\nu$ de la película de sulfuro de zinc, el cual tiene una brecha de energía directa permitida, donde se observa que el valor de $E_g=3.54$ eV para las películas depositadas por a) CBD y de 3.85 eV para las películas depositadas por sputtering b).	32
2.13	Medición de la fotoconductividad de una película de ZnS depositada por a) CBD, b) sputtering, c) CBD tratada térmicamente	33

con atmósfera de aire, d) CBD tratada térmicamente con atmósfera de N₂ con 5 mg de Se.

3.1	Estructuras propuestas para el desarrollo de celdas solares en configuración a) sustrato, b) superestrato.	38
3.2	Proceso de elaboración de celda solar en configuración sustrato con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al/Ag.	40
3.3	Proceso de elaboración de celdas solares en configuración superestrato, con estructura TEC/CdS/ZnS _(SPT) /SnS/C-Ag.	42
3.4	Mediciones de transmitancia y reflectancia a) de la película delgada de ZnMgO, determinación del coeficiente de absorción b), gráfica $\alpha h\nu$ vs $h\nu$ para determinación de brecha de energía, 3.54 eV para la película caracterizada	43
3.5	Patrón de difracción de rayos X o difractograma correspondiente a la película delgada de óxido de zinc magnesio tal y como fue depositada por cosputtering.	44
3.6	Patrón de difracción de rayos X correspondiente a las celdas con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al.	45
3.7	Acercamiento al pico con mayor intensidad de la celda con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al.	46
3.8	Gráficos de EDS correspondientes a las celdas solares con estructuras a) Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al y b) SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al.	47
3.9	Curva característica J-V de la celda con estructura Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al.	48

3.10	Curva característica J-V de la celda con estructura Ti- W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al.	49
------	--	----

Índice de Tablas

Fig	Descripción	pag.
1.1	Comparación entre celdas solares de silicio monocristalino y policristalino	10
1.2	Proporción porcentual del reciclado de componentes de celdas solares de película delgada.	14
2.1	Relación de azufre sobre zinc de las películas obtenidas. Tal y como fue depositada (AD) y tratada térmicamente (TT).	23
2.2	Posiciones 2θ de los planos (111), (220) y (311), así como la distancias interplanares calculadas de los estándares de sulfuro y seleniuro de zinc, y de las películas horneadas a 300°C ($\text{ZnS}_{0.385}\text{Se}_{0.615}$) y 500°C ($\text{ZnS}_{0.77}\text{Se}_{0.23}$) con 5 mg de selenio.	28
2.3	parámetros de red y volumen de las películas horneadas a 300°C ($\text{ZnS}_{0.385}\text{Se}_{0.615}$) y 500°C ($\text{ZnS}_{0.77}\text{Se}_{0.23}$) con 5 mg de selenio, estándares de sulfuro y seleniuro de zinc.	29
2.4	Valores determinados de $\Delta\sigma$ y Δn_n de películas por depósito químico, y sputtering, y películas tratadas térmicamente	34
3.1	Composiciones elementales de celdas solares.	47
3.2	Valores de tensión en circuito abierto y densidad de corriente en corto circuito de las celdas solares en configuración sustrato.	50
3.3	Valores de tensión en circuito abierto y densidad de corriente en corto circuito de las celdas solares en configuración sustrato.	50

Nomenclatura y abreviaturas

(hkl)	Índices de Miller
Å	Angstrom (1×10^{-10} m)
a, b, c	Parámetros de red cristalino (Å)
ALD	Depósito por capa atómica
E	Energía (eV)
EDS	Espectrometría por dispersión de energías de rayos-x
E_g	Brecha de energía (eV)
FF	Factor de llenado
FWHM	Anchura evaluada a la altura media de un pico o señal (en XRD : grados)
h	Constante de Planck (6.628×10^{-34} J s)
I	Corriente (mA)
ITO	In ₂ O ₃ :Sn (Óxido de indio impurificado con estaño)
J	Densidad de corriente (mA/cm ²)
k	Factor de forma del cristal
k_B	Constante de Boltzmann (1.381×10^{-23} J/K)
n_n	Concentración de portadores de carga mayoritarios en la película tipo-n (cm ⁻³)
N_{ph}	Densidad de flujo de fotones (W m ⁻² μm ⁻¹)
PD	Profundidad de penetración (nm)
PYS	Espectroscopía de rendimiento de fotoemisión
q	Carga del electrón (1.602×10^{-19} C)
r	Radio del cristal (nm)
rpm	Revoluciones por minuto
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SnS-CUB	Sulfuro de estaño con estructura cúbica
SnS-ORT	Sulfuro de estaño con estructura ortorrómbica
SS	Acero inoxidable
T	Temperatura (K, °C)

TCO	Oxido conductor transparente
TT	Tratamiento térmico
UV	Ultravioleta
V	Voltaje (V)
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto (V)
XRD	Difracción de rayos-x
α	Coefficiente de absorción óptica (cm ⁻¹)
β	Tamaño promedio de cristal (Å)
δ	Angulo rasante (°)
ϵ	Constante dieléctrica
η	Eficiencia de conversión fotovoltaica (%)
λ	Longitud de onda (nm)
μ	Movilidad de portadores de carga (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
σ	Conductividad eléctrica (Ω^{-1} cm ⁻¹)
τ	Tiempo de vida (ns)

Capítulo 1 Energía Solar y celdas solares

1.1 Irradiancia Solar y Corrientes fotogeneradas

El sol, considerado fuente inagotable de energía es capaz de irradiar en un segundo más energía que la toda la humanidad ha utilizado desde el principio de los tiempos [1]. El sol tiene un potencial según su aprovechamiento de: 7.5 peta (10^{15}) watts (PW) para la solar eléctrica, 2.5 PW para combustibles solares y 5.6 PW para energía solar térmica [2]. La energía solar ha sido ampliamente aprovechada desde tiempos muy remotos. En el siglo VII AC los antiguos egipcios construyeron sus casas de manera que pudieran recolectar la energía solar para usarla en la noche. En el siglo V AC, los griegos orientaban sus viviendas de modo que pudieran recibir energía solar durante el invierno para calentarse. Pero es hasta el siglo XIV que aparece la primera ley solar en Italia [3]. A pesar de ser aplicaciones de diseño bioclimático, sentaron precedentes del aprovechamiento de la energía solar.

El sol se encuentra a 150 millones de km (1.5×10^{11} m) de la tierra. Posee una temperatura de 5780 K por lo que usando la ecuación 1.1, la ecuación de Stefan-Boltzmann, y considerando al sol como un cuerpo negro ideal, podemos conocer la potencia irradiada [4].

$$\Phi = \epsilon \sigma T^4 \quad (1.1)$$

Donde Φ es la potencia o irradiancia espectral, ϵ es la emisividad térmica la cual tiene un valor entre 0 y 1, T es la temperatura del cuerpo negro y σ es la constante de Stefan-Boltzmann y está definido por la ecuación 1.2:

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} = 5.67 \times 10^{-8} W m^{-2} K^{-4}, \quad (1.2)$$

donde, k es la constante de Boltzmann (1.385×10^{-23} J/K), h es la constante de Planck (6.626×10^{-34} J s) y c es la velocidad de la luz (2.998×10^8 m/s).

La radiación solar recibida por un objeto depende de la distancia del objeto con el sol. Podemos determinarla dividiendo la potencia total emitida por el sol y el área de la superficie impactada. La radiación solar la determinamos con la ecuación de Stefan-Boltzmann, y el área superficial del sol es ($4\pi R_{sun}^2$) donde R_{sun} es el radio del sol, y su valor es 695,700 km [5]. El área de la superficie sobre la cual la energía es impactada es $4\pi D^2$ donde D es la distancia del objeto al sol. La intensidad de la radiación solar H_0 es entonces [6]:

$$H_0 = \left(\frac{R_{sun}}{D} \right)^2 H_{sun} \quad (1.3)$$

Donde H_{sun} es la radiación determinada con la ecuación (1.1).

Por lo que la radiación recibida será:

$$H_0 = (1) * (5.67 * 10^{-8}) * ((5780)^4) * \left[\frac{(0.69510^9)^2}{(150 * 10^9)^2} \right] = 1378.186 \text{ W/m}^2 \quad (1.4)$$

Valor correspondiente a AM 0, o sea sin masa de aire, lo que es fuera de la atmósfera. Por convención el valor aceptado para la caracterización y medición de dispositivos fotovoltaicos es 1.5 AMG, lo que significa que se tiene una masa de aire de 1.5 atmósferas y esto es por el ángulo incidente y tiene una densidad de potencia de 1000 W/m^2 .

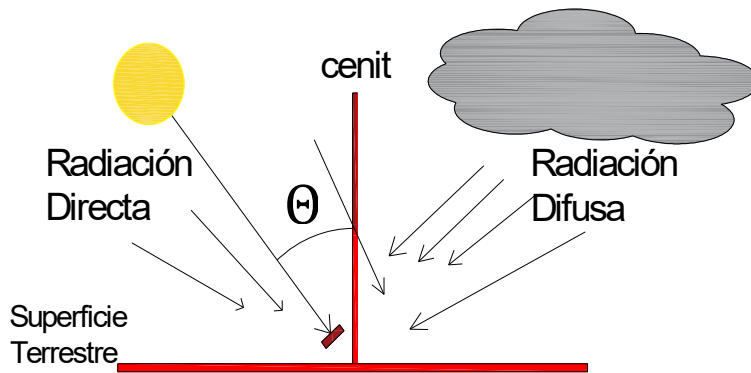


Figura 1. 1 Masa de aire global $AMG = \text{Radiación Directa} * \cos(\Theta) + \text{Radiación Difusa}$.

El término AMG corresponde a la masa de aire global, es decir, que relaciona potencia directa con el ángulo de irradiancia con respecto al cenit y la irradiancia difusa que es reflejada por factores meteorológicos como podemos observar en la figura 1.1.

Podemos graficar esta energía procedente del sol en función de su longitud de onda, y calcular la energía máxima respecto a su longitud de onda.

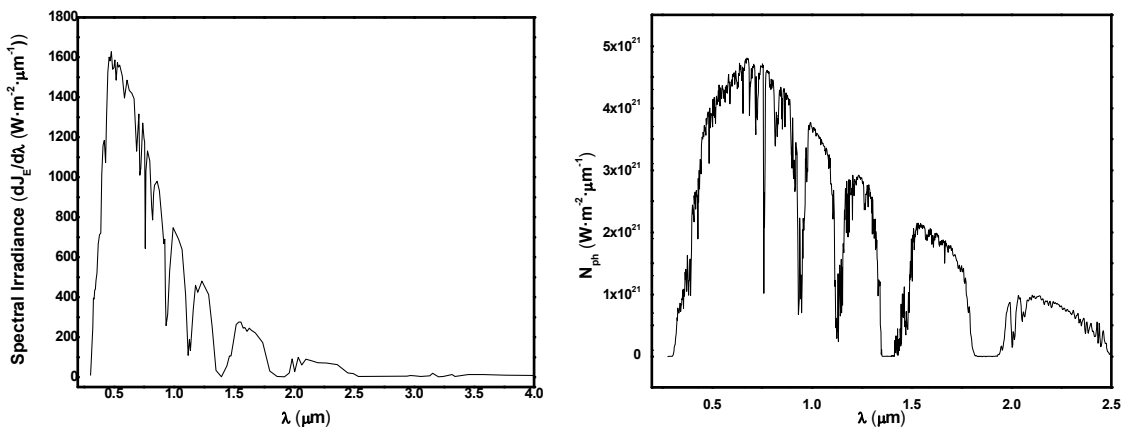


Figura 1. 2 a) Gráfico de irradiancia espectral en función de la longitud de onda, b) Flujo de fotones en función de la longitud de onda, ambas en bajo condiciones de masa de aire global AM1.5G.

Los datos de irradiancia espectral (I_λ) con unidades $W m^{-2} nm^{-1}$ para la energía solar con masa de aire global AMG 1.5 nos indican la densidad de distribución espectral del flujo de fotones ($N_{ph\lambda}$) en unidades de $m^{-2} s^{-1} nm^{-1}$ la cual es determinada por la ecuación 1.5.

$$N_{ph}(\lambda) = \frac{I_\lambda}{(hc/\lambda)} \quad (1.5)$$

Donde I_λ es la irradiancia espectral en función de la longitud de onda, h es la constante de Planck, y c es la velocidad de la luz en el vacío. La relación (hc/λ) nos da la energía asociada al fotón en la longitud de onda λ .

La sumatoria del producto ($0.1 q N_{ph\lambda}$) en el intervalo de $\lambda = 0$ a λ_g para el semiconductor absorbedor nos da una estimación de la densidad de corriente fotogenerada J_L en mA/cm^2 donde q es la carga electrónica con valor de $1.602 \times 10^{-19} C$ y J_L representa el máximo valor alcanzable como la densidad de corriente J_{sc} en celdas solares de 1 a 2 μm de espesor.

Podemos calcular la densidad de corriente máxima alcanzable con la ecuación 1.6 en el intervalo de $\lambda = 0$ a λ_g

$$J_L = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_g} \{0.1 q N_{ph\lambda} [1 - \exp(-\alpha\lambda d)] \Delta\lambda\}. \quad (1.6)$$

Una forma práctica de estimar para J_{sc} es J_L para una celda solar según la sumatoria de la ecuación 1.7, la cual relaciona además las pérdidas por transmitancia y reflectancia de las películas delgadas [7].

$$J_L = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_g} [0.1 q N_{ph\lambda} (1 - R_\lambda - T_\lambda) \Delta\lambda] \quad (1.7)$$

En la figura 1.3 podemos observar el valor máximo de corriente fotogenerada alcanzable de algunos semiconductores en función de su energía de brecha de banda.

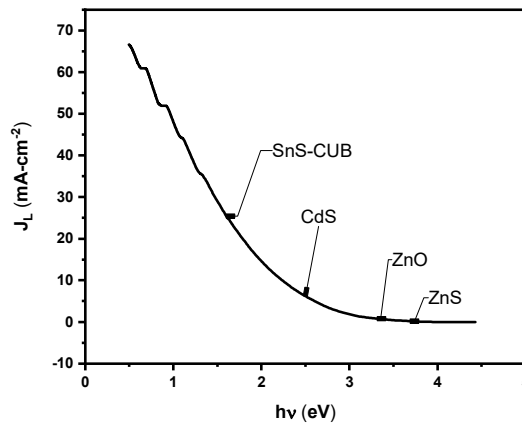


Figura 1. 3 Densidad de corriente fotogenerada en función de su brecha de energía. Algunos semiconductores como ejemplo.

1.2 Dispositivos fotovoltaicos

Los dispositivos fotovoltaicos convierten la energía lumínica en energía eléctrica a través de la absorción de fotones, la cual produce una promoción de electrones del nivel de valencia al nivel de conducción, si el dispositivo está conectado a un circuito externo se producirá una corriente y una tensión o voltaje.

El desarrollo histórico de los dispositivos fotovoltaicos comenzó con el descubrimiento de dicho efecto en el siglo XVIII, a continuación, se presenta una breve cronología de su desarrollo [8].

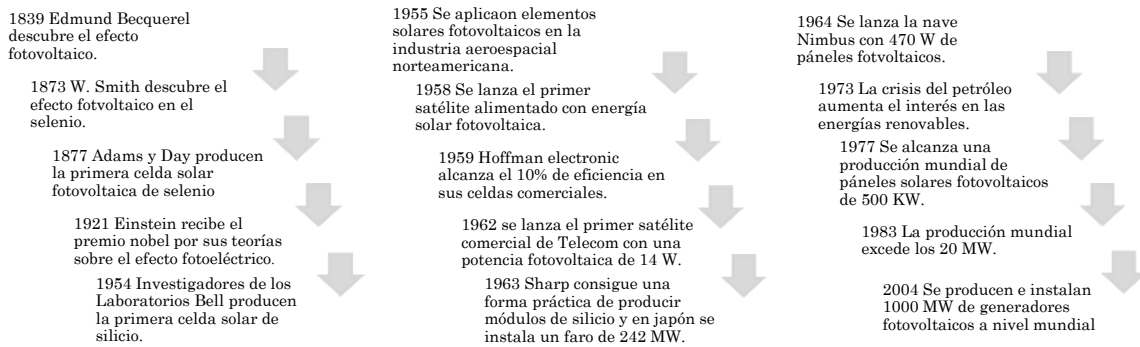


Figura 1. 4 Breve descripción cronológica del desarrollo de los dispositivos fotovoltaicos.

1.2.1 Efecto fotovoltaico

El descubrimiento del efecto fotovoltaico por Alexandre Edmond Becquerel en 1839 [9], se dio mientras ayudaba a su padre a montar un experimento, él observó la generación de voltaje (tensión) entre los bornes de un material semiconductor cuando éste era expuesto a la luz. El efecto fotovoltaico se puede definir como la generación de un potencial cuando la radiación genera portadores de cargas en la región dentro o cerca de la barrera de potencial incorporada de un semiconductor. El poder primario proviene de la radiación con energía superior a la E_g del material.

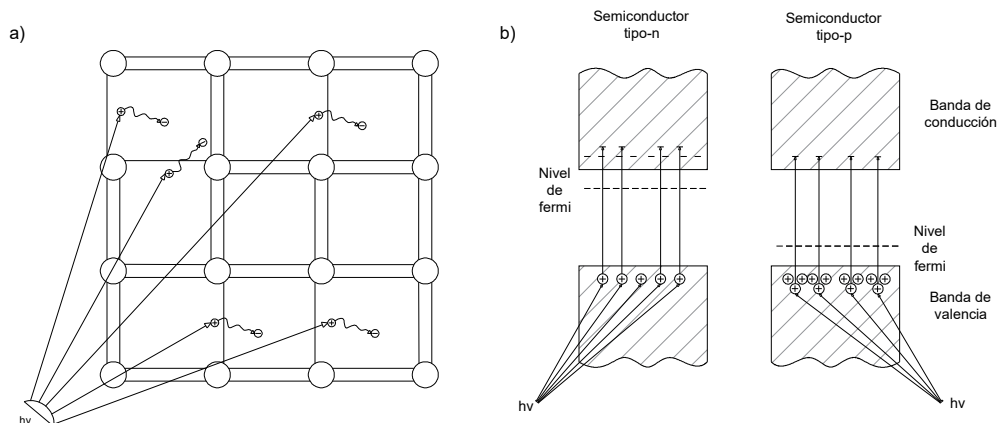


Figura 1. 5 Absorción del fotón, generación de par electrón-hueco y promoción del electrón del nivel de valencia al de conducción.

La figura 1.5 a) muestra cómo se generan los portadores cuando los fotones de luz ingresan al cristal semiconductor. Los círculos son los átomos en esta red cristalina bidimensional, y las líneas dobles representan los dos electrones en los enlaces covalentes como en el caso del silicio. La figura 1.5 b) muestra el mismo proceso que utiliza el modelo de banda de energía para un semiconductor. Aquí se ven tanto un semiconductor tipo-n (izquierda) y tipo-p.

En este caso un elemento de la columna V de la Tabla Periódica de los elementos contribuye con electrones adicionales, y en el otro caso un elemento de la columna (del grupo) III no contribuye con suficientes electrones y por lo tanto contribuye con huecos [10].

1.2.2.Celdas solares

En 1883 Fritz describió la primer celda solar hecha con obleas de selenio como citado en [3], pero no fue sino hasta 1888 cuando Weston et al realizaron las primeras patentes de celdas solares [11,12].

La generación de electricidad en una celda solar involucra principalmente tres procesos:

- i) Absorción de fotones.

Cuando la energía de un fotón entrante es igual o mayor a la brecha de energía del material absorbedor, el fotón es absorbido, y esto excita un electrón hacia la banda de conducción, lo que dejará detrás un hueco. Otro electrón de la banda de valencia se moverá a esta posición, dejando detrás nuevamente un hueco. Los huecos se moverán a través de la red cristalina. [13].

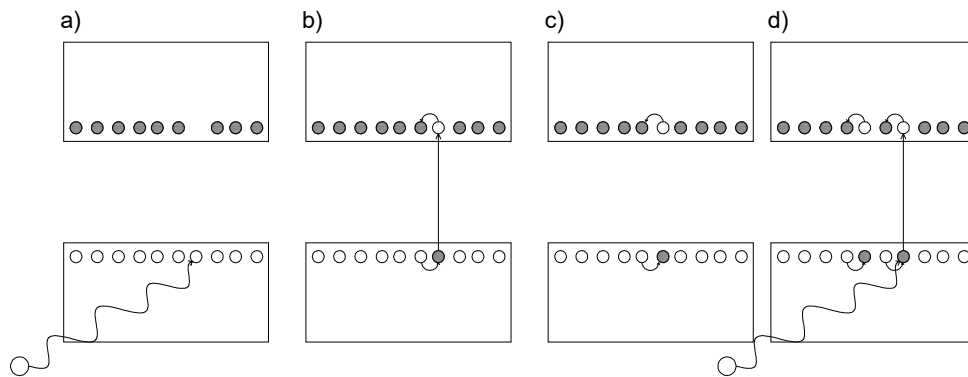


Figura 1. 6 Generación de par hueco-electrón.

ii) Separación de los portadores de cargas.

Cuando se juntan los materiales de tipo p y n, se produce la difusión de los portadores y se acumulan cargas a ambos lados de la unión y se crea un campo eléctrico. La unión **p-n** formada ayuda a separar estos pares de electrones y huecos. Actúa como una membrana semipermeable y permite que solo un tipo de portador pase a través de ella. En el lado de los semiconductores de tipo n, solo permite que los electrones pasen a través de él, mientras que el transporte de huecos (que son portadores minoritarios) se debe a la recombinación. Del mismo modo, el lado del semiconductor tipo p permite que solo pasen huecos a través de él y el transporte de electrones se realiza por recombinación.[13]

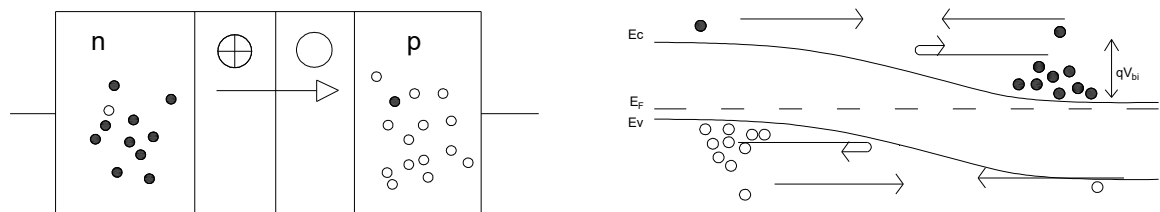


Figura 1. 7 separación de cargas en la zona de deserción, recombinación y difusión de portadores de carga.

iii) Generación del potencial en la zona de deserción

Los electrones recolectados en la banda de conducción resultan en una diferencia de potencial y una corriente en un circuito externo. La diferencia de potencial en los electrodos de una unión **p-n** producirán una inserción y recombinación de los portadores.

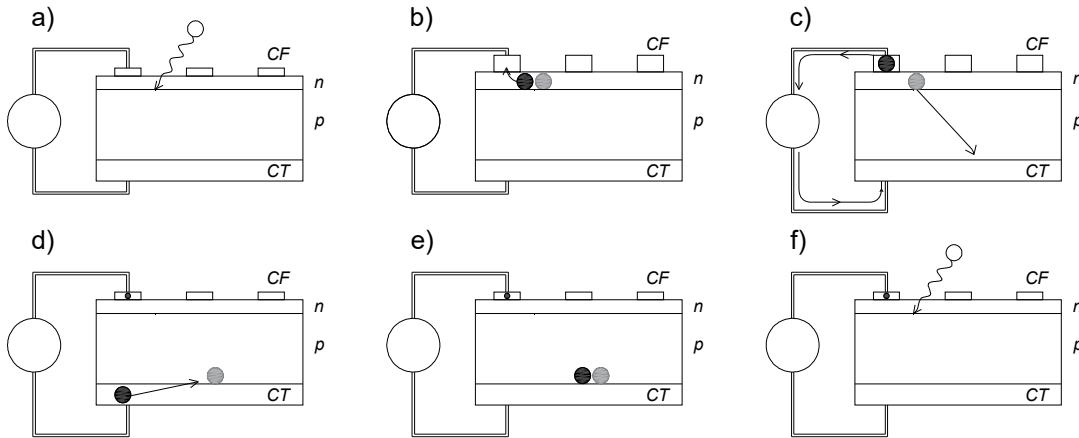


Figura 1.8 a) absorción del fotón, b) generación de par electrón-hueco, c) difusión del hueco a través del material tipo-p y desplazamiento del electrón en el circuito externo, d) el hueco no puede atravesar la unión semiconductor-metal en el contacto trasero, e) recombinación del par electrón-hueco, f) Reinicio del proceso.

1.2.3 Circuito equivalente

Bajo iluminación, una celda solar puede ser representada por un circuito equivalente, basado en un modelo de diodo sencillo (Fig 1.9).

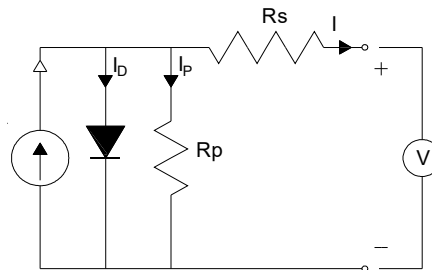


Figura 1. 9 Circuito diodo equivalente para celdas solares.

Puede ser descrita por la ecuación 1.8 como una fuente de corriente en paralelo con la unión de la siguiente manera:

$$I = I_L - \frac{V + IR_s}{R_p} - I_0 \left[e^{\left\{ \frac{q}{nkT} (V + IR_s) \right\}} - 1 \right] \quad (1.8)$$

donde I_L es la corriente fotogenerada; I_0 es la corriente de saturación bajo polarización inversa, R_s es la resistencia en serie, R_p es la resistencia-en paralelo, n es el factor de idealidad, q es la carga electrónica, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin.

La resistencia en paralelo R_p se debe a la combinación de portadores de carga cerca del sitio de disociación. La resistencia en serie R_s refleja conductividad, es decir, movilidad del

portador de carga específico en el medio de transporte respectivo, donde la movilidad se ve afectada por cargas espaciales y trampas u otras barreras.[14]

1.2.4 Parámetros de celdas solares

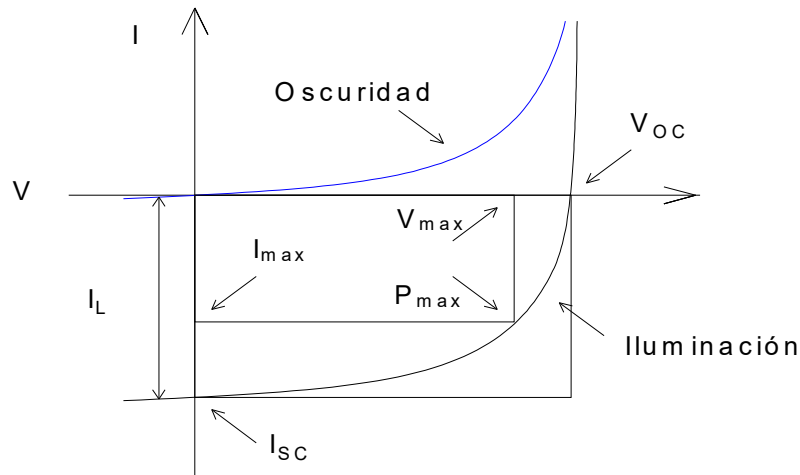


Figura 1. 10 Curva I-V característica de una celda solar.

Para corriente en corto circuito ($V = 0$)

$$I_{sc} = -I_L \quad (1.9)$$

Para obtener valores altos de I_{sc} se deben cumplir con tres consideraciones, a) un mínimo de reflectividad en la superficie frontal, b) un mínimo de pérdidas de transmisión y c) una recombinación mínima en superficie y bulto.

Para voltaje en circuito abierto (donde la corriente es $I = 0$),

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_L}{I_0} + 1 \right) \quad (1.10)$$

Por lo tanto, para un valor alto de V_{oc} (valor bajo de I_0), debe haber i) altas densidades de dopaje del portador minoritario, ii) bajas velocidades de recombinación en superficie, y iii) gran longitud de difusión.

$$FF = \frac{I_{max} V_{max}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.11)$$

Para un mayor valor del factor de forma o factor de llenado, la resistencia en serie debe tender a 0 y la resistencia en paralelo debe tender a infinito, lo que producirá a una menor disipación de corriente como pérdidas internas [13].

La eficiencia de conversión η de una celda solar será el cociente de la potencia máxima lograda por la celda solar dividida entre la potencia irradiada.

Es decir

$$\eta = \frac{P_{max}}{P} \quad (1.12)$$

donde

$$P_{max} = I_{max}V_{max} \quad (1.13)$$

1.3 Celdas solares-estado del arte

Año con año la investigación y desarrollo de la tecnología de generación fotovoltaica ha logrado un aumento constante de la eficiencia de conversión. Los valores reportados históricamente han sido desde $\eta = 0.8\%$ para la primera celda solar reportada por Fritz en 1883 hasta $\eta = 44\%$ para las celdas solares con aplicación espacial [3,15]. El laboratorio nacional de energías renovables de los Estados Unidos, año con año resume los récords en las eficiencias en las diferentes tecnologías fotovoltaicas (Fig. 1.11) [16].

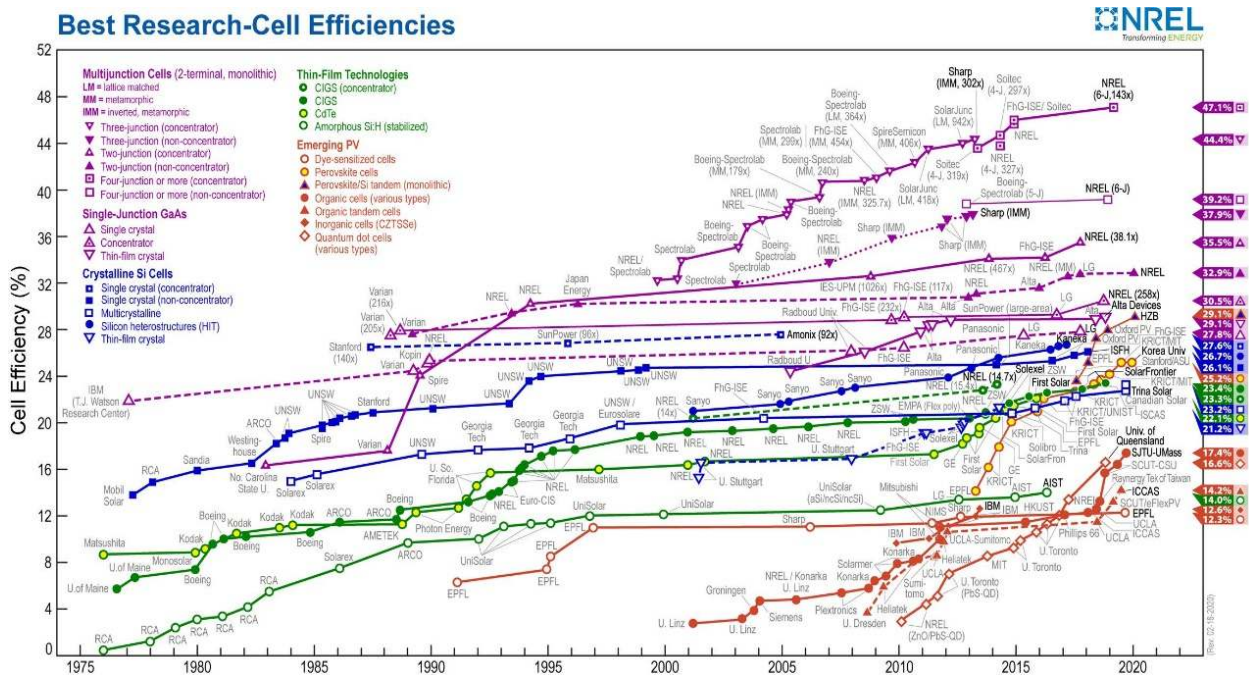


Figura 1.1 Aumento de la eficiencia de conversión de celdas solares a partir de 1975 a la fecha.

1.3.1 Celdas solares de silicio

En la estructura de las celdas de silicio se genera una zona de deserción en la unión de capas de silicio tipo n y tipo p. Se han fabricado celdas solares usando silicio desde cuando Pearson, Chapin, y Fuller patentaron una celda con 6% de eficiencia, que pronto llevaron a 10% [17].

Actualmente existen celdas solares de silicio monocristalino, policristalino y de silicio amorfo hidrogenado, las cuales tienen características propias y las hacen tener ventajas y desventajas entre ellas. En la tabla 1.1 se citan algunas diferencias entre silicio monocristalino y policristalino.

Tabla 1. 1 Comparación entre celdas solares de silicio monocristalino y policristalino.

Silicio monocristalino	Silicio policristalino
<ul style="list-style-type: none"> - Usado desde tiempos históricos. - Lentitud en el proceso de calentamiento, - Alto costo energético en su fabricación. - Ligeramente más eficiente. - Fabricación más lenta. - Color negro. 	<ul style="list-style-type: none"> - Descubrimiento más reciente. - Rapidez en el proceso de calentamiento. - Fabricación más económica. - Ligeramente menos eficiente. - Fabricación más rápida. - Color azul.

a. Celdas solares de silicio monocristalino

Las celdas solares son elaboradas con lingotes de silicio los cuales son “crecidos” en un único cristal. Lo que provee de una gran calidad en la red cristalina, pero con un costo elevado de producción. La técnica más utilizada para su elaboración es la conocida como método Cz, nombrada por Jan Czochralski.

El método consiste en la fundición y solidificación controlada de silicio de alta pureza material de silicio cristalino de alta pureza (silicio de grado solar) con dopantes adicionales, más comúnmente boro (para dopaje de tipo p) o fósforo (para dopaje de tipo n) se utiliza como materia prima para el proceso. Se coloca una semilla de silicio monocristalino en la superficie, se gira y se tira gradualmente hacia arriba. Esto extrae el silicio fundido de la masa fundida para que pueda solidificarse en un monocristal continuo de la semilla. La temperatura y la velocidad de extracción se ajustan cuidadosamente para eliminar la dislocación en el cristal [18]. Posteriormente se corta el lingote en obleas, las cuales son el precursor de las celdas solares.

La celda solar reportada por Yoshikawa en 2017 basada en heterouniones de silicio monocristalino con estructura a-Si/c-Si es la celda que ha mostrado hasta el momento la eficiencia récord de conversión, en área grande (180.4 cm²) con eficiencia de conversión más allá del 26.7%. Los parámetros de la curva I - V son $V_{oc} = 0.738$ V, $J_{sc} = 42.3$ mA/cm², FF de 0.84 [19]. Es importante destacar que en la estructura presentada se tienen dos zonas de pasivación, lo que provoca que se disminuyan las recombinaciones.

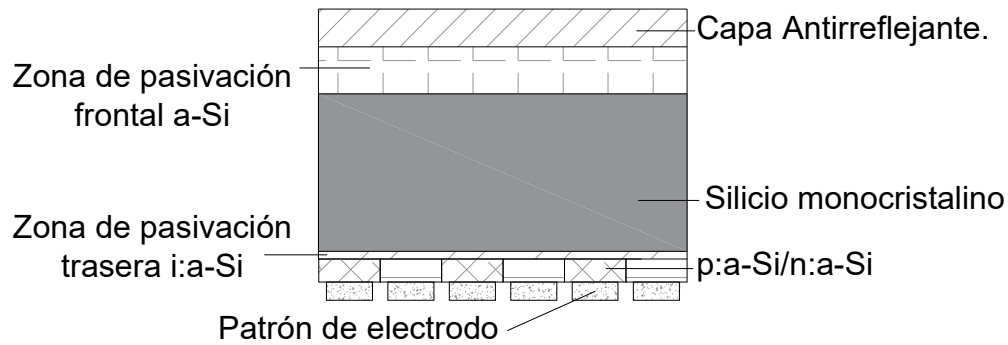


Figura 1. 12 Esquema estructural de la celda solar de Yoshikawa con eficiencia de conversión de 26%.

En 2013 Richter et al., llevaron a cabo el análisis teórico de la máxima eficiencia que se pudiera obtener de celdas solares basadas en silicio monocristalino. Determinaron que es posible obtener una eficiencia máxima alcanzable del 29.43% con un V_{oc} de 0.761 V, una densidad de corriente en circuito abierto de 43.31 mA/cm² y un factor de llenado de 0.8926 [20]. Por lo que el reto con las celdas solares de silicio es llegar a la eficiencia del máximo 30%.

b. Celdas solares de silicio policristalino.

La celda solar récord de silicio policristalino ronda una eficiencia del 23%. Reportada por Yang et al. en 2018, cuenta con la estructura observada en la figura 1.13, se aprecian zonas con alto contenido de dopaje. Los valores de los parámetros de la celda son área = 2 cm², V_{oc} = 0.710 V, J_{sc} = 42.2 mA/cm², un factor de llenado de 0.778 y una eficiencia de conversión η = 23% [21].

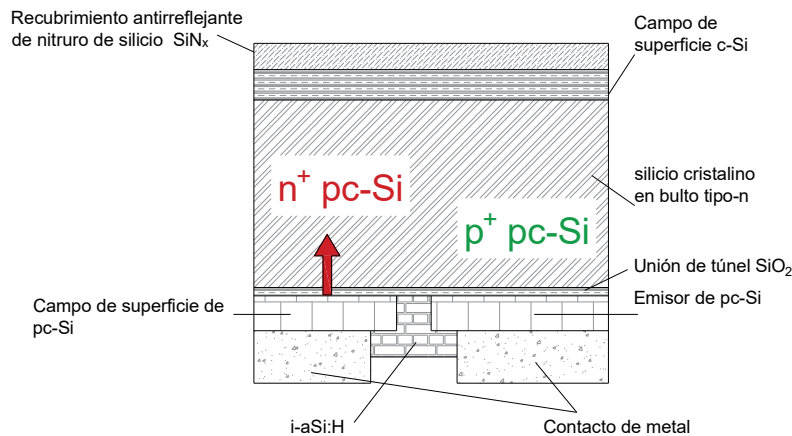


Figura 1. 13 Diagrama esquemático de la celda reportada por Yang et al. [21] con eficiencia récord usando silicio policristalino.

Ese mismo año, Haase et al. elaboraron una celda solar de silicio policristalino sobre óxido (POLO-IBC (Polycrystalline Silicon on oxide junctions interdigitated back contact)) logrando una eficiencia de 26.1%. la celda presenta una estructura SiO₂/n-type:poly-Si/p-

type poly-si/nPOLO/i:a-Si/SiO₂/AlO_x/SiN_y/SiO_z, con parámetros de celda área = 3.986 cm², I_{sc}= 169.9 mA, V_{oc}= 0.726 V, factor de llenado de 0.8429, potencia máxima de 104.1 mW y eficiencia del 26.1% [22].

c. Celdas solares de a-Si:H

En 2016 Sai et al. reportaron una celda solar de silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) sin dopar sobre sustratos con textura de panel. Utilizando la técnica de depósito de vapor químico potenciada por plasma de triodo, la celda solar presenta una estructura a-Si:H/lc-Si:H/lc-Si:H. Obteniendo parámetros de celda en un área de 1.045 cm² con un ISC de 10.39 mA, VOC de 1.922 V, un factor de llenado de 0.734, logrando una eficiencia del 14% con estructura mostrada en la figura 1.14 [23].

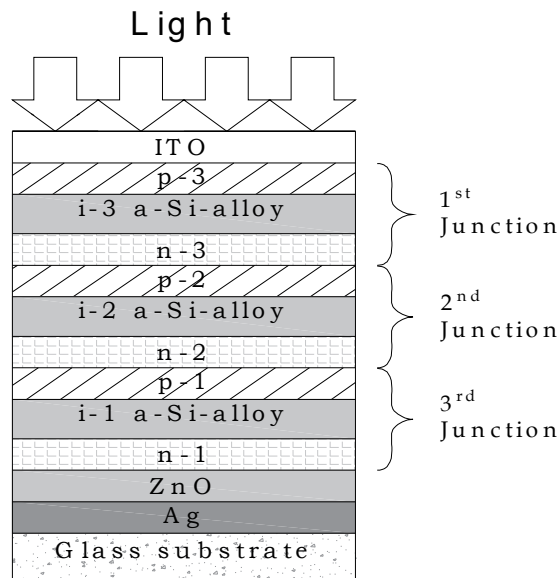


Figura 1. 14 Esquema ilustrativo de una celda solar a-Si:H de triple unión, Sai et al. [23]

1.3.2 Celdas solares de películas delgadas

La celda solar está conformada por un conjunto estratificado de películas delgadas con diferentes funciones como son descritos en seguida. Las películas de óxido conductor transparente funcionan como contacto frontal. Otro componente de brecha de energía amplia sirve como la capa ventana-búfer con la función de dejar pasar los fotones hacia la capa absorbidora. La capa absorbidora, además de generar un campo eléctrico junto con la capa ventana debido a la diferencia de carga de sus portadores, absorbe los fotones y promueve la migración de un electrón por cada fotón de la banda de valencia a la banda de conducción. Las capas de metales o las con conductividad metálica sirven para el contacto trasero que completa el circuito.

Esta segunda generación de celdas solares se elabora mediante el depósito de una o más capas delgadas, o de película delgada de material fotovoltaico sobre un sustrato, tal como vidrio, plástico o metal. El espesor de la película varía desde unos pocos nanómetros (nm) hasta decenas de micrómetros (μm) [24]. Existen dos configuraciones en las celdas solares de películas delgadas: (i) sustrato, y (ii) superestrato.

En la estructura de la configuración del tipo sustrato el vidrio del sustrato está recubierto con el contacto de trasero metálico, o bien, el sustrato es metálico como en el caso de sustratos de acero inoxidable. Posteriormente es depositada la capa absorbidora de tipo p, a continuación, la capa ventana-búfer y el contacto frontal para completar la celda solar. Una celda solar en superestrato posee una configuración diferente. Las capas TCO y ventana-búfer se depositan primero en el sustrato de vidrio, entonces se deposita la capa absorbidora. Esta estructura invertida ofrece la ventaja de una encapsulación más fácil y un costo más bajo [25].

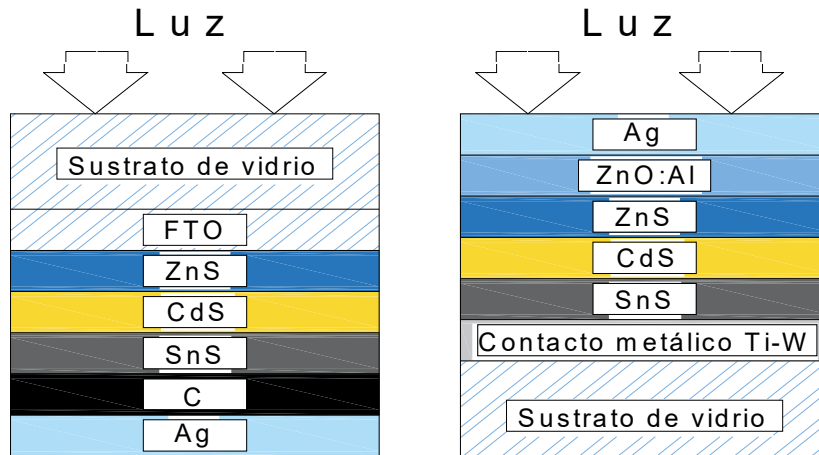


Figura 1.15 Celdas solares en configuración superestrato y sustrato.

Las celdas solares comerciales son principalmente diferenciadas por el material absorbedor que las componen, siendo las más representativas las basadas en GaAs, InP, CIGS, CdTe, CZTSSe, CZTS. Las eficiencias récord de las celdas solares son de 29.1% para GaAs, 24.2% para InP, 23.8% para DS-Si, 23.35% para CIGS sin sulfuro de cadmio como capa ventana/búfer, 21% para CdTe, 12.6% para CZTSSe, y 10% para CZTS[26,27].

Si bien las eficiencias alcanzadas son altas respecto a la eficiencia máxima alcanzable según la teoría de Shockley-Queisser, la cual nos dice que debido a la naturaleza termodinámica de los materiales, la eficiencia máxima para celdas solares de unión $p-n$ es entre 30 y 33% [28]. Los altos costos de producción de las celdas de silicio, y la baja abundancia y alta toxicidad de algunos de los componentes de las celdas mencionadas han llamado la atención en el uso de nuevos materiales en los grupos de investigación y desarrollo de celdas solares.

Las investigaciones actuales, además de buscar el incremento continuo de la eficiencia de conversión, han tomado por objetivos la aplicación de metodologías de producción más

económicas, así como el uso de materiales que tengan una mayor abundancia y una menor toxicidad.

Se han desarrollado dispositivos donde se usa el sulfuro de zinc en lugar de sulfuro de cadmio para el uso en capas ventana-búfer en celdas solares, en las que se obtuvieron parámetros de celda con valores competitivos, incluso más eficientes que sus análogas, como es el trabajo desarrollado por Nakada et al. en 2002, donde obtuvieron una celda basada en CIGS sin sulfuro de cadmio logrando una eficiencia del 18.1%, con V_{oc} de 0.671 V, J_{sc} de 34.9 mA/cm² y un factor de llenado del 0.776 [29].

En la búsqueda de reducir estos impactos de costo-toxicidad, Katagari et al. presentaron una celda solar basada en CIGS (Cu-In-Ga-S) donde sustituyeron al galio y al indio con estaño y zinc en el material absorbedor, logrando una estructura similar, que si bien se obtuvo una eficiencia de 0.66%, marcó la pauta para el desarrollo del CZTSSe y CZTS, las cuales a la fecha han logrado eficiencias de 12.6% para CZTSSe y 10% para CZTS donde Yan et al. Aplicando tratamientos térmicos promovieron la intrusión de cadmio provocando que se sustituyeran átomos de zinc y de cobre en la red cristalina dentro de la región de la heterounión, esto induce a la acumulación de sodio, lo que favorece una mejor alineación de bandas [30, 31].

El uso de compuestos ternarios como Cu₂SnS₃ y cuaternarios como Cu₂Sn(S/Se) han sido estudiados obteniéndose eficiencias de hasta 9.2% [32]. Nair et al. [6] usando sulfuro-selenuro de antimonio han logrado alcanzar eficiencias de hasta 6.8% usando como técnica de depósito la evaporación térmica.

1.3.3 Vida después de la muerte

Una vez terminada la vida útil de las celdas solares es necesario darles un confinamiento o, en el mejor de los casos, reciclar sus partes, con la finalidad de minimizar el impacto. Para esto Markwede et al. en 2013 publicaron un artículo donde mencionan las proporciones de reciclaje de los componentes de módulos fotovoltaicos de calcogenuros donde se comparan CIGS contra CdTe [33]:

Tabla 1.2 Proporción porcentual del reciclado de componentes de celdas solares de película delgada.

	CIGS [%]	CdTe [%]
Películas delgadas	0.16	0.18
Vidrio de cobertura	47	48
Vidrio conductor	47	48
Encapsulante	1.2	3.2
Otros polímeros	5.6	-

1.3.4 Celdas solares orgánicas y de perovskitas

Las celdas solares de materiales orgánicos han tomado una gran relevancia a nivel mundial, siendo las de perovskitas las que de manera más acelerada han llegado a niveles altos de eficiencia de conversión, pasando de valores de 3.8% [34] en 2009 hasta 25.2% [35] en poco más de 10 años, sin embargo, uno de los problemas que presentaban estas celdas era una baja estabilidad del material.

Zhang et al. [36] determinaron que la baja estabilidad de las celdas de perovskitas puede deberse a, entre otros factores, defectos en la superficie y en las fronteras de grano debido a las soluciones en sus métodos de depósito y tratamientos de baja temperatura. Una vez identificados dichos defectos desarrollaron técnicas para mejorar la estabilidad de las celdas, a través del mejoramiento de la cristalinidad y el tamaño de grano, la introducción de bases de lewis como donadores de electrones, y la modificación de la interface introduciendo moléculas pequeñas que sirven como agentes de pasivación al coordinar pares libres con sitios descoordinados de los átomos de plomo. Utilizando polímeros como agentes pasivantes lograron celdas solares que presentan una buena estabilidad, llegando a eficiencias del 20.02%, FF de 0.8261, V_{oc} de 1.09 V y J_{sc} de 22.23 mA/cm².

Sin embargo investigadores como Wolff et al. [37], han desarrollado metodologías de elaboración de celdas solares de perovskitas con una eficiencia de hasta 21.3% con un V_{oc} de 1.18 V siendo 1.32 V el valor limitado termodinámicamente para este material, J_{sc} de 22.3 mA/cm², y FF del 0.77.

Si bien el desarrollo de celdas solares de calcogenuros de metales tiene la ventaja de lograr una eficiencia de conversión competitiva con celdas solares de silicio el hecho de poder fabricar dispositivos usando películas delgadas demanda una menor cantidad de material. Las celdas solares más competitivas de calcogenuros son CdTe, CIGS, y CZTS-Se de estructura kesterita. En la sección de antecedentes se mencionó que las eficiencias de conversión más altas reportadas hasta el momento usando estos tres materiales absorbentes en celdas solares rondan a una eficiencia del 20% en las dos primeras.

El valor de J_{sc} obtenido mediante cálculos teóricos es de 28 mA/cm² para celdas solares con películas delgadas de SnS. El valor más alto reportado en el grupo de trabajo por González de 6.96 mA/cm². Sin embargo, se ha llegado a J_{sc} de hasta 18 mA/cm², sin lograr una reproducibilidad al momento. Con relación al V_{oc} se ha llegado a obtener hasta 0.650 V usando Zn(S,O) como capa ventana en configuración sustrato por el aspirante, como se comentará en la sección 3.3 iii).

Capítulo 2 Películas delgadas de sulfuros y oxosulfuros de zinc

2.1 Introducción

El óxido de zinc y el sulfuro de zinc son materiales semiconductores de brecha amplia teniendo valores reportados para películas delgadas en un intervalo de 3.1 a 3.3 eV para ZnO [38,39] y de 3.65-3.8 eV para el ZnS [30-42]. El sulfuro de zinc posee estructura cristalina hexagonal y cúbica, es decir esfalerita y wurtzita, mientras que en el óxido de zinc la estructura hexagonal es conocida como zincita. Tienen una diferencia de energía libre de $\sim 13 \text{ kJ mol}^{-1}$, siendo la esfalerita la más estable y por tanto la más abundante para ambos compuestos hasta temperaturas alrededor de los $1,020^\circ\text{C}$ [43]. El ZnS en bulto posee una resistividad de $10^7 \Omega \text{ cm}$ [43] y el ZnO $\sim 0.008 \Omega \text{ cm}$ [44].

Como aplicaciones de estos materiales podemos encontrar nano hojas de ZnO con capas atómicas de ZnS usadas para fotocatalisis del agua [45], ánodos de Zn(S,O) en baterías de ion litio [46,47], fotodetectores de ZnS con nano alambres de ZnO de gran respuesta a luz ultravioleta para imágenes de rayos x [48], uso de partículas nano compuestas y como hetero estructuras de puntos cuánticos de ZnO/ZnS para aplicaciones de iluminación LED visible [49,50], así como en detectores de hidrógeno [51].

La preparación de las películas delgadas de Zn(S,O) es muy versátil. Entre sus métodos de preparación tenemos CVD (chemical vapor deposition) [52] ALD (atomic layer deposition) [53], pirólisis químico atomizado [54], pirólisis atomizado por ultrasonido [55], evaporación instantánea [56], depósito por erosión catódica [57-60], y depósito químico (CBD - *Chemical Bath Deposition*).

Entre los trabajos reportados de elaboración de películas delgadas de sulfuro de zinc por CBD tenemos el desarrollado por Arenas et al. [61], quienes depositaron películas delgadas de sulfuro de zinc con temperaturas entre temperatura ambiente y hasta 80°C . Las películas se sometieron a tratamientos térmicos en presencia de aire, lo cual incrementó la conductividad eléctrica al incorporar oxígeno en la red cristalina obteniéndose oxosulfuros de zinc. Otro de los trabajos relevantes en el desarrollo del presente estudio fue el realizado por Lâdar et al. donde depositaron películas delgadas de oxosulfuros de zinc con condiciones de depósito de entre $82\text{-}86^\circ\text{C}$ obteniendo películas con espesores entre 40 y 300 nm, los cuales utilizaron para heteroestructuras con cobre y manganeso con aplicaciones luminiscentes [62].

Por ser compuestos de amplia brecha de energía estos permiten pasar más luz a las capas absorbedoras y, al ser formados de elementos menos tóxicos y más abundantes, los óxidos y

sulfuros de zinc han llamado la atención a nivel mundial. Además, recientemente han sido más recurridos para su aplicación como capa ventana/búfer substituyendo la capa de CdS en celdas solares. En 2017 Kang Luo et al. [63] reportaron la simulación teórica de una celda solar con configuración ZnO/ZnS(n)/CIGS(i)/CIGS(p) usando óxido de zinc y sulfuro de zinc como materiales de capa ventana y búfer obteniendo una eficiencia teórica de 17.22% y un factor de llenado de alrededor de 0.7744. En 2002 Nakada et al. reportaron una celda solar usando como absorbedor CIGS con una eficiencia de conversión del 18.1% substituyendo la capa búfer de sulfuro de cadmio por sulfuro de zinc depositado por el método de depósito químico, logrando una J_{sc} de 34.9 mA/cm², un V_{oc} de 0.671 V y un factor de llenado de 0.776 [29].

Echendu et al. reportaron celdas solares de CdTe, con estructuras Glass/FTO/n-CdS/n-CdTe/Au y Glass/FTO/n-ZnS/n-CdTe/Au obteniendo un mejor rendimiento en las celdas solares con heterounión de n-ZnS/n-CdTe, los parámetros obtenidos fueron V_{oc} de 0.630 V, J_{sc} de 38.5 mA/cm², FF de 0.33 y η de 8.0% para la heterounión de n-CdS/n-CdTe y V_{oc} de 0.646 V, J_{sc} de 47.8 mA/cm², FF de 0.39 y η de 12% [64].

Además de estas ventajas, baja toxicidad y una transparencia más alta en el rango de UV, los óxidos y sulfuros de zinc también son considerados como candidatos deseables para promover mejores alineaciones de banda en heterouniones con materiales absorbedores emergentes como es el SnS, con el propósito de desarrollar celdas solares con mejores eficiencias [65-67]. Celdas solares de SnS han sido desarrolladas basadas en lo anterior, usando Zn(O,S), depositado por el método de depósito de capa atómica mostrando eficiencias hasta 4.36% [68].

Lo anterior nos da un precedente prometedor en cuanto a la sustitución del CdS como capa ventana en celdas solares en configuración superestrato y como capa búfer para celdas solares en configuración sustrato. Pudiendo obtenerse mejores rendimientos con materiales provenientes de elementos más abundantes, menos costosos y con una menor toxicidad. Con base en esto, este trabajo se enfoca en el desarrollo de películas delgadas de ZnS, ZnO, y Zn (O, S) para su aplicación en celdas solares de SnS.

En el presente capítulo se presentan el método de depósito, así como la caracterización de películas delgadas de óxidos y oxosulfuros de zinc depositadas por el método de depósito por baño químico y por depósito por erosión catódica de magnetron de radiofrecuencia (RF magnetron sputtering).

2.2 Experimental

2.2.1 Deposito de las películas delgadas

a) Sustratos

Para el depósito de las películas fueron utilizados sustratos de vidrio Corning, así como sustratos de cuarzo. Los sustratos de vidrio Corning fueron los más usados en el depósito de las películas debido en gran parte a su bajo costo, a la buena adherencia mostrada entre otras características. Fueron empleados dos métodos de limpieza de los sustratos de vidrio.

En el primero, los sustratos fueron sumergidos por unas horas en una solución de ácido clorhídrico diluido (aprox. 6 M), y posteriormente lavados exhaustivamente en agua utilizando gasa y jabón neutro, seguido por 15 minutos en una solución jabonosa, luego en agua destilada por 15 minutos más, y al final sumergidos en isopropanol en el baño ultrasónico por 15 minutos. Después de lavados, los sustratos fueron secados con aire caliente. El segundo método utilizado fue sumergir los sustratos en una solución de mezcla crómica, la cual se prepara disolviendo, en ácido sulfúrico concentrado, suficiente dicromato de potasio para obtener una mezcla sobresaturada, por al menos 8 horas. Se enjuagan bajo el chorro de agua del grifo por al menos 2 minutos por lado. Luego se sumergen los sustratos en isopropanol por 15 minutos en el baño ultrasónico y se enjuagan con agua destilada, finalmente se secan con aire caliente.

Los sustratos de cuarzo fueron empleados debido a que la energía de brecha de banda de los sustratos de vidrio Corning ha sido calculada en 3.2 eV [68] cayendo en el rango de medición de las películas de óxidos y sulfuros de zinc. Por lo que se buscó un sustrato que no causara interferencia con la caracterización óptica del material. Los sustratos de cuarzo cuya composición porcentual es de al menos 99.9% de SiO₂ fueron elegidos. Se limpiaron del mismo modo que los sustratos de vidrio.

b) Depósito de películas delgadas de óxidos y sulfuros de zinc por depósito químico.

En este trabajo se utilizaron 3 diferentes baños químicos reportados anteriormente para depositar las películas delgadas de ZnS:

- i) Se depositaron películas tal y como está reportado por Arenas et al. [61]. El baño químico consiste en 5 ml de sulfato de zinc 1 M, 5.4 ml de trietanolamina 50% vol., 4 ml de solución búfer de pH 10, y 5 ml de tioacetamida 1 M como fuente de azufre y agua destilada a 25 °C durante 24 h. Se obtuvo una película polvosa de color blanco transparente con poca adherencia. Se limpiaron usando un algodón humedecido enjuagando bajo el chorro de agua y subsecuentemente con agua destilada.

- ii) Se implementó el método de depósito basado en lo reportado por Chiu et al. [70]. El baño químico en este caso consiste en sulfato de zinc 0.1 M, nitrilotriacetato de sodio 0.5 M, hidróxido de amonio (30% $\rho=0.9 \text{ g/cm}^3$, aprox. 7.94 M), tioacetamida 0.1 M y agua destilada. La duración del depósito fue desde 15 minutos hasta una hora, usando una temperatura de 60 a 80°C. Se obtuvo una película uniforme tornasol, pero con muy baja adherencia. Se observa un rompimiento tipo craquelado al enjuagar con agua destilada si se deposita sobre sustratos de vidrio Corning. Sin embargo, al depositarse sobre vidrios conductores como ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ comercial) el depósito presentaba buena adherencia y uniformidad.
- iii) Finalmente, la formulación con que se obtuvieron las películas con mejor calidad fue con el método descrito por Lâdar [62] donde se emplearon los siguientes reactivos en solución: acetato de zinc 0.2 M, citrato de sodio 0.13 M, una solución búfer de pH 10, tiourea 0.6 M y agua destilada. Se utiliza una parrilla de agitación a temperatura ambiente. Se mantiene la temperatura del baño a 80° C durante 1 hora.

c) Depósito por erosión catódica o sputtering.

El método de depósito por erosión catódica se llevó a cabo en un equipo de RF magnetron sputtering marca MVSystems Inc. usando un target comercial de sulfuro de zinc de marca Kurt J. Lesker con pureza del 99.99%. El depósito se realizó usando un flujo constante de Ar de 12 SCCM (Standard cubic centimeters per minute), una presión de 6 mTorr, una potencia de 60 a 100 W durante 30 minutos, cambiando la rotación de los sustratos en intervalos de 5 minutos. Las condiciones utilizadas para el depósito por esta técnica se basaron en datos reportados por Sanal et al. para películas de óxidos y sulfuros de zinc [57].

d) Tratamientos térmicos

Se llevaron a cabo tratamientos térmicos con la intención de mejorar la cristalinidad de las películas. Las películas en las cuales se llevaron a cabo los tratamientos térmicos fueron únicamente depositadas por el método de depósito por baño químico, no se llevaron a cabo tratamientos térmicos en películas depositadas por sputtering.

Se llevaron a cabo usando dos diferentes hornos uno marca MTI Corporation modelo VBF-1200X-H8 de vacío y uno marca **Thermolyne**, modelo **Tube Furnace 21100** con flujo constante. Se llevaron a cabo los tratamientos a una temperatura de 500 °C. El tiempo de horneado fue de 30 minutos al llegar a la temperatura, manteniendo tiempos de enfriamiento de al menos una hora antes sacar las muestras. Se realizaron los tratamientos tanto en atmósfera de nitrógeno, como en aire.

Buscando modificar las propiedades de las películas de sulfuro de zinc se llevaron a cabo tratamientos térmicos adicionando elementos dopantes como son azufre y selenio elemental en polvo poniendo 5 mg de cada cual, en una charola junto a la película, todo esto dentro de una caja Petri de vidrio sellada. El polvo se evapora debido al aumento de temperatura integrándose en la película.

2.2.2 Caracterización

a) Espesor

Se determinó el espesor de las películas en un perfilómetro marca *AMBIOS technology* modelo *XP-200*. La figura 2.1 nos muestra la técnica utilizada para eliminar la película sobre el sustrato usando la punta de un palillo de madera y ácido clorhídrico para la remoción.

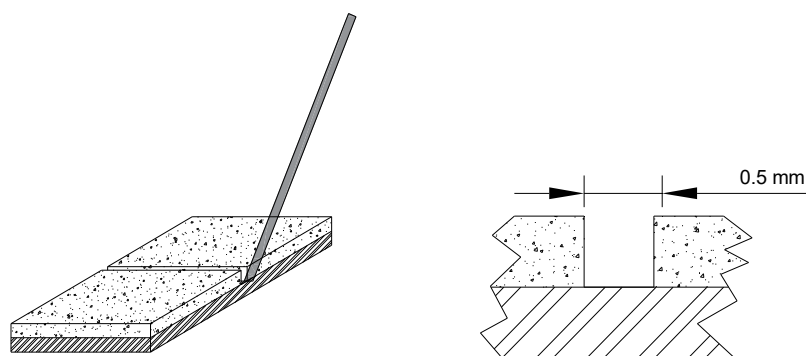


Figura 2. 1 Representación del corte de la película para la determinación de espesores, no a escala.

b) Composición química.

Se llevó a cabo la determinación de la composición usando la técnica de EDS (energy-dispersive x-ray spectroscopy). El análisis EDS también se denomina análisis de rayos X de energía dispersiva o microanálisis de rayos X de energía dispersiva. La técnica se base en el principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión de rayos X. Cuando la muestra es bombardeada por el haz de electrones del SEM, los electrones son expulsados de los átomos que componen la superficie de la muestra. Las vacantes de electrones resultantes se llenan con electrones de un estado de mayor energía, emitiendo un rayo X para equilibrar la diferencia de energía entre los estados de los dos electrones. La energía de los rayos X es característica del elemento desde el que se emitió. El detector de rayos X mide la cantidad de rayos X emitidos contra su energía. Cuando un rayo X incidente golpea el detector, crea un pulso de carga que es proporcional a la energía de los rayos X. Luego, la señal se envía a un analizador donde los pulsos son clasificados según su voltaje. La energía, determinada a partir de la medición de voltaje, para cada rayo X incidente se envía a una computadora para su visualización y evaluación adicional de datos.

El equipo hace un escaneo de las señales observadas. Cuantifica el área bajo la curva de cada una de estas y hace un análisis porcentual tanto másico como atómico y entrega un espectro.

Para este fin, en este trabajo, se utilizó el aditamento de analizador EDS **Oxford X-act51-ADD0053 EDX**, acoplado a un microscopio electrónico de barrido (SEM por sus siglas en inglés) marca **SU1510**, aplicando un voltaje de medición 2, 7 y 12 keV dependiendo de la película medida (se recomienda 1.5 veces la energía de dispersión del elemento que se pretende observar).

c) Determinación de la estructura cristalina.

Se determinó la estructura cristalina de las películas a través de la técnica de difracción de rayos x usando el difractómetro marca **Rigaku DMAX 2000**, y usando como fuente de rayos-x la radiación Cu- k_{α} (1.5406 Å). Las mediciones se llevaron a cabo por medio de la técnica de haz rasante a ángulos de entre 0.5 y 1.5° con respecto a la superficie de la película.

d) Propiedades ópticas.

Se midió la transmitancia y reflectancia especular en un barrido de 2500 a 250 nm en pasos de 2 nm usando un espectrofotómetro marca **Jasco V670**. Se utilizó como referencia aire para la transmitancia y un espejo de aluminizado para la reflectancia especular.

Durante el depósito químico, los sustratos son sumergidos en la solución. Por lo tanto, el depósito se lleva a cabo en toda la superficie. Se removió la película en la cara anterior usando ácido clorhídrico (aprox, 0.06 M). Para la medición de transmitancia y reflectancia especular fue realizada en las películas delgadas depositadas sobre los sustratos de cuarzo debido a que el vidrio Corning absorbe en la misma o región cercana espectral de la brecha de energía que esperamos para los materiales depositados.

e) Propiedades eléctricas

Consistió en la determinación de fotoconductividad a través de la medición de la relación de corriente fotogenerada usando una fuente de voltaje programable **Keithley 230** y un amperímetro **Keithley 619**.

La muestra fue colocada bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno a manera de simular las condiciones de 1 kW/m², y se colocan electrodos sobre las películas a través de los cuales se aplica un voltaje durante 20 segundos en la oscuridad, 20 segundos en iluminación y nuevamente 20 segundos en la oscuridad. El amperímetro mide la corriente observada y podemos determinar a través de la ley de Ohm la conductividad tanto en oscuridad como bajo la iluminación.

Para la realización de estas mediciones fue necesaria la colocación de electrodos usando pintura de plata, debido a la naturaleza resistiva de las películas de sulfuro de zinc fue

necesario el uso de diferentes diseños de electrodos. En la figura 2.2 podemos observar los electrodos utilizados para la medición de fotoconductividad.

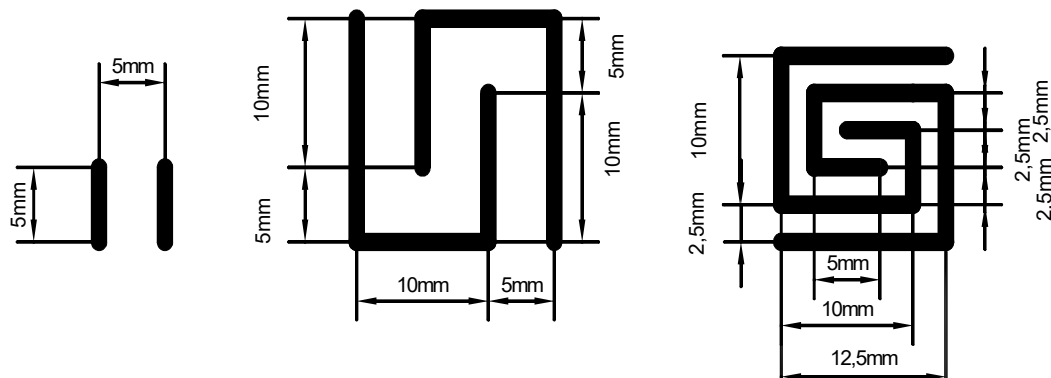


Figura 2. 2 Diferentes electrodos de plata para medición de fotoconductividad.

2.3 Resultados y discusión

a) Espesor

La figura 2.3 (a) muestra el crecimiento de la película con la duración de depósito en el baño químico descrito en 2.2.1.b (iii). Se midió el espesor de las películas delgadas en función del tiempo en intervalos de 30 minutos hasta 4 horas de depósito. La Fig 2.3 (b) muestra la variación del espesor con la duración del depósito por el método de RF sputtering. Podemos comparar ambas curvas de crecimiento respecto al tiempo de depósito.

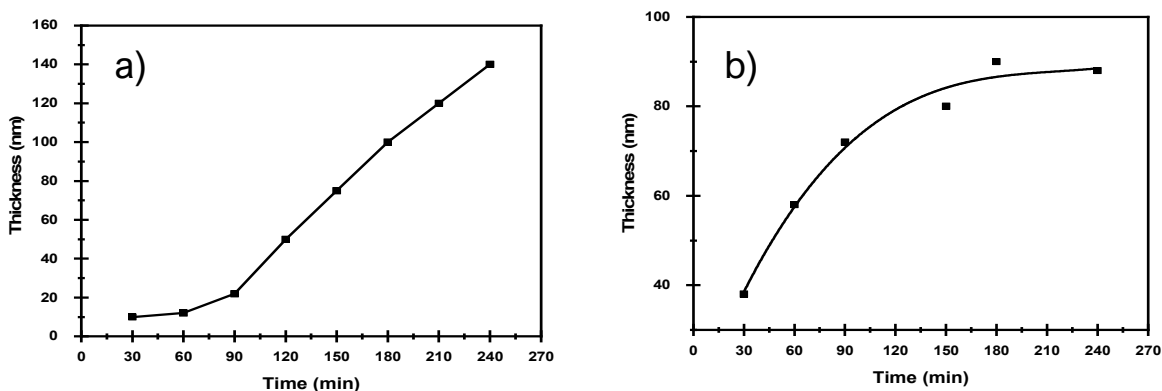


Figura 2. 3 Relación de crecimiento de la película de ZnS por CBD respecto al tiempo de depósito a) depósito en el laboratorio, b) reportado por Lâdar et al. [62].

Para las películas depositadas por erosión catódica mostraron un espesor promedio de 150 nm lo cual corresponde con lo reportado por Sanal et al.: 65 a 175 nm con condiciones similares [57].

b) Composición Química

A través de la técnica de EDS podemos determinar la composición porcentual de los elementos que conforman nuestra película, la medición del equipo nos arroja una gráfica como la que observamos en la figura 2.4 además del análisis del área bajo la curva de las señales correspondientes a cada elemento. De esta manera que podemos determinar las relaciones tanto másicas como molares.

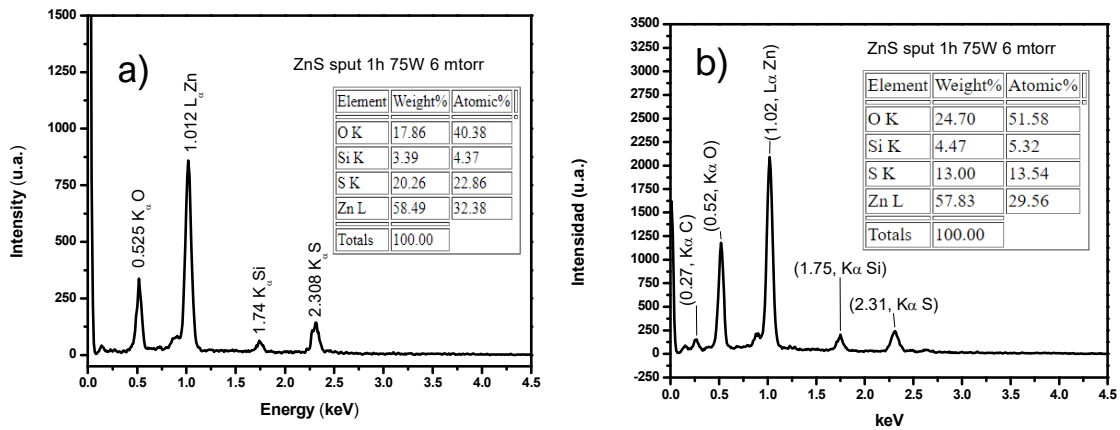


Figura 2. 4 Espectro de EDS de una película de ZnS depositada a) por depósito químico utilizando la formulación de Lâdar et al., b) por sputtering.

En la Tabla 2.1 muestra las razones molares de S y Zn en las películas delgadas de sulfuro de zinc depositadas con diferentes técnicas de depósito además del análisis de películas tratadas térmicamente. Siendo los valores óptimos los que caen dentro del rango de 0.14-0.64 de acuerdo con los valores de las celdas solares de SnS récord [53, 67, 68].

Tabla 2. 1 Relación de azufre sobre zinc de las películas obtenidas. Tal y como fue depositada (AD) y tratada térmicamente (TT).

Película	S porcentual	Zn porcentual	S/Zn
CBD AD	14.00	30.77	0.455
CBD TT 500 N2	19.46	45.36	0.429
CBD TT 500 Aire	2.35	19.72	0.1192
Sputtering	22.86	32.38	0.706

La relación de azufre a zinc no es 1:1 en ningún caso. Esto puede deberse a diversos factores, i) las películas cuyo método de depósito por baño químico están en contacto con el agua que actúa como solvente en la reacción, además del agua de enjuague, por lo que se pueden formar trazas de óxidos e hidróxidos de zinc, ii) la exposición al ambiente provoca una oxidación de la capa superficial de las películas si no son aisladas correctamente, iii)

finalmente se pudiera tener una interferencia de las señales L_{α} del Zn en 1.012 keV con K_{α} de Na en 1.041 keV del sodio de los sustratos de vidrio soda lime.

Estructura cristalina

La técnica de difracción de rayos x consiste en incidir un haz de radiación electromagnética de energía conocida sobre una película o polvo de un material que queremos analizar. El haz es dispersado debido a las reflexiones en los planos del sistema cristalino y la radiación incidente conservará su frecuencia ν y su longitud de onda λ [71]. La ley de Bragg nos dice que los rayos X homogéneos de longitud de onda λ se reflejan a partir de un conjunto de planos de cristales paralelos y similares en un ángulo θ (y ningún otro ángulo) cuando se cumple la ecuación 2.1, donde d es la distancia entre los planos sucesivos, θ es el ángulo que forman los rayos incidentes y reflejados con los planos, y n es un número entero que en la práctica hasta ahora varía de uno a cinco [72]. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando como fuente de rayos X un ánodo de Cu K_{α} con longitud de onda λ de 1.541 Å.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Como la medición en el equipo es estadísticamente acumulativa, es decir, en cada medición los picos que corresponden a las reflexiones (de los planos) que cumplen con la ley de Bragg van aumentando de tamaño y se van afinando.

En el caso de las películas delgadas obtenidas por el depósito por baño químico, el patrón de difracción de rayos x, presentado en la figura 2.5 a), no muestra picos definidos, indicando el carácter amorfo o de cristalinidad muy pobre de las películas delgadas. En cambio, las películas depositadas por sputtering presentan una mejor cristalinidad con una preferencia hacia la estructura cristalina de esfalerita (figura 2.5 b).

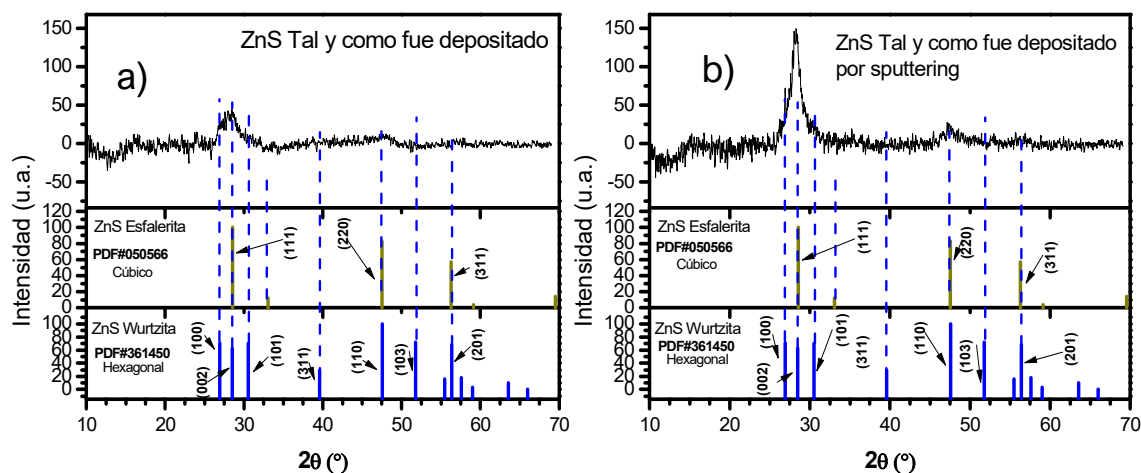


Figura 2. 5 Patrón de difracción de rayos x correspondiente a la película de sulfuro de zinc tal y como fue depositada por el método de a) baño químico, b) sputtering.

La cristalinidad de las películas mejoró con tratamientos térmicos, y dependiendo de las condiciones en que se llevaron a cabo los tratamientos se obtuvieron diferentes estructuras cristalinas. Cuando se lleva a cabo el horneado en una atmósfera de aire, la presencia del oxígeno hace que se sustituya en la red cristalina, provocando que se forme óxido de zinc. El difractograma de las películas horneadas mostrado en la Figura 2.6, muestra que los picos concuerdan con el patrón estándar de ZnO con estructura cristalina hexagonal que pertenece al mineral zincita. Estas películas al ser medidas por EDS indican la presencia de azufre, lo que nos da un indicio muy claro de que todavía se tiene sulfuro de zinc, la ausencia de picos puede deberse a que los cristales de óxido de zinc son de una calidad mayor a los de sulfuro de zinc, o que la conversión a óxido fue muy alta.

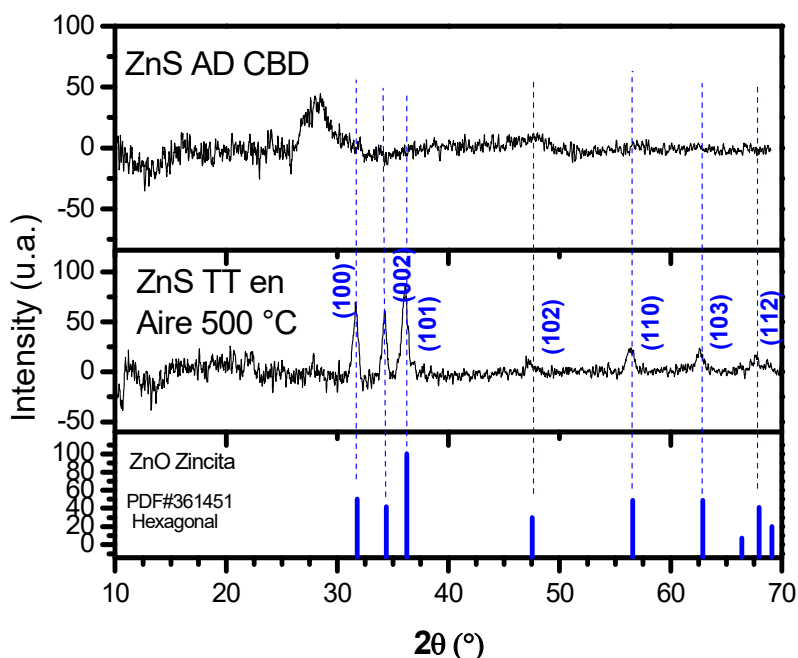


Figura 2. 6 Patrón de difracción correspondiente a la película de ZnO obtenida al tratar térmicamente una película de ZnS en atmósfera de aire a 500°C.

Al llevar a cabo el tratamiento térmico en una atmósfera inerte de nitrógeno, las películas delgadas muestran un patrón de difracción de rayos X presentado en la figura 2.7 con picos más definidos. La concordancia de los picos observados con los de patrón estándar de ZnS, Wurtzita, sugiere la formación de la estructura cristalina hexagonal del sulfuro de zinc.

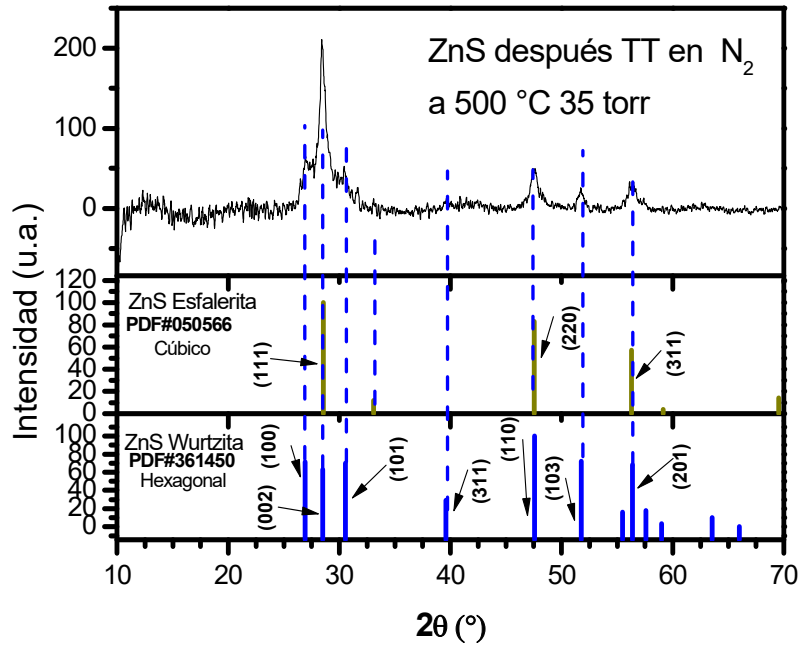


Figura 2. 7 Patrón de difracción de rayos x correspondiente a la película de sulfuro de zinc tratada térmicamente a 500°C en atmósfera de nitrógeno de una presión de 35 torr en cámara de vacío.

Al hornearse las películas delgadas bajo 35 torr de nitrógeno con la presencia de 5 mg de azufre en polvo (como explicado en la sección 2.2.1 d), las películas muestran el difractograma presentado en la figura 2.8. En base a la concordancia de los picos, observamos que dichas películas tienen una clara preferencia a la estructura cúbica del sulfuro de zinc correspondiente al mineral esfalerita, o también conocido como zinc blenda.

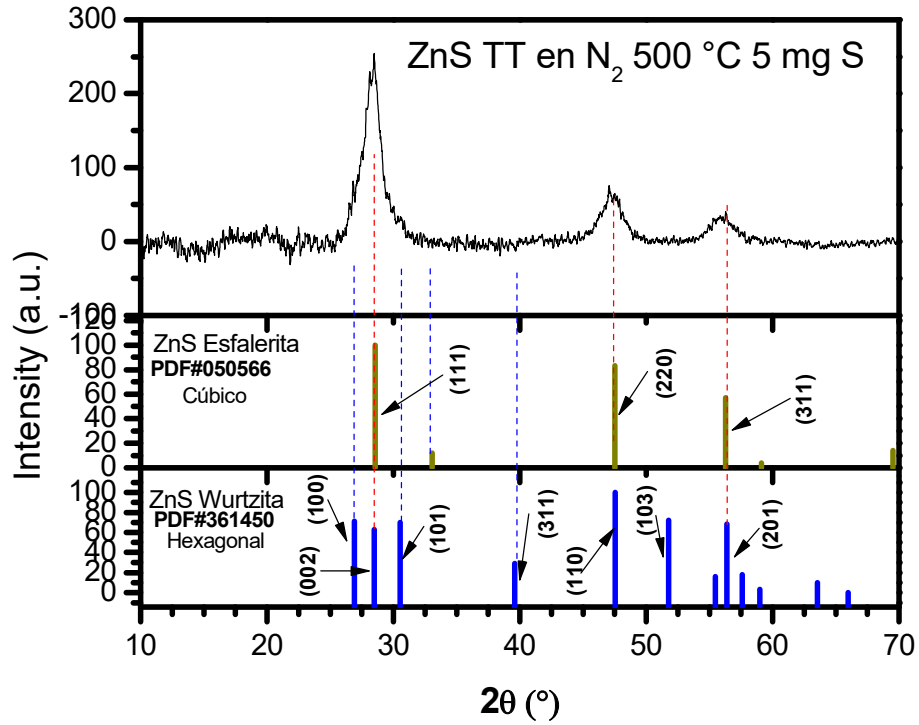


Figura 2. 8 Patrón de difracción de rayos x de la película correspondiente al sulfuro de zinc con tratamiento térmico a 500°C y suplementada con azufre elemental.

Las películas delgadas de ZnS fueron tratadas térmicamente, adicionando 5 mg de selenio, en lugar de S, con el propósito de formar una solución sólida de sulfuro-seleniuro de zinc ya que es un material que ha tenido gran interés en su aplicación [73]. Se utilizaron dos temperaturas, 300 y 500 °C de horneado. Los patrones de difracción de rayos X de las películas horneadas de esta manera están presentados en la Figura 2.9.

ZnS TT en N₂ 500 °C 5 mg Se

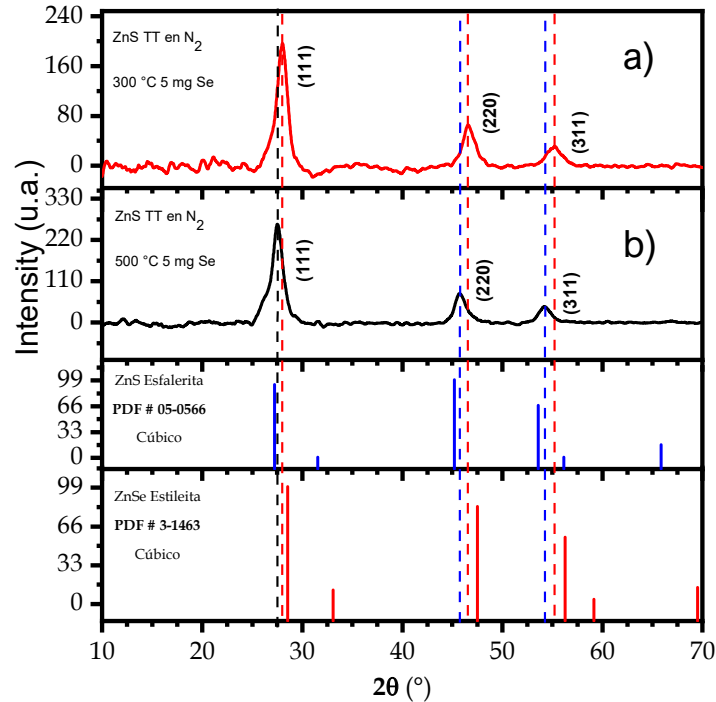


Figura 2. 9 Patrón de difracción de rayos x correspondiente a) película con tratamiento térmico a 300 °C usando 5 mg de selenio, b) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.

Al tener una estructura cúbica sabemos que los parámetros de red son iguales, $a=b=c$, y pueden ser determinados por la ecuación 2.2, por lo que evaluando con la ley de Bragg podemos encontrar la distancia entre planos.

$$a = \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)d^2} \quad (2.2)$$

La tabla 2.2 resume los valores obtenidos en los planos (111), (220) y (311) de las muestras obtenidas en tratamiento térmico a 300 y 500°C, además de los estándares para sulfuro y seleniuro de zinc.

Tabla 2. 2 Posiciones 2θ de los planos (111), (220) y (311), así como la distancias interplanares calculadas de los estándares de sulfuro y seleniuro de zinc, y de las películas horneadas a 300°C ($ZnS_{0.385}Se_{0.615}$) y 500°C ($ZnS_{0.77}Se_{0.23}$) con 5 mg de selenio.

	Posición 2θ [°]	Distancias interplanares [Å]	Posición 2θ [°]	Distancias interplanares [Å]	Posición 2θ [°]	Distancias interplanares [Å]
PDF#05-0566 ZnS esfalerita (cúbico)	27.224	3.273	47.515	1.912	56.289	1.633
PDF#37-1463 ZnS esfalerita (cúbico)	28.558	3.123	45.195	2.004	53.568	1.703
$ZnS_{0.385}Se_{0.615}$ TT 300 °C + 5 mg Se	28.02	3.181	46.48	1.952	55.12	1.6641
$ZnS_{0.77}Se_{0.23}$ TT 500 °C + 5 mg Se	27.48	3.243	45.6	1.987	54.32	1.687

La tabla 2.3 resume los parámetros de red de los planos (111) de las películas se observa una variación la cual es dependiente de la concentración de azufre y de selenio. Al sustituirse el azufre por selenio se produce una disminución en los parámetros de red, y, por lo tanto, en el volumen de la celda. Esto es debido a la diferencia en el tamaño del radio atómico de 1.98 Å para el selenio y 1.84 Å para el azufre [74].

Tabla 2. 3 parámetros de red y volumen de las películas horneadas a 300°C (ZnS_{0.385}Se_{0.615}) y 500°C (ZnS_{0.77}Se_{0.23}) con 5 mg de selenio, estándares de sulfuro y seleniuro de zinc.

	Parámetro de red [Å]	Volumen de celda [Å ³]
PDF# 05-0566 ZnS esfalerita (cúbico)	5.67	182.2
PDF# 37-1463 ZnS esfalerita (cúbico)	5.41	158.3
ZnS _{0.385} Se _{0.615} TT 300 °C + 5 mg Se	5.51	167.4
ZnS _{0.77} Se _{0.23} TT 500 °C + 5 mg Se	5.61	177.3

La concentración de selenio y azufre puede ser determinada en función de sus parámetros de red de acuerdo con la ley de Vegard. Esta ley indica que, para las soluciones de sustitución sólida, el parámetro de la red varía linealmente con la composición atómica [75]. De acuerdo con la ecuación 2.3, x es la concentración de azufre, a(ZnS) y a(ZnSe) son los parámetros de red de ZnS y ZnSe respectivamente y a(x) es el parámetro de red de la muestra.

$$a(x) = x * a(ZnS) + (1 - x) * a(ZnSe) \quad (2.3)$$

Podemos determinar entonces las concentraciones de ambas películas si despejamos x. Las concentraciones determinadas son ZnS_{0.385}Se_{0.615} para las películas horneadas a 300°C y ZnS_{0.77}Se_{0.23} para las horneadas a 500°C.

c) Propiedades ópticas

Cálculo de coeficiente de absorción óptica y brecha de energía.

El espectro de transmitancia óptica y reflectancia de las películas depositadas en los sustratos de cuarzo, se muestran en la figura 2.9. Estos datos son usados para el cálculo de los coeficientes de absorción y evaluar la brecha de energía en las películas.

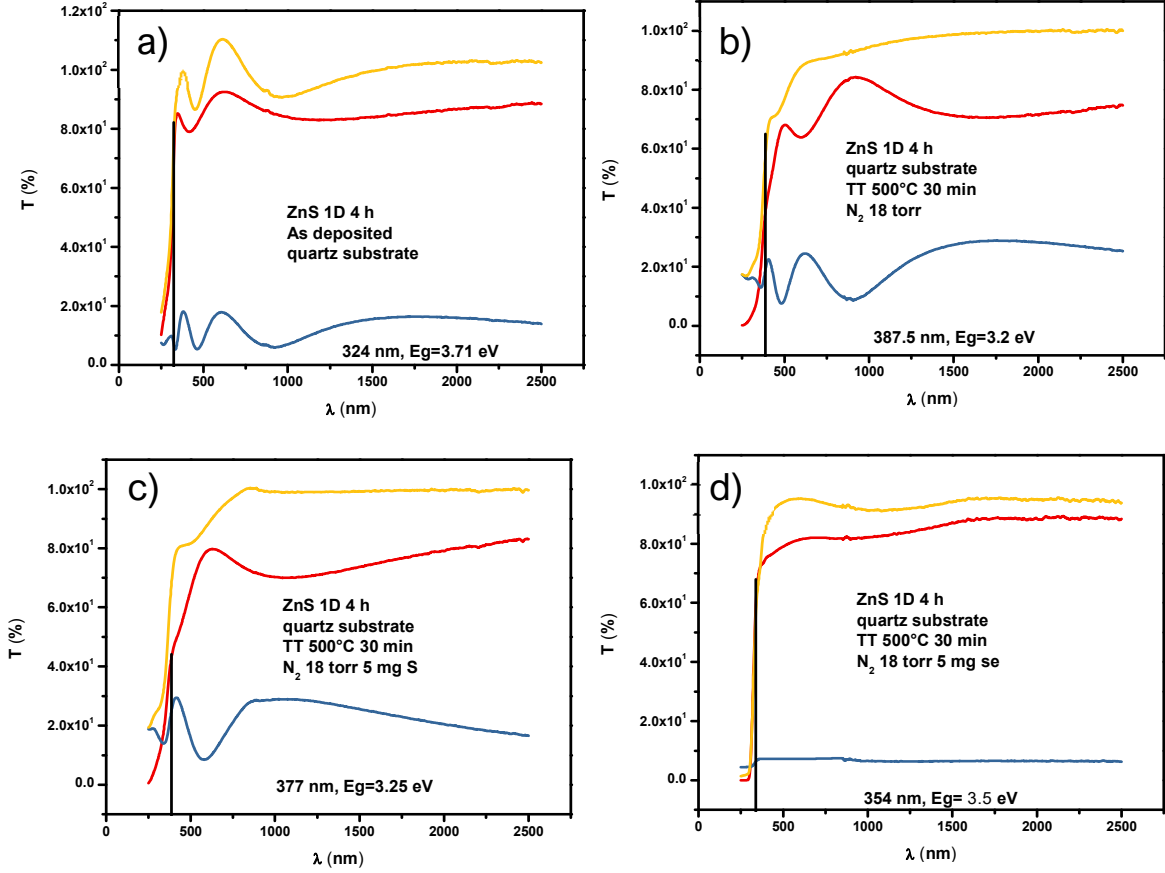


Figura 2. 10 Gráficas correspondientes a los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular de películas, depositadas sobre sustratos de cuarzo, a) película ZnS tal como depositada, b) película con tratamiento térmico a 500°C en atmósfera de nitrógeno, c) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de azufre, d) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.

La transmitancia es la propiedad de un material en que la luz puede pasar a través de sí. Si el material posee un espesor d , un coeficiente de absorción α , y una reflectancia R , la radiación que atraviesa la primera interfase es $(1 - R)I_0$, la radiación que alcanza a llegar a la segunda interfase es $(1 - R)I_0 e^{-\alpha x}$ y únicamente una fracción $(1 - R)(1 - R)I_0 e^{-\alpha x}$ emerge a través de la segunda interfase. La porción internamente reflejada eventualmente sale, pero muy disminuida. A través de estas múltiples refracciones llegamos a la ecuación 2.4 donde tenemos la transmitancia en función de estas reflexiones [76].

$$T = \frac{(1-R)(1-R)e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.4)$$

Reordenando la ecuación 2.4 y resolviendo la ecuación cuadrática obtenemos la ecuación 2.5 la cual nos permite determinar el coeficiente de absorción óptica para cada uno de los pares de datos de transmitancia y reflectancia, teniendo el espesor de la película.

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln \left(\frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2} - (1-R)^2}{2R^2 T} \right) \quad (2.5)$$

Al graficar el coeficiente de absorción óptica respecto a la energía de fotón correspondiente a la longitud de onda podemos encontrar la brecha de energía, figura 2.11.

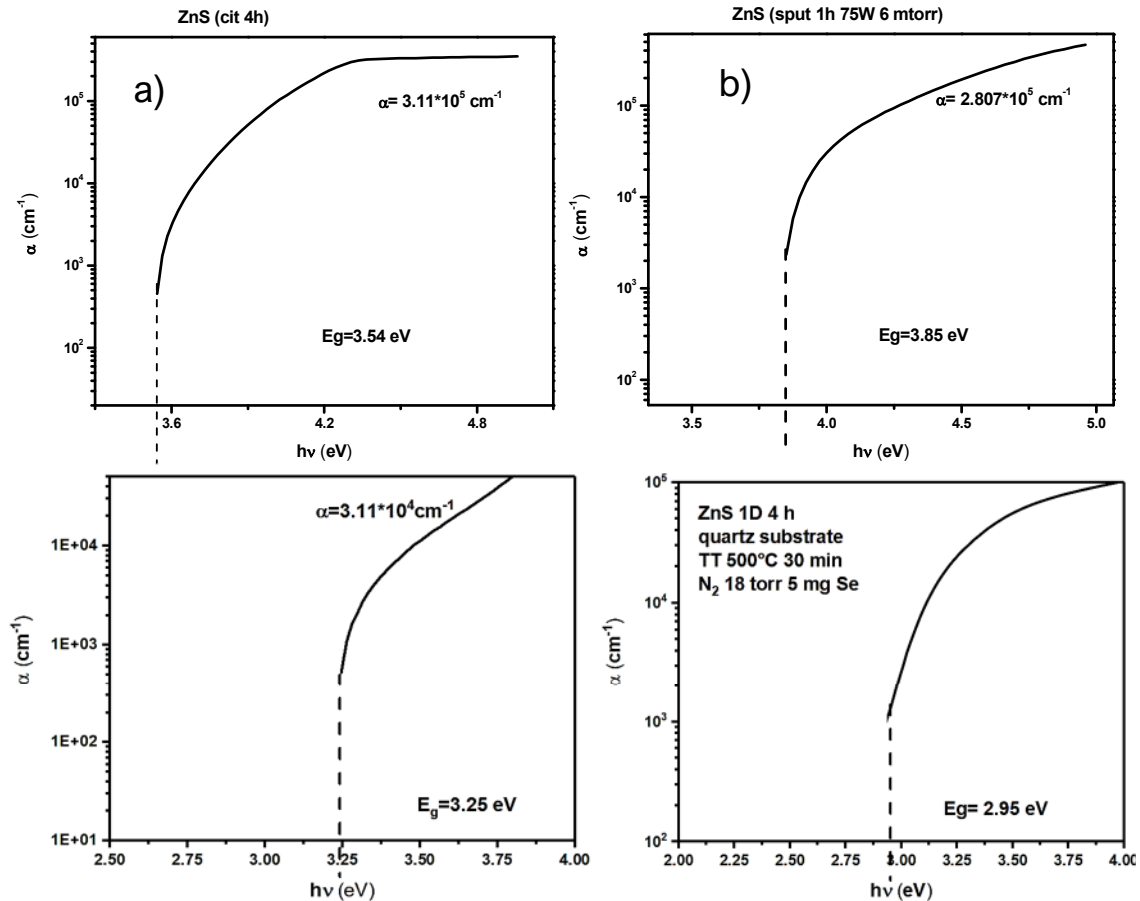


Figura 2. 11 Gráfica de α vs $h\nu$. La caída del coeficiente de absorción óptica en 3.54 eV para películas a) depositadas por baño químico y 3.85 eV para las películas depositadas b) por sputtering, , c) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de azufre, d) película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.

La relación entre los coeficientes de absorción (α) y la energía fotónica incidente ($h\nu$) puede escribirse como:

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad (2.6)$$

Aquí A es una constante y E_g es la brecha de banda del material y el exponente n depende del tipo de transición. Para transición directa permitida $n = 1/2$, transición indirecta permitida $n = 2$, y para directa prohibida $n = 3/2$.

Zaid et al. en 2012 llevaron a cabo un análisis de las propiedades ópticas de sustratos de vidrio soda lime glass donde reportan que los sustratos de vidrio tienen un rango de absorción espectral óptica de entre 210 y 360 nm, es decir en un intervalo de entre 5.9 eV y 3.44 eV, al

cual tanto el óxido como el sulfuro de zinc también absorben. Por lo que fueron usados sustratos de cuarzo para el análisis de propiedades ópticas [69].

El sulfuro de zinc posee una brecha directa permitida. Para determinar las posibles transiciones, se graficó $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ y se obtuvieron E_g correspondientes extrapolando la porción recta del gráfico en el eje $h\nu$ en $\alpha = 0$ [77].

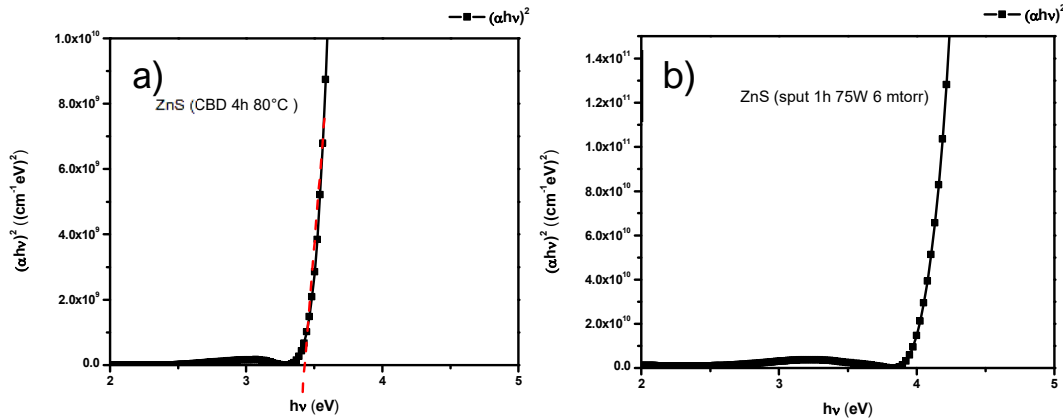


Figura 2. 12 Gráfica α vs $h\nu$ de la película de sulfuro de zinc, el cual tiene una brecha de energía directa permitida, donde se observa que el valor de $E_g=3.54$ eV para las películas depositadas por a) CBD y de 3.85 eV para las películas depositadas por sputtering b).

De lo anterior podemos determinar tanto la brecha de energía como el coeficiente de absorción con valores en el intervalo de E_g de 3.33 a 3.65 eV y $\alpha = 3.11 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para las películas depositadas por baño químico y $E_g = 3.85$ eV y $\alpha = 2.807 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ para las películas depositadas por sputtering, $E_g = 3.25$ eV y α de $3.11 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ para la película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de azufre, y $E_g = 2.95$ eV y α de $5.31 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ para la película con tratamiento térmico a 500 °C usando 5 mg de selenio.

d) Propiedades eléctricas

Fotoconductividad

Al cambio en la conductividad del material al hacer sido sometido a una iluminación se le conoce como fotoconductividad. Es el resultado de la absorción de fotones e incremento en los valores de las densidades de cargas libres a los valores que se tienen en obscuridad.

Si aplicamos una diferencia de potencial V , se generará una corriente, en este caso una fotocorriente según la ley de Ohm como se observa en la ecuación (2.6).

$$I = \frac{A}{d} \Delta\sigma V \quad (2.6)$$

Aquí A es la sección transversal en la trayectoria de la corriente y d es la distancia entre los electrodos.

Esta medición depende de la fotosensibilidad de los materiales, y, a pesar de que el sulfuro de zinc es un material con una alta resistividad se logró determinar la diferencia de conductividades al aplicarle una diferencia de potencial de 100 V y exponer las películas a la luz de una lámpara de tungsteno-halógeno que emula la radiación del sol en condiciones estándar.

Se determinó la diferencia de conductividades en oscuridad y en iluminación de las películas de sulfuro de zinc depositado por la técnica de baño químico, sputtering, además de las películas con tratamiento térmico.

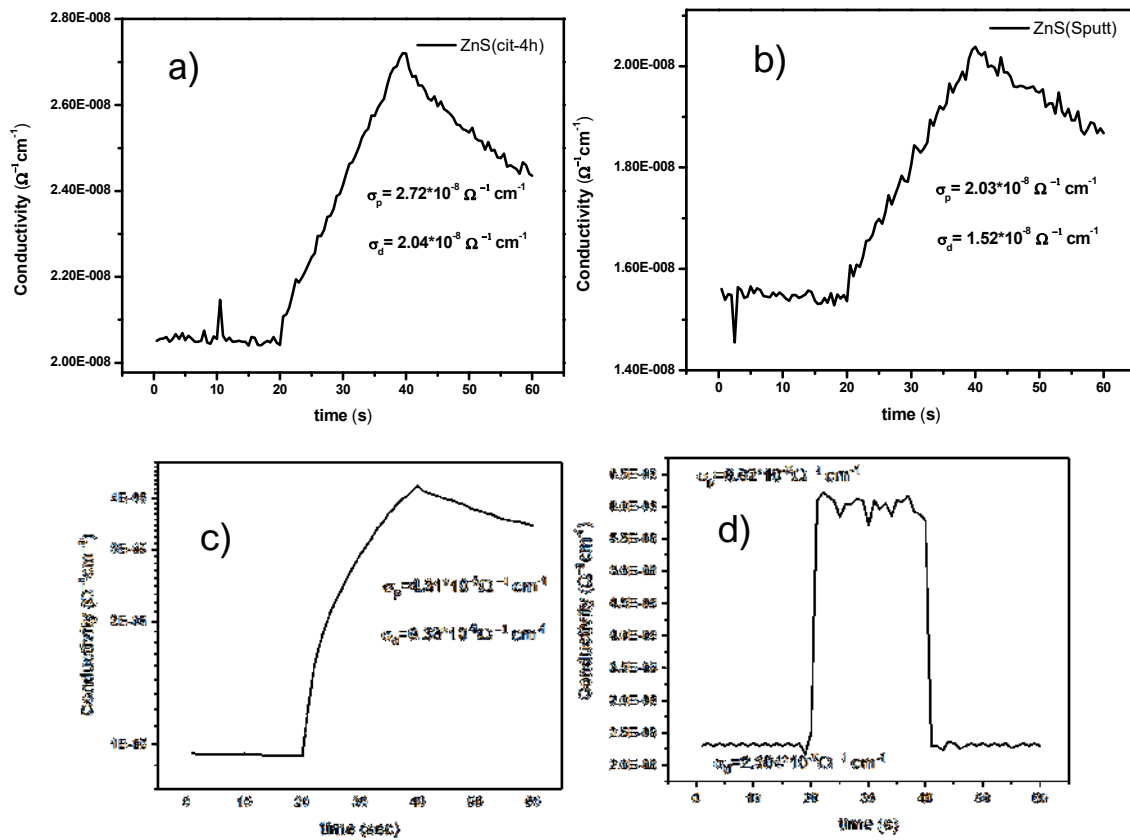


Figura 2. 13 Medición de la fotoconductividad de una película de ZnS depositada por a) CBD, b) sputtering, c) CBD tratada térmicamente con atmósfera de aire, d) CBD tratada térmicamente con atmósfera de N₂ con 5 mg de Se.

Al conocer la diferencia de conductividades podemos determinar la generación de portadores libres a partir de la ecuación (2.7) y (2.8).

$$\Delta\sigma = q(\Delta n\mu_n + \Delta p\mu_p) \quad (2.7)$$

$$\Delta\sigma = \frac{1}{\rho} = q\Delta n_n\mu_n \quad (2.8)$$

Reordenando

$$\Delta n_n = \frac{\Delta\sigma}{q\mu_n} \quad (2.9)$$

Donde $\Delta\sigma$ es la diferencia entre conductividad en obscuridad y en iluminación. q es la carga del electrón, y μ_n es la movilidad del portador.

La tabla 2.4 resume los valores determinados de fotoconductividad y de portadores generados.

Tabla 2.4 Valores determinados de $\Delta\sigma$ y Δn_n de películas por depósito químico, y sputtering, y películas tratadas térmicamente.

	$\Delta\sigma$ [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	Δn_n [cm^{-3}]
ZnS CBD AD	6.8×10^{-9}	8.49×10^9
ZnS Sputtering	5.1×10^{-9}	6.37×10^9
ZnS TT (Aire)	3.37×10^{-5}	4.2×10^{13}
ZnS TT (N ₂)	7.8×10^{-8}	8.74×10^8
ZnS TT (N ₂) 5 mg S	8.6×10^{-9}	1.7×10^{10}
ZnS TT (N ₂) 5 mg Se (ZnS _{0.385} Se _{0.615})	4.31×10^{-8}	5.38×10^{10}

2.5. Conclusiones

- Se investigaron y desarrollaron métodos de depósito de películas delgadas de sulfuro y oxosulfuros de zinc a través de los métodos de depósito por baño químico y erosión catódica (sputtering). A pesar de haber utilizado al menos tres metodologías diferentes se optó por la reportada por Lâdar et al. ya que está fue con la que se obtuvieron mejores películas, con una mejor uniformidad, mayor cristalinidad, además de presentar una mejor adherencia con respecto a las otras.
- Los análisis de composición químicas por EDS mostraron que las películas desarrolladas tienen una relación molar en el intervalo recomendado como óptimo para heterouniones Zn(O,S)/SnS, de S/Zn entre 0.14-0.37, según la literatura [67,68]. Se determinó a través de la técnica de difracción de rayos x que las películas tal y como fueron depositadas por ambos métodos presentan una estructura amorfa, pero al aplicar tratamientos térmicos con diferentes condiciones se obtienen películas cristalinas. Si se lleva a cabo en una atmósfera con contenido de oxígeno las películas se convertirán a óxido de zinc con una estructura hexagonal. Si se lleva a cabo con una atmósfera inerte, por ejemplo, N₂ o Ar las películas tendrán una estructura cristalina hexagonal. Al adicionar azufre como agente dopante la estructura cambiará a cúbica. Las películas tratadas con selenio como dopante presentaron una estructura cristalina cúbica cuyos picos correspondientes a los planos estructurales aparecen

desplazados hacia una fase intermedia entre sulfuro de zinc y seleniuro de zinc, observándose, además, que el incremento de la temperatura desplaza las posiciones de los picos hacia una mayor concentración de seleniuro. Se observó a través de la técnica de fotorrespuesta que al tener una mayor presencia de un agente dopante como puede ser oxígeno o selenio se tiene un incremento en la conductividad de las películas tanto en obscuridad como en iluminación.

Capítulo 3 Celdas solares de calcogenuros de estaño, incorporando películas de Zn(S,O) y ZnMgO como capas ventana/búfer.

3.1 Introducción

Las celdas solares de película delgada han logrado una gran popularidad en los últimos años. La principal ventaja de la celda solar de película delgada es su promesa de menor costo, ya que se requiere menos energía para el procesamiento y se requieren costos relativamente más bajos para los materiales y la producción a gran escala es factible.

Varios de los semiconductores tienen un gran potencial para lograr una alta eficiencia y estabilidad en comparación con celdas solares de Si [78]. El sulfuro de estaño es un semiconductor con brecha de energía con transición directa prohibida y compuesto por elementos de baja o nula toxicidad y una abundancia relativamente alta en comparación con semiconductores utilizados en sistemas fotovoltaicos [79]. Poseen brecha de energía en función de su estructura cristalina siendo de 1.1 eV para SnS-ORT y de 1.7 eV para SnS-CUB [80]. Teóricamente, las celdas solares de heterounión sencilla usando materiales semejantes a SnS como absorbedor podrían alcanzar eficiencias de conversión (η) de hasta 32%.

En 1994 Noguchi et al. reportaron una celda solar con estructura ITO/n-CdS/p-SnS/Ag depositando el absorbedor usando la técnica de evaporación al vacío logrando una eficiencia del 0.29 % con un V_{oc} de 0.12 V, J_{sc} de 7 mA/cm² con un factor de llenado de 0.35% [81]. El primer reporte de celda solar de películas delgadas de SnS de η arriba de 1% fue en 2006 por Reddy et al [82] de la heterounión p-SnS/n-CdS desarrollada usando la capa absorbidora de SnS por rocío pirolítico y la capa ventana de sulfuro de cadmio dopado con indio (CdS:In) por evaporación al vacío. La celda en un área de 0.3 cm² mostró una eficiencia de 1.3 % con una eficiencia cuántica del 70 %, voltaje de circuito abierto, V_{oc} , de 0.260 V, corriente de corto circuito, J_{sc} , de 9.6 mA/cm². Ichimura et al desarrollaron un método para depositar sulfuro de zinc sobre películas de sulfuro de estaño para la síntesis de la heterounión ZnS/SnS usando un método de depósito fotoquímico para el ZnS y electrodeposito para el SnS. Más adelante elaboraron celdas solares usando diferentes materiales para las capas ventana-búfer como son sulfuro indio, sulfuro de cadmio y una solución sólida de sulfuro de cadmio-zinc [83-86]. Subsecuentemente en 2013 Schneikart et al [87] reportaron eficiencias de 1.6 % con V_{oc} de 217 mV y J_{sc} de 19 mA/cm² en celdas solares de SnS/CdS (SnS por evaporación térmica y CdS por RF sputtering y atribuyeron el bajo V_{oc} a la inadecuada alineación de bandas en las interfaces en las estructuras, a base de análisis por XPS y UPS.

Con base de los análisis teóricos de las heterouniones de CdS/SnS, Burton y Walsh sugirieron que el bajo potencial de ionización (4.7 eV) del SnS conduce a un desplazamiento

desfavorable de la banda de conducción. El uso de los óxidos-sulfuros de Zn como Zn(O, S), en composiciones apropiadas en lugar de CdS como componentes buffer será la manera para superar esta situación [66, 88].

En 2014 Steinmann et al [89] desarrollaron una celda solar de tipo sustrato con estructura Si/SiO₂/Mo/SnS/Zn(O, S):N/ITO/Ag con la que obtuvieron una eficiencia del 3.88 %. El depósito del material absorbedor se llevó a cabo usando evaporación térmica, y la capa búfer (Zn(O, S)/ZnO) fue depositada por ALD (atomic layer deposition), mientras que la capa ventana ITO por sputtering. El V_{oc} alcanzado fue de 334.1 V, J_{sc} de 20.645 mA/cm², y un factor de llenado de 0.5628. La eficiencia récord en celdas solares de SnS, está basada de igual manera en una heterounión de SnS/Zn(O, S), desarrollada en 2014 por Sinsermsuksakul et al. [68] utilizando una estructura de vidrio/Mo/SnS/SnO₂/Zn(O,S)/ZnO/ITO/Al-Ni. Tanto la capa absorbidora como la capa búfer fueron depositados usando ALD. El SnS fue horneado en una atmósfera controlada de H₂S para que aumente el tamaño de grano del cristal. Se depositaron monocapas de SnO₂ lo que redujo la recombinación en la heterounión SnS/Zn(O, S). Se obtuvieron parámetros de celda de V_{oc} de 0.372 V, J_{sc} de 20.2 mA/cm², y un factor de llenado de 0.58, con una eficiencia de conversión de 4.36 % [14]. Celdas solares de SnS con ZnMgO como una capa buffer también han mostrados resultados prometedores en las configuraciones superestrato y sustrato [90, 91].

A pesar del problema de alineación de bandas predicho en la heterounión SnS/CdS, la facilidad con la que las películas de CdS pueden depositarse mediante el método de baño químico ha llevado a continuar el uso de CdS como búfer en celdas solares de SnS con modificaciones en SnS como se ve en los siguientes ejemplos. Recientemente, Lim et al investigaron mejoras en la heterounión CdS/SnS modificando la morfología de las películas de SnS a través del control de la presión durante el proceso del depósito por transporte de vapor. De esta forma, se alcanzó una eficiencia de 2.938 % con V_{oc} de 0.2912 V y J_{sc} de 17.76 mA/cm² en la celda solar, vidrio/Mo/SnS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al(AZO)/Ni/Ag [92].

Utilizando el método de depósito químico para el desarrollo de películas delgadas y celdas solares de sulfuro de estaño y CdS, García-Angelmo et al. reportaron una celda solar en configuración sustrato con la estructura SS/SnS-CUB/CdS/ZnO/ZnO:Al de eficiencia de conversión 1.28 % [93] con V_{oc}, de 0.47 V, y J_{sc}, de 6.2 mA/cm². En ese momento fue la eficiencia récord para una celda solar en configuración sustrato usando al SnS-CUB como material absorbedor. Sin embargo, actualmente el récord de eficiencia de conversión en el grupo de trabajo pertenece a la celda reportada por González et al. en la cual nuevamente se llevó a cabo la combinación de fases cristalinas del SnS, en una celda en configuración superestrato usando la estructura TCO/CdS/SnS-CUB(200 nm)/SnS-ORT(300 nm)/C-Ag con los siguientes parámetros V_{oc} de 0.488 V; J_{sc}, 6.96 mA/cm², FF, 41%, η 1.38% [79]. Previo a estos, Avellaneda et al. reportaron V_{oc} >0.300 V, J_{sc} arriba de 5 mA/cm² en una celda solar con estructura SnO₂:F/CdS/SnS/(CuS)/Ag depositando el SnS vía depósito químico en 2007 [94] y V_{oc} de 0.4 V en la heterounión de SnS(CUB)/CdS en 2008 [95].

En el presente proyecto se llevó a cabo el desarrollo y caracterización de celdas solares de heterounión de SnS involucrando las capas de Zn(O,S), ZnMgO con y sin la incorporación

de CdS. La capa absorbadora de SnS utilizado fue con estructura cristalina cubica, SnS-CUB. Los resultados de estos estudios están discutidos en este capítulo, siendo las celdas que presentaron los mejores resultados las que fueron caracterizadas de manera más completa.

3.2 Experimental

Se llevaron a cabo celdas solares tanto en configuración sustrato como superestrato como se menciona en la figura 3.1:

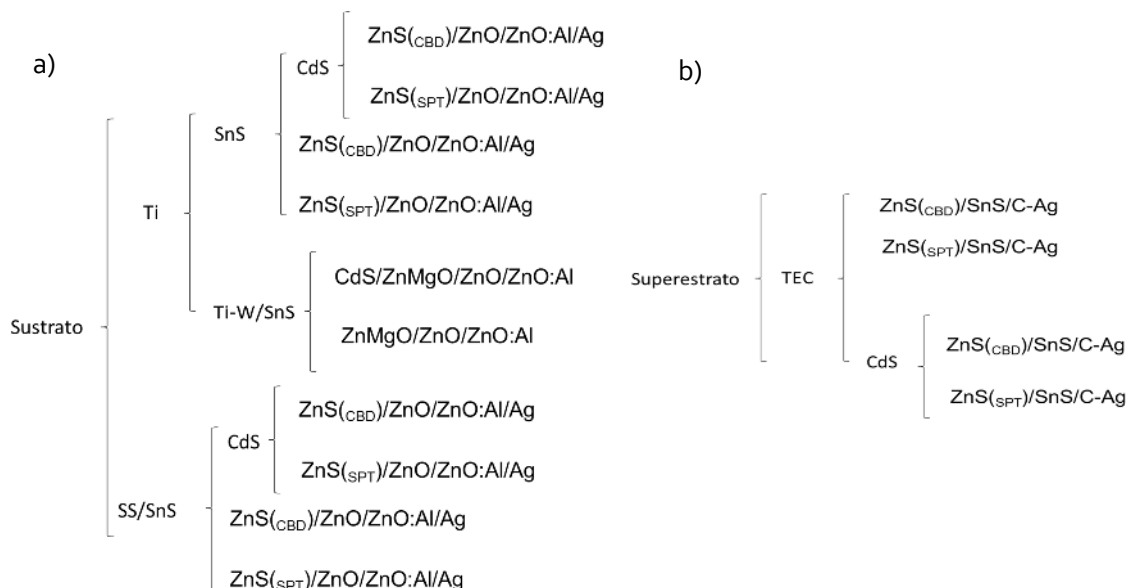


Figura 3. 1 Estructuras propuestas para el desarrollo de celdas solares en configuración a) sustrato, b) superestrato.

La limpieza de los sustratos, el método de preparación de los diferentes componentes de estas celdas y los métodos de caracterización se detallan a continuación. Algunas celdas no dieron ningún efecto fotovoltaico notable por lo que no se caracterizaron.

3.2.1 Limpieza y preparación de los sustratos.

Acero inoxidable (ss): se utilizan placas de acero de 0.2 mm de espesor con acabado espejo. Después de remover la película protectora, estos sustratos fueron sumergidos en una solución de HCl (aprox. 6 M) durante 6 minutos, posteriormente son tallados vigorosamente usando gasa de algodón durante 1 minuto y finalmente son dejados sumergidos en agua destilada por 2 minutos en el baño ultrasónico. Se repitió el proceso por 5 veces hasta aumentar la rugosidad del sustrato, observándose un aumento en la opacidad de la superficie. Posteriormente los sustratos son sumergidos por 18 horas en una solución de Na₂S.

Titanio: Se utilizaron sustratos de vidrio soda lime glass marca Corning, los cuales fueron limpiados usando el procedimiento descrito en 2.2.1 a) y posteriormente se depositó a través del depósito por erosión catódica de corriente directa (DC Sputtering) usando como atmósfera inerte un flujo de Ar desde 185 sccm (Standard cubic centimeters per minute) hasta

55 sccm con una potencia de 60 W y una presión de 6 mtorr. Posteriormente los sustratos son limpiados con chorro de aire para eliminar imperfecciones.

FTO: Los sustratos fueron tratados con HCl (6M) durante algunos minutos y posteriormente fueron limpiados de la misma forma que los sustratos de vidrio utilizando el procedimiento descrito en 2.2.1 a).

ITO: Los sustratos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ fueron limpiados con el procedimiento descrito en 2.2.1 a).

3.2.2 Deposito de Celdas solares en configuración sustrato

Las celdas solares depositadas en configuración sustrato fueron depositadas sobre sustratos de acero inoxidable o de vidrio con recubierto de titanio, los cuales tuvieron la función de soportar las celdas, así como ser el contacto trasero de las celdas solares. En ambos casos se hicieron depósitos consecutivos de SnS-CUB por CBD utilizando la metodología descrita por González-Flores et al [96], como se describe brevemente abajo.

Dicho deposito consiste en colocar en un vaso de precipitados de 100 ml, 10 ml de una solución de Sn^{2+} 0.1 M, 30 ml de trietanolamina 3.7 M, 16 ml de hidróxido de amonio (30 % $\rho=0.9 \text{ g/cm}^3$, 7.94 M), 10 ml de tioacetamida 0.1 M, posteriormente aforando a 100 ml agregando agua. Para proceder con el depósito, coloco dicho vaso en un baño (marca PolyScience) con control de temperatura a una temperatura de 17 °C durante las 3 horas primeras, posteriormente se baja la temperatura a 8°C y se mantiene durante 21 horas. Terminando el tiempo se enjuaga con agua destilada. Cada depósito de baño químico de esta manera forma una película con espesor aproximado de 150 a 180 nm, por lo que fueron empleados 3 depósitos consecutivos en todos los casos para obtenerse una película de SnS-CUB de aproximadamente 450-500 nm de espesor.

Se llevó a continuación el depósito de la capa ventana-búfer, para la heterounión Zn(O, S)/SnS, y se elaboró siempre una análoga utilizando como búfer CdS preparado por depósito químico según la metodología descrita a continuación.

El depósito de CdS fue llevado a cabo basado en lo reportado por González [80], el cual consistió en colocar en un vaso de precipitados de 100 ml, 25 ml de nitrato de cadmio 0.1 M, 15 ml de citrato de sodio 1 M posteriormente fueron adicionados 2 ml de hidróxido de amonio (30%, $\rho=0.9 \text{ g/cm}^3$, 7.94 M), finalmente fueron adicionados 5 ml de tiourea 1 M y aforado a 100 ml. Se colocaron los sustratos (con el depósito de SnS-CUB) en el baño químico, y el vaso de precipitados con los sustratos se transfirió a un baño de recirculación a una temperatura de 80 °C durante 90 minutos, terminando la reacción las películas, que muestran un color amarillo intenso, son enjuagadas con agua destilada y con un algodón mojado se limpia la superficie.

Las películas de ZnO, ZnMgO, ZnO:Al para las celdas en configuración sustrato fueron depositadas por medio de la técnica de depósito por erosión catódica de corriente directa y de radio frecuencia, usando un equipo marca Torr modelo CRC622-2G3-FR-DC. La cámara de depósito fue limpiada con una solución de HCl (0.6 M), posteriormente fue

evacuada hasta llegar a alto vacío (2×10^{-6} Torr) durante al menos dos horas, y, a continuación, se procedió al depósito según el material.

Para las películas de ZnO el proceso de depósito fue llevado a cabo usando una presión de 3 mTorr en atmósfera de Ar, con una potencia de 80 W durante 30 minutos usando un cátodo equipado con radiofrecuencia, se utilizó para el depósito un blanco comercial de la marca Kurt Lesker con una pureza del 99.99 %.

El depósito de ZnMgO se llevó a cabo por cosputtering, etiquetado como ZnMgO_(spt), usando además del blanco anteriormente mencionado un blanco comercial de magnesio misma marca y grado de pureza. Las condiciones de depósito fueron 150 W para ZnO y 100 W para Mg, el ZnO fue depositado por radiofrecuencia mientras que el Mg fue depositado por corriente directa durante 30 minutos, obteniéndose películas de aproximadamente 70 nm de espesor.

El depósito de ZnO:Al se realizó usando un blanco comercial de la misma marca a una presión de 2 mTorr durante 60 minutos, obteniéndose películas de aproximadamente 300 nm de espesor.

La figura 3.2 muestra del proceso (esquemáticamente) de elaboración de la celda en configuración sustrato, tomando como un ejemplo la estructura sobre el sustrato de acero inoxidable (SS), SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al/Ag

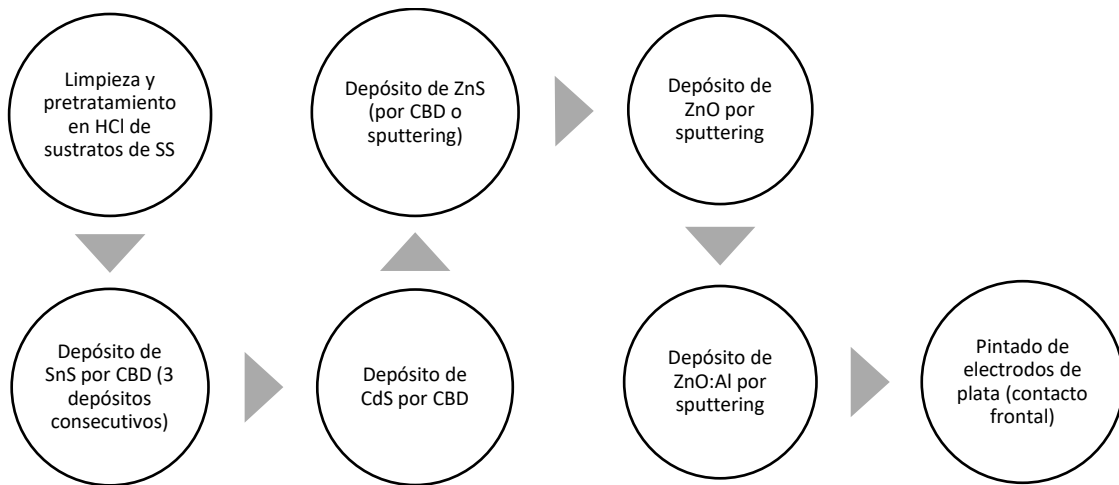


Figura 3. 2 Proceso de elaboración de celda solar en configuración sustrato con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al/Ag

Las otras celdas solares desarrolladas en esta manera fueron:

- Ti/SnS/CdS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag
- Ti/SnS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag
- Ti/SnS/CdS/ZnMgO_(SPT-A)/ZnO:Al/Ag (Blanco de ZnMgO preparado en el laboratorio)
- Ti/SnS/ZnMgO_(SPT-A)/ZnO:Al/Ag (Blanco de ZnMgO preparado en el laboratorio)
- Ti-W/SnS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag

- Ti-W/SnS/CdS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/ZnS_(SPT)/ZnO/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/ZnS_(CBD)/ZnO/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/CdS/ZnS_(SPT)/ZnO/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/CdS/ZnS_(CBD)/ZnO/ZnO:Al/Ag
- SS/SnS/CdS/ZnMgO_(SPT)/ZnO:Al/Ag.

Los subíndices (CBD) indican que las películas de Zn(S,O) fueron depositadas por el método de depósito por baño químico, (SPT) representa que las películas fueron depositadas utilizando el método de “sputtering”, (SPT-A) para decir que los blancos fueron preparados en nuestro laboratorio. Colaborando con el Dr. J. A. Beristain se llevó a cabo la elaboración y posterior depósito de películas delgadas de ZnMgO utilizando la técnica de depósito por erosión catódica en radio frecuencia (RF sputtering). Para esto, se pesaron polvos comerciales de óxido de zinc y de óxido de magnesio, fue trabajo del Dr. J. A. Beristain (posdoctorado IER-UNAM) determinar la composición adecuada para la obtención de resultados con los valores de parámetros más altos. Usando una prensa hidráulica se comprimieron los polvos previamente mezclados con una presión de 10 MPa con lo que se obtuvo un blanco el cual fue colocado en el equipo RF magnetron sputtering marca MVSystems Inc. Usando una potencia de 100 W, una presión de 3 mTorr durante 15 minutos usando un flujo de Ar de 11 sccm. Se obtuvieron películas uniformes con un espesor de 50 nm.

3.2.3 Celdas solares en configuración superestrato

Para el desarrollo de celdas solares en configuración tipo superestrato se utilizaron sustratos de vidrio conductivos comerciales recubiertos con (FTO) óxido de estaño dopado con flúor marca NSG TEC tipo TEC 15 (con una resistencia de 15 Ω cm), así como sustratos comerciales de (ITO, In₂O₃:Sn) (7.5×10^{-4} Ω cm) óxido de indio dopado con estaño.

Los sustratos fueron limpiados como se mencionó en la sección 3.2.1, posteriormente se depositó la capa ventana-búfer de Zn(O,S) como se mencionó en la sección 2.2.1. Como capa absorbidora se utilizaron películas delgadas en depósitos consecutivos de SnS-CUB por CBD utilizando la metodología descrita por González et al. [96]. En el caso de las celdas solares en configuración superestrato se obtuvieron mejores valores al incorporar como capa ventana películas delgadas de CdS, depositadas por baño químico siguiendo el método de depósito descrito anteriormente.

La figura 3.3 nos muestra el proceso general para la elaboración de las celdas solares en configuración superestrato.

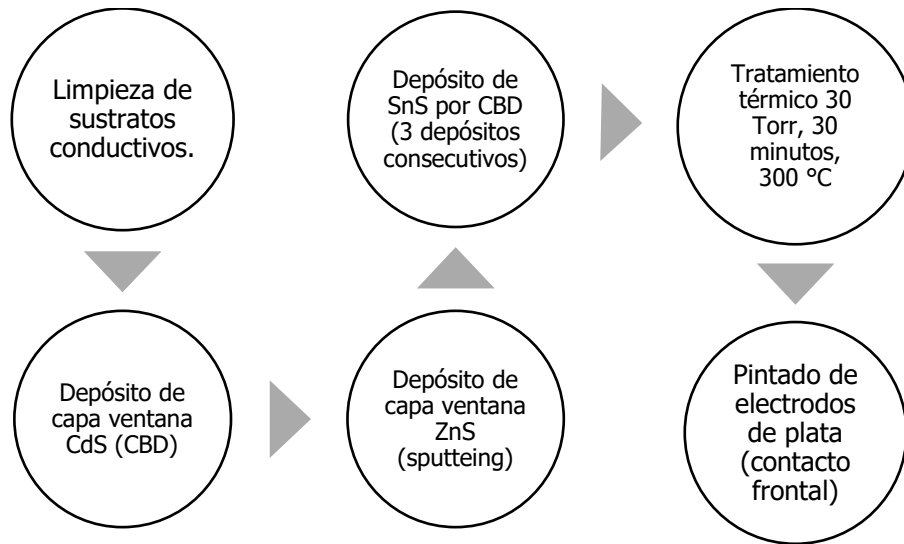


Figura 3. 3 Proceso de elaboración de celdas solares en configuración superestrato, con estructura TEC/CdS/ZnS_(SPT)/SnS/C-Ag.

Las celdas solares desarrolladas en esta manera fueron:

- TEC/ZnS_(CBD)/SnS/C-Ag
- TEC/ZnS_(SPT)/SnS/C-Ag
- TEC/CdS/ZnS_(CBD)/SnS/C-Ag
- TEC/CdS/ZnS_(SPT)/SnS/C-Ag

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Películas delgadas de ZnMgO

Fueron depositadas películas delgadas de ZnMgO utilizando la técnica de depósito por erosión catódica en radio frecuencia (RF Sputtering) utilizando blancos comerciales y utilizando blancos elaborados en el laboratorio por colegas del equipo de trabajo. Las películas desarrolladas presentaron las siguientes características:

Un espesor de aproximadamente 70 nm, una brecha de energía determinada por medición de transmitancia óptica y reflectancia especular de 3.54 eV, un coeficiente de absorción óptica $\alpha \sim 5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, figura 3.4, y una estructura cristalina hexagonal, figura 3.5.

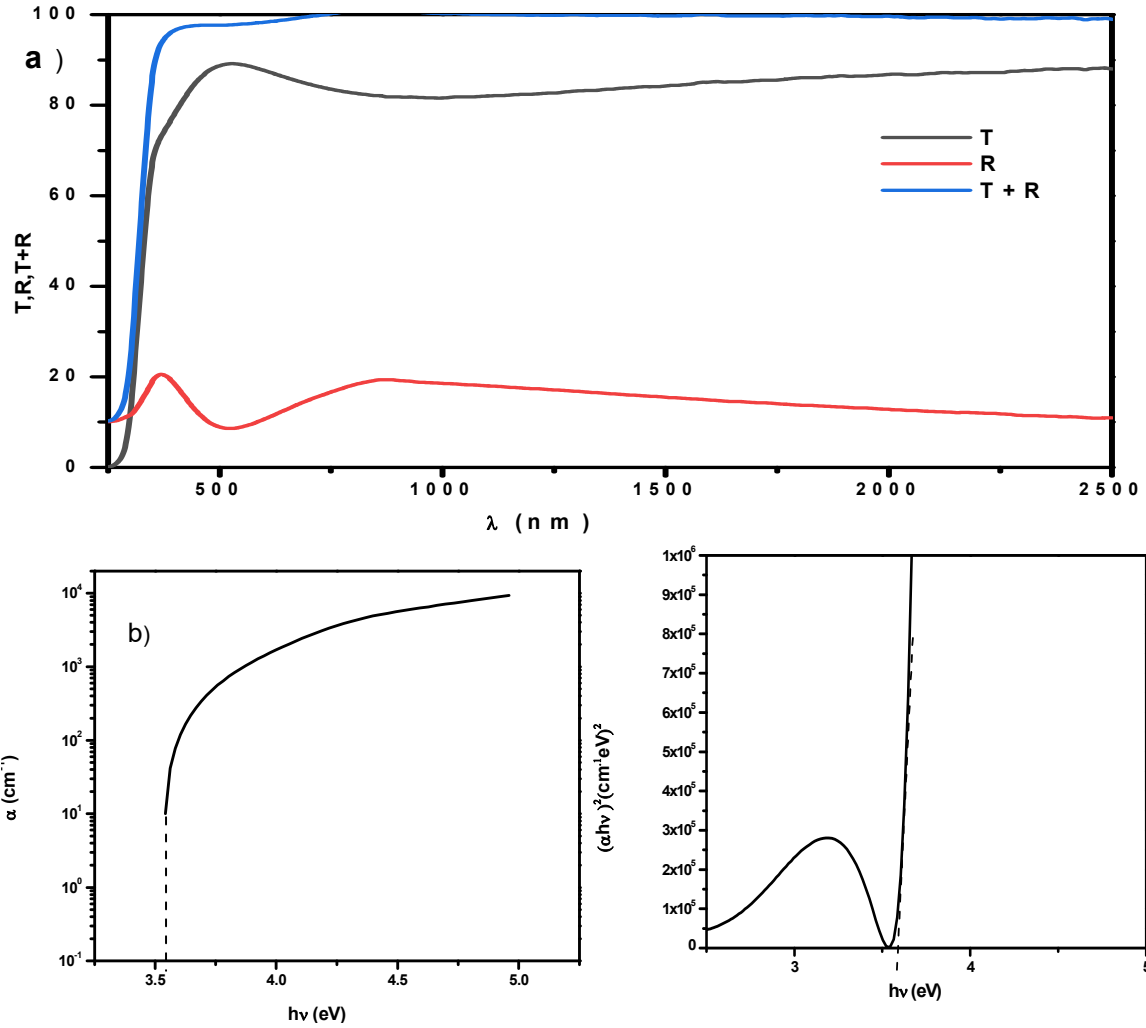


Figura 3. 4 Mediciones de transmitancia y reflectancia a) de la película delgada de ZnMgO, determinación del coeficiente de absorción b), gráfica $\alpha h\nu$ vs $h\nu$ para determinación de brecha de energía, 3.54 eV para la película caracterizada.

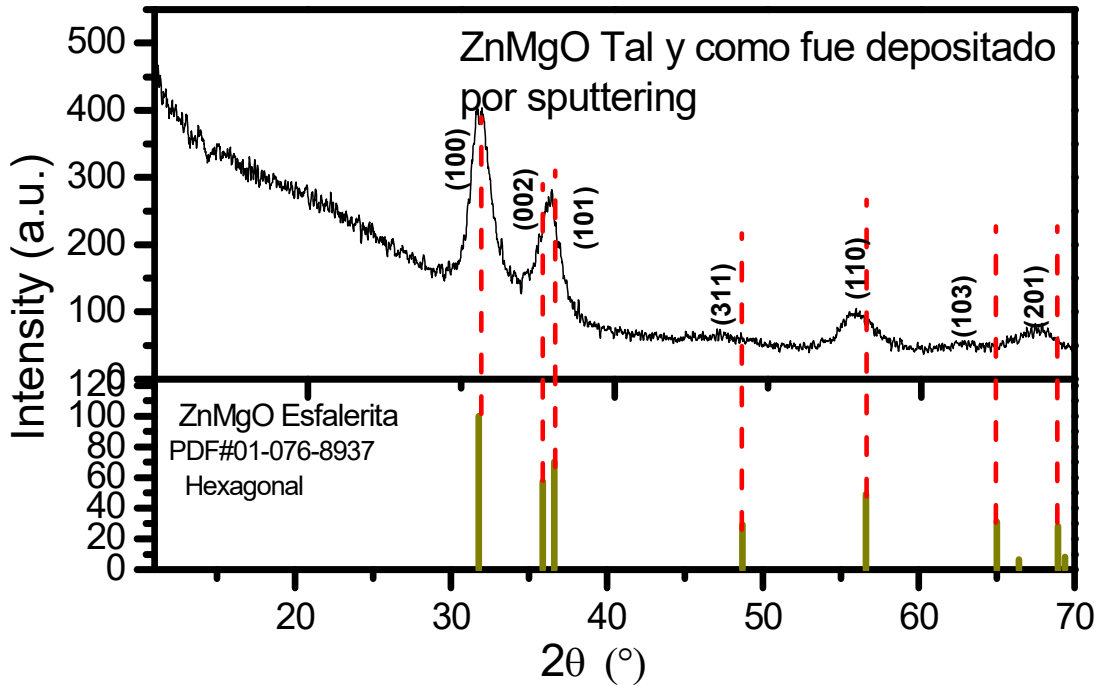


Figura 3. 5 Patrón de difracción de rayos X o difractograma correspondiente a la película delgada de óxido de zinc magnesio tal y como fue depositada por cosputtering.

i. Estructura cristalina

Se llevó a cabo la caracterización de las celdas solares desarrolladas, a partir del patrón de rayos x de las celdas con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al/Ag. Podemos observar los picos característicos de difracción de rayos X (XRD) correspondientes a la fase cristalina cúbica del sulfuro de estaño cuyos picos principales [97] corresponden a reflexiones de diferentes planos cristalinos aparecen como: de (111) en 2θ de 26.64° , (200) en 30.85° , (220) en 44.19° , y de (311) en 52.35° . Se pueden observar los picos característicos correspondientes a la fase cristalina cúbica del sulfuro de zinc (111) en 28.55° , (200) en 33.09° , (220) en 47.52° , y (311) en 56.29° ; así como las señales correspondientes al sulfuro de cadmio con estructura cristalina hexagonal en (002) en 26.5° , (101) en 28.18° , (110) en 43.68° , (112) en 51.82° ; así como del acero inoxidable cuyas señales se observan en (110) en 44.48° y (200) en 64.77° .

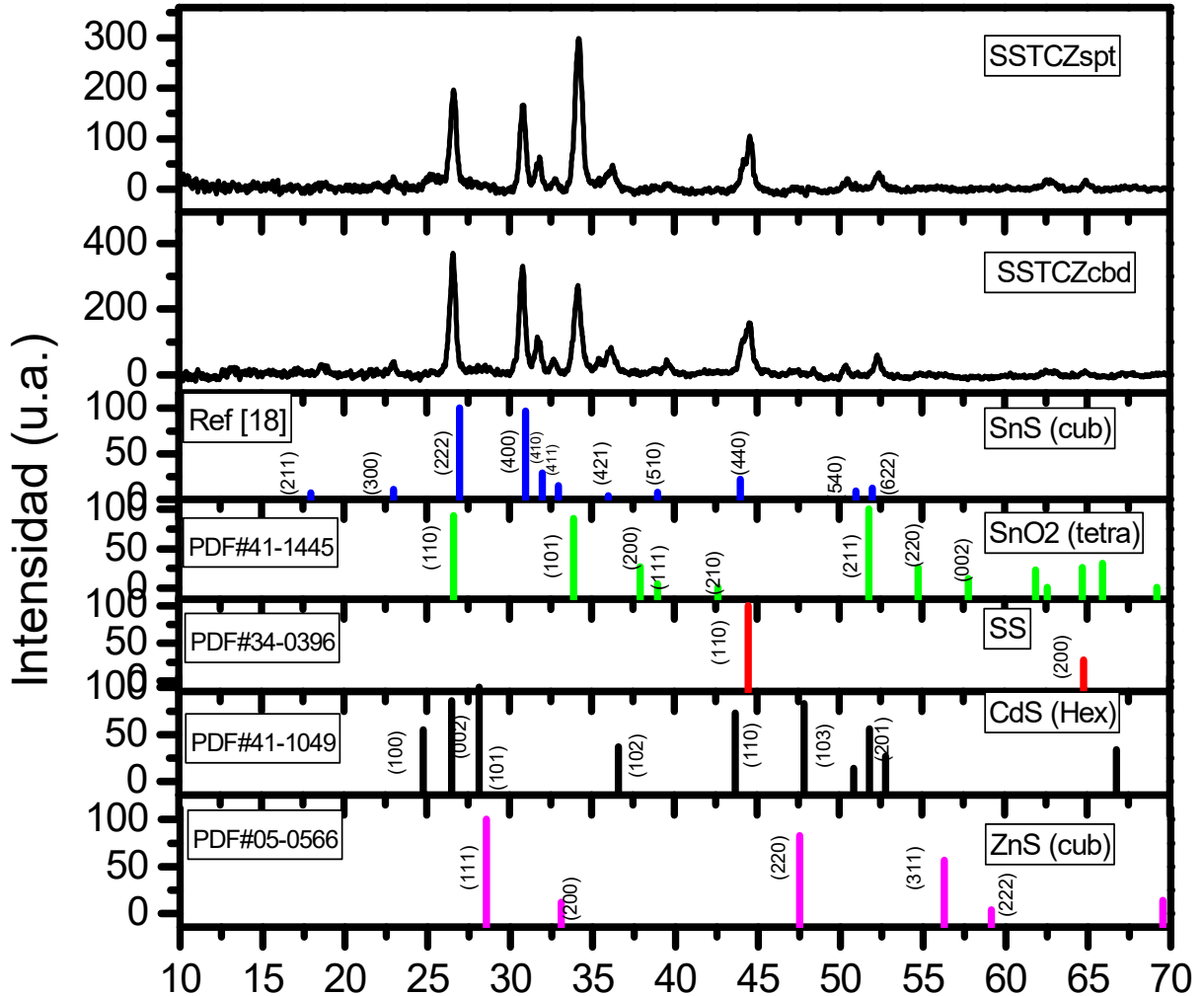


Figura 3. 6 Patrón de difracción de rayos X correspondiente a las celdas con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al

Se observa una diferencia muy marcada en las intensidades de los picos de XRD corresponden a las películas a parte de la de SnS, siendo las que los de las películas del SnS las que se observan con una mayor definición, mayor intensidad y un ancho medio de pico menor, lo que nos indica una mayor cristalinidad (el ancho medio de los picos), y una mayor cantidad de material (intensidad) debida al espesor de las películas (mucho mayor en comparación con las demás capas).

Para poder determinar la cristalinidad de la película debemos determinar el tamaño de grano. El ancho medio de los picos puede darnos una aproximación del tamaño de grano del cristal a través de la ecuación (3.1), la fórmula de Scherrer:

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM_{(S)} \cos\theta} \quad (3.1)$$

Donde

β es el tamaño de cristal, k es el factor de forma del cristal y su valor varía entre 0.9 y 1.

λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, en este caso ($Cu-k_\alpha$).

θ es la posición del pico de difracción.

$FWMH_{(s)}$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra en radianes.

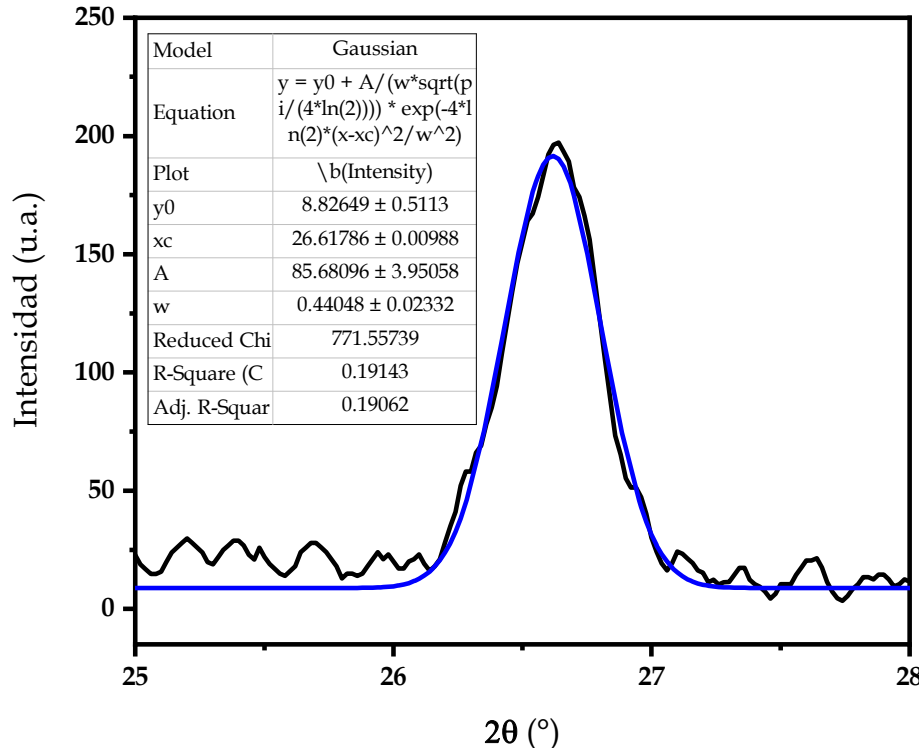


Figura 3. 7 Acercamiento al pico con mayor intensidad de la celda con estructura SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al

La señal observada en la figura corresponde el pico de mayor intensidad del sulfuro de estaño en el patrón de difracción de rayos x correspondiente a la estructura SS/SnS-CUB/CdS/ZnS(SPT)/ZnO/ZnO:Al.

Para el cálculo del tamaño de grano es necesario ajustar el valor de $FWMH_{(s)}$ a radianes.

Sabemos que

$$1^\circ = \frac{\pi}{180} \text{ radianes} \quad (3.2)$$

Por lo que el tamaño de cristal de la película de sulfuro de estaño será:

$$\beta = \frac{1.5406 \text{ \AA} * 0.9}{\frac{0.44048 * \pi}{180} \cos(26.61786)} = 185.54 \text{ \AA} = 18.5 \text{ nm} \quad (3.3)$$

ii) composición química

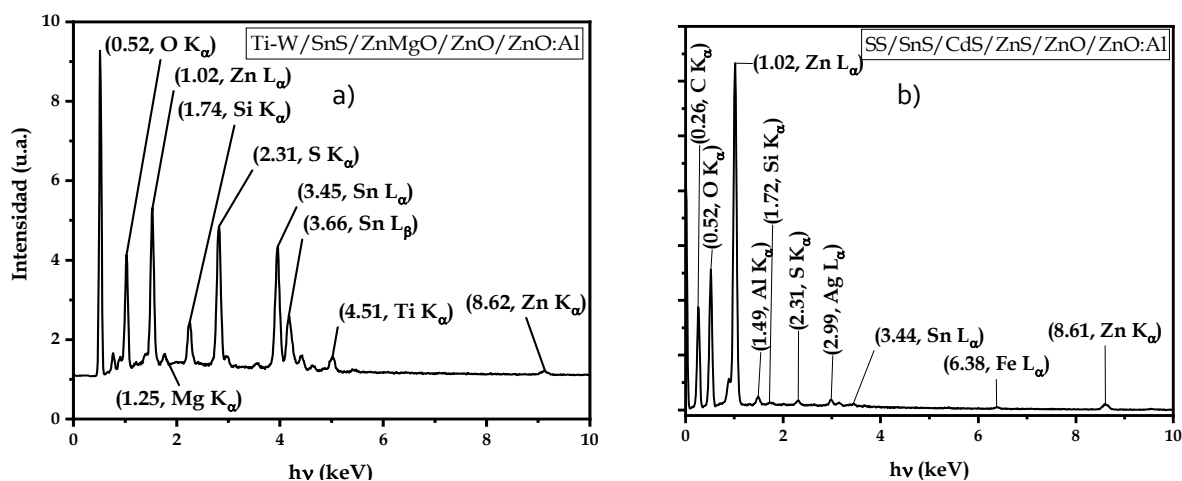


Figura 3. 8 Gráficos de EDS correspondientes a las celdas solares con estructuras a) Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al y b) SS/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al

A través de la medición de EDS podemos conocer la composición atómica porcentual de la celda, observamos muy claramente que el sustrato influye ampliamente en la relación atómica, dejando de ver elementos conformacionales de las celdas, sin embargo, al analizar las películas individualmente podemos observar una relación de $S/Sn = 0.96$ en caso de las películas de SnS. Las películas delgadas de ZnS muestran la razón molar de S/Zn en un rango de entre 0.17 y 0.4.

Tabla 3. 1 Composiciones elementales de celdas solares.

SS/SnS/Z(O,S)/ZnO/ZnO:Al/Ag		TEC/CdS/Zn(O,S)/SnS/C-Ag		Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al/Ag	
Elemento	% atómico	Elemento	% atómico	Elemento	% atómico
C K	53.19	N K	1.06	C K	15.09
O K	34.49	O K	50.27	O K	52.6
Al K	0.37	Si K	1.12	Mg K	1.11
S K	0.19	S K	19.31	Si K	2.69
Fe K	0.25	Cd L	3.51	S K	8.51
Zn L	11.22	Sn L	22.3	Ti K	1.75
Ag L	0.21	Zn L	2.52	Zn L	10.73
Sn L	0.07			Sn L	8.06

Podemos observar en la tabla 3.1 que a pesar de las condiciones de pH de la reacción del baño de depósito para el SnS en las celdas en configuración superestrato se mantienen las películas de CdS y de Zn(S,O), es decir, no se deterioran ni disuelven. Cabe destacar que en algunas mediciones no se aprecia la plata de los contactos frontales (configuración sustrato) y traseros (configuración superestrato) o el carbón (también es configuración superestrato) debido al acomodo en el equipo durante la medición.

iii. Curva J-V característica

A través de la medición de la curva J-V podemos determinar los parámetros de la celda solar. La medición se lleva a cabo al irradiar un haz de luz sobre una celda solar a través de la cual se ejerce una tensión en un barrido de voltaje, esto produce una corriente como respuesta, la cual es registrada. Al graficar los valores obtenidos podemos observar que la curva corta tanto al eje x y el eje y, es decir los valores correspondientes a 0 mA/cm^2 y en 0 V , lo que nos dará los valores correspondientes a voltaje de circuito abierto o V_{oc} y corriente de corto circuito o J_{sc} , respectivamente.

Podemos obtener el punto de potencia máxima generada por nuestra celda solar al graficar el producto del voltaje aplicado y la corriente fotogenerada contra el voltaje. Esto nos dará un máximo en la curva, la cual corresponderá al valor de PM.

Podemos analizar los datos de las estructuras Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al y Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al donde encontramos los valores correspondientes a la corriente de corto circuito, donde el voltaje es 0, el voltaje o tensión en circuito abierto, donde la corriente es 0, además de la potencia máxima como se comentó en el párrafo anterior.

Para la estructura Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al tenemos:

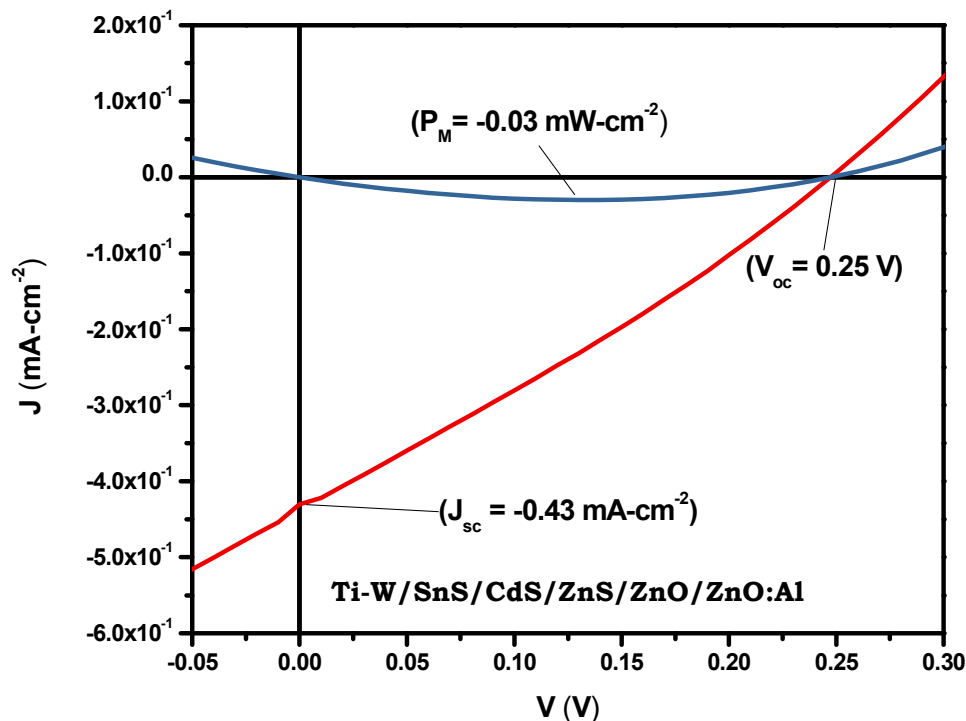


Figura 3. 9 Curva característica J-V de la celda con estructura Ti-W/SnS/CdS/ZnS/ZnO/ZnO:Al

Donde

- $V_{oc} = 0.25 \text{ V}$
- $J_{sc} = 0.43 \text{ mA/cm}^2$
- $P_M = 0.03 \text{ mW/cm}^2$

Por lo que el factor de llenado será:

$$FF = \frac{P_M}{J_{SC} \cdot V_{OC}} = \frac{0.03 \text{ mW/cm}^2}{(0.43 \text{ mA/cm}^2) \cdot (0.25 \text{ V})} = 0.275 \quad (3.4)$$

La eficiencia la obtenemos al dividir la potencia máxima generada entre la potencia irradiada en función del área iluminada.

Por lo que la eficiencia de la celda será

$$\eta = \frac{P_M}{P_i} = \frac{0.3 \text{ W/m}^2}{1000 \text{ W/m}^2} = 0.03 \% \quad (3.5)$$

Y para la estructura Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al tenemos:

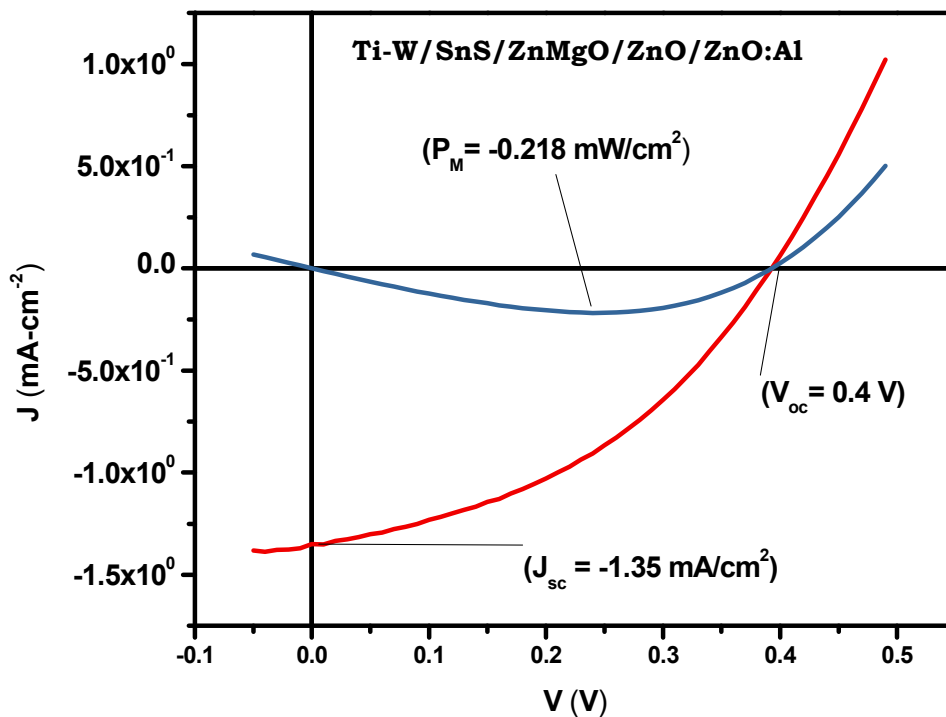


Figura 3. 10 Curva característica J-V de la celda con estructura Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al

Donde

- $V_{OC} = 0.4 \text{ V}$
- $J_{SC} = 1.35 \text{ mA/cm}^2$
- $P_M = 0.22 \text{ mW/cm}^2$

Por lo que el factor de llenado será:

$$FF = \frac{P_M}{J_{sc} * V_{oc}} = \frac{0.22 \text{ mW/cm}^2}{(1.3 \text{ mA/cm}^2) \cdot (0.4 \text{ V})} = 0.411$$

La eficiencia de la celda será

$$\eta = \frac{P_M}{P_i} = \frac{2.085 \text{ W/m}^2}{1000 \text{ W/m}^2} = 0.208 \%$$

La tabla 3.2 resume los valores observados de V_{oc} y J_{sc} en las demás estructuras en configuración sustrato. No fue posible realizar la medición en el equipo por lo que se realizó utilizando un multímetro marca **Steren** modelo **Steren - Mul-270** en el mediodía solar, teniendo una potencia de irradiancia de al menos 0.95 kW/m^2 .

Tabla 3. 2 Valores de tensión en circuito abierto y densidad de corriente en corto circuito de las celdas solares en configuración sustrato.

Estructura	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]
SS/SnS/CdS/ZnS _(SPT) /ZnO/ZnO:Al/Ag	0.350	0.1041
SS/SnS/CdS/ZnS _(CBD) /ZnO/ZnO:Al/Ag	0.380	2.333
SS/SnS/CdS/ZnMgO _(SPT) /ZnO:Al/Ag	0.351	1.025
Ti/SnS/CdS/ZnMgO _(SPT) /ZnO:Al/Ag	0.322	1.233
Ti/SnS/CdS/ZnMgO _(SPT-A) /ZnO:Al/Ag	0.508	2.54
Ti/SnS/ZnMgO _(SPT-A) /ZnO:Al/Ag	0.140	0.0004
SS/SnS/CdS/ZnS _(SPT) /ZnO/ZnO:Al/Ag	0.650	-

Celdas en configuración superestrato:

Se elaboraron las celdas propuestas en la figura 3.1 b), sin embargo, como se comentó no fue posible que las celdas solares elaboradas mantuvieran una estabilidad suficiente para su caracterización, de igual modo la primera medición de sus parámetros en el mediodía solar se llevó a cabo, obteniéndose valores en dos de ellas según nos muestra la tabla 3.3.

Tabla 3. 3 Valores de tensión en circuito abierto y densidad de corriente en corto circuito de las celdas solares en configuración sustrato.

	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]
TEC/CdS/ZnS _(CBD) /SnS/C-Ag	0.132	2.2
TEC/CdS/ZnS _(SPT) /SnS/C-Ag	0.205	0.725

3.3. Conclusiones

Se elaboraron celdas solares usando como capa ventana los materiales desarrollados en este trabajo como se ve en el capítulo 2. En las celdas solares en configuración sustrato la capa ventana fue completada con películas delgadas de ZnO, ZnMgO, ZnO:Al desarrolladas por el método de erosión catódica usando las condiciones establecidas previa o concurrentemente en el grupo de trabajo. En el caso de las estructuras de las celdas solares de SnS utilizando Zn(S,O) como capa buffer, fue necesario usar películas delgadas de CdS por depósito químico en medio de la heterounión Zn(O,S)/SnS, ya que sin esta película las celdas no marcaban valores de corriente en corto circuito. En las celdas solares con ZnMgO como capa bufer en las configuración sustrato, las celdas en que utilizo la capa de ZnMgO depositado de blanco que preparo en nuestro laboratorio con la composición ZnO:MgO de 0.8:0.2 son las que dieron mejores resultados que las que usaron la capa de ZnO depositado por cosputtering de los blancos comerciales de ZnO y Mg. Las celdas que mejores valores mostraron fueron en configuración sustrato, siendo la estructura Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al la que mejor factor de llenado y eficiencia presentó con valores de FF= 41 % y $\eta=0.208$ %.

Pese a que la técnica de depósito por baño químico implica un mayor número de grados de libertad en comparación con un método de depósito físico, erosión catódica en nuestro caso, comparando las estructuras SS/SnS/CdS/ZnS_(SPT)/ZnO/ZnO:Al/Ag con SS/SnS/CdS/ZnS(CBD)/ZnO/ZnO:Al/Ag podemos observar mejores valores en los parámetros de celda en donde el Zn(O,S) fue depositado por baño químico, pudiendo deberse esto a que la cantidad de oxígeno que contiene la película es mayor. Otra razón puede ser que el crecimiento de la película es más lento en el baño químico, lo que podría hacer que se tenga un mejor ordenamiento atómico.

4. Conclusiones

Los resultados presentados en esta tesis muestran el desarrollo de películas delgadas de sulfuros, óxidos y oxosulfuros de zinc y su aplicación en celdas solares de sulfuro de estaño.

Con relación a las películas de Zn(O, S) podemos concluir con lo siguiente:

Fueron utilizadas 3 diferentes metodologías de depósito basadas en trabajos reportados tanto por el grupo de trabajo [60], como por investigaciones a la vanguardia [69], y finalmente se optó por utilizar una metodología que mejores resultados dio [61].

La relación de S/Zn nunca fue 1:1, debido a que, por la naturaleza del baño químico, los reactivos siempre están en contacto tanto con agua (ya sea parte del mismo baño químico como con el enjuague de las películas al término del depósito), como con grupos funcionales ricos en oxígeno, los productos de la reacción pudieron ser óxidos, hidróxidos, sulfuros y oxosulfuros de zinc. Se determinó que las películas tal y como fueron depositadas son muy resistivas, tanto que no pudo medirse con multímetro, poseían una brecha de energía alrededor de 3.5 eV, a pesar de no ser muy cristalinas se podía observar una clara tendencia a presentar una estructura cristalina cúbica.

Se aplicaron tratamientos térmicos a las películas de Zn(O,S) y se demostró que en condiciones específicas se puede obtener una estructura cristalina específica, por ejemplo, para obtener una estructura cristalina cúbica es necesario hacer el tratamiento térmico usando una atmósfera inerte, en cambio, se observó que al hacer el tratamiento térmico en presencia de azufre elemental la estructura cristalina cambia a hexagonal. Si se lleva a cabo el horneado usando una atmósfera de aire se produce una oxidación y se obtiene óxido de zinc con estructura cristalina hexagonal.

Se hicieron tratamientos térmicos en presencia de selenio y se observó la formación de una solución sólida y a través de la ley de Vegard se determinó que al aumentar la temperatura de horneado de 300 a 500 °C aumenta la sustitución y, por tanto, la concentración de selenio en la película.

Se obtuvieron películas de Zn(O, S) a través del depósito por erosión catódica en radio frecuencia, dichas películas presentaron una resistividad alta (así como las depositadas por baño químico), una brecha de energía ligeramente más alta ~3.8 eV, y una estructura cristalina amorfa.

Las películas depositadas por erosión catódica (sputtering) a pesar de las condiciones más controladas de depósito tampoco presentan una relación molar 1:1 de S/Zn, una posibilidad de explicar este fenómeno es por el contacto con el aire.

Se elaboraron celdas solares en configuración sustrato y superestrato incorporando las películas de Zn(O,S) desarrolladas en este trabajo. En configuración sustrato, utilizo también el óxido de (Zn, Mg) con y sin una capa adicional de bufer CdS depositadas por

baño químico. Para ambas configuraciones de las celdas solares, el componente absorbedor fue las películas delgadas de sulfuro de estaño con estructura cristalina cúbica (SnS-CUB) identificado por Garcia-Angelmo durante sus estudios de doctorado en el grupo de este trabajo. Se siguió una secuencia de depósito de las películas componentes de las estructuras de celdas solares a base de que las reportadas en trabajos anteriormente. Para ello fue necesario el estudio y aplicación de técnicas y métodos de depósito de ZnO, ZnMgO y ZnO:Al por medio de erosión catódica (sputtering) para su utilización como capas ventana-búfer en celdas solares de tipo sustrato. En las celdas solares de configuración, SS/SnS/CdS/Zn(O, S)/ZnO/ZnO:Al/Ag, en las que utilizo dichas capas por el método de sputtering. Esto puede deberse a que la relación de S/Zn es menor lo que significa una mayor concentración de oxígeno y, por lo tanto, una mayor conductividad en la película de capa ventana-búfer. Por otro lado, la celda solar con estructura SS/SnS/CdS/ZnS_(SPT)/ZnO/ZnO:Al/Ag mostró un valor de V_{OC} por encima de 0.650 V cuando fue medida bajo el sol, sin embargo, no se observó un valor medible de J_{SC} , a pesar de ello nos da el indicio de que encontrando las condiciones adecuadas de la formación de la heterounión se puede obtener una celda con parámetros competitivos.

En todas las celdas solares desarrolladas incorporando las películas delgadas de Zn(O, S) en el presente estudio, fue necesario agregar una capa de CdS entre las uniones de SnS y Zn(O, S) para producir voltajes y corrientes. Sin embargo, en una celda solar desarrollada con capa de (Zn Mg)O como buffer sin la presencia de CdS, Ti-W/SnS/ZnMgO/ZnO/ZnO:Al, se observó V_{oc} de 0.4 volts y J_{sc} de 1.356 mA cm⁻². Se observó que las celdas solares en las cuales fue añadida una película de ZnMgO se tiene un aumento en los parámetros de la celda, una de las razones es que el alineamiento de bandas permite un flujo de portadores más adecuado al utilizar la heterounión SnS/ZnMgO, otro motivo puede ser que el magnesio añadido provoca un aumento en la conductividad del material de la capa búfer. En las celdas donde este material fue utilizado como capa ventana búfer se hizo la comparación haciendo el depósito de las películas por cosputtering usando blancos comerciales contra películas depositadas por medio de blancos desarrollados y elaborados en el laboratorio en colaboración con el Dr. J.A. Beristain siendo éstas últimas las que mostraron mejores valores de parámetros de celda.

De las celdas solares elaboradas en configuración superestrato se puede concluir que si bien la alineación de bandas con respecto al CdS es mejor con la heterounión Zn(S,O)/SnS, diversos factores como pueden ser la calidad de las películas, la diferencia en el tamaño de grano, entre otros, por lo que fue siempre necesario el uso de una película delgada como búfer entre el absorbedor y la película de Zn(S,O) para poder obtener valores medibles de J_{SC} .

Si bien grupos de investigadores han demostrado el potencial de la heterounión Zn(O,S)/SnS en celdas solares, en el presente trabajo no pudo ser obtenida una celda que supere los parámetros en celdas con estructuras similares con una capa delgada de CdS en medio de la heterounión mencionada. Por tal se proponen los siguientes trabajos a futuro:

- Continuar con el desarrollo de películas de Zn(S,O) con un control más adecuado de la concentración S/Zn con respecto a los valores de celdas récord con heterouniones Zn(S,O)/SnS.
- Elaborar celdas solares utilizando como material absorbedor SnS con estructura cristalina ortorrómbica.
- Elaborar celdas solares utilizando como material absorbedor SnS depositado por evaporación térmica.
- Elaborar simulaciones para determinar el espesor óptimo de las películas conformadoras de las celdas solares en configuraciones sustrato y sustrato.
- Lograr una alineación de bandas adecuada que facilite la migración de portadores de carga a través de la heterounión.
- Obtención de parámetros iguales o mejores que celdas solares con CdS como capa ventana/Búfer.
- Determinar y eliminar o disminuir los factores limitantes en la eficiencia de conversión fotovoltaica en las celdas solares.
- Mostrar estabilidad en los componentes en un periodo determinado.

5. Referencias bibliográficas

- [1] C.B. Anfinsen, Solar Energy, Science (80-). 192 (1976) 202. doi:10.1126/science.192.4236.202.
- [2] J. Tsao, N. Lewis, G. Crabtree, Solar FAQs, US Dep. Energy. (2006) 1–24.
- [3] V. Petrova-Koch, High-Efficient Low-Cost Photovoltaics: Recent Developments, 2009.
- [4] P.T. Landsberg, A. De Vos, Related content The Stefan-Boltzmann constant in n-dimensional space, (1989).
- [5] D.R. Williams, Sun Fact Sheet, Nasa. (2013) 4–6. <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html> (accessed July 18, 2020).
- [6] PVEducation, Radiación solar en el espacio, PVEducation.Org. (2019). <https://www.pveducation.org/es/fotovoltaica/2-propiedades-de-la-luz-del-sol/radiación-solar-en-el-espacio> (accessed July 18, 2020).
- [7] F. De Bray-Sánchez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Analysis of Predicted and Observed Current Densities in Antimony Sulfide Selenide Thin Film Solar Cells and Prospects for Efficiency Improvement, ECS J. Solid State Sci. Technol. 9 (2020) 065020. doi:10.1149/2162-8777/abaaf6.
- [8] J. Barbosa, Estudio Comparativo Entre Variables Fotovoltaicas De Dos Sistemas De Paneles Solares (Monocristalino Y Policristalino) En Bogotá., UNIVERSIDAD SERGIO ARBOLEDA, 2013.
- [9] J. Fatet, Les recherches d'Edmond Becquerel sur la nature de la lumière entre 1839 et 1843 Histoire d'une interaction réussie entre science et photographie, 2005.
- [10] P. Rappaport, The photovoltaic effect and its utilization, Sol. Energy. 3 (1959) 8–18. doi:10.1016/0038-092X(59)90002-7.
- [11] E. Weston, E. Weston, O.F. Newark, U. Ng, R. Energy, UNITED STATES PATENT OFFICE . 389,124., 1888.
- [12] E. Weston, E. Weston, O.F. Newark, U. Ng, R. Energy, UNITED STATES PATENT OFFICE . 389,125., 1888.
- [13] M. Dhankhar, O. Pal Singh, V.N. Singh, Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods, Renew. Sustain. Energy Rev. 40 (2014) 214–223. doi:10.1016/j.rser.2014.07.163.
- [14] A. Cheknane, H.S. Hilal, F. Djeflal, B. Benyoucef, J.P. Charles, An equivalent circuit approach to organic solar cell modelling, Microelectronics J. 39 (2008) 1173–1180. doi:10.1016/j.mejo.2008.01.053.
- [15] M. Sukeerthi, S. Kotamraju, S.E. Puthanveetil, Study of deep level defects in InGaP/InGaAs-GaAsP/InGaAsN quantum well based multi-junction solar cell using finite element analysis, Superlattices Microstruct. 130 (2019) 28–37.

doi:10.1016/j.spmi.2019.04.009.

- [16] NREL, best-research-cell-efficiencies.20200218.pdf, (2020).
- [17] D.M. Chapin, C.S. Fuller, G.L. Pearson, A New Silicon p-n Junction Photocell for Converting Solar Radiation into Electrical Power, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 676–677. doi:10.1063/1.1721711.
- [18] UNSW, SYDNEY, PV-Manufacturing.org, (n.d.). <https://pv-manufacturing.org/silicon-production/cz-monocrystalline-silicon-production/> (accessed August 13, 2020).
- [19] K. Yoshikawa, H. Kawasaki, W. Yoshida, T. Irie, K. Konishi, K. Nakano, T. Uto, D. Adachi, M. Kanematsu, H. Uzu, K. Yamamoto, Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%, *Nat. Energy.* 2 (2017). doi:10.1038/nenergy.2017.32.
- [20] A. Richter, M. Hermle, S.W. Glunz, Reassessment of the limiting efficiency for crystalline silicon solar cells, *IEEE J. Photovoltaics.* 3 (2013) 1184–1191. doi:10.1109/JPHOTOV.2013.2270351.
- [21] G. Yang, P. Guo, P. Procel, G. Limodio, A. Weeber, O. Isabella, M. Zeman, High-efficiency black IBC c-Si solar cells with poly-Si as carrier-selective passivating contacts, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 186 (2018) 9–13. doi:10.1016/j.solmat.2018.06.019.
- [22] F. Haase, C. Hollemann, S. Schäfer, A. Merkle, M. Rienäcker, J. Krügener, R. Brendel, R. Peibst, Laser contact openings for local poly-Si-metal contacts enabling 26.1%-efficient POLO-IBC solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 186 (2018) 184–193. doi:10.1016/j.solmat.2018.06.020.
- [23] H. Sai, T. Matsui, K. Matsubara, Stabilized 14.0%-efficient triple-junction thin-film silicon solar cell, *Appl. Phys. Lett.* 109 (2016) 183506. doi:10.1063/1.4966996.
- [24] Celda solar de película fina | Celda fotovoltaica, (n.d.). <https://solar-energia.net/energia-solar-fotovoltaica/elementos/panel-fotovoltaico/celula-fotovoltaica/celula-solar-de-pelicula-fina> (accessed August 18, 2020).
- [25] F.J. Haug, D. Rudmann, G. Bilger, H. Zogg, A.N. Tiwari, Comparison of structural and electrical properties of Cu(In, Ga)Se₂ for substrate and superstrate solar cells, *Thin Solid Films.* 403–404 (2002) 293–296. doi:10.1016/S0040-6090(01)01508-5.
- [26] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 56), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 28 (2020) 629–638. doi:10.1002/pip.3303.
- [27] W. Wang, M.T. Winkler, O. Gunawan, T. Gokmen, T.K. Todorov, Y. Zhu, D.B. Mitzi, Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301465. doi:10.1002/aenm.201301465.
- [28] W. Shockley, H.J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519. doi:10.1063/1.1736034.
- [29] T. Nakada, M. Mizutani, 18% efficiency Cd-free Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells

fabricated using chemical bath deposition (CBD)-ZnS buffer layers, *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* 41 (2002) 7–10. doi:10.1143/JJAP.41.L165.

[30] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation films by and evaluation of Cu₂ZnSnS₄ thin sulfurization of E-B evaporated precursors, 1997.

[31] C. Yan, J. Huang, K. Sun, S. Johnston, Y. Zhang, H. Sun, A. Pu, M. He, F. Liu, K. Eder, L. Yang, J.M. Cairney, N.J. Ekins-Daukes, Z. Hameiri, J.A. Stride, S. Chen, M.A. Green, X. Hao, Cu₂ZnSnS₄ solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nat. Energy.* 3 (2018) 764–772. doi:10.1038/s41560-018-0206-0.

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

[33] M. Marwede, W. Berger, M. Schlummer, A. Mäurer, A. Reller, Recycling paths for thin-film chalcogenide photovoltaic waste - Current feasible processes, *Renew. Energy.* 55 (2013) 220–229. doi:10.1016/j.renene.2012.12.038.

[34] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 6050–6051. doi:10.1021/ja809598r.

[35] M.A. Green, E.D. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, A.W.Y. Ho-Baillie, Solar cell efficiency tables (Version 55), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 28 (2020) 3–15. doi:10.1002/pip.3228.

[36] Q. Zhang, S. Xiong, J. Ali, K. Qian, Y. Li, W. Feng, H. Hu, J. Song, F. Liu, Polymer interface engineering enabling high-performance perovskite solar cells with improved fill factors of over 82%, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 5467–5475. doi:10.1039/c9tc06578d.

[37] C.M. Wolff, L. Canil, C. Rehermann, N. Ngoc Linh, F. Zu, M. Ralairisoa, P. Caprioglio, L. Fiedler, M. Stolterfoht, S. Kogikoski, I. Bald, N. Koch, E.L. Unger, T. Dittrich, A. Abate, D. Neher, Perfluorinated Self-Assembled Monolayers Enhance the Stability and Efficiency of Inverted Perovskite Solar Cells, *ACS Nano.* 14 (2020) 1445–1456. doi:10.1021/acsnano.9b03268.

[38] F. Haque, K.S. Rahman, M.A. Islam, M.J. Rashid, M. Akhtaruzzaman, M.M. Alam, Z.A. Alothman, K. Sopian, N. Amin, Growth optimization of ZnS thin films by RF magnetron sputtering as prospective buffer layer in thin film solar cells, *Chalcogenide Lett.* 11 (2014) 189–197.

[39] N. Chabou, B. Birouk, M.S. Aida, J.P. Raskin, Deposition time and annealing effects on morphological and optical properties of ZnS thin films prepared by chemical bath deposition, *Mater. Sci. Pol.* 37 (2019) 404–416. doi:10.2478/msp-2019-0043.

[40] V. Sivathanu, T. Rajalingam, T.R. Lenka, Modelling of CZTS/ZnS/AZO solar cell for efficiency enhancement, 2018 3rd Int. Conf. Microw. Photonics, ICMAP 2018. 2018-Janua (2018) 1–2. doi:10.1109/ICMAP.2018.8354643.

[41] Y. Zhang, Y.H. Wen, J.C. Zheng, Z.Z. Zhu, Strain-induced structural and direct-to-

indirect band gap transition in ZnO nanotubes, *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* 374 (2010) 2846–2849. doi:10.1016/j.physleta.2010.04.069.

[42] T. Ben Nasr, N. Kamoun, M. Kanzari, R. Bennaceur, Effect of pH on the properties of ZnS thin films grown by chemical bath deposition, *Thin Solid Films*. 500 (2006) 4–8. doi:10.1016/j.tsf.2005.11.030.

[43] L. Yin, Y. Bando, Optimizing properties by tuning morphology, *Nat. Mater.* 4 (2005) 883–884. doi:10.1038/nmat1544.

[44] Y.P.V. Subbaiah, P. Prathap, K.T.R. Reddy, Structural, electrical and optical properties of ZnS films deposited by close-spaced evaporation, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2409–2415. doi:10.1016/j.apsusc.2006.04.063.

[45] M. Schuisky, J.W. Elam, S.M. George, In situ resistivity measurements during the atomic layer deposition of ZnO and W thin films, (2002). doi:10.1063/1.1490413.

[46] X. Zhang, Y.Z. Zhou, D.Y. Wu, X.H. Liu, R. Zhang, H. Liu, C.K. Dong, J. Yang, S.A. Kulinich, X.W. Du, ZnO nanosheets with atomically thin ZnS overlayers for photocatalytic water splitting, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 9057–9063. doi:10.1039/c8ta01846d.

[47] C. Guo, Q. Wang, J. He, C. Wu, K. Xie, Y. Liu, W. Zhang, H. Cheng, H. Hu, C. Wang, Rational Design of Unique ZnO/ZnS@N-C Heterostructures for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 11 (2020) 905–912. doi:10.1021/acs.jpcclett.9b03677.

[48] S. Sinha, H.V. Ramasamy, D.K. Nandi, P.N. Didwal, J.Y. Cho, C.J. Park, Y.S. Lee, S.H. Kim, J. Heo, Atomic layer deposited zinc oxysulfide anodes in Li-ion batteries: An efficient solution for electrochemical instability and low conductivity, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 16515–16528. doi:10.1039/c8ta04129f.

[49] Z. Zhang, K. Wang, K. Zheng, S. Deng, N. Xu, J. Chen, A Flat Panel Photodetector Formed by a ZnS Photoconductor and ZnO Nanowire Field Emitters Achieving High Responsivity from Ultraviolet to Visible Light for Indirect-Conversion X-Ray Imaging, *J. Light. Technol.* 36 (2018) 5010–5015. doi:10.1109/JLT.2018.2868292.

[50] M. Schmitt, C. Dietlin, J. Lalevée, Towards Visible LED Illumination: ZnO-ZnS Nanocomposite Particles, (2020). doi:10.1002/slct.201904699.

[51] Y.S. Tsai, T.W. Chou, C.Y. Xu, W. Chang Huang, C.F. Lin, Y.C.S. Wu, Y. Sen Lin, H. Chen, ZnO/ZnS core-shell nanostructures for hydrogen gas sensing performances, *Ceram. Int.* 45 (2019) 17751–17757. doi:10.1016/j.ceramint.2019.05.345.

[52] N.H. Tran, A.J. Hartmann, R.N. Lamb, Epitaxial ZnS Thin Films Grown by Single Source Chemical Vapor Deposition, (2000). doi:10.1021/jp993758h.

[53] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R.E. Brandt, J.R. Poindexter, Y.S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H.H. Park, R.G. Gordon, T. Buonassisi, 3.88% efficient tin sulfide solar cells using congruent thermal evaporation, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7488–7492. doi:10.1002/adma.201402219.

[54] X. Zeng, S.S. Pramana, S.K. Batabyal, S.G. Mhaisalkar, X. Chen, K.B. Jinesh, Low temperature synthesis of wurtzite zinc sulfide (ZnS) thin films by chemical spray pyrolysis,

Phys. Chem. Chem. Phys. 15 (2013) 6763–6768. doi:10.1039/c3cp43470b.

[55] K. Alnama, B. Abdallah, S. Kanaan, Deposition of ZnS thin film by ultrasonic spray pyrolysis: effect of thickness on the crystallographic and electrical properties, *Compos. Interfaces*. 24 (2017) 499–513. doi:10.1080/09276440.2017.1236538.

[56] N.A. Bakr, N.N. Jandow, N.F. Habubi, Optical and Dispersion Parameters of ZnS Thin Films Prepared by Flash Evaporation Method, *Int. Lett. Chem. Phys. Astron.* 39 (2014) 52–63. doi:10.18052/www.scipress.com/ilcpa.39.52.

[57] K.C. Sanal, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Band offset in zinc oxy-sulfide/cubic-tin sulfide interface from X-ray photoelectron spectroscopy, *Appl. Surf. Sci.* 396 (2017) 1092–1097. doi:10.1016/j.apsusc.2016.11.093.

[58] J. Kim, C. Park, S.M. Pawar, A.I. Inamdar, Y. Jo, J. Han, J. Hong, Y.S. Park, D.Y. Kim, W. Jung, H. Kim, H. Im, Optimization of sputtered ZnS buffer for Cu₂ZnSnS₄ thin film solar cells, *Thin Solid Films*. 566 (2014) 88–92. doi:10.1016/j.tsf.2014.07.024.

[59] L.X. Shao, K.H. Chang, H.L. Hwang, Zinc sulfide thin films deposited by RF reactive sputtering for photovoltaic applications, *Appl. Surf. Sci.* 212–213 (2003) 305–310. doi:10.1016/S0169-4332(03)00085-0.

[60] M.S. Bashar, R. Matin, M. Sultana, A. Siddika, M. Rahaman, M.A. Gafur, F. Ahmed, Effect of rapid thermal annealing on structural and optical properties of ZnS thin films fabricated by RF magnetron sputtering technique, *J. Theor. Appl. Phys.* (2019). doi:10.1007/s40094-019-00361-5.

[61] O.L. Arenas, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing, *Semicond. Sci. Technol.* 12 (1997) 1323–1330. doi:10.1088/0268-1242/12/10/022.

[62] M. Lădar, E.J. Popovici, I. Baldea, R. Grecu, E. Indrea, Studies on chemical bath deposited zinc sulphide thin films with special optical properties, *J. Alloys Compd.* 434–435 (2007) 697–700. doi:10.1016/j.jallcom.2006.08.226.

[63] K. Luo, Y. Sun, L. Zhou, F. Wang, F. Wu, Theoretical simulation of performances in CIGS thin-film solar cells with cadmiumfree buffer layer, *J. Semicond.* 38 (2017). doi:10.1088/1674-4926/38/8/084006.

[64] O.K. Echendu, F. Fauzi, A.R. Weerasinghe, I.M. Dharmadasa, High short-circuit current density CdTe solar cells using all-electrodeposited semiconductors, *Thin Solid Films*. 556 (2014) 529–534. doi:10.1016/j.tsf.2014.01.071.

[65] L.A. Burton, A. Walsh, Band alignment in SnS thin-film solar cells: Possible origin of the low conversion efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 132111. doi:10.1063/1.4801313.

[66] L. Sun, R. Haight, P. Sinsermsuksakul, S. Bok Kim, H.H. Park, R.G. Gordon, Band alignment of SnS/Zn(O,S) heterojunctions in SnS thin film solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013). doi:10.1063/1.4821433.

[67] P. Sinsermsuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014)

1–7. doi:10.1002/aenm.201400496.

[68] R. Jaramillo, V. Steinmann, C. Yang, K. Hartman, R. Chakraborty, J.R. Poindexter, M.L. Castillo, R. Gordon, T. Buonassisi, Making Record-efficiency SnS Solar Cells by Thermal Evaporation and Atomic Layer Deposition, *J. Vis. Exp.* (2015) 1–20. doi:10.3791/52705.

[69] M.H.M. Zaid, K.A. Matori, S.H. Abdul Aziz, A. Zakaria, M.S.M. Ghazali, Effect of ZnO on the physical properties and optical band gap of soda lime silicate glass, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 7550–7558. doi:10.3390/ijms13067550.

[70] D. Chiu, Y. He, Z. Gao, C. Remple, C.-H. Chang, Growth Kinetics of ZnS Thin Films from a High-Rate Chemical Bath Deposition with Trisodium-Nitrilotriacetate Complexing, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 7 (2018) P615–P623. doi:10.1149/2.0031811jss.

[71] M. Luisa, R. García, J. González, Manual Básico de Operación del equipo de Difracción de Rayos-x Rigaku DMAX 2200 Versión 2006 Octubre del 2006 Prólogo, (2006).

[72] W.L. Bragg, The Structure of Some Crystals as Indicated by Their Diffraction of X-rays, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 89 (1913) 248–277. doi:10.1098/rspa.1913.0083.

[73] A. Dießel, W. Ebeling, J. Gutowski, B. Jobst, K. Schüll, D. Hommel, K. Henneberger, Bleaching of excitons in a (Zn,Cd)Se/Zn(S,Se)/(Zn,Mg)(S,Se) laser diode under lasing conditions, *Phys. Rev. B.* 52 (1995) 4736–4739. doi:10.1103/PhysRevB.52.4736.

[74] D.B.S. FABIOLA, Celdas Solares De Sulfuro-Selenuro De Antimonio, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, 2017.

[75] G. Fournet, Étude de la loi de Vegard, *J. Phys. Le Radium.* 14 (1953) 374–380. doi:10.1051/jphysrad:01953001406037400.

[76] F. Scholz, F. Scholz, Optical Processes in Semiconductors: Optical Spectroscopy, 2017. doi:10.1201/9781315229317-6.

[77] J. Pankove, Optical Processes in Semiconductors, Prentice Hall, Inc., 1971.

[78] M. Imamzai, M. Aghaei, Y.H. Thayoob, A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin- Film CdTe Solar Cells, *Proc. Natl. Grad. Conf. 2012* (2011) 8–10. doi:10.3873/j.issn.1000-1328.2009.00.039.

[79] J.A. Andrade-Arvizu, M. Courel-Piedrahita, O. Vigil-Galán, SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 26 (2015) 4541–4556. doi:10.1007/s10854-015-3050-z.

[80] V.E. González-Flores, R.N. Mohan, R. Ballinas-Morales, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cells of chemically deposited SnS of cubic and orthorhombic structures, *Thin Solid Films.* 672 (2019) 62–65. doi:10.1016/j.tsf.2018.12.044.

[81] H. Noguchi, A. Setiyadi, H. Tanamura, T. Nagatomo, O. Omoto, Characterization of vacuum-evaporated tin sulfide film for solar cell materials, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 35 (1994) 325–331. doi:10.1016/0927-0248(94)90158-9.

[82] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 90 (2006) 3041–3046.

doi:10.1016/j.solmat.2006.06.012

[83] T. Miyawaki, M. Ichimura, Fabrication of ZnS thin films by an improved photochemical deposition method and application to ZnS/SnS heterojunction cells, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4683–4686. doi:10.1016/j.matlet.2007.03.006.

[84] M. Gunasekaran, M. Ichimura, Photovoltaic cells based on pulsed electrochemically deposited SnS and photochemically deposited CdS and Cd_{1-x}Zn_xS, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 774–778. doi:10.1016/j.solmat.2006.10.026.

[85] A.M.A. Haleem, M. Ichimura, Wide Bandgap InS-based Thin Film: Deposition, Characterization, and Application for SnS Solar Cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 035506(1-6). doi:10.1143/JJAP.48.035506.

[86] A.M. Abdel Haleem, M. Ichimura, Experimental determination of band offsets at the SnS/CdS and SnS/InS xO_y heterojunctions, *J. Appl. Phys.* 107 (2010). doi:10.1063/1.3294619.

[87] A. Schneikart, H-J. Schimper, A Klein, y W. Jaegermann, Efficiency limitations of thermally evaporated thin-film SnS solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 3051099

[88] L. Sun, R. Haight, P. Sinsersuksakul, S. B. Kim, H. H. Park, Band alignment of SnS/Zn(O,S) heterojunctions in SnS thin film solar cells, *Applied Physics Letters* 103 (2013) 181904

[89] V. Steinmann, R. Jaramillo, K. Hartman, R. Chakraborty, R.E. Brandt, J.R. Poindexter, Y.S. Lee, L. Sun, A. Polizzotti, H.H. Park, R.G. Gordon, T. Buonassisi, 3.88% efficient tin sulfide solar cells using congruent thermal evaporation, *Adv. Mater.* 26 (2014) 7488–7492. doi:10.1002/adma.201402219.

[90] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, y K. Higuchi, SnS thin film solar cells with Zn_{1-x}Mg_xO buffer layers, *Appl. Phys: Lett.*, 102 (2013) 193901

[91] V. R. M. Reddy, S. Gedi, C. Park, y Miles R. W., Development of sulfurized SnS thin film solar cells, *Current Applied Physics* 15 (2015) 588-598

[92] D. Lim, H. Suh, M. Suryawanshi, G. Y. Song, J. Y. Cho, J. H. Kim, J. H. Jang, C-W. Jeon, A. Cho, S. Ahn, y J. Heo, Kinetically controlled growth of phase-pure SnS absorbers for thin film solar cells: Achieving efficiency near 3% with long-term stability using an SnS/CdS heterojunction, *Adv. Energy Mater.*, 8 (2018) 1702605

[93] A.R. Garcia-Angelmo, R. Romano-Trujillo, J. Campos-Álvarez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin film solar cell of SnS absorber with cubic crystalline structure, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 212 (2015) 2332–2340. doi:10.1002/pssa.201532405.

[94] D. Avellaneda, G. Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, (2007). *Thin Solid Films* 515, 15, (2007), 5771-5776 doi:10.1016/j.tsf.2006.12.078.

[95] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) D517. doi:10.1149/1.2917198.

[96] V.E.González Flores, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thermal stability of “metastable” cubic tin sulfide and its relevance to applications, *Semicond. Sci. Technol.* 33 (2018). doi:10.1088/1361-6641/aac524.

[97] A.R. Garcia-Angelmo, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Evolution of crystalline structure in SnS thin films prepared by chemical deposition, *Solid State Sci.* 30 (2014) 26–35. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.002.