



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

**MÉTODOS PARA MEJORAR EL DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO EN CELDAS  
SOLARES DE PELÍCULAS DE CALCOGENUROS DE ESTAÑO Y ANTIMONIO  
ENFOCADOS EN LOS COMPONENTES DE BRECHA DE ENERGÍA AMPLIA DE LA  
HETEROUNIÓN**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**DOCTOR EN INGENIERÍA**

**PRESENTA:**  
**FABIOLA DE BRAY SANCHEZ**

**TUTOR PRINCIPAL**  
**DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM.**

**COMITÉ TUTOR**  
**DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR, IER-UNAM.**  
**DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM.**  
**DR. JOSÉ ESCORCIA GARCÍA, CINVESTAV-IPN.**  
**DRA. BINDU KRISHNAN, UANL.**

**Temixco, Morelos, México. Mayo 2022.**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: DR. PADMANABHAN P. KARUNAKARAN NAIR, IER-UNAM.

Secretario: DR. ARTURO FERNÁNDEZ MADRIGAL, IER-UNAM.

1<sup>er</sup>. Vocal: DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR, IER-UNAM.

2<sup>do</sup>. Vocal: DR. JOSÉ ESCORCIA GARCÍA, CINVESTAV-IPN.

3<sup>er</sup>. Vocal: DRA. BINDU KRISHNAN, UANL.

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: TEMIXCO, MORELOS, MÉXICO

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. MAILEPPALLIL T. SANTHAMMA NAIR

-----  
**FIRMA**

“Nada en la vida es para ser temido,  
es solo para ser comprendido.  
Ahora es el momento de entender más,  
de modo que podamos temer menos”  
Marie Curie (1867 – 1934)

Dedicada

A mis padres Malena y Porfirio

A mi hermano Alan

# AGRADECIMIENTOS

---

Debo externar mi más sincero agradecimiento a las personas que de diversas maneras han contribuido con el desarrollo de este proyecto.

En primer lugar, agradezco infinitamente a la **Dra. Santhamma Nair** por ser mi directora de tesis. Agradezco la confianza que ha depositado en mí y el apoyo incondicional que me ha brindado siempre. Su paciencia, su comprensión y sus consejos han sido mi guía en este largo camino.

Mis más sinceros agradecimientos al **Dr. Karunakaran Nair** por sus invaluable enseñanzas, mismas que me han forjado como profesionista y como persona. Agradezco su orientación y el apoyo incondicional que me ha brindado. En los primeros días que llegue al IER, el Dr. Nair citó una frase de Picasso “La inspiración existe, pero tiene que encontrarte trabajando”. En el transcurso de estos años he comprendo cada vez más el significado de esta.

A la **Dra. Santha** y al **Dr. Karuna**, gracias por aceptarme en su familia.

Agradezco al **Dr. José Escorcía García** por ser parte de mi comité tutorial, por estar al pendiente de mis avances, por ayudarme con sus invaluable comentarios y por la dedicación que tuvo al revisar este trabajo.

Agradezco a la **Dra. Bindu Krishnan** por ser parte de mi comité tutorial, por su disponibilidad y aportaciones en esta tesis.

Agradezco al **Dr. Arturo Fernández Madrigal** por ser parte de mi comité tutorial, por sus comentarios y disponibilidad en cada evaluación.

Un agradecimiento a los técnicos académicos del IER-UNAM, por su gran apoyo en las caracterizaciones: a la Dra. Patricia Altuzar y a la M. C. María Luisa Ramón por su apoyo en las mediciones de DRX; y al Ing. Oscar Gómez Daza por su asistencia técnica en el laboratorio.

Agradezco al **M. C. José Campos Álvarez** por su apoyo incondicional en la caracterización de materiales y dispositivos, pero sobre todo gracias por su invaluable amistad.

A mis compañeros de laboratorio, gracias por los momentos compartidos y por acompañarme en estos años: Victoria, Luis Arturo, Laura y Giovanni.

A mis amigos que se han convirtieron en parte de mi familia e hicieron estos años más agradables: Yareli C., Lizbeth E., Ana Rosa G., Camilo J., Fabián A., Jesús C., Hector G.,

Diego G., y Odín R. gracias por todo su cariño, amistad y esas palabras de aliento en momentos difíciles.

Mi agradecimiento al IER-UNAM por facilitar las instalaciones y el equipo para realizar este proyecto.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada, SENER-CONACyT/Sustentabilidad Energética, CVU-Becario 663154.

Agradezco el apoyo financiero al proyecto CeMIE-Sol P-50, PAPIIT-UNAM IN109719 y IT102922 y CONACYT-LIFYCS por apoyo e infraestructura. Al DGEP por el apoyo para la participación en congreso internacional MRS.

# Prefacio

---

El presente proyecto de investigación consiste en el desarrollo de celdas solares basadas en la solución sólida de sulfuro selenuro de antimonio,  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , y sulfuro de estaño,  $SnS$ , como materiales absorbedores. Se analizan varias estructuras fotovoltaicas para estos absorbedores considerando diferentes capas ventana. La consideración del costo, la disponibilidad y la baja toxicidad de materia prima fueron los fundamentos de la elección de estos absorbedores. Así, este trabajo tiene el propósito de contribuir hacia el desarrollo de materiales y celdas solares que tengan un bajo impacto ambiental y que sean económicamente viables para el desarrollo de tecnología fotovoltaica.

En este trabajo, se realizó un análisis teórico-experimental para resolver los problemas de alineación de bandas de energía y otros factores que limitan el desempeño fotovoltaico en celdas de calcogenuros de antimonio o de estaño. Durante el proyecto se ha alcanzado una eficiencia de conversión fotovoltaica de 7.35% en una estructura FTO/ZnS/CdS/ $Sb_2S_{0.44}Se_{2.56}$ /C-Ag, la cual presenta una densidad de corriente ( $J_{sc}$ ) de 32.9 mA/cm<sup>2</sup> y un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 0.418 V. Los resultados de este trabajo están presentados en cuatro capítulos descritos a continuación.

## Capítulo 1

Muestra la situación actual de la energía solar fotovoltaica en el sector industrial respecto a la producción de energía y a la manufactura de módulos fotovoltaicos. También, se presenta un estado del arte de las celdas solares de película delgada de calcogenuros de antimonio o de estaño. También se presenta un compendio de las capas buffer/ventana utilizadas en estas estructuras.

## Capítulo 2

Aquí se describe el desarrollo de películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  por el método de evaporación térmica en vacío para su aplicación como capa absorbidora en celdas solares. Para la evaporación térmica en vacío, se utilizaron como polvos fuente compuestos de calcogenuros de antimonio obtenidos por dos vías: (i) calcogenuros de antimonio (Sb-S-Se) preparados por precipitación química obtenidos en el laboratorio, y (ii) compuestos binarios de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza) y  $SbCl_3$  (Fermont). La sección 2.2 muestra los detalles experimentales de la preparación del compuesto de Sb-S-Se, depósito de las películas, análisis y discusiones de las características estructurales, ópticas y eléctricas de



las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenidas por evaporación térmica de Sb-S-Se preparado en nuestro laboratorio. Así mismo, se discute el impacto de la incorporación de  $SbCl_3$  durante la evaporación en las propiedades de las películas delgadas obtenidas. En la sección 2.3, se encuentra el análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas con respecto a la composición química de las películas delgadas obtenidas utilizando como fuente de evaporación compuestos binarios de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

Aquí se describe el desarrollo de películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En la sección 2.2 se analizan las características estructurales, óptica y eléctricas de las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenidas por evaporación térmica de precipitado químico de Sb-S-Se, además, se analiza el impacto de la incorporación de  $SbCl_3$  durante la evaporación. En la sección 2.3 se modifica la metodología para el desarrollo de películas delgadas utilizando como polvos fuente compuestos binarios de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  (Sigma-Aldrich, 99.99% de pureza) y  $SbCl_3$  (Fermont), se realiza un análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas con respecto a la composición química. En la sección 2.3, se encuentra el análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas obtenidas utilizando como fuente de evaporación compuestos binarios de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

### **Capítulo 3**

En este capítulo se presenta un análisis de las heterouniones de celdas solares de calcogenuros de estaño y de calcogenuros de antimonio. Para lo anterior, se consideran datos obtenidos de forma experimental descritos en el capítulo 2 y de la literatura. Se establece el diagrama de bandas planas para una heterounión  $CdS/Sb_2S_2Se_1$ . Así mismo, se presenta una simulación en SCAPS-1D (*Solar Cell Capacitance Simulator*) para visualizar el comportamiento de diferentes heterouniones de calcogenuros de estaño y antimonio.

### **Capítulo 4**

Se describe el desarrollo y la caracterización de heterouniones de sulfuro selenuro de antimonio. El capítulo incluye los resultados de las investigaciones de la variación de características eléctricas en las celdas solares con estructura FTO/ $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}/C-Ag$ , con respecto al contenido de S/Se de la capa absorbadora. Y el efecto de la incorporación de una capa HRT (*high-resistance transparent*) de  $SnO_2$  a la estructura. Así mismo, se describe el comportamiento de una heterounión  $ZnO/Sb_2S_xSe_{3-x}$  con eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) de 2.9% y el mejoramiento de la eficiencia de conversión fotovoltaica hasta 7.34% en una estructura desarrollada con una bicapa de  $ZnS/CdS$  y  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .

Finalmente se presentan las conclusiones generales de los resultados más importantes obtenidos, así como trabajo futuro.

# Producción científica

---

La investigación realizada en este proyecto ha resultado en las siguientes publicaciones y asistencia a congresos internacionales:

## Publicaciones en revistas

F. De Bray-Sánchez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Systematic Variation of Material Characteristics with Chemical Composition in Antimony Sulfide Selenide Thin Films and Its Relevance to Solar Cell Performance, *Phys. Status Solidi*. 218 (2021) 2000822. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pssa.202000822>.

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, *J. Solid State Sci. Technol.* 9 (2020) 65020. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/abaaf6>.

F.D.B. Sánchez, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Optimum chemical composition of antimony sulfide selenide for thin film solar cells, *Appl. Surf. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.076>.

## Participación en congresos

Fabiola De Bray Sanchez, M. T. Santhamma Nair, P.Karunakaran Nair, Composición química y parámetros de celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio preparadas por evaporación térmica, XV Taller de Física de la Materia Condensada y Molecular, 2021.

Fabiola De Bray Sanchez, M. T. Santhamma Nair, P.Karunakaran Nair, Material and device characteristics of antimony sulfide selenide for thin film solar cells prepared using twin-source thermal evaporation, XXIX International Materials Research Congress - IMRC 2021, 2021.

Fabiola De Bray Sanchez, M. T. Santhamma Nair, P.Karunakaran Nair Basic improvements in antimony chalcogenide thin films to build efficient and stable solar cells, 2019 MRS Fall Meetings & Exhibits, Boston, Massachusetts, 2019.

Fabiola De Bray Sanchez, M. T. Santhamma Nair, P.Karunakaran Nair Solar cells of up to 6% conversion efficiency using antimony sulfide-selenide thin films, 2018 EMRS Spring Meeting and Exhibit (European Materials Research Society), Strasbourg, Francia, 2018.

## Resumen

---

Los calcogenuros de antimonio y de estaño se proyectan como materiales absorbedores para su aplicación en celdas solares debido a su bajo costo y a su disponibilidad en varios partes del mundo. Las soluciones sólidas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  ofrecen una oportunidad única para diseñar materiales absorbedores para celdas solares con una brecha de energía óptica ( $E_g$ ) dentro de los extremos de 1.88 eV de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y 1.1 eV de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Esta tesis presenta los resultados de la fabricación de celdas solares de película delgada utilizando como capa absorbedora soluciones sólidas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . También, se presenta un análisis teórico sobre las eficiencias de conversión fotovoltaica alcanzables en celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , así como, en celdas solares de sulfuro de estaño utilizando diferentes materiales como capas ventana/buffer.

Las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  utilizadas en celdas solares son depositadas por evaporación térmica de compuestos de Sb-S-Se elaborados por precipitación química o de compuestos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  disponibles comercialmente (de marca Sigma-Aldrich). Las películas delgadas presentan una  $E_g$  de 1.29 - 1.6 eV, un coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ )  $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$  en la región visible y una fotoconductividad de  $10^{-6} - 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Se desarrollaron heterouniones con dichas capas absorbedoras y diferentes capas buffer/ventana de CdS, ZnO,  $\text{SnO}_2$  o una bicapa de ZnS/CdS. Como contacto trasero se utilizaron electrodos de pasta de grafito coloidal pintados sobre la película delgada de calcogenuros de antimonio en área de 0.2 – 1  $\text{cm}^2$ . La celda solar con una capa ventana de CdS de 100 nm con estructura vidrio/FTO( $\text{SnO}_2$ :F)/CdS(100 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag mostró un voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) de 0.418 V, una densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de 31.4  $\text{mA cm}^{-2}$ , un factor de llenado ( $FF$ ) de 0.52 y una eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) de 6.84%. Reduciendo el espesor de la capa de CdS e incorporando una capa de ZnS como capa buffer, la celda FTO/ZnS-CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag mostró mejores parámetros:  $V_{oc}$  de 0.435 V,  $J_{sc}$  de 32.9  $\text{mA cm}^{-2}$ ,  $FF$  de 0.52 y una  $\eta$  de 7.34%. Este resultado es comparable con lo que se reporta en otros grupos a nivel mundial para celdas solares de este material absorbedor.

La simulación en SCAPS 1D muestra que los parámetros de las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  pueden mejorarse ajustando cuidadosamente el valor de  $\text{Se}/(\text{S} + \text{Se})$  a lo largo del espesor de las películas, de forma que sea 0 en la interface con la capa ventana y 1 cerca de la interface con el contacto trasero. Así como, reduciendo la densidad de defectos a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . En celdas solares de sulfuro de estaño cúbico, las heterouniones con  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  pueden alcanzar una eficiencia de conversión fotovoltaica de 12.8%, con una  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $FF$  de 21.7  $\text{mA/cm}^2$ , 1.02

V, 0.57, respectivamente. Se establece la posibilidad de incorporar una capa  $p^+$  como solución al problema de la baja densidad de dopaje de los calcogenuros de antimonio.

## Abstract

---

Antimony chalcogenides and tin chalcogenides of band gaps in the range of 1 to 1.8 eV have prospects as candidate absorber materials in thin film solar cells due to their low toxicity and availability in many minerals spread over different parts of the world. Solid solutions of  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  offer a unique opportunity to design solar cell absorber materials with optical band gaps within the extremes of 1.88 eV of  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and 1.1 eV of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . This thesis deals with the results on fabrication of solar cells using absorber thin films of solid solutions of antimony sulfide selenide,  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , and the theoretical analyses on the photovoltaic conversion efficiencies achievable in solar cells of these absorbers as well as of tin sulfide with different window/buffer materials.

The thin films of  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  used in the solar cells were deposited by thermal evaporation of compounds of Sb-S-Se produced by chemical precipitation or of solid mixtures of commercially available (Sigma-Aldrich)  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . The films have optical band gaps varying from 1.29 - 1.6 eV, depending on the value of  $x$ , with absorption coefficients of  $> 10^5 \text{ cm}^{-1}$  in the visible region. They show photoconductivity in the range of  $10^{-6} - 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Heterojunction solar cells were developed using these thin films as absorbers and CdS, ZnO, or ZnS/CdS bilayer as buffer/window on  $\text{SnO}_2$ : F (FTO as TCO)–coated glass substrate. Colloidal graphite paste printed in  $0.2 - 1 \text{ cm}^2$  area on the antimony chalcogenide thin films served as the back contacts and defined the cell area. With a thin film of CdS of 100 nm thickness as buffer, the solar cell of glass/FTO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag structure showed an open circuit voltage ( $V_{oc}$ ) of 0.418 V, a short circuit current density ( $J_{sc}$ ) of  $31.4 \text{ mA cm}^{-2}$ , and a conversion efficiency ( $\eta$ ) of 6.84 % with Fill Factor ( $FF$ ) of 0.52. However, with ZnS/CdS consisting of a thinner CdS layer as buffer, the cell FTO/ZnS-CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag showed better parameters:  $V_{oc}$ , 0.435 V;  $J_{sc}$ ,  $32.9 \text{ mA cm}^{-2}$ ; and  $\eta$ , 7.34%. These solar cells of  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  of 6.8% photovoltaic conversion efficiencies showed remarkable stability in parameters for almost two years after their fabrication.

Modelling by SCAPS 1D shows that the solar cell parameters can be improved by carefully adjusting the value of  $\text{Se}/(\text{S} + \text{Se})$  along the thickness of the  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  absorber films in such a way that it is 0 at the interface with the buffer and 1 near the interface with the back contact, and by reducing the density of defects to  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . In the case of solar cells of cubic SnS (SnS-CUB) thin films, heterojunctions with  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  window layers can produce conversion efficiencies of up to 12.8 % with a  $J_{sc}$  of  $21.7 \text{ mA/cm}^2$ , a  $V_{oc}$  of 1.02 V and a  $FF$  of 0.57. The deficiencies in the solar cell parameters due to the low doping densities in these absorbers may be overcome by integrating a layer of p+ conductivity in the cell structure.

# Índice

---

Prefacio.....	I
Producción científica.....	III
Resumen .....	IV
<b>CAPÍTULO 1 Antecedentes .....</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción .....	1
1.2 Celdas solares de película delgada.....	3
1.2.1 Celdas solares de calcogenuros de antimonio .....	3
1.2.1.1 Celdas solares de selenuro de antimonio ( $Sb_2Se_3$ ).....	3
(Buffer/ventana)/ $Sb_2Se_3$ .....	4
1.2.1.2 Celdas solares de sulfuro de antimonio ( $Sb_2S_3$ ) .....	6
(Buffer/ventana) / $Sb_2S_3$ .....	6
1.2.1.3 Celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio ( $Sb_xS_xSe_{3-x}$ ).....	7
(Buffer/ventana) / $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	8
1.2.2 Celdas solares de calcogenuros de estaño (SnS) .....	10
1.3 Avance de investigación en el grupo de trabajo .....	11
1.4 Alcances del proyecto.....	14
<b>CAPÍTULO 2 Desarrollo de películas delgadas de <math>Sb_2S_xSe_{3-x}</math> por evaporación térmica en vacío.....</b>	<b>15</b>
2.1 Introducción .....	15
2.2 Películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico... 16	
2.2.1 Elaboración y caracterización de sólidos de Sb-S-Se por precipitación en baño químico .....	16
2.2.2 Desarrollo de películas delgadas $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico .....	19
2.2.3 Métodos de caracterización de películas delgadas .....	22
2.2.4 Resultados y discusiones .....	23
2.2.4.1 Composición química y morfología de la superficie de las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	23

2.2.4.2 Difracción de rayos-X (DRX) y estructura cristalina .....	24
b) La Ley de Vegard para red cristalina de las soluciones sólidas .	26
c) Análisis de profundidad de muestreo en GIXRD.....	26
2.2.4.3 Propiedades ópticas.....	29
2.2.4.3 Conductividad eléctrica .....	32
2.3 Películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ .....	33
2.3.1 Experimental.....	34
2.3.2 Resultados y discusiones .....	36
2.3.2.1 Composición química y morfología.....	36
2.3.2.2 Estructura cristalina .....	38
2.3.2.3 Análisis de propiedades ópticas .....	42
2.3.2.4 Fotoconductividad en películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	46
Producto $\mu\tau$ .....	47

## **CAPÍTULO 3 Análisis de heterouniones de calcogenuros de estaño y de calcogenuros antimonio .....**

3.1 Introducción .....	52
3.1.1 Absorbedor .....	52
3.1.2 Buffer/ventana .....	53
3.1.3 Modelado del desempeño de celdas solares .....	55
3.2 Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	56
3.2.1 Diagrama de bandas planas.....	56
3.2.2 Estimación de máxima eficiencia de conversión fotovoltaica.....	59
3.2.3 Análisis de heterouniones (ventana/buffer) / $Sb_2S_xSe_{3-x}$ en SCAPS-1D .....	61
3.2.3.1 Simulación CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	64
3.2.3.2 Variación sistemática del contenido de S en la capa absorbora .....	64
3.2.3.3 Composición graduada de la capa absorbora .....	65
3.2.3.4 Capa $p^+$ en celdas solares .....	67
3.2.3.5 Efecto de la densidad de defectos en la capa absorbedor .....	70
3.2.3.6 Heterounión $Cd_xZn_{1-x}S/Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	72
3.3 Celdas solares de SnS .....	73
3.3.1 Análisis de heterouniones (ventana/buffer)/SnS en SCAPS - 1D.....	73
3.4 Conclusiones .....	76

<b>CAPÍTULO 4 Celdas solares de películas delgadas de <math>Sb_2S_xSe_{3-x}</math></b> .....	<b>78</b>
4.1 Introducción .....	78
4.2 Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico. ....	79
4.2.1 Experimental.....	79
4.2.1.1 Desarrollo de estructuras fotovoltaicas .....	79
4.2.1.2 Componentes de una celda solar .....	80
a) Contacto frontal.....	80
b) Desarrollo de películas delgadas ventana y buffer. ....	80
c) Desarrollo de películas delgadas absorbedoras de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica en vacío.....	81
d) Contacto trasero .....	83
4.2.1.3 Métodos de caracterización de celdas solares.....	83
4.2.2 Resultados y discusión.....	84
4.2.2.1 Celdas solares de $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	84
a) Análisis DRX .....	84
b) Característica J-V de las celdas solares con estructura FTO/ $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}/C-Ag$ .....	85
c) Característica EQE de las celdas solares con estructura FTO/ $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}/C-Ag$ .....	87
d) Prototipo de mini modulo fotovoltaico.....	88
4.2.2.2 Celdas solares de $ZnO/Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	89
a) Análisis de estructura cristalina.....	89
b) Característica J-V .....	90
4.2.2.3 Incorporación de una capa HRT ( <i>high-resistance transparent</i> ) en celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . ....	91
4.3 Heterouniones de $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ .....	93
4.3.1 Experimental.....	94
4.3.2 Resultados y discusión.....	94
4.3.2.1 $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	94
a) Morfología y Estructura cristalina .....	94
b) Parámetros ópticos de una celda solar .....	97
c) Característica J-V .....	100
c) Eficiencia cuántica externa.....	102



d) Análisis estadístico y escalabilidad de las celdas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .	104
e) Estabilidad de las celdas .....	106
4.3.2.2 Bicapa de ZnS/CdS en celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .....	108
4.4 Conclusiones .....	111
<b>CONCLUSIONES GENERALES .....</b>	<b>112</b>
Trabajos a futuro .....	114
Referencia.....	116
<b>APÉNDICE 1 .....</b>	<b>127</b>

## Índice de figuras

---

Figura 2.1 Espectros de emisión de rayos X (EDS) producidos por un haz de electrones con energía de 7 keV incidente sobre los polvos de precipitado químico A y B.....	18
Figura 2.2 Sistema de evaporación térmica en vacío (Torr-International): 1) Postes de cobre, 2) portamuestras, 3) lámparas de tubo de cuarzo, 4) sensor de espesor y 5,6) shutter [77].	20
Figura 2.3 Espectros de emisión de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las películas a,b y c. Los recuadros muestran las micrografías electrónicas de emisión de campo de la superficie (FESEM) de las películas. ....	24
Figura 2.4 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “a” depositada por evaporación térmica.....	25
Figura 2.5 Patrón DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “b” depositadas por evaporación térmica.....	25
Figura 2.6 Patrón DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “c” depositadas por evaporación térmica.....	25
Figura 2.7: Espectros de a) reflectancia óptica, R, y b) transmitancia, T, de las películas (a), (b) y (c) con composición $Sb_2S_{1.9}Se_{1.1}$ , $Sb_2S_2Se_1$ y $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$ , respectivamente. ....	29
Figura 2.8 Variación de coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) con energía de fotón( $h\nu$ ) y análisis Tauc ( $\alpha h\nu$ ) <sup>23</sup> frente ( $h\nu$ ). ....	30
Figura 2.9 Densidad de corriente fotogenerada ( $JL$ ) en función del espesor (d) para (b) y (c) con películas delgadas (b) con composición $Sb_2S_2Se_1$ y $E_g$ de 1.53 eV y (c) con composición $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$ y $E_g$ de 1.43 eV.....	32
Figura 2.10 Fotoconductividad de las películas (a), (b), y (c).....	33
Figura 2.11 a) Espectros de emisión de dispersión de energía de rayos X (EDS) medidos con un haz de energía de 7 keV y sobre las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, b) datos de la película después de un tratamiento térmico (TT) a 300 °C durante 30 min en una presión de 20 torr, c) micrografía de la película E. ....	38
Figura 2.12 Patrones de difracción para $\delta$ de 0.5°, 1° y 2.5° medidos sobre sustratos de vidrio Corning para la película A, en la parte inferior se muestran los Patrones de difracción de los archivos PDF para el $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$ .....	39

Figura 2.13 Patrones de difracción para $\delta$ de $0.5^\circ$ , $1^\circ$ y $2.5^\circ$ medidos sobre sustratos de vidrio Corning para la película E. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el $\text{Sb}_2\text{S}_3$ y $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .....	40
Figura 2.14 Patrones de difracción para $\delta$ de $0.5^\circ$ , $1^\circ$ y $2.5^\circ$ de la película E medidos en una estructura vidrio/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Se observa la diferencia en las intensidades del pico (020) con respecto al ángulo rasante en la medición. ....	42
Figura 2.15 Espectros de transmitancia ( $T$ ), reflectancia óptica ( $R$ ) y [ $T + R$ ] de las películas A hasta E.....	44
Figura 2.16 a) Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) vs energía ( $h\nu$ ) para las películas A-E; b) Graficas ( $\alpha h\nu$ ) frente ( $h\nu$ ) muestra los valores de $E_g$ para las películas A-E; c) Variación de la $E_g$ de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con respecto a la composición ( $x/3$ ) cuando se expresan como $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{x/3}(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{(1-x/3)}$ , que adopta la formación de las soluciones sólidas $\text{A}_y\text{B}_{1-y}$ con $y = x/3$ . ....	45
Figura 2.17 Densidad de corriente fotogenerada ( $JL$ ) en función del espesor ( $d$ ) para las películas A-E. ....	46
Figura 2.18 Conductividad eléctrica para las películas A-E medidas bajo iluminación. ....	46
Figura 2.19 a) Distribución espectral del flujo de fotones de la lámpara de tungsteno-halógeno, b) transmitancia óptica del filtro pasabanda de 700 nm, c) tasa de absorción volumétrica de fotones.....	48
Figura 2.20 Fotoconductividad de la película C y E bajo iluminación uniforme con una intensidad de iluminación de $850 \text{ W/m}^2$ de una lámpara de tungsteno halógeno (línea punteada) y bajo iluminación monocromática de longitud de onda de 700 nm (línea continua). ....	49
Figura 3.1 Ecuaciones de operación celdas solares.....	54
Figura 3.2 a) Diagrama de bandas planas de los dos semiconductores b) Diagrama esquemático de los niveles de energía para una heterounión $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$ en estado estacionario sin iluminación. ....	58
Figura 3.3 a) Posición del MBC y MBV para calcogenuros de antimonio, b) variación de la $E_g$ de los calcogenuros de antimonio con respecto al contenido de azufre y c) absorción de los calcogenuros de antimonio. ....	62
Figura 3.4 predicción de alineamiento de bandas entre $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ y algunos materiales ventana como $\text{CdS}$ , $\text{ZnS}$ , $\text{ZnO}$ y $\text{SnO}_2$ [10,93–95].....	63
Figura 3.5 a) Diagrama de bandas y parámetros b) $J_{sc}$ , c) $V_{oc}$ y d) $\eta$ de una heterounión $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ con variación sistemática del contenido de S. ....	65

Figura 3.6 Diagrama de bandas para un material con variación lineal de $E_g$ en función de la posición (espesor total $d$ ). Para simplificar, hemos supuesto que el cambio de $E_g$ se debe principalmente a la variación de la banda de conducción (afinidad electrónica).....	66
Figura 3.7 Efecto de diferentes perfiles de contenido de Se ( $E_g$ graduada) de las películas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ en las parámetros b) $V_{oc}$ , c) $J_{sc}$ y d) $\eta$ de una heterounión $CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}$ . ....	67
Figura 3.8 Influencia de la concentración de dopaje de $Sb_2S_{0.44}Se_{2.56}$ ( $p^+$ ) en los parámetros a) $J_{sc}$ , b) $V_{oc}$ , c) $FF$ y d) $\eta$ de una heterounión $CdS/Sb_2S_{0.44}Se_{2.56}$ .....	69
Figura 3.9 Variación de los parámetros de los dispositivos a) $J_{sc}$ , b) $V_{oc}$ , c) $FF$ y d) $\eta$ con respecto a la densidad de defectos ( $N_t$ ).....	70
Figura 3.10 a) diagrama de bandas de una heterounión de $ZnS/Sb_2S_3$ y b) $ZnS/Sb_2Se_3$ . ...	72
Figura 3.11 Posición del MBC y MBV y variación de la $E_g$ para $Cd_xZn_{1-x}S$ , $Sb_2S_3$ y $Sb_2S_3$ .....	73
Figura 3.12 Alineación de bandas entre el SnS-ORT, SnS-CUB y varios materiales ventana utilizados en celdas solares.....	74
Figura 3.13 a) diagrama de bandas de energía entre $CdS/SnS-ORT$ , b) curva J-V para una heterounión $CdS/SnS-ORT$ . ....	75
Figura 3.14 a) Diagrama de bandas de energía de $CdS$ y $SnS-CUB$ , b) diagrama de bandas de energía entre $CdS/SnS-ORT$ .....	75
Figura 3.15 a) diagrama de bandas de energía entre $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/SnS-CUB$ , b) curva J-V para una heterounión $Cd_{0.2}Zn_{0.8}S/SnS-CUB$ . ....	76
Figura 4.1 secuencia del proceso de fabricación de una celda solar en configuración superestrato con estructura $FTO/CdS/Sb_2S_xSe_{3-x}/C-Ag$ .....	79
Figura 4.2 a) Cuatro sustratos $FTO/CdS$ y dos portaobjetos de vidrio Cornig sujetos en un plato de portamuestras de acero inoxidable de 15 cm de diámetro; b) Cámara de evaporación, el plato de portamuestras se sujeta a un eje giratorio dentro de la cámara y durante el proceso de evaporación es calentado por cuatro lámparas de halógeno. ....	82
Figura 4.3 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de $0.5^\circ$ de la película delgada (a) depositada sobre una estructura vidrio/ $FTO/CdS$ .....	84
Figura 4.4 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de $0.5^\circ$ de la película delgada (b) depositada sobre una estructura vidrio/ $FTO/CdS$ .....	84
Figura 4.5 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de $0.5^\circ$ de la película delgada (c) depositada sobre una estructura vidrio/ $FTO/CdS$ .....	85

Figura 4.6 Características $J - V$ de las celdas solares a, b y c con área de $0.2-0.3 \text{ cm}^2$ ; y de las celdas de área más grande a', b' y c' .....	86
Figura 4.7 a) Datos de EQE para las celdas (a), (b) y (c); b) Las estimaciones de $J_{sc}$ de las células obtenidas de EQE y la distribución espectral de la densidad de flujo de fotones para la radiación solar AM 1.5 G son: (a) $15 \text{ mA /cm}^2$ ; (b) $15.1 \text{ mA /cm}^2$ y (c) $21 \text{ mA /cm}^2$ . 88	
Figura 4.8 Característica $I - V$ de 7 celda solares (c) con estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.7</sub> Se <sub>2.3</sub> /C-Ag conectadas en serie .....	89
Figura 4.9 Patrón XRD para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de $1^\circ$ de a) ZnO, b) ZnO/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub> , c) CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub> y d) Vidrio/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub> . .....	90
Figura 4.10 a) Curva $J-V$ de celdas TCO/ZnO/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub> /C-Ag con área de $0.25 \text{ cm}^2$ (EC1) y $1 \text{ cm}^2$ (EG1). .....	91
Figura 4.11 Esquema de la celda solar en configuración superestrato y estructura FTO/SnO <sub>2</sub> /CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> /C-Ag.....	92
Figura 4.12 Eficiencia cuántica externa de las celdas solares con CdS de 90 nm, SnO <sub>2</sub> /CdS (60 nm) y SnO <sub>2</sub> /CdS (45 nm). .....	93
Figura 4.13 a) Celda solar en configuración superestrato con estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag, b) sección transversal de una estatura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> . .....	95
Figura 4.14 Patrones de difracción para $\delta$ de $0.5^\circ$ , $1^\circ$ y $2.5^\circ$ medidos en una estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> para la película A. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	96
Figura 4.15 Patrones de difracción para $\delta$ de $0.5^\circ$ , $1^\circ$ y $2.5^\circ$ medidos en una estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> para la película E. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> y Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> .....	96
Figura 4.16 a) muestra el espectro de transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) de a) un sustrato vidrio/película C (Sb <sub>2</sub> S <sub>1.24</sub> Se <sub>1.76</sub> ) y vidrio/película E (Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.54</sub> ). Se observa la transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) de una estructura Vidrio/FTO/CdS/(C-Sb <sub>2</sub> S <sub>1.76</sub> Se <sub>1.24</sub> o E-(Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> ) cuando la luz incide del lado b) de la película de Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> y c) del vidrio. ....	98
Figura 4.17 a) Densidad de corriente fotogenerada ( $JL(\lambda)$ ) para las películas de CdS, C (Sb <sub>2</sub> S <sub>1.24</sub> Se <sub>1.76</sub> ) y E(Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> ) para un espesor limite, densidad de corriente foto-generada ( $JL$ ) en función del espesor ( $d$ ) para b) la películas de CdS y c) para las películas C y E . 100	
Figura 4.18 Curvas $J-V$ de las celdas solares A - E con estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> /C-Ag con área de $0.5 \text{ cm}^2$ .....	101

Figura 4.19 a) Curvas de EQE vs $\lambda$ de las celdas A-E, b) $EQE$ de las celdas solares A y B y transmitancia óptica para una película de CdS (eje vertical derecho).....	103
Figura 4.20 La grafica muestra un ajuste cuadrático de la $d(EQE)/d\lambda$ en función de la longitud de onda para determinar mejor los puntos de inflexión en el análisis.....	104
Figura 4.21 Distribución de los valores en los parámetros: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente fotogenerada de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), resistencias en serie ( $r_s$ ) y en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) vs $Eg$ . ...	105
Figura 4.22 Curvas $J-V$ de las celdas solares A - E con estructura FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub> /C-Ag con área de 1 cm <sup>2</sup> , a) utilizando un simulador solar y b) bajo radiación solar (980 W/m <sup>2</sup> y la $J_{sc}$ fue normalizada a 1000 W/m <sup>2</sup> ).....	106
Figura 4.23 Característica $I-V$ de un prototipo de modulo fotovoltaico con un área activa de 7 cm <sup>2</sup> que consiste en siete celdas de la película E conectadas en serie, medido bajo radiación solar a 980 W/m <sup>2</sup> . .....	106
Figura 4.24 Características de las celdas solares D y E registradas despues de ser calentadas adurante 72 h a 80 °C y expuestas a la radiación solar durante 12 h en Marzo de 2020. ..	107
Figura 4.25 Curva EQE de las celdas solares D y E registradas despues de ser calentadas adurante 72 h a 80 °C y expuestas a la radiación solar durante 12 h en Marzo de 2020. ..	107
Figura 4.26 Característica $I - V$ de un prototipo de modulo fotovoltaico con un área activa de 7 cm <sup>2</sup> que consiste en siete celdas de la película E conectadas en serie, medido bajo radiación solar a 980 W/m <sup>2</sup> después de ser calentadas durante 72 h a 80 °C y expuestas a la radiación solar durante 12 h en marzo de 2020.....	108
Figura 4.27 $J-V$ de las celdas solares con estructura A) FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag bajo radiación de 1000 W/m <sup>2</sup> .....	110
Figura 4.28 Característica EQE de las celdas solares A) FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag .....	110
Figura A1 Patrón de DRX de las películas delgadas de CdS en haz rasante ( $\delta = 0.5^\circ$ ), sin y con tratamiento térmico posdepósito.....	128
Figura A2 a) Transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) óptica de una película de CdS con espesor de 100 nm, b) coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) vs energía del fotón $h\nu$ , c) análisis ( $\alpha h\nu$ ) frente ( $h\nu$ ).....	128
Figura A3 Fotorrespuesta de una película delgadas de CdS con un espesor de 100 nm. ....	130
Figura A4 Patrones de difracción para $\delta$ de $0.5^\circ$ de a) ZnS, b) CdS y c) bicapa de ZnS/CdS .....	132

Figura A5 Conductividad eléctrica de una película de ZnS con espesor de 50 nm. .... 133

## Índice de tablas

---

Tabla 1.1 Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ...	9
Tabla 1.2 Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ y de $\text{SnS}$ como absorbedores desarrolladas por el grupo de trabajo. ....	13
Tabla 2.1 Formulación para generar sólidos de Sb-Se-S por baño químico. ....	17
Tabla 2.2 Composición química de los sólidos de Sb-S-Se obtenido por precipitación química. ....	18
Tabla 2.3 Diferentes mezclas sólidas utilizadas como fuente en la evaporación térmica ....	21
Tabla 2.4 Profundidad de muestreo ( $SD$ ) en las películas delgadas de $\text{Sb}_2(\text{S/Se})_3$ y sus soluciones sólidas por el haz de $\text{Cu-K}_\alpha$ en los diferentes ángulos rasantes ( $\delta$ ) de GIXRD junto con otros parámetros relevantes .....	28
Tabla 2.5 Estimación de la composición química de las películas de $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$ depositadas sobre vidrio. El cálculo se realiza a partir de la distancia interplanar ( $d$ ) para el plano ( $120$ ) de los patrones GIXRD mostrados en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6 para la incidencia rasante con ángulo ( $\delta$ ) de $0.5^\circ$ y $1^\circ$ .....	29
Tabla 2.6 Cantidad de cada compuesto binario colocado en los cinco experimentos.....	34
Tabla 2.7 número de moles de Sb, S y Se disponible en el Crisol 1. ....	35
Tabla 2.8 Estimación de la composición de las películas A hasta la E. En la columna 2 se muestra la composición considerando la disponibilidad de Sb, S y Se ( $\times 10^{-3}$ mol) en el Crisol 1. La columna 3 muestra la composición de las películas, considerando una sustitución de átomos de S por átomos de Se ( $1.9 \times 10^{-3}$ moles) durante el proceso. ....	35
Tabla 2.9 Porcentaje atómico y composición química de las películas de A hasta la E obtenidas por EDS y el porcentaje atómico de Se (Se (%)) del Crisol 2 que se incorporó a la película delgada y estimación de la $E_g$ considerando una variación lineal con respecto a la composición.....	36
Tabla 2.10 Valores de $2\theta$ , distancia interplanar $d_{(hkl)}$ , e intensidades relativas (%) de los picos de difracción reportados para $\text{Sb}_2\text{S}_3$ (PDF 42-1393) y $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ (PDF 15-0861) .....	40
Tabla 2.11 Variación de la composición a través de espesor de las películas A y E de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ; variación de los parámetros de red y volumen de la celda unitaria para cada profundidad de muestreo; estimación de la $E_g$ con respecto a la composición a través del	



espesor. Se puede realizar una comparación con los datos obtenidos por EDS de la Tabla 2.9. .....	41
Tabla 2.12 Parámetros eléctricos de la películas C y E obtenidos a partir del análisis del producto $\mu\tau$ .....	49
Tabla 2.13 Parámetros de las películas A hasta E.....	50
Tabla 3.1 Parámetros de las películas de $Sb_2S_2Se_1$ y CdS.....	57
Tabla 3.2 Resumen de los parámetros ópticos de las películas A-E y los parámetros de celdas solares con estos parámetros.....	60
Tabla 3.3 Lista de parámetros de simulación para la estructura CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .....	64
Tabla 3.4 Lista de parámetros de simulación heterouniones de SnS.....	74
Tabla 4.1 Propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas absorbedoras de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . .....	82
Tabla 4.2 Estimación de la composición química de las películas de $Sb_2Se_xS_{3-x}$ depositadas sobre sustratos vidrio/FTO/CdS. El cálculo se realiza a partir de la distancia interpelaran ( $d$ ) para el plano (120) de los patrones GIXRD mostrados en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 para el ángulo rasante ( $\delta$ ) de $0.5^\circ$ .....	85
Tabla 4.3 Parámetros de celdas solares evaluados a partir de la curva $J-V$ de las mejores celdas: resistencia en serie ( $r_s$ ), resistencia en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ), $J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ ), $V_{oc}$ (V) y eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ) evaluados bajo condiciones estándar con espectro de radiación AM 1.5 ( $1000 W/m^2$ ) a $25^\circ C$ .....	87
Tabla 4.4 Parámetros de celdas solares con estructura TCO/ZnO/ $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$ /C-Ag con área de $0.25 cm^2$ (EC1) y $1 cm^2$ (EG1) para un espectro solar AM 1.5 de $1000 W/m^2$ .....	91
Tabla 4.5 Parámetros de celdas solares: $J_{sc}$ , $V_{oc}$ , $FF$ , $r_s$ , $r_p$ y $\eta$ para un espectro solar AM 1.5 de $1000 W/m^2$ . .....	92
Tabla 4.6 Parámetros de las celdas solares A - E en un área de $0.5 cm^2$ y $1 cm^2$ . También se presenta las características de un prototipo de modulo fotovoltaico de $7 cm^2$ de la película E: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente fotogenerada ( $J_{sc}$ ), resistencias en serie ( $r_s$ ) y en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) .....	101
Tabla 4.7 Parámetros de las celdas solares D y E en un área de $0.5 cm^2$ ; y de un prototipo de modulo fotovoltaico de $7 cm^2$ de la película E conectadas en serie, medidos despues de ser calentadas durante 72 h a $80^\circ C$ y expuestas a la radiación solar durante 12 h en marzo de 2020. ....	108

Tabla 4.8 Comparación de los parámetros $J_{sc}$ , $V_{oc}$ , $FF$ , $r_s$ , $r_p$ y $\eta$ de las celdas solares A) FTO/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> /C-Ag bajo radiación de 1000 W/m <sup>2</sup> .....	110
Tabla A1 Composición de baño químico para el depósito de CdS.[110].....	127
Tabla A2 Formulación para depósito químico de ZnS.....	131

## Nomenclatura

---

$\alpha$	Coefficiente de absorción óptica
$X$	Afinidad electrónica de un semiconductor
$\Phi$	Función de trabajo
$\Omega$	Angulo haz rasante para XRD
$\epsilon_r$	Permitividad relativa
$\lambda$	Longitud de onda
$\eta$	Eficiencia de conversión de energía eléctrica
$\mu$	Movilidad de los portadores de carga
$\rho$	Resistividad eléctrica
$\sigma$	Conductividad eléctrica
$\sigma_{dark}$	Conductividad eléctrica en oscuridad de un semiconductor
$\sigma_{light}$	Conductividad eléctrica en luz de un semiconductor
$A$	Área (es utilizada para referirse al Área de un electrodo)
$AE$	Afinidad electrónica
$BC$	Banda de conducción
$BV$	Banda de valencia
$C$	Capacitancia
$D$	Diámetro de cristal
$DRX$	Difracción de rayos-X
$d$	Espesor de una película delgada
$d$	Distancia interplanar
$E_g$	Brecha de energía
$EI$	Energía de ionización
$EN$	Electronegatividad
$EQE$	Eficiencia cuántica externa
$E_F$	Energía de Fermi
$FF$	Factor de llenado de una celda solar
$J_L$	Densidad de corriente fotogenerada

$J_0$	Densidad de corriente de saturación
$J_{sc}$	Densidad de corriente de corto circuito de una celda solar
$K_{ps}$	Producto de solubilidad
$n$	Índice de refracción
$n_i$	Densidad de portadores de carga de un semiconductor
$n_n$	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo-n (electrones)
$N_{ph\lambda}$	Flujo de fotones
$p_p$	Densidad de portadores de carga mayoritarios de un semiconductor tipo-p (huecos)
$R$	Reflectancia óptica de una película delgada.
$r_p$	Resistencias en paralelo de una celda solar.
$r_s$	Resistencias en serie de una celda solar
$R_{\square}$	Resistencia de cuadro
$T$	Transmitancia óptica de una película delgada
$V_{bi}$	Voltaje interno de una celda
$V_{oc}$	Voltaje de circuito abierto de una celda solar

# CAPÍTULO 1

## Antecedentes

---

### 1.1 Introducción

En las últimas décadas, ha existido un rápido aumento de la demanda de energía a nivel mundial. El 63.1% de esta energía es generada a partir de combustibles fósiles [1,2]. La dependencia del sistema energético a los combustibles fósiles junto al aumento sucesivo en los precios de estos [2] y la creciente contaminación por emisiones de gases de efecto invernadero debido a los procesos de producción de energía han planteado la inminente necesidad de un suministro de energía limpia, asequible y sostenible.

La transición energética de combustibles fósiles a energías limpias es un proceso lento debido al gigantesco sistema energético. En la última década, la producción de energía a partir de fuentes de energía limpias paso de 13 a 15.7% del total de la energía primaria consumida a nivel mundial [1], de los cuales la nuclear representa el 4.3%. La generación de energía a partir de fuentes renovables tuvo un crecimiento significativo de 3.6% de 2010 a 2019.

La electricidad es solo un componente del consumo total de la energía. El 36.7% de la electricidad producida en 2019 provino de fuentes de energía limpias y las energías renovables supusieron el 26.3% de este valor. Aproximadamente el 2.7% de la energía eléctrica fue producido por tecnología fotovoltaica que representa el 1.1% de la energía primaria consumida a nivel mundial [1].

Entre 2010 y 2020 la generación fotovoltaica paso de 34 a 821 TWh y tan solo en el último año experimentó un crecimiento del 23% [2]. El crecimiento de esta tecnología es impulsado principalmente por la reducción de costos. Se estima que el LCOE (*Levelized Cost of Energy* - costo nivelado de energía) paso de 0.381 a 0.057 \$/kWh en la última década [3]. Esta reducción de casi 80% en los costos es atribuida al avance tecnología que se ha logrado en los últimos años, desde el aumento de eficiencia en las celdas solares y módulos hasta la optimización en los procesos de producción. China es el mayor productor y consumidor de tecnología fotovoltaica en el mundo, alcanzando en 2020 los 253 TWp de potencia instalada, la cual representa casi un tercio de la capacidad mundial instalada.

A pesar de la expansión del mercado fotovoltaico aún existen algunas limitaciones que podrían frenar su crecimiento. Estas incluyen desde la cantidad de energía requerida para fabricar celdas solares de c-Si hasta la baja disponibilidad de uno o más elementos en el caso de las celdas solares de CdTe (Te), CIGS (In y Ga), c-Si (Ag).

Actualmente, las celdas solares de obleas de silicio dominan el mercado mundial de módulos fotovoltaicos. En 2020, estas representaron el 95% de la producción fotovoltaica [4]. El costo de esta tecnología es de 0.25 \$/W, y más del 80% de este es atribuido a los materiales. Por ejemplo, la Ag representa el 21% del costo total y se estima que cada celda requiere un aproximado de 100 mg de Ag. A pesar de la abundancia del Si, el proceso para producir Si de grado solar (99.999% de pureza) requiere altas cantidades de energía. Se estima que el consumo de energía por celda de Si es de 0.35 kWh [5].

Las tecnologías de película delgada represento el 5% de la producción fotovoltaica en el 2020 con una producción de 7.7 GWp. La tecnología de CdTe tuvo una participación del 79% de este mercado con una producción de 6.1 GWp [4] y un costo de 0.28 \$/W. El despliegue de esta tecnología requiere cantidades masivas de materia prima y las reservas mundiales de telurio se estiman en 31,000 Tm [6], por lo que la disponibilidad de telurio probablemente limitará la producción futura de celdas solares de CdTe [7].

Por otra parte, las celdas solares de CIGS representó el 0.9% de la producción mundial de módulos fotovoltaicos en 2020 [4]. Es la tecnología con mayor costo en el mercado actual. El precio es de aproximadamente 0.48 \$/W [5]. Uno de los retos que enfrenta esta tecnología es el uso de elementos raros como el indio y el galio. El indio se obtiene como subproducto del procesamiento de minerales de zinc, cobre y estaño, lo que complica tener una estimación de las reservas mundiales. En 2021, la producción de este metal fue de 920 Tm, y cerca del 65% del indio utilizado en la industria fue destinado a la fabricación de pantallas de cristal líquido. El galio, al igual que el indio, se obtiene como subproducto del procesamiento de otros minerales como aluminio y zinc. Es ampliamente utilizado en la industria de componentes microelectrónicos lo que genera una gran demanda a nivel mundial.

Se espera que la energía fotovoltaica desempeñe un papel fundamental en la transición energética, pero para que esto suceda antes se debe de asegurar el despliegue de esta tecnología a escala de TW. Las tecnologías fotovoltaicas del mercado actual aún deben enfrentar el suministro limitado de recursos que podría impedir su expansión.

## 1.2 Celdas solares de película delgada

Las tecnologías de celdas solares de película delgada han sido una industria creciente desde su presencia como una tecnología fotovoltaica hace más de 30 años [8]. Desde las tecnologías muy bien establecidas como son las de CdTe y CIGS hasta tecnologías emergentes han demostrado ser una opción competitiva en cuanto a eficiencia. Sin embargo, la comercialización requiere una buena estabilidad de los dispositivos y módulos bajo iluminación al aire libre. También, se debe asegurar la disponibilidad de materia prima para su producción y el bajo impacto ambiental durante todo su ciclo de vida.

### 1.2.1 Celdas solares de calcogenuros de antimonio

#### 1.2.1.1 Celdas solares de selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ )

El selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) es un compuesto inorgánico que existe en la naturaleza en forma de “antimonselite”. Este tiene una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red  $a = 1.159 \text{ nm}$ ,  $b = 1.174 \text{ nm}$ ,  $c = 0.395 \text{ nm}$  y un volumen de celda de  $0.515 \text{ nm}^3$  [9]. El punto de fusión de este material es de  $885 \text{ K}$ , posee una  $E_g$  directa de  $1.17 \text{ eV}$  ( $300 \text{ K}$ ), un coeficiente de absorción óptica  $>10^5 \text{ cm}^{-1}$  en longitudes de onda corta. Este material es naturalmente de conductividad tipo-p con una movilidad de huecos y electrones de  $\mu_e = 15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $\mu_p = 42 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y una permitividad relativa  $\epsilon_r = 15$  [10]. Rodríguez-Lazcano et al., reportó una conductividad para el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  de  $2 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  y una fotoconductividad de  $2 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [11].

El  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  posee una estructura cristalina unidimensional que difiere de la mayoría de los materiales utilizados para celdas solares inorgánicos tradicionales. Los portadores de carga se mueven mejor a lo largo de cadenas con orientación cristalina en la dirección [001], estas cadenas están unidas mediante enlaces covalentes de Sb-Se. Así mismo, las cadenas  $(\text{Sb}_4\text{Se}_6)_n$  de dirección [100] y [010] se mantienen unidas por fuerzas de van der Waals [12].

La orientación cristalina difiere de acuerdo al método de depósito de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Las condiciones de crecimiento que podrían generar diferencias en la composición atómica de Sb/Se y/o en la cristalinidad. Para obtener materiales de alta calidad y con menor cantidad de defectos, se han explorado diversos métodos de depósito: baño químico [13], evaporación térmica en vacío [14], pulverización catódica por radiofrecuencia [15], sublimación en espacio cercano [16], etc.

La tecnología de celdas solares basada en  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ha experimentado un rápido desarrollo hasta alcanzar una  $\eta$  (eficiencia de conversión fotovoltaica) de  $9.2\%$  [17]. El uso de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  como

capa absorbidora en dispositivos fotovoltaicos fue informado por primera vez por Messina et al., en 2006, reportando una  $\eta$  de 0.66% [13]. En 2014 Choi et al., y Zhou et al., reportaron una  $\eta$  de 3.21 y 2.26%, respectivamente [18,19].

En 2015 [12], se reportó una  $\eta$  de 5.6% en una unión simple CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en configuración superestrato. Se encontró que el rendimiento mejora al controlar la orientación cristalina de la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mediante la temperatura de sustrato durante el depósito. La película se compone de cadenas inclinadas de (Sb<sub>4</sub>Se<sub>6</sub>)<sub>n</sub> apiladas verticalmente sobre el sustrato. Se considera que una orientación preferencial de la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> en la dirección [211] mejora las características de la celda solar debido al mejor transporte de carga que reduce la  $r_s$  (resistencia en serie) de 8.455 a 3.8  $\Omega$  cm<sup>2</sup>.

### *(Buffer/ventana)/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>*

#### *Sulfuro de cadmio (CdS)*

El CdS es la capa de ventana más destacada en celdas solares de CdTe y también es una de las más utilizadas en celdas solares de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. Las heterouniones CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> han alcanzado  $\eta$  de 7.6% [20] y de 9.2% [17] en configuraciones superestrato y sustrato, respectivamente. En la heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, los portadores de carga minoritarios (electrones) fotogenerados en el Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (tipo-p) se mueven hacia el CdS (tipo n) por difusión y por acción del campo eléctrico interno. Los electrones son recolectados por el contacto frontal y los huecos por el contacto trasero [21]. Después del reporte en 2009 de Messina et al., [22] sobre una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, se han desarrollado diversos métodos para mejorar la eficiencia de esta heterounión.

En 2014, Liu et al., reportó una estructura análoga a las celdas de CIGS que consistía en FTO/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS/ZnO/ZnO:Al/Au con una  $\eta$  de 2.1% [14]. En 2015 [23], el mismo grupo informó que el desajuste en la red entre el CdS y el Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, así como, los enlaces colgantes en la interface son las principales causas de los estados de defecto en esta heterounión. También planteó que la adición de oxígeno durante el proceso de evaporación de la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> mejora significativamente la calidad de la heterounión a través de la pasivación de los defectos interfaciales.

Un problema asociado con el proceso de evaporación es la generación de vacancias de selenio que conduce a una conductividad tipo n en las películas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y que pueden actuar como centros de recombinación de los portadores de carga fotogenerados. Leng et al., utilizó un proceso de post-selenización durante la evaporación térmica para reducir estos efectos, y debido a esto se alcanzó una  $\eta$  de 3.7% [24].

En 2015, Zhou et al., [12] informó una  $\eta$  de 5.6% para un dispositivo ITO/CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/Au. La película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> se logró crecer con una orientación cristalina perpendicular al sustrato utilizando el método de evaporación térmica rápida ( $\sim 1 \mu\text{m min}^{-1}$ ), lo que mejoró el



transporte de carga. En 2018 Chen C et al., [25] reportó una estructura CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PbS QD (*Quantum Dots*) con  $\eta$  de 6.5%.

En 2019, Tao et al., reportó una  $\eta$  de 7.6% para la heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> incorporando una capa buffer de SnO<sub>2</sub> de 12 nm entre la película de ITO y CdS. La incorporación de la capa buffer reduce la tensión en la interface entre el TCO y la capa ventana, de esta forma mejora el transporte de electrones y suprime la recombinación de portadores de carga [26]. En 2019, Li et al., reportaron una  $\eta$  récord certificada de 9.2% con un alto factor de llenado (*FF*) de 0.703. Se presenta un modelo de crecimiento de nanovarillas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y se incorpora una capa delgada de TiO<sub>2</sub> para evitar la interdifusión de átomos de Sb en el CdS [17].

Además del acoplamiento de redes, la alineación de las bandas electrónicas en la interface debe optimizarse. Se ha demostrado que la ingeniería en la interface ventana/absorbedor en las celdas solares aumenta el rendimiento de los dispositivos debido a la mejora de las propiedades de transporte de portadores y la reducción de las pérdidas por recombinación.

### ***Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>)***

En los últimos años se han presentado heterouniones de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con diversas capas ventana alternativas al CdS. Actualmente, las celdas solares de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sensibilizadas utilizan principalmente TiO<sub>2</sub> como conductor de electrones. En 2014, Choi et al., presentó una estructura FTO/bulk-TiO<sub>2</sub>/mp-TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/HTM/HTL/Au con una  $\eta$  de 3.21% [18]. Phillips et al., observaron que las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> que crecían sobre TiO<sub>2</sub> presentaban vacíos, que se atribuyeron a la contaminación de la superficie y/o al alivio de la tensión debido al desajuste de la red en la heterounión. La heterounión TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alcanzó una  $\eta$  de 4.3% utilizando P3HT (Poly(3-hexylthiophene)) como recolector de huecos [27]. En 2018 se reportó una estructura FTO/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/PCDTBT/Au con una  $\eta$  de 6.56% [16]. Hobson et al., mostró que el cloro es un dopante superficial de tipo n en la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y presenta una heterounión tipo n-n<sup>+</sup> de TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alcanzando una  $\eta$  del 7.3% en estas celdas solares [28].

### ***Óxido de Zinc (ZnO)***

Wang et al., investigó la heterounión ZnO/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y observó que la orientación cristalina de la capa absorbadora estaba influenciada por la capa depositada previa a esta. Infiriendo que los defectos en el ZnO son importantes para mejorar el rendimiento del dispositivo. La capa de ZnO orientada al azar facilita el crecimiento secuencial de la película de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con orientación preferencial [221] y mostró una  $\eta$  de 5.93% [29].

### ***Oxido de estaño (SnO<sub>2</sub>)***

Lu et al., informó sobre una heterounión SnO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> donde lograron reducir la densidad de defectos interfaciales con un tratamiento térmico a 480 °C de la película de SnO<sub>2</sub>. El

dispositivo presentó una  $\eta$  de 3.05% y mostró estabilidad durante 333 días [30]. Las películas de SnO<sub>2</sub> también se han incorporado como capa buffer en una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> para reducir el espesor del CdS hasta un valor crítico de 10 nm, con la bicapa de CdS/SnO<sub>2</sub> se alcanza una  $\eta$  de 5.27% [31].

### 1.2.1.2 Celdas solares de sulfuro de antimonio (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)

El Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> es un compuesto que existe en la naturaleza en forma del mineral “Stibnite” y tiene una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red  $a = 1.122$  nm,  $b = 1.131$  nm,  $c = 0.389$  nm, y un volumen de celda unitaria de  $0.494$  nm<sup>3</sup> [9]. Posee una  $E_g$  directa de 1.88 eV (300 K) [10] y un coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ )  $>10^5$  cm<sup>-1</sup>. El Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tiene un punto de fusión de  $\sim 550$  °C y se han reportado películas de alta calidad cristalina a temperaturas  $< 350$  °C.

El desarrollo de celdas solares de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> inicia en 1993 cuando Savadogo y Mandal fabricaron la primera celda solar planar de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. De acuerdo al reporte, se depositó una película de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> de  $\sim 2$   $\mu$ m de espesor sobre sustratos de Si- tipo p, y la heterounión mostró una  $\eta$  de 5.19%. Se observó que el uso de ácido silicotúngstico promueve una orientación del grano cristalino hacia el plano (221) y la formación de una capa WO<sub>3</sub> lo que represento una drástica mejoría en el rendimiento de los dispositivos [32]. Y en 1994 el mismo grupo de trabajo, mostró una celda solar tipo barrera Schottky con estructura ITO/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/Pt con  $\eta$  de 5.5% [33].

#### (Buffer/ventana) /Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>

#### *Sulfuro de cadmio (CdS)*

Las heterouniones CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> han sido ampliamente reportadas y han mostrado  $V_{oc}$  mayores a 0.700 V. En 2007 Messina et al., reportó una estructura CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/PbS obtenida por la técnica de depósito químico con valores de  $\eta$  de 1.1%. La incorporación de la capa de PbS en la estructura contribuyó a la foto-generación de portadores de carga. Como contacto trasero se utilizó grafito que tiene una  $\Phi = 5$  eV y evitó la degradación de la celda solar por formación de compuestos indeseables. Posterior a este contacto se colocó plata para mejorar la recolección de portadores de carga [13].

En 2015, Escorcia- Garcia et al., reportó una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con una  $\eta$  de 1.27%, la película delgada de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> fue depositada por el método de evaporación térmica. Estas películas presentaron espesores de 110 nm y 450 nm, siendo esta ultima la que mostró mejor comportamiento en las estructuras fotovoltaicas FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(450 nm/C-Ag) [34]. Diversos trabajos han seguido analizando la heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> obtenidas mediante variados métodos de depósito. Zhang et al., presentó una estructura en configuración sustrato donde las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> son obtenidas por evaporación térmica de Sb metálico

y posteriormente se realizó un tratamiento térmico en ambiente de  $N_2/H_2S$  [35]. Zeng et al., [36] adoptó un método de deposición por transporte de vapor para el crecimiento de una película de  $Sb_2S_3$  de orientación casi vertical al sustrato, tal orientación vertical surge del déficit de azufre de la superficie de  $CdS$ , lo que crea un entorno beneficioso entre los enlaces colgantes de  $Cd^{2+}$  expuestos y los átomos de S en las moléculas de  $Sb_2S_3$ , se logró una  $\eta$  del 4.73% con una estructura ITO/ $CdS/Sb_2S_3/Au$ .

### ***Óxido de titanio ( $TiO_2$ )***

El  $TiO_2$  también ha sido ampliamente utilizado como capa ventana en estructuras basadas en  $Sb_2S_3$ . Se ha demostrado que los tratamientos posteriores a la superficie y el dopaje de esta capa son rutas eficaces para mejorar la capacidad de transporte de electrones [37]. En 2018 Han et al., modificó estratégicamente la capa  $TiO_2$  usando una sal inorgánica de haluro de zinc ( $ZnCl_2$ ,  $ZnBr_2$ ,  $ZnI_2$ ), que simultáneamente mejoró las propiedades electrónicas de  $TiO_2$  y promueve el crecimiento de grano y la cristalinidad de la película de  $Sb_2S_3$ , se alcanzó una  $\eta$  de 7.08% [38]. Jaramillo et al., reportó la incorporación de láminas de nanocintas de grafeno (GNR) y nanocintas de grafeno dopadas con azufre (S-GNR) como capa intermedia entre las películas de  $TiO_2$  y  $Sb_2S_3$  en celdas solares, lo que redujo las recombinaciones interfaciales mediante la optimización de la transferencia de carga en forma de cascada [39]. Se ha reportado una  $\eta$  récord de 7.5% en una celda solar sensibiliza con estructura c- $TiO_2/m-TiO_2/Sb_2S_3(TA)/PCPDTBT(PCBM)/Au$  [40].

#### **1.2.1.3 Celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio ( $Sb_xS_xSe_{3-x}$ )**

Las celdas solares de  $Sb_2S_3$  muestran valores de  $V_{oc}$  por encima de los 0.7 V debido a su  $E_g$  amplia. Sin embargo, tienen un rango limitado de absorción del espectro electromagnético por lo que muestran bajos valores de  $J_{sc}$ . Por el contrario, los dispositivos basados en  $Sb_2Se_3$  presentan densidades de corriente altas, pero limitado  $V_{oc}$  debido a sus  $E_g$  de 1.1 eV. Dado que  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  son isomorfos, el átomo de S en  $Sb_2S_3$  puede ser reemplazado por un átomo de Se en una proporción atómica amplia para dar lugar a una solución sólida de  $Sb_xS_xSe_{3-x}$ .

En 2015 P. Škácha et al., reportó la ocurrencia en la naturaleza de antimonselite enriquecida con azufre, la cual es isotópica a la stibnite con estequiometría  $Sb_2Se_{2.577}S_{0.423}$ , y se encontró azufre en sitios donde debería encontrarse selenio. La antimonselite enriquecida con azufre presenta una estructura ortorrómbica con parámetros de red  $a = 11.712 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.951 \text{ \AA}$  y  $c = 11.564 \text{ \AA}$  y un volumen de celda unitaria de  $0.535 \text{ nm}^3$  [41].

El compuesto de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  se introdujo por primera vez en 2006 por Nair et al. [42]. La formación del compuesto fue a partir de una película delgada de  $Sb_2S_3$  obtenida por depósito

químico y un tratamiento pos depósito que se realizó en presencia de una película de selenio. La película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  se obtuvo utilizando una formulación propuesta originalmente por Grozdanov y modificada por el grupo Nair. Posteriormente, se han utilizado diversos métodos para obtener este compuesto como: depósito químico [43], evaporación térmica en vacío [44], método hidrotermico [45], depósito por transporte de vapor, etc.

Se han desarrollado diversas estrategias para mejorar el rendimiento de los dispositivos basados en estos compuestos. Los gradientes de  $E_g$ , consecuencia de una variación de la composición a través del espesor de la película absorbadora, han sido una de las estrategias más prometedoras [46]. En 2019, Wang reportó que una post selenización a una película de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  forma un gradiente de composición que genera un  $E_g$  amplia en la superficie frontal de la película y se reduce en la superficie trasera, los dispositivos mostraron un  $V_{oc}$  de 0.732 V y una  $\eta$  de 6.14% [47].

Los materiales con perfiles de  $E_g$  en forma de V es un método utilizado ampliamente en las celdas solares de  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  y que recientemente se ha implementado en celdas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . El gradiente de  $E_g$  de la superficie frontal puede aumentar el  $V_{oc}$  de las celdas solares, mientras mantiene la  $J_{sc}$ , y el gradiente de banda prohibida de la superficie posterior puede minimizar las recombinaciones en la superficie posterior [48].

#### (Buffer/ventana) / $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

El CdS es un material tipo ventana ampliamente reportado en estructuras de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  debido a su estabilidad, alta movilidad de electrones y a su afinidad electrónica. En 2007 Messina et al., [13] reportó una heterounión CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . En 2013, Calixto-Rodriguez et al., [49] reportó una  $\eta$  de 2.5% para una celda solar n-i-p con estructura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{PbSe}/\text{C-Ag}$ . Recientemente, se logró una eficiencia récord del 10.5% en una celda solar con estructura n-i-p (FTO/CdS/ $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3/\text{HTM}$ ), en donde se utiliza CdS como capa ventana y spiro-OMeTAD como recolector de huecos.

La incorporación de una doble capa buffer puede mejorar la calidad de la unión, pasivando los defectos de la interface y formando una alineación de banda de energía graduada. Esto podría ayudar a mejorar la separación de cargas y mejorar la eficiencia de recolección de los portadores de carga [50]. Se adoptó una película delgada de CdS (In:CdS) dopada con indio para modificar la interface  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . El dopaje es una forma práctica de mejorar la característica de tipo n de CdS, el indio trivalente es una buena opción considerando el radio iónico similar de  $\text{In}^{3+}$  (0.94 Å) y del  $\text{Cd}^{2+}$  (0.97 Å). En este caso, cuando se introduce  $\text{In}^{3+}$  en la red de  $\text{Cd}^{2+}$ , se podría mantener la estructura cristalina de CdS. Los dispositivos mostraron una  $\eta$  de 6.63% [51].

Yao et al., mostró que la recombinación interfacial entre TCO y CdS se suprime significativamente mediante la incorporación de una capa ultrafina de SnO<sub>2</sub>. La capa de SnO<sub>2</sub> brinda protección contra fugas de corriente por defectos en la capa de CdS [52]. En la tabla 1.1 se presenta un resumen de las celdas solares de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> desarrolladas utilizando diversos métodos de depósito como: evaporación térmica en vacío (ETV), depósito químico (DQ), método hidrotermico, deposito por transporte de vapor (DTV) y deposito por solución directa (DSD).

Tabla 1.1 Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>.

Autor	E. F.	Buffer/ ventana	Absorbedor M. de depósito $E_g$ (eV)	p <sup>+</sup>	E. T.	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	$\eta$ [%]	Área
Choi et al., 2014[53]	FTO	bI-TiO <sub>2</sub> / m-TiO <sub>2</sub>	Sb <sub>2</sub> (S <sub>x</sub> Se <sub>1-x</sub> ) <sub>3</sub> (SC + DQ)	P3HT	Au	0.4748	24.9	55.6	6.6	0.122
Yang et al., 2017[54]	ITO	CdS	Sb <sub>2</sub> (Se <sub>0.8</sub> S <sub>0.2</sub> ) <sub>3</sub> (ETR) 1.28	-	Au	0.5	22.33	52.19	5.79	0.092
Jaramillo-Quintero et al., 2018[55]	FTO	c-TiO <sub>2</sub> /c-CdS	Sb <sub>2</sub> Se <sub>1.41</sub> S <sub>1.59</sub> (ET) 1.4	-	C- Ag	0.51	22	48.7	5.47	0.3
(Ishaq et al., 2018[50])	FTO	ZnO/ CdS	Sb <sub>2</sub> (S <sub>0.68</sub> S <sub>0.32</sub> ) <sub>3</sub> (ETR) 1.25	-	Au	0.48	21.89	54.5	5.73	0.09
Wang et al., 2019[56]	FTO	CdS	Sb <sub>2</sub> (S/Se) <sub>3</sub> (Hidrotermico) 1.65	Spiro- OMeTA D	Au	0.732	14.6	60.8	6.14	0.15
Wu et al., 2019[51]	FTO	TiO <sub>2</sub> /In:CdS	Sb <sub>1.99</sub> S <sub>2.11</sub> Se <sub>0.91</sub> DSD 1.51	Spiro- OMeTA D	Au	0.59	18.14	62.39	6.63	0.12
Li et al., 2020[48]	ITO	CdS	Sb <sub>2</sub> (S/Se) <sub>3</sub> (DTV) 1.22	-	Au	0.460	29.6	54.2	7.27	0.09
Wang et al., 2020[57]	FTO	CdS	Sb <sub>1.76</sub> (S <sub>0.75</sub> Se <sub>0.25</sub> ) <sub>3</sub> (Hidrotermico) 1.55	Spiro- OMeTA D	Au	0.664	23.80	66.3	10.5	0.09
Yao et al., 2020[52]	FTO	SnO <sub>2</sub> / CdS	Sb <sub>2</sub> (S/Se) <sub>3</sub> (Hidrotermico)	-	C- Ag	0.74	12.5	55.8	5.2	0.095

## 1.2.2 Celdas solares de calcogenuros de estaño (SnS)

Dentro de los nuevos materiales semiconductores de elementos abundantes se encuentra el SnS. Un material binario que de acuerdo con la literatura presenta dos estructuras cristalinas principales, el SnS ortorrómbico (SnS-ORT) y el SnS cúbico (SnS-CUB). Este material presenta una conductividad tipo-p a consecuencia de las vacancias de estaño presentes en el material, por lo que las películas delgadas de SnS han sido utilizadas como material absorbedores en el diseño de celdas solares.

El SnS muestra un  $\alpha$  entre  $10^4$  a  $10^5$   $\text{cm}^{-1}$  [58,59], y en el caso de SnS-ORT, presenta una  $E_g$  alrededor de 1.1 eV atribuida a una transición indirecta, así como un valor de 1.3 eV para una transición directa [60]. Por otro lado, las películas delgadas de SnS con estructura cristalina cubica, SnS-CUB, presenta una  $E_g$  de 1.7 eV debida a una transición directa prohibida [61]. En cuanto a la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) los valores reportados van de  $4 \times 10^{-3}$  a  $2 \times 10^{-1}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para el SnS-ORT y  $10^{-6}$  -  $10^{-5}$   $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  para el SnS-CUB [59]. De esta forma, debido a las diferentes características reportadas, el sulfuro de estaño es de gran interés para el desarrollo de celdas solares.

Las celdas solares basadas en SnS han alcanzado eficiencias mayores a 4%. En 2013 Ikuno et al., [62] reportaron una estructura Vidrio/ITO/ $\text{Zn}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}$ /SnS/Cu, la cual alcanzo una  $\eta$  de 2.1%. En esta estructura, el ZnMgO es utilizado como capa buffer.

En 2014 Sinsermsuksakul et al., [63] reportaron celdas solares de SnS/Zn(O,S:N) depositadas por la técnica de ALD (*atomic layer deposition*) con  $\eta$  de 4.36%, la más alta en dichas heterouniones. En 2014 Steinmann et al., [64] lograron una  $\eta$  de 3.88% utilizando la técnica de evaporación térmica en vacío para depositar la película delgada de SnS. El mismo grupo en 2016 [65] desarrollaron una celda solar empleando un proceso de dos pasos involucrando evaporación térmica seguida por ALD para el depósito de la capa absorbidora de SnS. En dichas celdas se observó un aumento de la  $r_p$  (resistencia en paralelo) y la  $\eta$  alcanzó un valor de 4.08%. En las celdas solares antes mencionadas, se realizaron tratamientos térmicos en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  para mejorar la cristalinidad de la película de SnS e introdujeron una capa de 2 nm de  $\text{SnO}_2$  para mejorar la alineación de las bandas de energía en las heterouniones.

En 2015, se utilizó SCAPS y otros modelos teóricos para predecir los valores óptimos de los “offset” de bandas de conducción de las heterouniones, los materiales de contactos ideales para transportes de cargas y concentraciones de portadores de carga adecuadas para mejorar las eficiencias de conversión de 16% [66].

### 1.3 Avance de investigación en el grupo de trabajo

La aplicación de sulfuro-selenuro de antimonio en celdas solares es relativamente nueva a nivel global. Desde hace algunos años, en el Instituto de Energías Renovables de la UNAM, el grupo Nair ha llevado a cabo investigación en películas delgadas para aplicaciones fotovoltaicas, haciendo énfasis en calcogenuros de antimonio y estaño.

Se presentaron los primeros reportes sobre celdas solares de calcogenuros de antimonio entre 2005 y 2010 (Tabla 1.2). hasta la fecha, se sigue trabajando en el desarrollo de metodologías para aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica en estos dispositivos.

El grupo Nair, ha desarrollado metodologías para mejorar las propiedades en películas delgadas de calcogenuros de estaño y antimonio. En 2014, se presentó una celda solar n-i-p con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/PbSe/C-Ag obtenida por la técnica de depósito químico. La capa de PbSe actuaba como una capa p<sup>+</sup>, sin embargo, se observó que también actuaba como un segundo absorbedor debido al limitado espesor de la capa de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>. En los últimos años, el grupo ha logrado optimizar el proceso de depósito y las características de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, alcanzando una eficiencia de  $\eta$  de 4.37%, sin incorporar la película de PbSe [49].

En 2016, el grupo reportó celdas solares de estructura SnO<sub>2</sub>:F/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag con  $\eta$  de 2.74% por depósito químico y de 3.5% por evaporación térmica en vacío de precipitados químicos [43]. El desarrollo de celdas solares por la técnica de evaporación térmica es una metodología que fue reportada dentro del grupo en 2014 y que ha alcanzado eficiencia por arriba del 5%. Es una técnica que ha permitido desarrollar celdas solares a partir de minerales de estibinita (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) disponible en México, mezclado con precipitado de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> preparado en el laboratorio alcanzando  $\eta$  de ~ 4%. En este estudio se demostró las ventajas de un sistema de soluciones sólidas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> que se forman entre Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, con una variación continua de la brecha de energía entre 1.88 a 1.1 eV para x de 3 a 0. Se logra una variación de los parámetros de las celdas solares respecto a la  $E_g$ , alcanzando  $V_{oc}$  de 0.65 V hasta 0.42 V, y  $J_{sc}$  de 6 a 20 mA/cm<sup>2</sup> [44].

Las altas eficiencias son clave para la comercialización de dispositivos fotovoltaicos, así también, la estabilidad de los dispositivos (vida útil) es uno de los factores más críticos. El grupo mostró un estudio dedicado a evaluar la estabilidad de las celdas solares de película delgada de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> en condiciones operativas reales. Estas celdas se han mostrado prometedoras como candidatas para el desarrollo de nuevas tecnologías fotovoltaica. Las celdas solares en la configuración FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>1.08</sub>Se<sub>1.92</sub>/C-Ag permanecieron funcionales después de la exposición a 24 kWh m<sup>-2</sup> de radiación solar y bajo radiación solar concentrada de hasta 30 soles [67].

La alineación de bandas entre el material semiconductor y la capa buffer es una de las consideraciones más importantes en el diseño de una celda solar. En 2018, el grupo mostró la incorporación de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  (por sol gel) de 60 nm como capa buffer, formando la estructura  $\text{SnO}_2\text{:F/TiO}_2\text{-CdS/Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}\text{/C-Ag}$  que alcanzó una eficiencia de 5.47% [55].

También, se han implementado diversos tratamientos térmicos. Rohini Neendoor et. al. mostraron que los tratamientos térmicos en presencia de  $\text{SnCl}_2$  aumentan el diámetro del grano cristalino (23 nm) en las películas de SnS con estructura cristalina ortorrómbica y se obtienen características adecuadas para la aplicación en celdas solares: una  $E_g$  de 1.2 eV, conductividad eléctrica tipo p de  $10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , concentración de portadores mayoritarios de  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  y movilidad de huecos de  $2.4 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  [68]. En el grupo IER-UNAM se ha trabajado por desarrollar dispositivos con técnicas sencillas y de bajo costo alcanzando una eficiencia de conversión fotovoltaica de 1.28% en una estructura metal/SnS/CdS/ZnO/ZnO:Al.

En estos trabajos, el grupo reconoce los retos en el tema de la investigación y el desarrollo de celdas solares y módulos fotovoltaicos, tabla 1.2.



Tabla 1.2 Resumen de parámetros para celdas solares de películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  y de SnS como absorbedores desarrolladas por el grupo de trabajo.

Autor	E. Frontal	Tipo-n	Absorbedor	Tipo-p <sup>+</sup>	E. Trasero	V <sub>oc</sub> [V]	J <sub>sc</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	FF	η [%]
Rodríguez-Lazcano et al., 2005 [69]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS :In	<i>i</i> -Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CuSbS <sub>2</sub>	Ag	0.345	0.18	0.28	< 0.1
Messina et al., 2007 [13]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> (S/Se) <sub>3</sub>	AgSbSe <sub>2</sub>	Ag	0.450	1.4	0.29	0.18
Messina et al., 2009 [22]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ( <i>ii</i> )	PbS	C/Ag	0.640	5.9	0.29	1.1
Messina et al., 2009 [70]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ( <i>i</i> )	PbS	C/Ag	0.640	3.73	0.29	0.7
Calixto-Rodriguez et al., 2013[49]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.2</sub> Se <sub>1.8</sub> 1.67 DQ	PbSe	C/Ag	0.454	12.5	0.44	2.5
Escorcia-García et al., 2014[34]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 1.75 ET	-	C/Ag	0.600	6.1	0.25	1.27
Pérez-Martínez et al., 2016[43]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.5</sub> Se <sub>1.5</sub> 1.58 ET	-	C/Ag	0.520	15.7	0.44	3.6
Jaramillo-Quintero et al., 2018 [55]	SnO <sub>2</sub> :F	c-TiO <sub>2</sub> /c-CdS	Sb <sub>2</sub> Se <sub>1.41</sub> S <sub>1.59</sub> 1.4 ET	-	C/Ag	0.510	22.03	0.48	5.47
Nair et al., 2018 [44]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.5</sub> Se <sub>2.5</sub> 1.44 ET	-	C/Ag	0.443	22.31	0.43	4.24
Ríos-Ramirez and Nair, 2018 [67]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.08</sub> Se <sub>1.92</sub> 1.45 ET	-	C/Ag	0.453	24.70	0.53	5.9
P K Nair et al., 2019[71]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.08</sub> Se <sub>0.92</sub> 1.43	-	C/Ag	0.5	22.4	0.47	5.26
Nair et al., 2019[72]	SnO <sub>2</sub> :F	CdS	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.8</sub> Se <sub>2.2</sub> 1.45 DQ	-	C/Ag	0.445	20	0.47	4.37
Garcia-Angelmo et al., 2015 [61]	ZnO:Al	CdS/ZnO	SnS		metal	0.470	6.2	0.44	1.28
Gonzales-Flores et al., 2019 [73]	TCO	CdS	SnS-CUB/ SnS-ORT		C-Ag	0.488	6.96	0.41	1.38

## 1.4 Alcances del proyecto

Las celdas solares de películas delgadas basadas en materiales absorbedores de baja toxicidad y abundantes en la corteza terrestre con estructuras fotovoltaicas sencillas son candidatas prometedoras para desarrollar tecnología fotovoltaica viable. En este proyecto, se planteó resolver los problemas de alineación de bandas de energía y otros factores que limitan el desempeño fotovoltaico en celdas de películas delgadas absorbedoras de calcogenuros de antimonio o de estaño, con la finalidad de aumentar las eficiencias de conversiones fotovoltaica en dichos dispositivos. Por tal, inicialmente el objetivo principal del proyecto tenía un enfoque de desarrollar materiales ventana/buffer idóneas para un mejor desempeño en las heterouniones con dichas películas y desarrollar celdas solares con mejores eficiencias de conversión fotovoltaica. Sin embargo, en el transcurso del proyecto se identificaron dificultades en los materiales absorbedores que comprometían el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos. Por lo tanto, durante el proyecto también se trabajó en mejorar las propiedades de los materiales absorbedores de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . Se realizaron modelados de dispositivos de celdas solares de sulfuro de estaño y de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . En los siguientes capítulos se describe los resultados de las investigaciones realizadas en este estudio, tal como se presentó en el prefacio.

## CAPÍTULO 2

### Desarrollo de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ por evaporación térmica en vacío

---

En este capítulo se describe el desarrollo de películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos. En la sección 2.2 se analizan las características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  obtenidas por evaporación térmica de precipitado químico de Sb-S-Se. Además, se analiza el impacto de la incorporación de  $\text{SbCl}_3$  en la mezcla de los polvos fuente para la evaporación. En la sección 2.3 se presenta la modificación de la metodología para el desarrollo de películas delgadas utilizando como polvos fuente de compuestos binarios de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza) y  $\text{SbCl}_3$  (Fermont). Se discute un análisis de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas.

#### 2.1 Introducción

Recientemente, los calcogenuros de antimonio han generado interés como una alternativa a los materiales absorbedores para celdas solares de película delgada debido a sus propiedades, tales como:  $E_g$  entre 1.1 y 1.88 eV, alto coeficiente de absorción óptica ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), baja toxicidad y gran abundancia. Dentro de los calcogenuros de antimonio, el sulfuro selenuro de antimonio es un material de amplio interés por su  $E_g$  que puede adecuarse desde 1.1 a 1.8 eV con respecto al contenido de Se y S en el material.

En los últimos años, los dispositivos basados en estos materiales ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ) presentaron un aumento en su rendimiento, alcanzando valores de hasta el 10% [16,45,71]. Durante el proceso de desarrollo e investigación de las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  se han identificado rutas para mejorar la eficiencia de conversión fotovoltaica, como [44]:

- (i) Optimizar la composición de la solución sólida;
- (ii) Mejorar la calidad del material al aumentar el diámetro del grano cristalino, y así, aumentar el tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados;

- (iii) Adecuar los contactos frontales y posteriores de las celdas solares.

Encontrar la composición adecuada de la solución sólida para maximizar el rendimiento de los dispositivos, es posible mediante la técnica de evaporación térmica en vacío [71]. Esta técnica permite controlar las condiciones de depósito (temperatura, presión y velocidad de depósito) e incorporar dopantes a las películas delgadas para optimizar la morfología y otras propiedades de interés. Por lo tanto, este estudio tiene como objetivo obtener una visión más clara sobre el efecto de la composición en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  obtenidas por evaporación térmica en vacío. Así como, analizar el efecto de la incorporación de  $SbCl_3$  durante la evaporación. Así mismo, se propone encontrar las condiciones y propiedades de las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  para maximizar el rendimiento de los dispositivos.

## **2.2 Películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico**

Se describe el proceso para desarrollar películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  por evaporación térmica a partir de sólidos de Sb-S-Se obtenidos por precipitación de baño químico. Se propone una metodología para aumentar el producto de movilidad ( $\mu$ )-tiempo de vida ( $\tau$ ) de los portadores de cargas en las películas delgadas mediante la adición de  $SbCl_3$  durante la evaporación térmica.

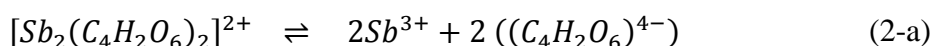
### **2.2.1 Elaboración y caracterización de sólidos de Sb-S-Se por precipitación en baño químico**

Se prepararon sólidos que contienen sulfuro-selenuro de Sb(III) (Sb-S-Se) utilizando como base la metodología reportada por Calixto et al., [49]. El proceso consiste en precipitar sólidos de Sb-S-Se a partir de una reacción basada en la liberación lenta de iones de  $Sb^{3+}$ ,  $S^{2-}$  y  $Se^{2-}$  en una solución acuosa que contiene tartrato de antimonio-potasio ( $K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$ ) como fuente de Sb (III), trietanolamina  $N(CH_2CH_2OH)_3$  como agente acomplejante adicional de Sb(III), hidróxido de amonio ( $NH_4OH$ ) -  $NH_3(aq)$ - para regular el pH de la solución, tioacetamida como fuentes de  $S^{2-}$ , y selenosulfato de sodio ( $Na_2SeSO_3$ ) como fuente de iones  $Se^{2-}$ . La tabla 2.1 muestra las cantidades y concentraciones de cada una de los materiales en las soluciones utilizadas.

Tabla 2.1 Formulación para generar sólidos de Sb-Se-S por baño químico.

Reactivo	Molaridad [M]	A Cantidad [mL]	B Cantidad [mL]
$K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$	0.1	41.5	41.5
$N(CH_2CH_2OH)_3$	3.7	15	15
$NH_3(aq)$	15 aprox.	5	5
$H_4Si(W_3O_{10})_4$	$10^{-5}$	50	50
$H_2O$	-	268	268
$CH_3CSNH_2$ (TA)	1	15	12.5
$Na_2SeSO_3$ (SS)	0.2	5	7.5

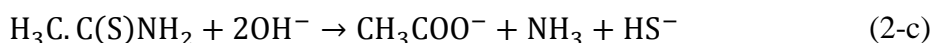
Durante la reacción el  $K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$  libera iones de  $Sb^{3+}$  de la siguiente manera:



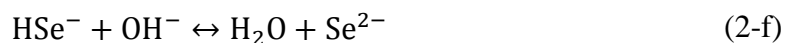
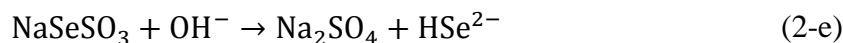
Los iones de Sb(III) compleja con TEA, y así existe otro equilibrio químico de disociación [74]:



La hidrólisis de la tioacetamida en soluciones alcalinas puede describirse en forma global de la siguiente forma [75]:



El proceso de liberación de iones de  $Se^{2-}$  a partir del  $Na_2SeSO_3$  se plantea a través de las siguientes reacciones de disociación [76]:



La reacción se mantuvo a 80 °C, durante 4 h con agitación. El precipitado obtenido se filtró, se enjuago con agua destilada y se secó a 90 °C durante 5 h.

#### *Preparación de selenosulfato de sodio ( $Na_2SeSO_3$ )*

El procedimiento empleado para la preparación de la solución de  $Na_2SeSO_3$  (SS) es disolver 2 g de Se elemental en polvo (ASARCO, 99.9%) y 12 g de sulfito de sodio ( $Na_2SO_3$ ) en 100 mL de agua destilada a una temperatura de 96 °C durante 5 h. La solución obtenida de SS tiene una molaridad aproximada de 0.2 M con un exceso de  $Na_2SO_3$ . El exceso de  $Na_2SO_3$

asegura la reacción total de Se y evita su precipitación rápida como Se-elemental al hacer contacto con el oxígeno del ambiente.

### Composición química del precipitado químico de Sb-S-Se

Una vez obtenidos los sólidos de Sb-S-Se, se analizan mediante la técnica de Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X (EDS) en un equipo de microscopía electrónica de barrido, la cual nos indica la composición del material en porcentaje atómicos de Sb:Se:S de 23:27:50 y 22:38:40 para el polvo A y B, respectivamente, como se muestra en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición química de los sólidos de Sb-S-Se obtenidos por precipitación química.

Polvo de precipitado químico	% atómico		
	Sb	Se	S
A	23	27	50
B	22	38	40

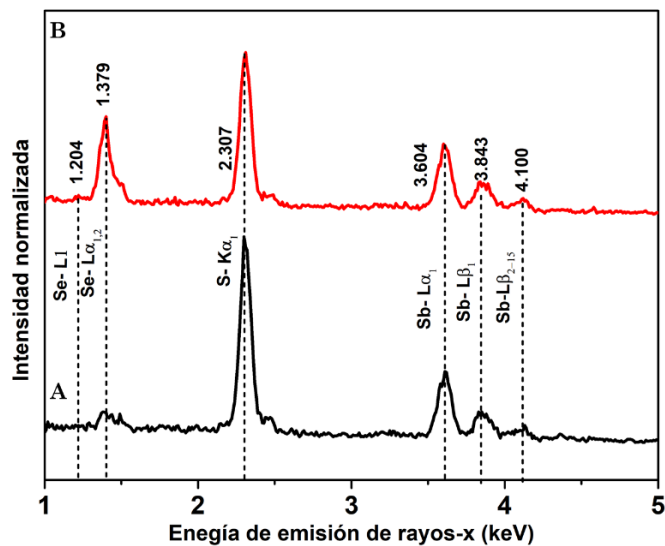


Figura 2.1 Espectros de emisión de rayos X (EDS) producidos por un haz de electrones con energía de 7 keV incidente sobre los polvos de precipitado químico A y B.

Con estos datos, se observa un exceso importante de azufre en los polvos de precipitado químico. La cantidad de iones  $S^{2-}$  disponible en el baño es mayor a las de iones  $Se^{2-}$  y esto es

lo que define principalmente el porcentaje de S contenido en los precipitados. El agotamiento de iones  $\text{Sb}^{3+}$  en la solución y la posible condensación continua de Se y S elemental genera el exceso de los dos calcógenos en los polvos, como se observa en los EDS. Los datos de la Tabla 2.2 son para contar con una información general del proceso. No se propuso estudiar los mecanismos del precipitado como parte de este trabajo.

## **2.2.2 Desarrollo de películas delgadas $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico**

### **Evaporación térmica en vacío**

En este trabajo se utilizó un sistema de evaporación térmica en vacío (Torr-International), Figura 2.2, para depositar las películas delgadas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .

El sistema de evaporación cuenta con dos pares de postes de cobre (1) que sirven como electrodos por los cuales fluye una alta corriente eléctrica. En estos postes se fijan dos crisoles de molibdeno. El molibdeno al tener una alta resistencia genera energía térmica por efecto Joule que se transfiere al material y de esta forma alcanza altas temperaturas. Para evitar que durante el proceso se lleven a cabo reacciones entre los vapores de Sb-S-Se y la atmósfera, la presión se mantiene por debajo de los  $5 \times 10^{-5}$  torr. Para alcanzar esta presión, la evaporadora cuenta con una bomba mecánica y una bomba difusora. Los sustratos son sujetos en un portamuestras de acero inoxidable (2) de 15 cm de diámetro que durante el proceso de evaporación está en constante rotación, y son calentados por 4 lámparas de tubo de cuarzo con filamento de tungsteno en vapor de halogeno (3). La cámara cuenta con un sensor de espesor de cristal de cuarzo (4) y tres “shutter” (5, 6), los cuales se abren cuando se alcanza una tasa de depósito constante de 1 Å/s. La distancia entre la fuente y la muestra es de 35 cm.

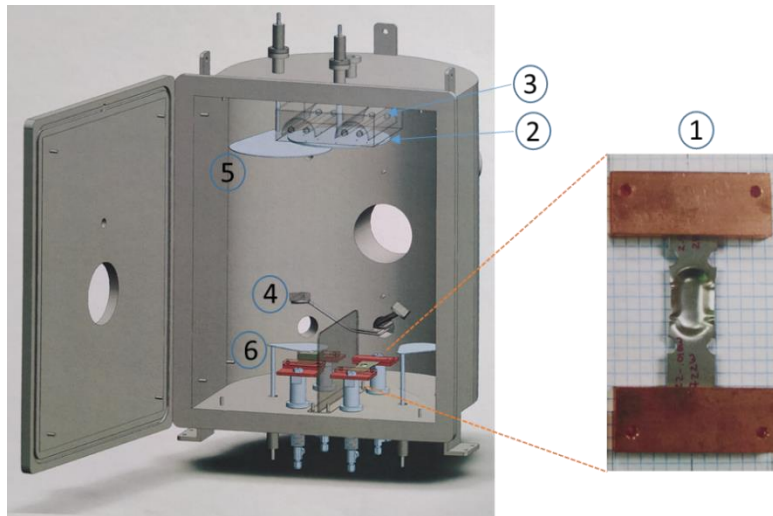


Figura 2.2 Sistema de evaporación térmica en vacío (Torr-International): 1) Postes de cobre, 2) portamuestras, 3) lámparas de tubo de cuarzo, 4) sensor de espesor y 5,6) shutter [77].

Para el desarrollo de las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , se utilizó la siguiente metodología:

### **Limpieza de sustratos**

Previo al depósito de las películas delgadas, se realiza una limpieza de los sustratos de vidrios Corning siguiendo los siguientes pasos:

- 1- Los sustratos son tallados con jabón neutro y enjuagados con agua corriente.
- 2- Son colocados en una solución de acetona al 25% durante 10 minutos dentro de un sonicador.
- 3- Los sustratos son enjuagados con agua destilada y secados con una pistola de aire caliente.

Seis de los sustratos son montados en el plato de portamuestras y fijados dentro de la cámara de evaporación (Figura 2.2).

### **Preparación de los crisoles**

Se realiza la limpieza de los crisoles de molibdeno siguiendo la misma metodología utilizada para los vidrios Corning.

Dentro de los crisoles de molibdeno se colocan los polvos fuente (sólidos de Sb-S-Se) de la siguiente forma:



Tabla 2.3 Diferentes mezclas sólidas utilizadas como fuente en la evaporación térmica

Evaporación	Crisol 1	Crisol 2
a	300 mg del precipitado A	600 mg del precipitado A
b	300 mg del precipitado A+ 30 mg de SbCl <sub>3</sub>	600 mg del precipitado A
c	300 mg del precipitado A + 30 mg de SbCl <sub>3</sub>	600 mg del precipitado B

A cada crisol se le agregan unas gotas de propilenglicol para formar una pasta y compactar el material, y posteriormente, la pasta de Sb-S-Se es secada en una estufa a 80 °C durante 60 min.

- En el experimento “a”, se realiza evaporación de un total de 900 mg de polvo A que presenta una composición de Sb:Se:S de 23:27:50. Primero, se colocan 300 mg del precipitado A en el crisol 1 y 600 mg del polvo A en el crisol 2 (Tabla 2.3).
- Para el experimento “b” se colocan 300 mg del polvo A + 30 mg de SbCl<sub>3</sub> en crisol 1 y 600 mg del polvo A en el crisol 2.
- En el experimento “c”, se utilizan 300 mg del polvo A + 30 mg de SbCl<sub>3</sub> en el crisol 1 y 600 mg del polvo B en el crisol 2. El polvo B tiene una composición de Sb:Se:S de 22:38:40.

Después de montar los sustratos de vidrio Corning y colocar los crisoles en los postes de cobre, se cierra la cámara y con una bomba mecánica se realiza el vacío primario hasta alcanzar una presión de  $5 \times 10^{-2}$  torr. Posteriormente, se enciende la bomba difusora con la cual se alcanza una presión de  $5 \times 10^{-5}$  torr. Una vez alcanzado el alto vacío, se eleva la temperatura de los sustratos a 425 °C y se mantiene así durante todo el proceso de depósito. Al terminar el depósito, la temperatura se aumenta a 450 °C y se mantiene durante 15 minutos.

Las películas obtenidas presentan un espesor de 280 a 300 nm. Para la medición de espesor (d), se utilizó un perfilómetro marca AMBIOS technology, modelo XP-200. Para esta medición se creó un “escalón” sobre la película. Lo anterior se realizó utilizando un palillo de madera humedecido con NaOH que se pasa sobre las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> para disolverlas.

### **2.2.3 Métodos de caracterización de películas delgadas**

#### **Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X**

La composición química de las películas se analizó en una unidad de Espectroscopia de Dispersión en Energía de rayos-X Oxford X-act 51-ADD0053 (EDX por sus siglas en inglés) acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) SU1510. La energía del haz de electrones que se utilizó para EDS fue de 7 keV con la finalidad de inhibir lo más posible las emisiones correspondientes al sustrato. En cuanto a la morfología, las micrografías se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM por sus siglas en inglés) Hitachi-5500.

#### **Difracción de rayos-X**

Para analizar la estructura cristalina de las películas, se obtuvieron los patrones de difracción de rayos-X (Cu-K $\alpha$  con  $\lambda = 1.5406\text{\AA}$ ) de las películas delgadas en modo de haz rasante con ángulos de  $0.5 - 2.5^\circ$  en un difractorímetro Rigaku DMAX 2000.

#### **Caracterización óptica**

Se utilizó un espectrofotómetro marca Shimadzu UV3101PC para medir los espectros de transmitancia óptica y reflectancia especular en un intervalo de longitud de onda de 250 nm a 2500 nm a un paso de 2 nm. La referencia para la medición de transmitancia fue aire, mientras que en el caso de la reflectancia, se ocupó un espejo aluminizado.

#### **Conductividad eléctrica**

Para las mediciones de corriente en iluminación y en oscuridad, se utilizó una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un multímetro Keithley 619. El valor de voltaje se fijó en 30 V (para la mayoría de los casos) y el tiempo de oscuridad-iluminación-oscuridad en las películas delgadas fue de 20 s - 20 s - 20 s y en algunos casos de 2 s - 2 s - 2 s, se utilizó una lámpara de halógeno-tungsteno que incide una intensidad de  $850 \text{ W/m}^2$  sobre las muestras. Para dicha medición se colocaron un par de electrodos de plata, con una longitud de 0.5 cm y una distancia entre ellos de 0.5 cm sobre la superficie de la película.

## 2.2.4 Resultados y discusiones

### 2.2.4.1 Composición química y morfología de la superficie de las películas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

La Figura 2.3 corresponde a los resultados de EDS para las películas a, b y c de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . La intensidad se ha normalizado con respecto al pico que corresponde a la emisión de  $\text{Sb-L}_{\alpha 1}$  con energía de 3.604 keV. La altura relativa de los picos  $\text{S-K}_{\alpha 1}$  (2.307 keV) y  $\text{Se-L}_{\alpha 1,2}$  (1.379 keV) ayudan a estimar la abundancia relativa de los elementos en las películas. De este modo, la abundancia relativa de S y Se en las películas a y b se ven casi iguales. En la película c, la altura relativa del pico de Se es mucho mayor comparada con la del S. Esto se debe a que esta película se preparó a partir de un precipitado con un mayor contenido de SS (Tabla 2.1, B) y así un contenido mayor de Se, cuando se utiliza este en el Crisol 2 (Tabla 2.3).

Hay que destacar que todos los picos de las emisiones se identifican debido a los elementos S, Se y Sb. Se nota la ausencia de picos correspondientes a emisiones de  $\text{Cl-K}_{\alpha 1}$  a 2.622 keV en los espectros de las películas b y c. Por lo tanto, el uso de  $\text{SbCl}_3$  en el crisol 1 no dejó rastro detectable de Cl dentro de la película.

La presencia del pico de emisión de  $\text{Si-K}_{\alpha 1}$  a 1.739 keV muestra que el haz de electrones de 7 keV ha penetrado casi todo el espesor de las películas (280-300 nm) y ha alcanzado el sustrato de vidrio ( $\text{SiO}_2$ ). Las micrografías FESEM de la superficie de las películas sugieren que en el caso de las películas b y c donde se utilizó  $\text{SbCl}_3$  (30 mg) en la fuente de evaporación, parece haber contribuido a una mejor morfología, mostrando partículas de material más definidos.

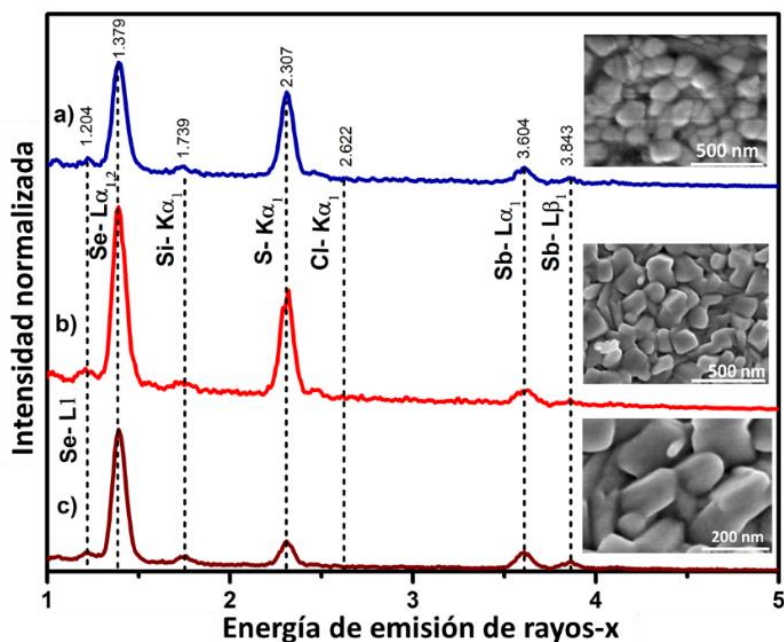


Figura 2.3 Espectros de emisión de dispersión de energía de rayos X (EDS) de las películas a,b y c. Los recuadros muestran las micrografías electrónicas de emisión de campo de la superficie (FESEM) de las películas.

#### 2.2.4.2 Difracción de rayos-X (DRX) y estructura cristalina

En las Figuras 2.4, 2.5 y 2.6 se observan los patrones de difracción presentados por las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  a, b y c, respectivamente. En la parte inferior de las gráficas se muestran los archivos de difracción de polvos (PDF) 15-0861 de  $Sb_2Se_3$  con estructura cristalina ortorrómbica ( $a$ , 11.633;  $b$ , 11.780;  $c$ , 3.985 Å) y 42-1393 de  $Sb_2S_3$  (ortorrómbica:  $a$ , 11.239;  $b$ , 11.313;  $c$ , 3.841 Å). Los patrones muestran que todos los picos de difracción están desplazados de los patrones estándar de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Cada pico observado aparece a  $2\theta$  entre el pico debido a la difracción del plano con el mismo (hkl) correspondiente a  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Esta indica la formación de una solución sólida del tipo  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .

##### a) Cálculos de parámetros de la red cristalina de la solución sólida de $Sb_2S_xSe_{3-x}$

De las posiciones  $2\theta$  de los picos de difracción de rayos X (XRD) para diferentes planos cristalinos ((020), (120) y (221)) observados en los patrones de las muestras, se calculan los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  de los compuestos cristalinos (ecuación (2.1)).

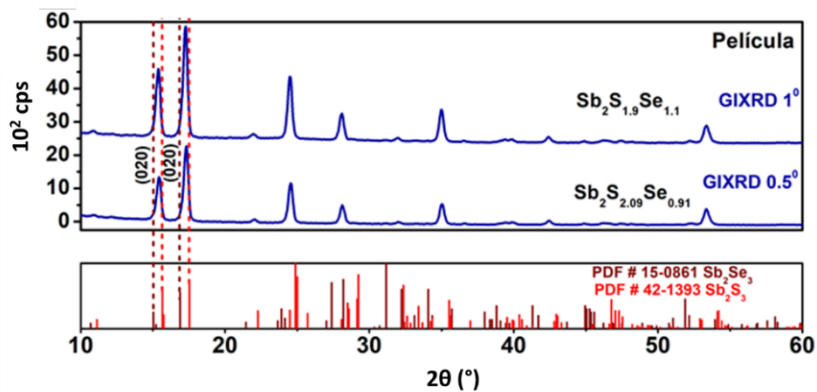


Figura 2.4 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “a” depositada por evaporación térmica.

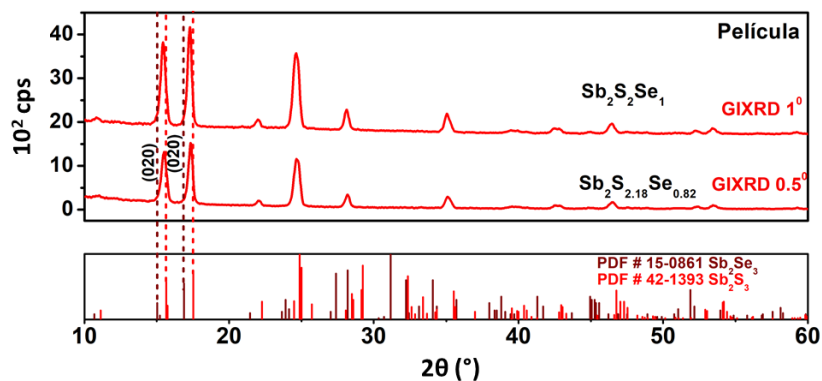


Figura 2.5 Patrón DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “b” depositadas por evaporación térmica.

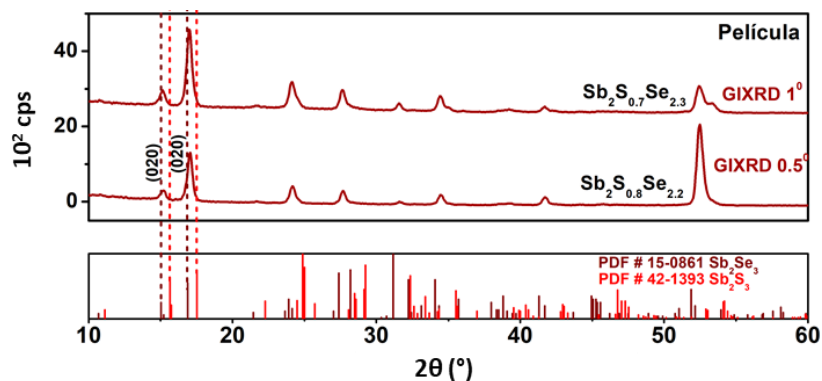


Figura 2.6 Patrón DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5 y 1° de la película delgada “c” depositadas por evaporación térmica.

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (2.1)$$

**b) La Ley de Vegard para red cristalina de las soluciones sólidas**

La ley de Vegard es una regla empírica que establece la linealidad que existe entre la constante de red de una solución sólida y la proporción molar de los elementos que la constituyen [78]. Aplicando dicha ley, podemos calcular los parámetros de red  $a$ ,  $b$ , y  $c$  de la estructura cristalina de las soluciones sólidas de  $Sb_2(S_xSe_{(1-x)})_3$  utilizando la ecuación (2.2):

$$a(x) = x * a(Sb_2S_3) + (1 - x) * a(Sb_2Se_3) \quad (2.2)$$

Donde,  $x$  representa la proporción de azufre en la formula molar de la solución solida,  $a(Sb_2Se_3)$  y  $a(Sb_2S_3)$  representan los parámetros de red de los binarios y  $a(x)$  es el parámetro de red perteneciente a la solución sólida. Dichos parámetros de red del  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  se encuentran en los patrones estándar de los minerales *stibnite* (PDF#42-1393) y *antimonselite* (PDF#15-0861). Podemos decir que ésta relación también existe en las distancias interplanares ( $d_{(hkl)}$ ) correspondientes a los picos de difracción para los planos cristalográficos ( $hkl$ ), siendo estos los índices de Miller. Utilizando este análisis se determinaron las composiciones químicas de las diferentes muestras.

Para analizar la composición de las películas se utiliza la ecuación (2.2) empleada en las distancias interplanares del pico de difracción (120), suponiendo que  $d_{(120)}$  de la solución sólida ( $Sb_2S_xSe_{3-x}$ ) tiene una variación proporcional dentro de los extremos  $d_{(120)}$  del  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

**c) Análisis de profundidad de muestreo en GIXRD**

Podemos realizar la estimación de la profundidad de muestreo (*sampling depth*,  $SD$ ) en las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , de la radiación Cu- $K_\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) a un ángulo rasante  $\delta$ , utilizando la ecuación (2.3) [79]:

$$SD = \frac{1}{\mu_L} \sin \delta \quad (2.3)$$

El parámetro  $\mu_L$  es el coeficiente de absorción lineal calculado a partir de la relación:

$$\mu_L = \rho_{comp} \mu_m \quad (2.4)$$

Aquí  $\rho_{comp}$  es la densidad de masa del compuesto y  $\mu_m$  es el coeficiente de absorción másico que para un semiconductor compuesto se define como:

$$\mu_m = \sum F \left( \frac{\mu}{\rho} \right) \quad (2.5)$$

Donde  $F$  es la fracción del peso atómico del compuesto que representa el elemento;  $\frac{\mu}{\rho}$  es el coeficiente de absorción másico de cada elemento. Para el  $Sb_2S_3$  y el  $Sb_2Se_3$ :

**El coeficiente de absorción másico de cada elemento ( $\frac{\mu}{\rho}$ )** para la radiación Cu- $K_\alpha$  (0.00824 MeV) es de: 92.53(S), 82.89 (Se) y 266.5 (Sb)  $cm^2/g$  [80].

**Masa atómica/ molar:** 32.06 (S), 78.96 (Se), 121.76 (Sb), 339.7 ( $Sb_2S_3$ ) y 480.4 ( $Sb_2Se_3$ ) g/mol

**Fracción de masa atómica ( $F$ ):** 0.283 (S) y 0.717 (Sb) en  $Sb_2S_3$ ; 0.493 (Se) y 0.507 (Sb) en  $Sb_2Se_3$  con cuatro unidades de fórmula por celda unitaria con estructura ortorrómbica

**Densidad de masa ( $\rho_{comp}$ ):**

Los volúmenes de las celdas unitarias de  $Sb_2S_3$  ( $a$ , 11.239;  $b$ , 11.313;  $c$ , 3.841 Å) y  $Sb_2Se_3$  ( $a$ , 11.633;  $b$ , 11.780;  $c$ , 3.985 Å) son 546.09 y 488.38 Å<sup>3</sup>, respectivamente. La celda unitaria contiene 4 unidades de fórmula, lo que da una densidad de masa ( $\rho_{comp}$ ): de 5.84 y 4.62  $g/cm^3$  para el  $Sb_2S_3$  y el  $Sb_2Se_3$ , respectivamente (Tabla 2.4):

$$Sb_2S_3 = 4 \times 339.7 / [(6.022 \times 10^{23}) (11.239 \times 10^{-8}) (11.313 \times 10^{-8}) (3.841 \times 10^{-8})] = 4.62 \text{ g/cm}^3$$

$$Sb_2Se_3 = 4 \times 480.4 / [(6.022 \times 10^{23}) (11.633 \times 10^{-8}) (11.78 \times 10^{-8}) (3.985 \times 10^{-8})] = 5.843 \text{ g/cm}^3$$

**Coefficiente de absorción másico de la sustancia para la radiación Cu- $K_\alpha$  ( $\mu_{mas}$ ):**

$$\mu_m Sb_2S_3 \text{ (cm}^2/\text{g)} = [F(S) \times \frac{\mu}{\rho}(S)] + [F(Sb) \times \frac{\mu}{\rho}(Sb)] = 217.266 \text{ cm}^2/\text{g}$$

$$\mu_m Sb_2Se_3 \text{ (cm}^2/\text{g)} = [F(Se) \times \frac{\mu}{\rho}(Se)] + [F(Sb) \times \frac{\mu}{\rho}(Sb)] = 175.98 \text{ cm}^2/\text{g}$$

**El coeficiente de absorción lineal,  $\mu_L$  ( $cm^{-1}$ )** =  $\rho_{comp}$  ( $g/cm^3$ ) x  $\mu_m$  ( $cm^2/g$ ). Por lo tanto, la **profundidad de muestreo ( $SD$ )** =  $PD \sin(\delta)$ , donde  $\delta$  es el ángulo rasante [79]. Esto requiere un  $\delta > 0.3^\circ$  para los semiconductores compuestos y de esta forma evitar la reflexión interna total de los rayos-X en la interface aire-película.

La metodología fue aplicada en el caso de las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , lo que sugiere que para  $\delta$  de  $0.5^\circ$  y  $1^\circ$ , los valores de  $SD$  son de aprox. 85 y 170 nm, en los tres casos.

En la Tabla 2.4 se muestra la composición estimada de las películas de  $Sb_2Se_xS_{3-x}$  a 85 nm y a 173 nm de la superficie, aproximadamente. Según este análisis, la composición hacia el interior de la película absorbadora es:  $Sb_2S_{1.9}Se_{1.1}$ ,  $Sb_2S_2Se_1$  y  $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$  para las películas a, b, y c, respectivamente. Debido a la variación de la composición de la película a lo largo de su espesor, los picos de DRX serían más amplios y la ecuación de Scherrer conduciría a una subestimación de la dimensión del grano cristalino. La Tabla 2.5 muestra que para las películas a y b este valor es de 24 - 27 nm, mientras que en la película c es de 20-22 nm. Por lo tanto, la limitación experimental no ayudó a determinar si el uso de  $SbCl_3$  en la evaporación térmica ayudó al crecimiento del grano cristalino en la película.

Tabla 2.4 Profundidad de muestreo ( $SD$ ) en las películas delgadas de  $Sb_2(S/Se)_3$  y sus soluciones sólidas por el haz de  $Cu-K_\alpha$  en los diferentes ángulos rasantes ( $\delta$ ) de GIXRD junto con otros parámetros relevantes

	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu_L$ (cm <sup>-1</sup> )	$PD$ ( $\mu$ m)	$SD$ para $\delta$ ( $^\circ$ ) (nm)		
				0.5 $^\circ$	1 $^\circ$	1.5 $^\circ$
$Sb_2S_3$	4.62	1003.77	9.96	87	174	261
$Sb_2Se_3$	5.843	1028.25	9.73	85	169	254

	$Sb_2S_{2.09}Se_{0.91}$	$Sb_2S_{2.18}Se_{0.82}$	$Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$
FM (g/mol)	382.38	378.16	442.88
$\rho_{comp}$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.02	4.98	5.54
$\mu_L$ (cm <sup>-1</sup> )	1018	1010.95	1020.54
$PD$ ( $\mu$ m)	9.82	9.89	9.8
$SD$ [nm] for $\delta = 0.5^\circ$	86	86	85
$SD$ [nm] for $\delta = 1^\circ$	172	173	171



Tabla 2.5 Estimación de la composición química de las películas de  $\text{Sb}_2\text{Se}_x\text{S}_{3-x}$  depositadas sobre vidrio. El cálculo se realiza a partir de la distancia interplanares ( $d$ ) para el plano (120) de los patrones GIXRD mostrados en las figuras 2.4, 2.5 y 2.6 para la incidencia rasante con ángulo ( $\delta$ ) de  $0.5^\circ$  y  $1^\circ$ .

Material	$\delta$ ( $^\circ$ )	D (nm)	Composición	Diametro de cristal (nm)	Profundidad de muestreo (nm)
Film (a)	0.5	0.51158	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.09}\text{Se}_{0.91}$	25.6	86
	1	0.51334	$\text{Sb}_2\text{S}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$	25.5	172
Film (b)	0.5	0.51098	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.18}\text{Se}_{0.82}$	27.1	86
	1	0.51217	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$	27.2	173
Film (c)	0.5	0.51991	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.8}\text{Se}_{2.2}$	22	85
	1	0.52113	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{2.3}$	20.5	171

### 2.2.4.3 Propiedades ópticas

La Figura 2.7 muestra los espectros de  $T$  y  $R$  de las películas a, b y c.

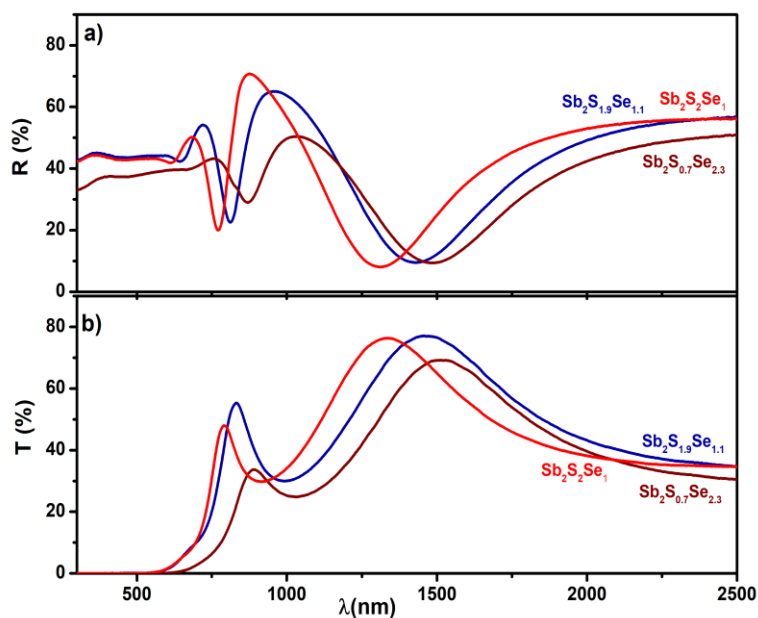


Figura 2.7: Espectros de a) reflectancia óptica,  $R$ , y b) transmitancia,  $T$ , de las películas (a), (b) y (c) con composición  $\text{Sb}_2\text{S}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{2.3}$ , respectivamente.

El coeficiente de absorción óptica se estima a partir de los valores de  $T$  y  $R$  utilizando la ecuación (2.6), considerando el fenómeno de múltiples reflexiones dentro de la película [81].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[ \frac{(1 - R)^2 + \sqrt{(1 - R)^4 + 4R^2T^2}}{2T} \right] \quad (2.6)$$

El parámetro  $d$  es el espesor de la película. Se utiliza el método Tauc para determinar la brecha de energía del material [81,82].

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g). \quad (2.7)$$

Aquí  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia de la radiación y  $A$  es una constante de proporcionalidad que depende de la masa efectiva de los electrones y huecos. El valor del exponente indica la naturaleza de la transición electrónica, ya sea permitida o prohibida a través de una brecha de energía directa o indirecta:  $n = 1/2$  para transición directa permitida;  $n = 3/2$  para transición directa prohibida,  $n = 2$  para transición indirecta permitida, y  $n = 3$  para transición indirecta prohibida. Esta relación se cumple en la región correspondiente a la transición electrónica de la banda de valencia a la banda de conducción. El método consiste en graficar  $(\alpha h\nu)^{1/n}$  contra  $(h\nu)$  e identificar el valor de  $n$  (1/2, 3/2, 2 o 3) que da el mejor ajuste lineal y determinar el tipo de transición. Cerca del valor de  $E_g$  del material la absorción se hace más fuerte y muestra una región de linealidad en la gráfica. Esta región lineal se extrapola al eje  $h\nu$  para encontrar en valor de  $E_g$

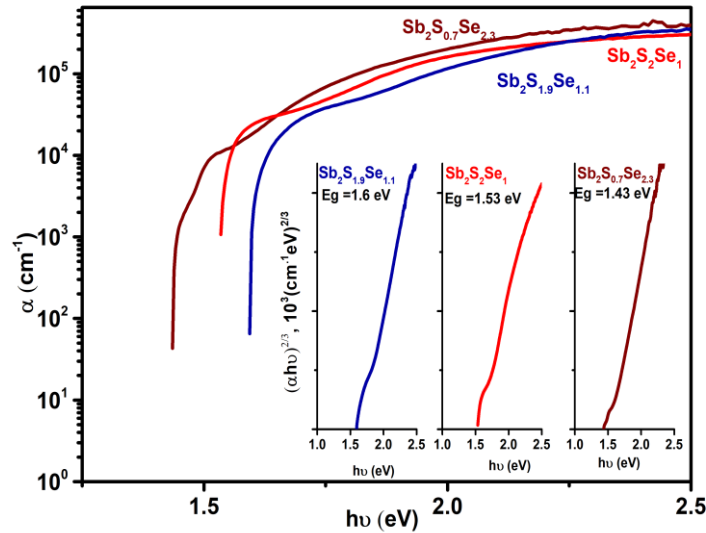


Figura 2.8 Variación del coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) con energía de fotón( $h\nu$ ) y análisis Tauc  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  frente  $(h\nu)$ .

En los casos de las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , la gráfica  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  frente  $(h\nu)$  es con la cual se obtuvo mejor correlación lineal (Fig. 2.8), indicando que el material tiene una  $E_g$  directa e involucra transiciones prohibidas, como lo reportado por el grupo [13]. Las  $E_g$ 's son: 1.6 eV para las películas delgadas de  $Sb_2S_{1.9}Se_{1.1}$  (a), 1.53 eV para las de  $Sb_2S_2Se_1$  (b) y 1.43 eV para las de  $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$  (c). Se puede observar una disminución en la  $E_g$  de la película (b) en comparación con la muestra (a), lo cual sugiere una mayor cristalización de la película. El cambio de la  $E_g$  con respecto a la cristalinidad es un comportamiento típico de las películas delgadas semiconductoras de calcogenuros de metales.

De acuerdo con el análisis de DRX, las tres películas tienen una variación de la composición a través del espesor. Se realiza una estimación de la  $E_g$  de las películas basada en una variación proporcional de este parámetro dentro de los valores de 1.88 eV ( $Sb_2S_3$ ) y 1.1 eV ( $Sb_2Se_3$ ). La  $E_g$  de la solución sólida con un valor particular de  $x$  para la composición  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , se puede describir como:  $E_g$  (eV) =  $1.88(x/3) + 1.1[(3-x)/3]$ . Por lo tanto, los valores de  $E_g$  previsto para las soluciones sólidas considerando una composición uniforme a través del espesor son: 1.59 eV para  $Sb_2S_{1.9}Se_{1.1}$ , 1.62 eV para  $Sb_2S_2Se_1$  y 1.28 eV para  $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$ .

Las películas muestran una  $E_g$  de 1.43 - 1.6 eV. Estos valores son adecuados para su aplicación en celdas solares. La  $E_g$  en las películas policristalinas suele ser mayor que en los cristales simples debido a que el radio del excitón suele ser mayor que las dimensiones del grano cristalino (20 - 30 nm, como se observa en el análisis DRX). El excitón confinado requiere mayor energía para su ionización (efecto cuántico), lo que conduce a un aumento de la  $E_g$ .

Se realizó una estimación de la densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ) en las celdas solares que utilizan las películas (b) y (c) como materiales absorbedores. Los cálculos  $J_L$  son basados en la distribución espectral de la densidad del flujo de fotones del espectro solar AM1.5 [83] y el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha_\lambda$ ) en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética ( $\lambda$ ).

$$J_L \left[ \frac{mA}{cm^2} \right] = 0.1 q E_g \sum_{\lambda=0}^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) [1 - e^{-\alpha_\lambda d}] \Delta\lambda \quad (2.8)$$

Donde,  $q = 1.602 \times 10^{-19}$  C,  $N_{ph}(\lambda)$  es la densidad de flujo de fotones con el espectro solar AM 1.5 y  $d$  es el espesor del absorbedor,  $\lambda_g$  ( $\mu m$ ) =  $\frac{h(eV.S)C(\mu m/s)}{E_g$  (eV)}. Los fotones disponibles de la radiación solar del espectro AM 1.5  $\approx 4.62 \times 10^{21}$  ( $m^{-2}s^{-1}$ ).

El cálculo muestra que para las celdas solares que utilizan las películas a y b con un espesor de 300 nm como capa absorbadora, pueden alcanzar  $J_{sc}$  de 24 y 28 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Esto sin considerar las pérdidas ópticas y eléctricas de la celda solar. En la Figura 2.9, se presenta la variación de  $J_L$  en función del espesor para las películas delgadas a y b.

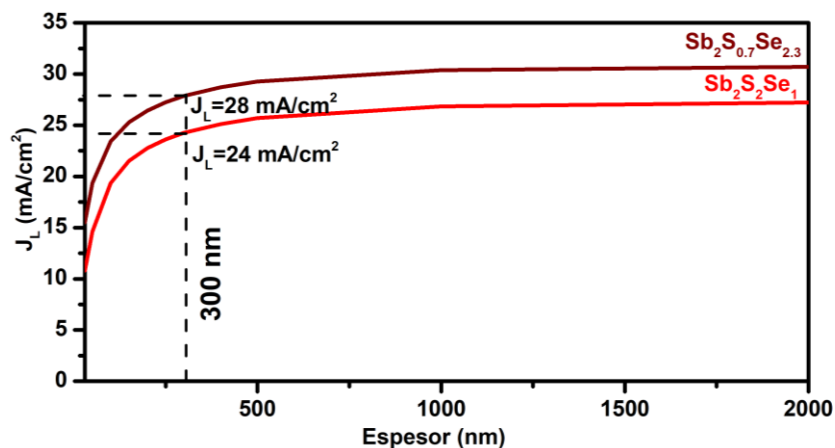


Figura 2.9 Densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ) en función del espesor (d) para (b) y (c) con películas delgadas (b) con composición  $Sb_2S_2Se_1$  y  $E_g$  de 1.53 eV y (c) con composición  $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$  y  $E_g$  de 1.43 eV.

### 2.2.4.3 Conductividad eléctrica

La Figura 2.10 muestra que la conductividad eléctrica en la oscuridad ( $\sigma_o$ ) para todas las películas es de casi  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Bajo iluminación, este valor aumenta con el contenido de Se en la solución sólida hasta casi  $5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para la película (c) de composición  $Sb_2S_{0.7}Se_{2.3}$  y  $E_g$  de 1.43 eV. Una característica notable es el aumento de la fotoconductividad en más de un orden de magnitud de la película (b) con respecto a la película (a), ambas con casi la misma composición química. La distinción radica en que para la película (b) se añade una pequeña cantidad de  $SbCl_3$  en el Crisol 1. Esto contribuye a una cierta mejora de la morfología superficial y es más notable en la película (c) (recuadros de la Figura 2.3). Aunque la técnica de GIXRD no fue del todo concluyente para establecer su papel en la recristalización (Tabla 2.5), la mejora de la fotoconductividad así lo sugiere.

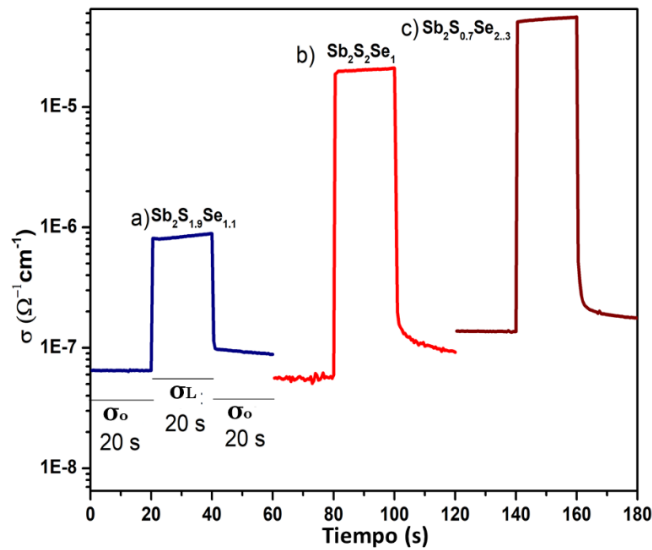


Figura 2.10 Fotoconductividad de las películas (a), (b), y (c).

El aumento de la conductividad eléctrica tras la iluminación se puede describir como:

$$\Delta\sigma = qG(\mu\tau) \quad (2.9)$$

$G$  es la tasa de absorción volumétrica de los fotones, la cual es igual a la tasa de generación de pares electrón-hueco en el volumen,  $(\mu\tau)$  es el producto de la movilidad de los portadores de carga ( $\mu$ ), del tiempo de vida ( $\tau$ ) y  $q$  es la carga del electrón. Como la variación de  $G$  entre las tres películas solo puede ser de un factor y el aumento de  $\Delta\sigma$  es más de un orden de magnitud. Esto solo puede asociarse a un aumento de un orden de magnitud en el producto movilidad-tiempo de vida,  $(\mu\tau)$ . Esto se considera como un resultado importante del presente trabajo: el uso de un método de cristalización, sin dejar impurezas/residuos en la película absorbidora (Figura 2.3), se ilustra claramente y será beneficioso en las celdas solares.

### 2.3 Películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de $Sb_2S_3$ y $Sb_2Se_3$

En esta sección, describimos la metodología para la fabricación y la caracterización de películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  por la técnica de evaporación térmica utilizando como fuente una mezcla de polvos de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% assay) adicionado con  $SbCl_3$  (Fermont).

### 2.3.1 Experimental

Las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  fueron preparadas por el método de evaporación térmica secuencial descrito en la sección 2.2.2.

Para desarrollar películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  con diferente distribución de S/Se, se utilizaron como polvos fuente una mezcla de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% assay) en diferentes proporciones. Considerando los resultados obtenidos en los experimentos mencionados en la sección 2.2 sobre los beneficios de incluir  $SbCl_3$  durante la evaporación, se añadió 60 mg de este compuesto a la mezcla.

En el Crisol 1 se colocaron polvos de  $Sb_2S_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% assay),  $Sb_2Se_3$  (Sigma-Aldrich, 99.9% assay) y  $SbCl_3$  (Fermont). Con la finalidad de homogeneizar y compactar la mezcla se agregaron ocho gotas de propilenglicol para formar una pasta. El Crisol es puesto a secar a 80 °C durante 3 h y una vez evaporado el propilenglicol queda un comprimido del material que mejora el contacto térmico con el crisol de tungsteno. En la Tabla 2.6 se reporta la cantidad de cada compuesto binario utilizado en los cinco experimentos. En el crisol 2 se colocan 150 mg (0.0019 mol) de Se en polvo, el cual es evaporado durante la etapa final del proceso de depósito con el objetivo de lograr que la superficie de la película sea rica en Se.

Para los cinco experimentos, se utilizaron sustratos de vidrio Corning previamente lavados. La metodología para la limpieza se describe en la sección 2.2.2. Durante el proceso de depósito, los sustratos se mantienen a una temperatura de 425 °C. Una vez terminando el depósito, se eleva la temperatura a 450 °C durante 15 minutos para promover la cristalinidad del material. Con este proceso se obtiene películas con espesor de 455 nm.

Tabla 2.6 Cantidad de cada compuesto binario colocado en los cinco experimentos

Muestra	Crisol 1			Crisol 2
	$Sb_2S_3$ (mg)	$Sb_2Se_3$ (mg)	$SbCl_3$ (mg)	Se (mg)
<b>A</b>	850	150	60	150
<b>B</b>	700	300	60	150
<b>C</b>	500	500	60	150
<b>D</b>	300	700	60	150
<b>E</b>	150	850	60	150

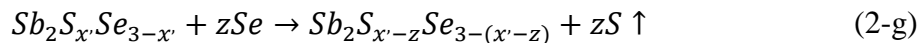
Tabla 2.7 Número de moles de Sb, S y Se disponible en el Crisol 1.

Muestra	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (mg) (× 10 <sup>-3</sup> mol)		Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> (mg) (× 10 <sup>-3</sup> mol)		Crisol 1 con 60 mg de SbCl <sub>3</sub> . Total en 10 <sup>-3</sup> mol			Razón Molar  <b>Sb : S : Se</b>
	Sb	S	Se	Sb	S	Se		
A	850	2.5	150	0.31	5.883	7.5	0.93	1 : 1.28 : 0.16
B	700	2.06	300	0.62	5.623	6.18	1.86	1 : 1.1 : 0.33
C	500	1.47	500	1.04	5.283	4.42	3.12	1 : 0.84 : 0.59
D	300	0.88	700	1.46	4.943	2.64	4.38	1 : 0.53 : 0.89
E	150	0.44	850	1.77	4.683	1.32	5.31	1 : 0.28 : 1.13

Se realizó una estimación de la composición de las películas de acuerdo con la cantidad de Sb, S y Se disponibles durante la evaporación. En la Tabla 2.7 se muestra el número de moles disponibles en el Crisol 1 y en la tabla 2.8 (columna 2) se muestra la composición de las películas A hasta E considerando la disponibilidad de Sb, S y Se utilizado en el Crisol 1. Dado que existe un exceso de Sb en el Crisol 1 solo se considera el necesario para formar el compuesto de Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>.

Esta composición puede modificarse si el 100% del Se (1.9 × 10<sup>-3</sup> mol) contenido en el Crisol 2 se incorpora en la película, sustituyendo átomos de S durante el proceso (columna 3). En el caso de E, el Se contenido en el crisol 2 es suficiente para producir una conversión total de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.6</sub>Se<sub>2.4</sub> a Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> debido a que el contenido de selenio en fase vapor (1.9 × 10<sup>-3</sup> moles) supera el contenido de S (1.32 × 10<sup>-3</sup> mol) de la mezcla en el Crisol 1.

El proceso se puede describir como:



Donde:  $x' - z = x$  y  $3 - (x' - z) = 3 - x$ ;  $x'$  es la cantidad de S incorporado en la película a partir de la mezcla contenida en el Crisol 1,  $z$  es la sustitución de átomos de S por átomos de Se en las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>.

Tabla 2.8 Estimación de la composición de las películas A hasta la E. En la columna 2 se muestra la composición considerando la disponibilidad de Sb, S y Se (× 10<sup>-3</sup> mol) en el Crisol 1. La columna 3 muestra la composición de las películas, considerando una sustitución de átomos de S por átomos de Se (1.9 × 10<sup>-3</sup> moles) durante el proceso.

Película	Composición C-1	Composición C-1 y C-2
<b>A</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.67</sub> Se <sub>0.33</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.04</sub> Se <sub>0.96</sub>
<b>B</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.31</sub> Se <sub>0.69</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.77</sub> Se <sub>1.33</sub>
<b>C</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.76</sub> Se <sub>1.24</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.1</sub> Se <sub>1.9</sub>
<b>D</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.13</sub> Se <sub>1.87</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.66</sub> Se <sub>2.44</sub>
<b>E</b>	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.60</sub> Se <sub>2.40</sub>	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>

## 2.3.2 Resultados y discusiones

### 2.3.2.1 Composición química y morfología

La Figura 2.11-a) muestra los resultados de EDS de las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> depositadas. La energía del haz de 7 keV es suficiente para expulsar electrones de la capa L del Sb y causar emisiones de fluorescencia de Sb-L<sub>α1</sub>(3.604 keV), Sb-L<sub>β1</sub>(3.843 keV), etc. Se observa el aumento sistemático de la intensidad del pico correspondiente a Se-L<sub>α1</sub>(1.379 keV) a medida que aumenta el contenido de Se en la evaporación. Los porcentajes atómicos de Sb, S y Se de las películas A hasta la E se determinaron a partir de los datos obtenidos por EDS y se presentan en la Tabla 2.9. La relación entre Sb/(S,Se) es relevante debido a que la conductividad tipo p de la solución sólida es definida por las vacancias de Sb.

Tabla 2.9 Porcentaje atómico y composición química de las películas de A hasta la E obtenidas por EDS y el porcentaje atómico de Se (Se (%)) del Crisol 2 que se incorporó a la película delgada y estimación de la  $E_g$  considerando una variación lineal con respecto a la composición.

Película	% atómico			Razón Molar Sb : S : Se	Sb <sub>2</sub> S <sub>x</sub> Se <sub>3-x</sub>	Se (%)	Predicción de $E_g$ (eV)
	Sb	S	Se				
A	40	41	19	1 : 1.025 : 0.475 2 : 2.05 : 0.90	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.05</sub> Se <sub>0.95</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>2.05</sub> Se <sub>0.95</sub>	91	1.63
B	40	34	26	1 : 0.85 : 0.65 2 : 1.7 : 1.3	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.71</sub> Se <sub>1.29</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>1.70</sub> Se <sub>1.30</sub>	86	1.54
C	38	25	37	1 : 0.658 : 0.974 2 : 1.316 : 1.947	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.24</sub> Se <sub>1.76</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>1.32</sub> Se <sub>1.95</sub>	68	1.42
D	39	13	48	1 : 0.33 : 1.23 2 : 0.66 : 2.46	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.64</sub> Se <sub>2.36</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>0.66</sub> Se <sub>2.46</sub>	59	1.27
E	38	9	53	1 : 0.24 : 1.39 2 : 0.48 : 2.78	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub> Sb <sub>2</sub> S <sub>0.48</sub> Se <sub>2.78</sub>	18	1.21

En las películas C, D y E podemos ver que hay un exceso de Se, es decir, que la razón Sb:(S+Se) no es 1:1.5. Esto puede dar lugar al carácter tipo-p de estas películas. También existe la posibilidad que el Se se deposita simplemente como Se elemental y que no se observe en



XRD por su característica amorfa. En la columna 6 (primer dato), se muestra la composición a partir de EDS.

El segundo dato de la columna 6, se muestra una composición asignando un valor de “x”, consideramos que S+Se = 60% en la película. Para la película A, los porcentajes atómicos son 41 y 19% para S y Se, respectivamente. Por lo tanto,  $x = 3(41/60) = 2.05$ . Entonces, la composición para dicha película es  $Sb_2S_{2.05}Se_{0.95}$ . Hay que decir que para obtener una composición exacta por el método de EDS es necesaria una curva de calibración a partir de mezclas con una estequiometría conocida para compensar el efecto matriz debido a la atenuación de las emisiones del elemento por la nube electrónica de otro. Dentro de las limitaciones en la medición, se establece una composición para las películas A-E, Tabla 2.9.

La Figura 2.11-b) corresponde a los espectros de EDS de las películas A hasta la E después de un tratamiento térmico a 300 °C durante 30 min en una presión de N<sub>2</sub> de 20 torr. No se observa algún cambio notable antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 2.11-c) muestra una micrografía de la película E, en la que se observan partículas de aglomerados de cristales con un tamaño aproximado de 200 nm.

Para la película A con composición de  $Sb_2S_{2.05}Se_{0.95}$ ,  $(x' - z) = 2.05 \therefore (x' - z)/x' = 2.05/2.67 = 0.768$ , y  $z = 0.232x'$ , 23.2% de los átomos de azufre incorporados a la película por el Crisol 1 son sustituidos por átomos de Se provenientes del Crisol 2. Es decir, si consideramos que  $2Sb + 3S \rightarrow Sb_2S_3$  ( $2.5 \times 10^{-3}$  mol), durante el experimento, había  $7.5 \times 10^{-3}$  moles de S en fase vapor, y el 23.2% de este ( $1.74 \times 10^{-3}$  mol) es sustituido por Se mientras se condensa formando la película. Por lo tanto,  $1.74 \times 10^{-3}$  mol/ $1.9 \times 10^{-3}$  mol) = 0.91, del Se disponible en el crisol 2, el 91% se incorpora a la película A durante la condensación. En la Tabla 2.9 se muestra el cálculo para cada uno de los experimentos. Observamos que para la película E, solo el 18% del selenio colocado en el Crisol 2 es está utilizando para enriquecer la película; la mayor parte es para crear una atmósfera rica en Se. Para la película A, el 91% del Se es destinado a enriquecer el contenido de Se en la película.

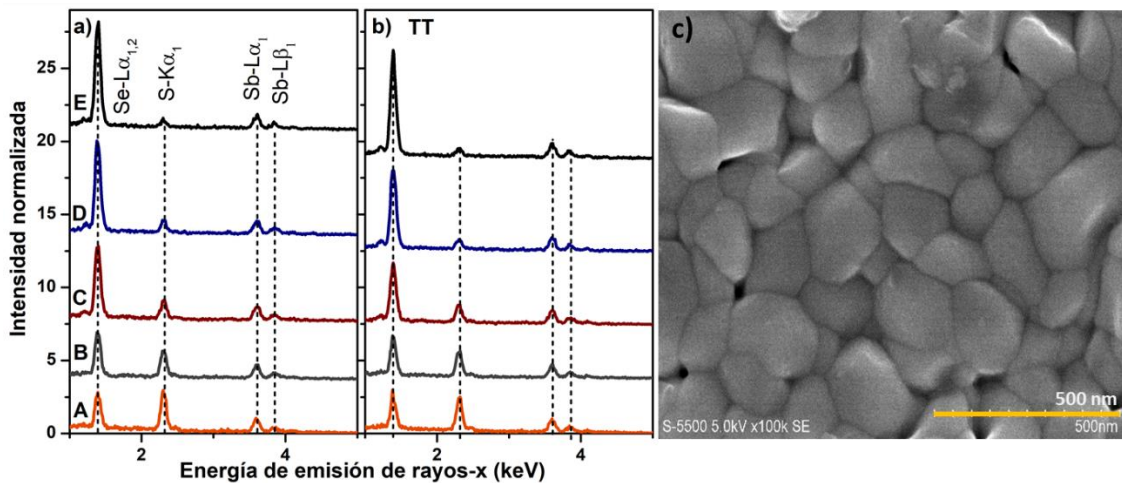


Figura 2.11 a) Espectros de emisión de dispersión de energía de rayos X (EDS) medidos con un haz de energía de 7 keV y sobre las películas depositadas sobre sustratos de vidrio, b) datos de la película después de un tratamiento térmico (TT) a 300 °C durante 30 min en una presión de 20 torr, c) micrografía de la película E.

### 2.3.2.2 Estructura cristalina

La Figura 2.12 y 2.13 muestran los patrones GIXRD para las películas A y E, respectivamente, medidos a un  $\delta$  de 0.5°, 1° y 2.5° que nos ayudan a estimar la composición química de la parte de las películas ubicadas hasta una profundidad de 86, 172 y 429 nm, respectivamente. La técnica de GIXRD ayuda a analizar la composición química de la superficie hacia la profundidad de la muestra, de manera no destructiva.

En la Tabla 2.10 se resumen los resultados obtenidos de las mediciones de DRX. Los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  para la estructura de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ortorrómbica son más grandes que los del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (datos del archivo PDF). Por lo tanto, sus distancias interplanares ( $d_{(hkl)}$ ) son mayores para los planos cristalográficos ( $hkl$ ), y sus posiciones  $2\theta$  de sus picos de difracción se desplazan a valores más bajos en  $2\theta$  con respecto a los del  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . La densidad de las nubes electrónicas en el Sb y S son diferentes que en el Sb y Se. Por lo tanto, el factor de estructura atómica difiere en estos casos, y las intensidades relativas de los picos de difracción para los planos correspondientes ( $hkl$ ) en los PDF también difieren. El pico con intensidad relativa del 100% para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  corresponde al plano (130) y se observa en  $2\theta = 24.885^\circ$ , mientras que el pico de mayor intensidad para el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  corresponde al plano (221), lo cual se observa a  $2\theta = 31.159^\circ$ .

Las posiciones de los picos de difracción con respecto al  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , sugieren una composición química intermedia entre estos dos materiales para las películas delgadas. Las

posiciones de los picos experimentan un cambio, dependiendo de la profundidad de muestreo, como se observa con el pico (221) en el caso de la película A (Figura 2.12). A partir de los valores  $2\theta$  de los picos de difracción (020), (120) y (221), se obtuvieron las constantes de red de las celdas unitarias para cada caso y se determinó el volumen de la celda unitaria (Tabla 2.11, columna 2). Suponiendo un aumento proporcional de la celda unitaria entre  $448.38 \text{ \AA}^3$  ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ )-  $446.09 \text{ \AA}^3$  ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ), se estimó una composición química (Tabla 2.11, columna 3) para el material de la película para una profundidad de 86, 172, 436 nm. Aquí encontramos que para las películas A y E, la capa superficial se encuentra agotado de Se, pero aumenta a una profundidad mayor. La composición estimada es de  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.30}\text{Se}_{0.70}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.53}\text{Se}_{2.47}$  para las películas A y E, respectivamente, una composición cercana a la obtenida con el análisis EDS de  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.05}\text{Se}_{0.95}$  para A y  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$  para E.

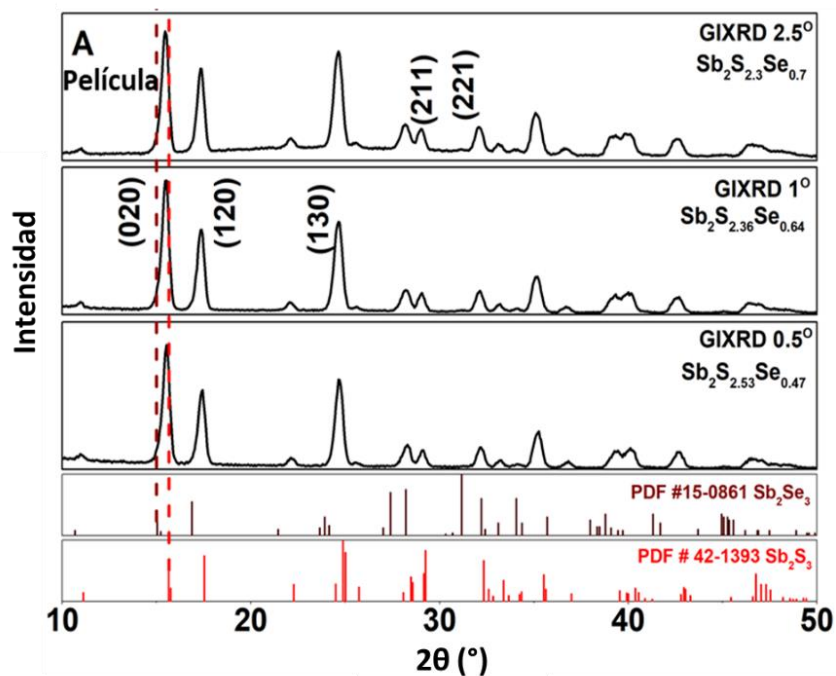


Figura 2.12 Patrones de difracción para  $\delta$  de  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  y  $2.5^\circ$  medidos sobre sustratos de vidrio Corning para la película A, en la parte inferior se muestran los Patrones de difracción de los archivos PDF para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

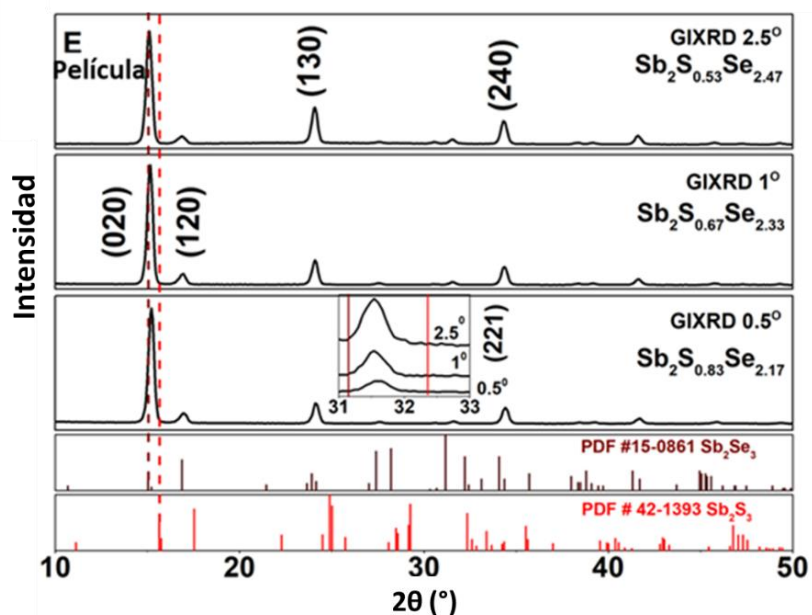


Figura 2.13 Patrones de difracción para  $\delta$  de  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  y  $2.5^\circ$  medidos sobre sustratos de vidrio Corning para la película E. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

Tabla 2.10 Valores de  $2\theta$ , distancia interplanares  $d_{(hkl)}$ , e intensidades relativas (%) de los picos de difracción reportados para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF 42-1393) y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF 15-0861)

$(hkl)$	$2\theta$ ( $^\circ$ ) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	$d_{(hkl)}$ ( $\text{Å}$ ) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; $\text{Sb}_2\text{Se}_3$	Intensidad relativa (%) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; $\text{Sb}_2\text{Se}_3$
(020)	15.644; 15.029	5.660; 5.890	36; 25
(120)	17.523; 16.874	5.057; 5.250	52; 55
(130)	<b>24.885</b> ; 23.901	3.575; 3.720	<b>100</b> ; 30
(310)	25.013; 24.151	3.557; 3.682	79; 16
(211)	29.247; 28.199	3.051; 3.162	96; 75
(221)	32.351; <b>31.159</b>	2.765; 2.868	85; <b>100</b>

Tabla 2.11 Variación de la composición a través de espesor de las películas A y E de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ; variación de los parámetros de red y volumen de la celda unitaria para cada profundidad de muestreo; estimación de la  $E_g$  con respecto a la composición a través del espesor. Se puede realizar una comparación con los datos obtenidos por EDS de la Tabla 2.9.

<b>Material; PD</b>	<b><math>a, b, c</math> (Å); <math>V</math> (Å<sup>3</sup>)</b>	<b>Composición</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
PDF 42-1393; $\theta - 2\theta$	11.239, 11.313, 3.481; <b>488.38</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.88
PDF 15-0861; $\theta - 2\theta$	11.633, 11.780, 3.985; <b>546.09</b>	$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	1.1
<b>Film A; GIXRD, 86 nm</b>	11.328, 11.396, 3.854, <b>497.53</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.53}\text{Se}_{0.47}$	1.75
172 nm	11.340, 11.429, 3.863, <b>500.66</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.36}\text{Se}_{0.64}$	1.71
436 nm	11.352, 11.436, 3.865, <b>501.76</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.30}\text{Se}_{0.70}$	1.70
EDS, 455 nm	Figure 2.11 (A)	$\text{Sb}_2\text{S}_{2.05}\text{Se}_{0.95}$	1.63
<b>Film E; GIXRD, 86 nm</b>	11.751, 11.640, 3.876, <b>530.17</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.83}\text{Se}_{2.17}$	1.32
172 nm	11.729, 11.691, 3.889, <b>533.27</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.67}\text{Se}_{2.33}$	1.27
436 nm	11.755, 11.732, 3.885, <b>535.78</b>	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.53}\text{Se}_{2.47}$	1.24
EDS, 455 nm	Figure 2.11 (E)	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$	1.21

La parte importante del método de GIXRD es determinar cómo ocurre la cristalización a diferentes profundidades en la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , cuando un campo electromagnético se propaga en un medio, la intensidad del campo disminuye con la distancia ( $d$ ) a  $e^{-ad}$ , lo que significa que si los fotones penetran hasta la distancia  $d$ , la intensidad disminuye en un factor de  $1/e$ . Para las mediciones, el ángulo de rasante más alto corresponde a la penetración más profunda de los rayos X y nos proporciona como resultado la adición de las señales de

difracción de los rayos X de la región más profunda a la difracción de la superficie. Para aclarar el efecto del ángulo de rasante, se puede observar la Figura 2.14, que muestra el pico de difracción del plano (020) por GIXRD para las mediciones 0.5, 1 y 2.5°. La intensidad de los picos pertenecientes a este plano varía según el ángulo rasante: cuando el ángulo aumenta, la intensidad del pico aumenta debido a la contribución de la película que se encuentra en el interior. Sin embargo, al tener una variación de composición con respecto al espesor, también existen una variación en los parámetros de red que genera un ligero corrimiento de los picos en cada estrato de la película. Esto causa que en la medición a un ángulo de 2.5° el pico tenga un ensanchamiento por la contribución de todas estas pequeñas variaciones a lo largo de la película, como se observa en la Figura 2.14.

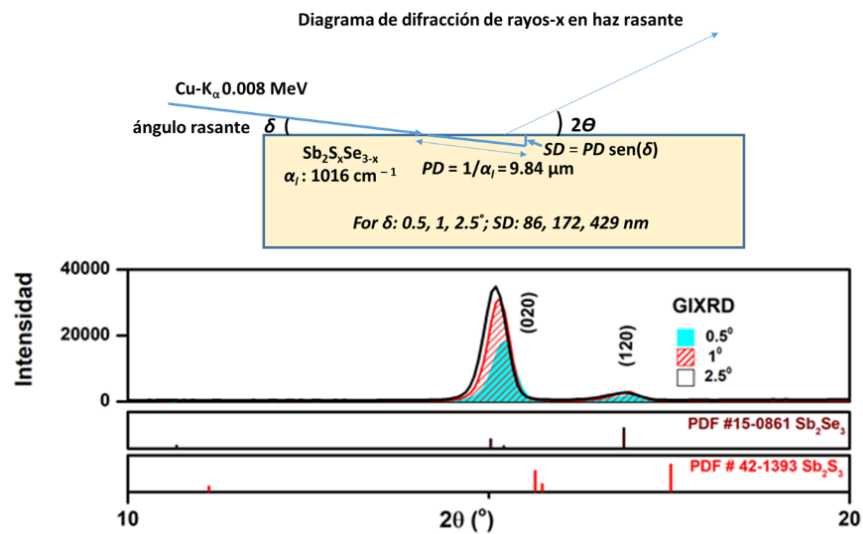


Figura 2.14 Patrones de difracción para  $\delta$  de 0.5°, 1° y 2.5° de la película E medidos en una estructura vidrio/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ . Se observa la diferencia en las intensidades del pico (020) con respecto al ángulo rasante en la medición.

El diámetro de cristal para la película A, independientemente de la profundidad de muestreo, es 17-20 nm, estimado a partir del pico (221). Para la película E, el diámetro que presentan los cristales está en el intervalo de 23-25 nm.

### 2.3.2.3 Análisis de propiedades ópticas

Es posible encontrar una variación casi proporcional de la  $E_g$  con respecto a la composición química intermedia de sistemas semiconductores optoelectrónicos, por ejemplo, en el GaAs-InAs e InAs-InP que son semiconductores isoestructurales del grupo III-V de GaAs ( $E_g$  de 1.42 eV), InAs ( $E_g$  de 0.36 eV) e InP ( $E_g$  de 1.35 eV) [84].

Con los datos de EDS, se estimó la  $E_g$  de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  considerando una variación lineal de esta con respecto a la composición en un intervalo de 1.88 eV ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $x = 3$ ) a 1.1 eV ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ,  $x = 0$ ). Para la película A con  $x = 2.05$  se encontró una  $E_g$  de 1.63 eV y para la película E con  $x = 0.44$  la  $E_g$  fue de 1.21 eV (Tabla 2.11, columna 4). En semiconductores como CdS ( $E_g$  de 2.43 eV) y CdSe ( $E_g$  de 1.74 eV), ambos hexagonales, se requiere un “parámetro de curvatura” que

indica la desviación del comportamiento lineal de la  $E_g$  de un semiconductor con composición intermedia.

$$E_g(\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}) = yE_g(\text{CdS}) + (1 - y)E_g(\text{CdSe}) - y(1 - y)\beta \quad (2.9)$$

Aquí, el parámetro de curvatura  $\beta$  es 0.54 (experimental) y 0.49 (teórico) para el  $\text{CdS}_y\text{Se}_{1-y}$  a temperatura ambiente [85,86]. Para  $y = 0.5$  ( $\text{CdS}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ ) la  $E_g$  es 1.89 eV. Sin considerar, el parámetro de curvatura, este valor se sobreestima a 2.03 eV. En los experimentos presentados, se obtiene una película con composición no uniforme con respecto al espesor. Por lo tanto, el valor de la  $E_g$  estimado para las películas A-E solo ilustra una tendencia en su variación, no es un valor exacto.

Todas las películas obtenidas mostraron una variación de composición con respecto al espesor y, por lo tanto, también existe esta variación en sus propiedades ópticas. Para obtener los valores de  $\alpha$  en función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), utilizamos la ecuación (2.6) con los datos  $T$  y  $R$  (Figura 2.15) de las películas. Los valores de energía de los fotones para cuando  $\alpha \rightarrow 0$  pueden asignarse a la región más rica en Se de las películas A hasta E. La Figura 2.16 muestra la grafica  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  frente  $(h\nu)$  con la que se sigue obteniendo mejor correlación lineal e indica una  $E_g$  de entre 1.51 - 1.29 eV para las películas A hasta E, para la región de alta absorción óptica ( $\alpha > 2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

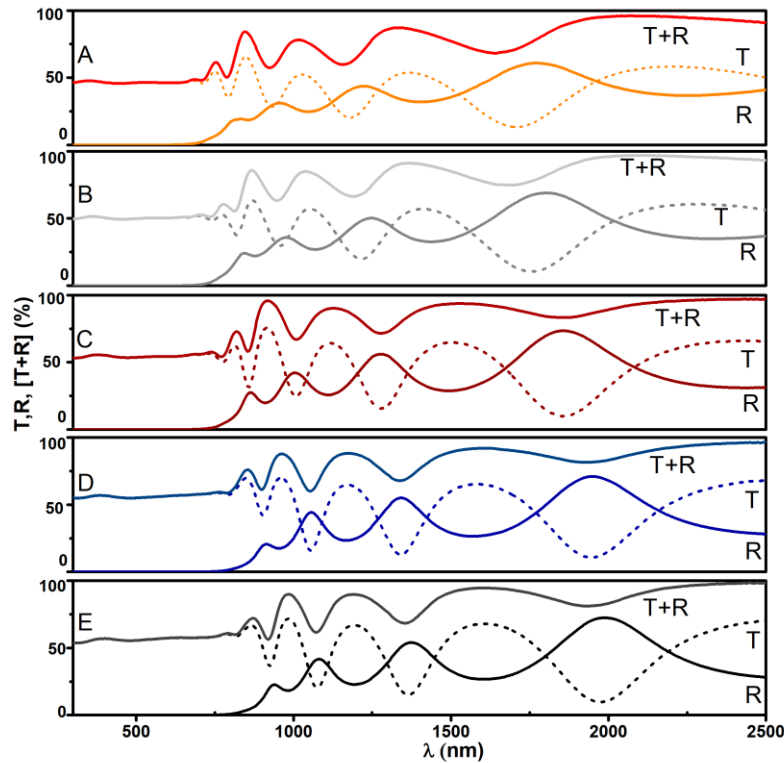


Figura 2.15 Espectros de transmitancia ( $T$ ), reflectancia óptica ( $R$ ) y  $[T + R]$  de las películas A hasta E.

La Figura 2.16-c muestra como los valores experimentales de la  $E_g$  de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  varían con la composición ( $x/3$ ) cuando se expresan como  $(Sb_2S_3)_{x/3}(Sb_2Se_3)_{(1-x/3)}$ , que adopta la formación de las soluciones sólidas  $A_yB_{1-y}$  con  $y = x/3$ . Por lo tanto, la  $E_g$  se describe mediante la ecuación (2.9), que implica un parámetro de curvatura  $\beta$ . En la Figura 2.16-c la línea punteada representa la variación lineal de  $E_g$  en un rango de 1.1 eV ( $Sb_2Se_3$ ) a 1.88 eV ( $Sb_2S_3$ ) con una composición ( $x/3$ ) que varía de 0 a 1. Para la película B,  $Sb_2S_{1.71}Se_{1.29} = (Sb_2S_3)_{0.57}(Sb_2Se_3)_{0.43}$ , la diferencia entre el valor estimado de 1.54 eV y el valor obtenido de forma experimental de 1.44 eV es 0.1 eV. Por lo tanto, de la ecuación (curvatura), estimamos un valor de curvatura de  $\beta = 0.1 \text{ eV}/(0.57 \times 0.43) = 0.408 \text{ eV}$ . Este parámetro sugiere una  $E_g$  de 1.54 eV para la película A (valor obtenido de 1.51 eV), 1.32 eV para la película C (valor obtenido de 1.40 eV) y 1.16 eV para la película E (valor obtenido de 1.29 eV). Así se observa una diferencia entre los valores experimentales y los valores predichos por la ecuación (2.9). Por lo tanto, el parámetro de curvatura requiere un análisis más cuidadoso.

El efecto de confinamiento cuántico del exciton en granos cristalinos de 20 nm de diámetro (D), conducen a un pequeño aumento de la  $E_g$  por  $h^2/(2D^2m_x)$ . Para un excitón de masa



efectiva ( $m_x$ ) = masa del electrón libre ( $m$ ), es 0.004 eV y para  $m_x=0.25m$ , es 0.01 eV. El radio de Bohr del excitón es ( $r_e = r_0\epsilon/(m_x/m)$ ). Para el  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ , la permitividad relativa es de 100-260 [10]. Esto puede colocar al radio de Bohr del excitón en el intervalo del diámetro de grano cristalino de 18-24 nm, teniendo un pequeño aumento de  $E_g$  de 0.004-0.01 eV.

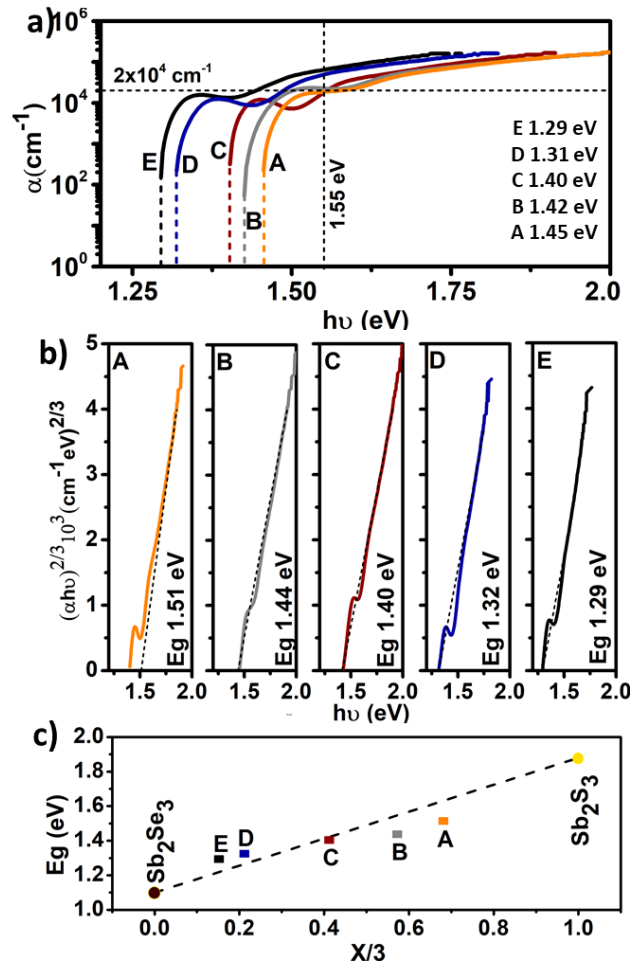


Figura 2.16 a) Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) vs energía ( $h\nu$ ) para las películas A-E; b) Graficas  $(\alpha h\nu)^{2/3}$  frente ( $h\nu$ ) muestran los valores de  $E_g$  para las películas A-E; c) Variación de la  $E_g$  de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  con respecto a la composición ( $x/3$ ) cuando se expresan como  $(Sb_2S_3)_{x/3}(Sb_2Se_3)_{(1-x)/3}$ , que adopta la formación de las soluciones sólidas  $A_yB_{1-y}$  con  $y = x/3$ .

Se realizó una estimación de la densidad de corriente foto-generada ( $J_L$ ) en las celdas solares utilizando las películas A, B, C, D y E siguiendo la metodología explicada en la sección 2.2.4.3. El resultado se presenta en la Figura 2.17, mostrando un aumento en  $J_L$  de 26 mA/cm<sup>2</sup> para la película A y 34 mA/cm<sup>2</sup> para la película E a un espesor de 1000 nm.

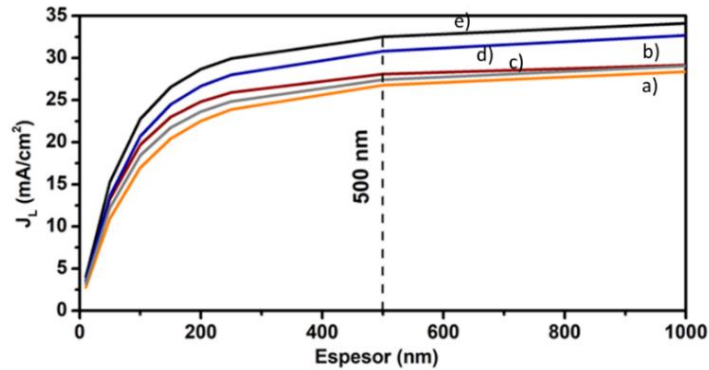


Figura 2.17 Densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ) en función del espesor ( $d$ ) para las películas A-E.

### 2.3.2.4 Fotoconductividad en películas delgadas de $Sb_2S_xSe_{3-x}$

En la Figura 2.18 se muestra la conductividad eléctrica,  $\sigma$ , para las películas A hasta E. Para la medición, se considera que la composición y la iluminación en las películas son uniforme. Dentro de tales aproximaciones, encontramos una clara tendencia de aumento en la  $\sigma$  tanto en iluminación como en oscuridad, con respecto a la disminución de la  $E_g$  y la disminución del contenido de S en las películas. Los datos de  $\sigma$  son tomados cada 5 s y se observa una rápida respuesta de las películas a la iluminación que cambia la  $\sigma$  en más de un orden de magnitud. Este fenómeno se relaciona a la fotogeneración de portadores de carga por la absorción de fotones. El lento decaimiento de la curva en el rango de 40.5 a 60 s, se relaciona a la retención de carga por estados existentes dentro de la  $E_g$  del material.

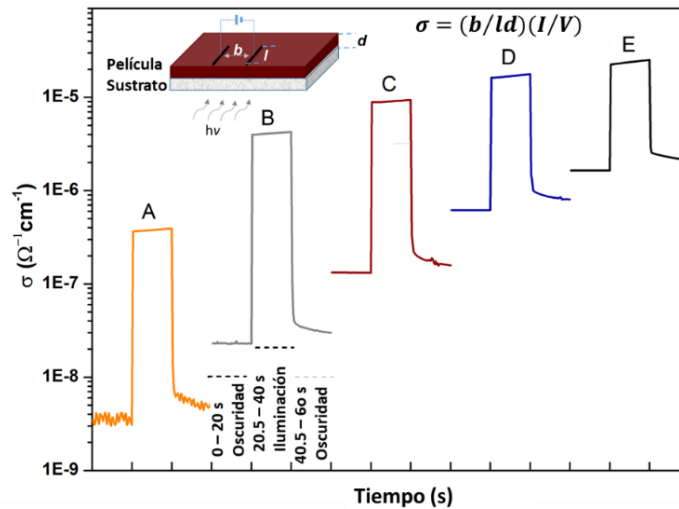


Figura 2.18 Conductividad eléctrica para las películas A-E medidas bajo iluminación.

### Producto $\mu\tau$

La Figura 2.20 muestra la curva de fotoconductividad de las películas C(Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub>) y E(Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>) con un tiempo de cambio de 2 s. La conductividad eléctrica en oscuridad está definida como:

$$\sigma = qp_p\mu_p \quad (2.10)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad,  $p_p$  es la concentración de portadores de carga mayoritarios,  $\mu_p$  movilidad de huecos y  $q$  es la carga elemental. Para las películas C y E,  $\sigma$  es de  $1 \times 10^{-7}$  y  $8.6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Considerando una movilidad de huecos ( $\mu_p$ ) de  $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , que es un valor típico para las películas policristalinas, la concentración de portadores mayoritarios es  $0.62 \times 10^{17}$  y  $5.4 \times 10^{17} \text{ m}^{-3}$  para la películas C y E, respectivamente. Con la  $E_g$  de los materiales presentada aquí, de 1.29 a 1.51 eV, un pre-factor de  $10^{25} \text{ m}^{-3}$  sugerido en el libro de S. M. Sze para la temperatura de operación de 300 K del material, y de acuerdo a la ecuación:

$$n_i = 10^{25} \text{ m}^{-3} \exp\left(\frac{-E_g}{\frac{2k_B T}{q}}\right), \quad (2.11)$$

La concentración de portadores intrínsecos ( $n_i$ ) es de  $2.0 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}$  para la película C y de  $1.7 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$  para la película E. Considerando los valores de densidad de portadores mayoritarios ( $p_p$ ) e intrínsecos ( $n_i$ ), la concentración de portadores de carga minoritarios ( $n_p$ ) está definida como:

$$(n_p = n_i^2/p_p) \quad (2.12)$$

Se determinó un valor de  $n_p$  de  $6.4 \times 10^9 \text{ m}^{-3}$  para la película C (Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub>) y  $5.3 \times 10^{10} \text{ m}^{-3}$  para E (Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>).

La medición de fotoconductividad en estado estacionario bajo iluminación monocromática permite estimar el tiempo de vida de los portadores libres ( $\tau$ ). Para la medición del producto  $\mu\tau$  se utiliza un filtro pasabanda de  $\lambda = 700 \text{ nm}$  (energía de fotones de 1.77 eV) con una transmitancia de 20% y tiene un ancho medio del pico de 10 nm. Este filtro proporciona una densidad de fotones de  $7.03 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . Cuando se coloca un filtro pasabanda de 700 nm entre la iluminación y la muestra C y E, el aumento de conductividad es menor. En este caso la absorción de fotones está limitado por la transmitancia del filtro y la reflectancia del vidrio/película de forma

$$G(\lambda) = Nph(\lambda) * T(\text{filtro}) * A(\text{pelicula})/d \quad (2.13)$$

Por lo tanto, el aumento de conductividad dependerá de la tasa de generación volumétrica ( $G$ )

$$G\Delta\sigma = q(\mu\tau)G \quad (2.14)$$

Para estimar la tasa de generación volumétrica de portadores de carga ( $G$ ) a partir del flujo de fotones absorbidos, determinamos el espesor necesario de las películas para reducir el número de fotones a  $1/e = 0.37$ , cuando la luz incide y se absorbe en un medio homogéneo con cierto coeficiente de absorción. La intensidad de iluminación decae exponencialmente en proporción a  $e^{-(\alpha d)}$ . Se define la longitud de absorción como el inverso del coeficiente de absorción  $d = 1/\alpha$ . Después de esa longitud de propagación la intensidad decae a  $1/e \approx 37\%$  de su valor inicial. Encontramos que para una energía fotónica de 1.77 eV,  $\alpha$  es  $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para la película C y  $1.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  para la película E. Los valores de  $d$  determinados son de 100 nm para la película C y de 53 nm para la película E. Por lo tanto, la tasa de absorción volumétrica de fotones en la película C y E ( $EQ = 1$ )  $G = Nph/d$  es de  $0.84 \times 10^{26}$  y  $1.4 \times 10^{26} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , respectivamente.

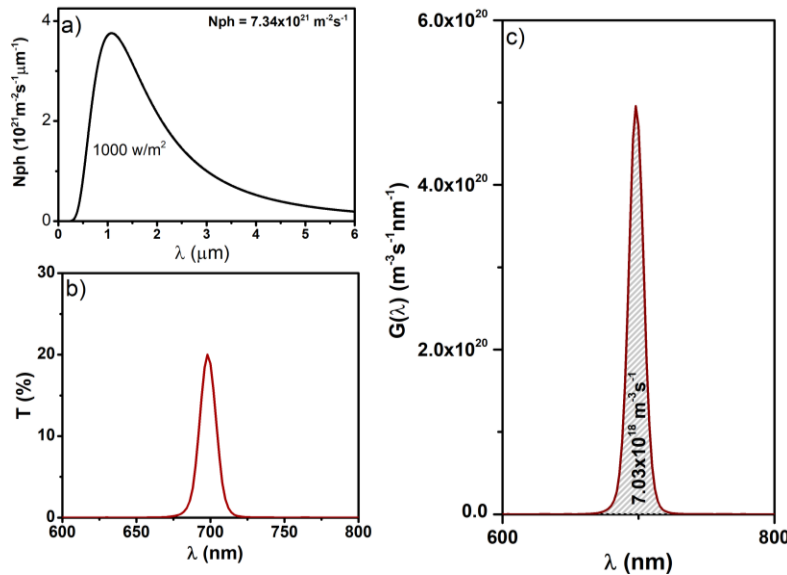


Figura 2.19 a) Distribución espectral del flujo de fotones de la lámpara de tungsteno-halógeno, b) transmitancia óptica del filtro pasabanda de 700 nm, c) tasa de absorción volumétrica de fotones.

El aumento de conductividad bajo iluminación monocromática es de  $6.4 \times 10^{-5}$  y  $8.1 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  para las películas C y E, respectivamente. De acuerdo a la ecuación (2.14), el producto  $\mu\tau$  se estima en  $4.8 \times 10^{-12}$  y  $3.6 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$  para las películas C y E. Considerando una  $\mu$  de  $10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se estima  $\tau$  para los huecos (o electrones) fotogenerados en el

absorbedor de 4.8 ns en C y 3.6 ns en E. Esta aproximación está basada en la solución de continuidad para el exceso de portadores de carga bajo iluminación uniforme [87], la cual sería una limitación considerando que dentro de la película el número de fotones se reduce a un tercio en un espesor de 100 y 53 nm para la película C y E. Así que puede existir una sobre estimación de  $\tau$  por no excluir los fenómenos de difusión de los portadores de carga.

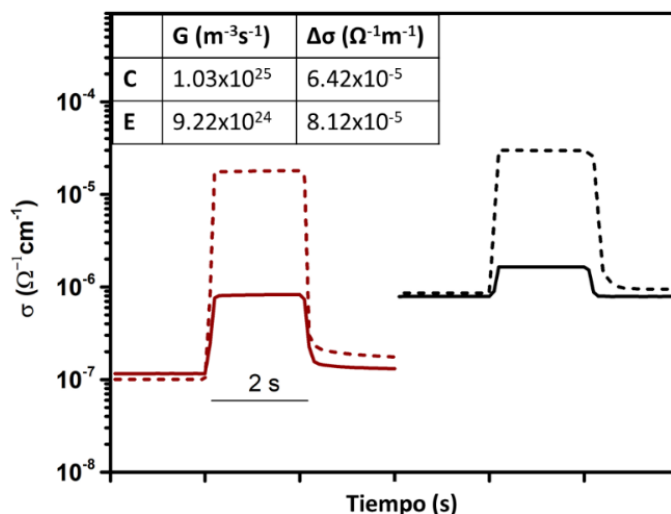


Figura 2.20 Fotoconductividad de la película C y E bajo iluminación uniforme con una intensidad de iluminación de  $850 \text{ W/m}^2$  de una lámpara de tungsteno halógeno (línea punteada) y bajo iluminación monocromática de longitud de onda de 700 nm (línea continua).

Tabla 2.12 Parámetros eléctricos de la películas C y E obtenidos a partir del análisis del producto  $\mu\tau$ .

Film	$E_g$ (eV)	$n_i$ ( $m^{-3}$ )	$\sigma_d$ ( $\Omega^{-1} m^{-1}$ )	$p_p$ ( $m^{-3}$ )	$n_p$ ( $m^{-3}$ )	$G$ ( $m^{-3} s^{-1}$ )	$\Delta\sigma$ ( $\Omega^{-1} m^{-1}$ )	$\mu\tau$ ( $m^2 V^{-1}$ )	$\tau$ (ns)
C	1.40	$2 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$0.62 \times 10^{17}$	$0.64 \times 10^{10}$	$0.84 \times 10^{26}$	$6.45 \times 10^{-5}$	$4.8 \times 10^{-12}$	4.8
E	1.29	$1.6 \times 10^{14}$	$8.6 \times 10^{-5}$	$5.4 \times 10^{17}$	$5.32 \times 10^{10}$	$1.24 \times 10^{26}$	$8.12 \times 10^{-5}$	$3.6 \times 10^{-12}$	3.6

En la Tabla 2.13, se muestra un resumen de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  descritas en la sección 2.3

Tabla 2.13 Parámetros de las películas A hasta E

Film	Composición $Sb_2S_xSe_{3-x}$	$E_g$ (eV)	$\sigma_{dark}$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )	$\sigma_{photo}$ ( $\Omega^{-1} cm^{-1}$ )
A	$Sb_2S_{2.05}Se_{0.95}$	1.51	$3.70 \times 10^{-8}$	$6.96 \times 10^{-6}$
B	$Sb_2S_{1.71}Se_{1.29}$	1.44	$2.29 \times 10^{-8}$	$3.99 \times 10^{-6}$
C	$Sb_2S_{1.24}Se_{1.76}$	1.40	$1.33 \times 10^{-7}$	$8.89 \times 10^{-6}$
D	$Sb_2S_{0.64}Se_{2.36}$	1.32	$6.18 \times 10^{-7}$	$1.63 \times 10^{-5}$
E	$Sb_2S_{0.44}Se_{2.56}$	1.29	$1.80 \times 10^{-6}$	$2.25 \times 10^{-5}$

## 2.4 Conclusiones

La adecuación en la capa absorbidora de las celdas solares es un aspecto clave para el rendimiento fotovoltaico de los dispositivos. Por ello, en este capítulo se presentaron dos metodologías para el desarrollo de películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  por el método de evaporación térmica utilizando como polvos fuente sólidos de precipitado químico de Sb-S-Se o compuestos comerciales de  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

Como vimos en el capítulo, la técnica de evaporación térmica con doble crisol permitió desarrollar películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  con una variación en la composición a través del espesor. Una sal de bajo punto de fusión como el  $SbCl_3$ , mezclada con el precipitado ayuda a modificar la morfología de las películas delgadas.

Se observó una variación sistemática de los parámetros estructurales, ópticos y eléctricos con respecto al contenido de Se/S en las películas delgadas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ .

A partir de los resultados de EDS y GIXRD, se observó que el vapor de Se se agotó principalmente para alterar la composición química hacia valores de  $x$  más bajos y que el calentamiento posterior a la deposición agotó el contenido de Se en la superficie de la película debido a pérdidas en el alto vacío.

La densidad de portadores de carga mayoritarios ( $p_p$ ) es uno de los parámetros más importantes en los materiales tipo p. A partir de la medición de conductividad eléctrica de

las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , se estableció una  $p_p$  de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Este es un valor muy por debajo del valor óptimo de  $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  para obtener un equilibrio entre el voltaje interno y la zona de agotamiento. Por lo tanto, este parámetro aún requiere de gran atención.

## CAPÍTULO 3

### Análisis de heterouniones de calcogenuros de estaño y de calcogenuros de antimonio

---

En este capítulo se encuentra un análisis de las heterouniones de celdas solares de calcogenuros de estaño y de calcogenuros antimonio. Para lo anterior, se consideraron datos obtenidos de forma experimental descritos en el Capítulo 2 y de la literatura. Se establece el diagrama de bandas planas para una heterounión  $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$ .

Así mismo, se presenta una simulación SCAPS-1D para visualizar el comportamiento de celdas solares de calcogenuros de estaño y de antimonio.

#### 3.1 Introducción

El desempeño de una celda solar dependerá de varios factores importantes que comprenden en gran medida de las características de los semiconductores utilizados. Las propiedades de las capas individuales impactan significativamente sobre los procesos de generación, transporte y recombinación de los portadores de carga fotogenerados dentro de los dispositivos fotovoltaicos. En la Figura 3.1 se muestra un resumen de los parámetros importantes de las celdas solares.

También describimos algunos puntos clave que se consideraron para el desarrollo de materiales semiconductores para aplicaciones fotovoltaicas, así como, para el diseño de los dispositivos.

##### 3.1.1 Absorbedor

Para que un material semiconductor pueda ser utilizado como absorbedor debe cumplir con ciertos parámetros, tales como:



- i)  $1 \text{ eV} < E_g < 1.6 \text{ eV}$  [88], esta condición es para obtener los máximos valores de eficiencia de conversión fotovoltaica de acuerdo a la teoría de Shockley–Queisser [89]. La  $E_g$  del absorbedor determina la máxima  $J_{sc}$  que se produce en un dispositivo fotovoltaico, entre menor sea la  $E_g$ , mayor será el límite de  $J_{sc}$  producido por la celda solar.
- ii) Un alto coeficiente de absorción óptica; el coeficiente de absorción óptica determina la distancia que recorre un fotón dentro de la película antes de ser absorbido. Los materiales con bajo coeficiente de absorción necesitan mayor espesor para poder absorber los fotones incidentes.
- iii) Un parámetro importante para considerar es la longitud de difusión de los portadores de carga dentro de los materiales. La longitud de difusión es una medida del trayecto que tienen los portadores de carga entre la generación y la recombinación [21]. Una larga longitud de difusión es un indicativo de un alto tiempo de vida de los portadores de carga fotogenerados. Para materiales con bajo  $\alpha$  es indispensable tener una alta longitud de difusión. Por lo tanto, el  $\alpha$  y la longitud de difusión serán parámetros esenciales para decidir el espesor óptimo del absorbedor en un dispositivo fotovoltaico.

### 3.1.2 Buffer/ventana

Las características de un material ventana son:

- i)  $E_g$  amplia y alta transmitancia óptica que permita el paso de fotones hacia la capa absorbedora.
- ii) La capa ventana tipo-n debe tener un mayor número de portadores de carga mayoritarios que de la capa absorbedora ( $n_n \gg p_p$ ) [88]. El objetivo de esta condición es lograr extender el campo eléctrico hacia la capa absorbedora y mejorar la separación de portadores de carga fotogenerados.
- iii) Una material ventana debe tener una afinidad electrónica de tal forma que no se generen barreras de potencial o recombinaciones en la interface [21].

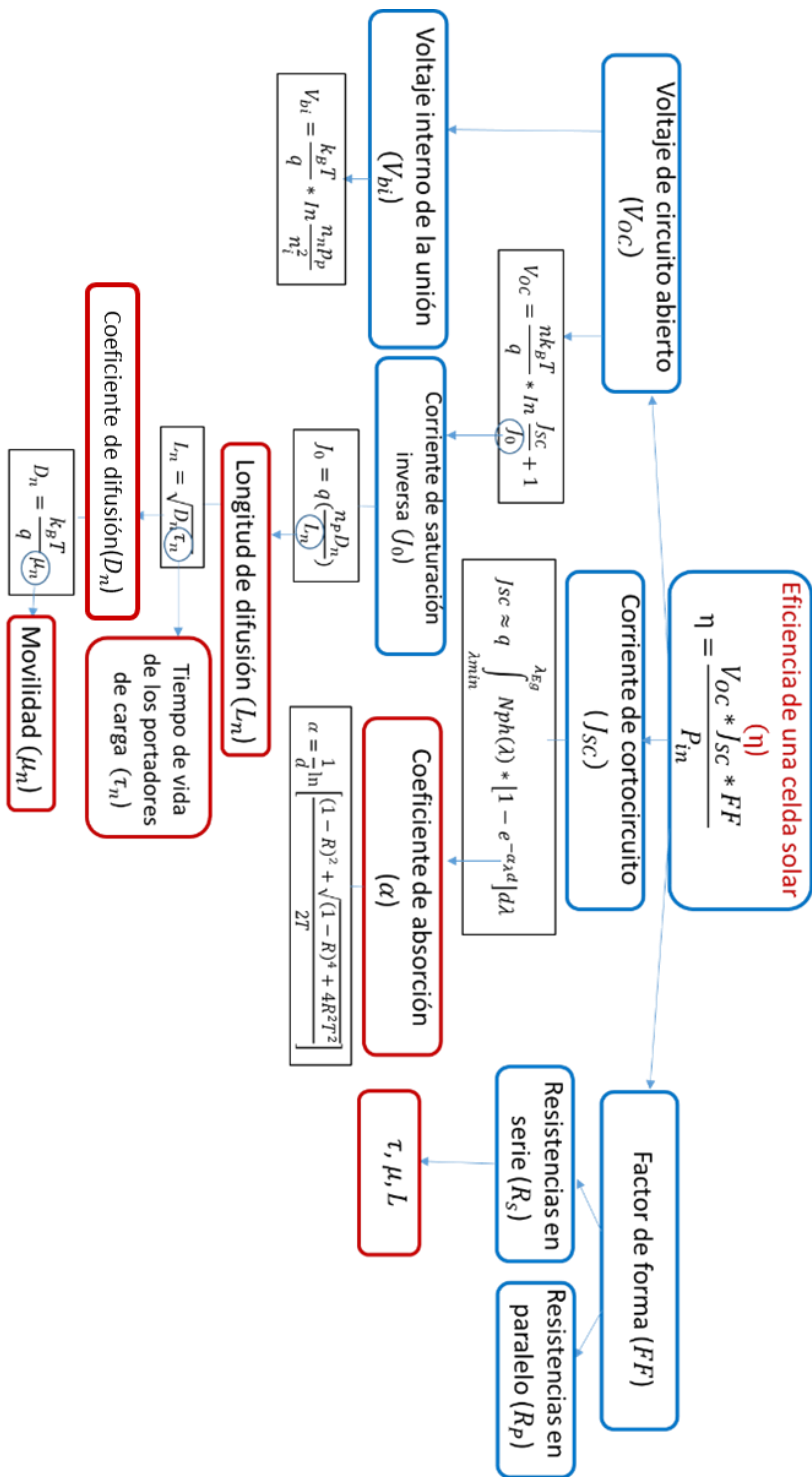


Figura 3.1 Ecuaciones de operación celdas solares.

### 3.1.3 Modelado del desempeño de celdas solares

En este estudio, para modelar el comportamiento de celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  y  $\text{SnS}$ , y visualizar el impacto de las propiedades de los componentes en el funcionamiento de los dispositivos, se utiliza el software SCAPS 1-D (Solar Cell Capacitance Simulator). Las soluciones numéricas de este software se basan en las tres ecuaciones básicas de semiconductores, Estas son:

- i) La ecuación de Poisson (ecuación 3.1) que determina las propiedades de la región de agotamiento de la unión p-n. Establece la relación básica entre la densidad de carga espacial ( $\rho$ ) y la intensidad de campo eléctrico ( $\epsilon$ ), con esta relación podemos obtener una solución para el campo eléctrico máximo y en ancho de la región de agotamiento (Ecu. 3.1) considerando los donadores ( $N_d$ ), los aceptadores ( $N_a$ ) y los portadores de carga electrones ( $n$ ) y huecos ( $p$ ).

$$\frac{d\epsilon(x)}{dx} = -\frac{q(N_d - N_a + p - n)}{\epsilon} \quad (3.1)$$

- ii) La ecuación de transporte donde la densidad de corriente de electrones  $J_n$  (Ecu. 3.2) y la densidad de corriente de huecos  $J_p$  (ecuación 3.3) están dadas por una componente de desplazamiento debido al campo eléctrico ( $\epsilon$ ) y otra de difusión debida al gradiente en la concentración de portadores ( $\nabla n, \nabla p$ )

$$J_n = q\mu_n\epsilon + qD_n\nabla n \quad (3.2)$$

$$J_p = q\mu_p\epsilon + qD_p\nabla p \quad (3.3)$$

- iii) La ecuación de continuidad que representa la conservación de la carga eléctrica en un volumen del semiconductor (ecuación 3.4, 3.5).  $G_n$  y  $G_p$  son la tasa de generación de  $e^-$  y  $h^+$  ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ ) respectivamente, causadas por excitaciones ópticas con fotones de energía suficiente para producir transiciones banda-banda o por inyección bajo potencial eléctrico externo aplicado. Una vez que los pares electrón-hueco fueron generados, existen mecanismos físicos que hacen retornar al sistema al equilibrio produciendo eventualmente su recombinación.  $U_n$  es la tasa de recombinación de electrones en semiconductores tipo-p [2].

$$\frac{dn}{dt} = G_n - U_n + \frac{1}{q}\nabla \cdot J_n \quad (3.4)$$

$$\frac{dp}{dt} = G_p - U_p + \frac{1}{q} \nabla \cdot J_p \quad (3.5)$$

## 3.2 Celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

Los reportes sobre celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  han mostrado valores de  $V_{oc}$  altos. Esto es debido a su  $E_g$  amplia; sin embargo, su  $J_{sc}$  es considerablemente baja. En contra parte, para celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  muestran altos valores de  $J_{sc}$  debido a su  $E_g$  pequeña y alto coeficiente de absorción óptica ( $\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ) pero esto también lleva a un  $V_{oc}$  bajo [90]. Obtener una solución sólida de sulfuro selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ ) ofrece la oportunidad de diseñar un material absorbedor con características ópticas y eléctricas adecuadas para su aplicación en celdas solares: posee una  $E_g$  entre 1.1 eV a 1.88 eV, que cubre el rango de  $E_g$  para obtener la máxima eficiencia de conversión de la radiación electromagnética a energía eléctrica en una unión simple n-p de acuerdo con la teoría de Shockley-Queisser [89].

### 3.2.1 Diagrama de bandas planas

Se establece el diagrama de bandas planas para una heterounión  $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$ , a partir de la estimación de las funciones de trabajo en oscuridad de las películas delgadas de  $\text{CdS}$  y de  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$  (película (b) sección 2.2.2) mediante la técnica de sonda Kelvin (KP). Para la medición de diferencia de potencial de contacto (CPD) se depositan las películas sobre un vidrio/FTO y como sonda de referencia se emplea una punta de oro de 2 mm de diámetro con una función de trabajo de 5.02 eV. Por lo tanto, la función de trabajo de la muestra será:

$$\Phi_{muestra} = \Phi_{punta\ de\ oro} - CPD \quad (3.6)$$

La medición arroja una diferencia de potencial de contacto de -113.4 y -731 meV para las películas de  $\text{CdS}$  y  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$  (película (b), sección 2.2.2), respectivamente. Se estima una función de trabajo para el  $\text{CdS}$  de -4.48 eV y de -4.97 eV para la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$ .

Para establecer la posición de la banda de conducción de los materiales con respecto al nivel de vacío, se realiza el cálculo de  $E_F$ , el cual se basa en los valores de densidad de portadores mayoritarios ( $n_n$  y  $p_p$ ) e intrínsecos ( $n_i$ ), los cuales se estiman a partir de la conductividad eléctrica de los materiales (sección 2.2.4.3).

$$E_{F_n} = E_{F_i} + \left( k_B T * \ln \frac{n_n(T)}{n_i(T)} \right) \quad (3.7)$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - \left( k_B T * \ln \frac{p_p(T)}{n_i(T)} \right) \quad (3.8)$$

Tabla 3.1 Parámetros de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>1</sub> y CdS.

	$E_g$ [eV]	$\sigma_L$ [ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]	$\mu_{p,n}$ [ $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ]	$p_p/n_n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$n_i$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$E_{F_p}/E_{F_n}$ [eV]	$\Phi$ [eV]	$x$ [eV]
Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>1</sub>	1.53	5.09 x10 <sup>-5</sup>	10	3.2x10 <sup>13</sup>	1.6x10 <sup>6</sup>	0.328	-4.97	3.77
CdS	2.61	5.7x10 <sup>-3</sup>	25	1.42x10 <sup>15</sup>	1.5x10 <sup>3</sup>	2.022	-4.48	3.89

El valor de  $V_{bi}$  (potencial interno de la unión) se estima a partir de las funciones de trabajo de las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>1</sub> y CdS, de la columna 8, como la diferencia de valores en V:

$$qV_{bi} = |\Phi_p - \Phi_n| \quad (3.9)$$

Con los valores evaluados a partir de las propiedades ópticas y eléctricas para cada material (sección 2.2.4), se construye un diagrama esquemático de los niveles energéticos para una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>1</sub>. La Figura 3.2-a) muestra el diagrama de bandas planas de los dos semiconductores y en la Figura 3.2-b), se observa el diagrama esquemático de los niveles de energía para una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>1</sub>. En ambos casos, la condición es en estado estacionario en oscuridad.

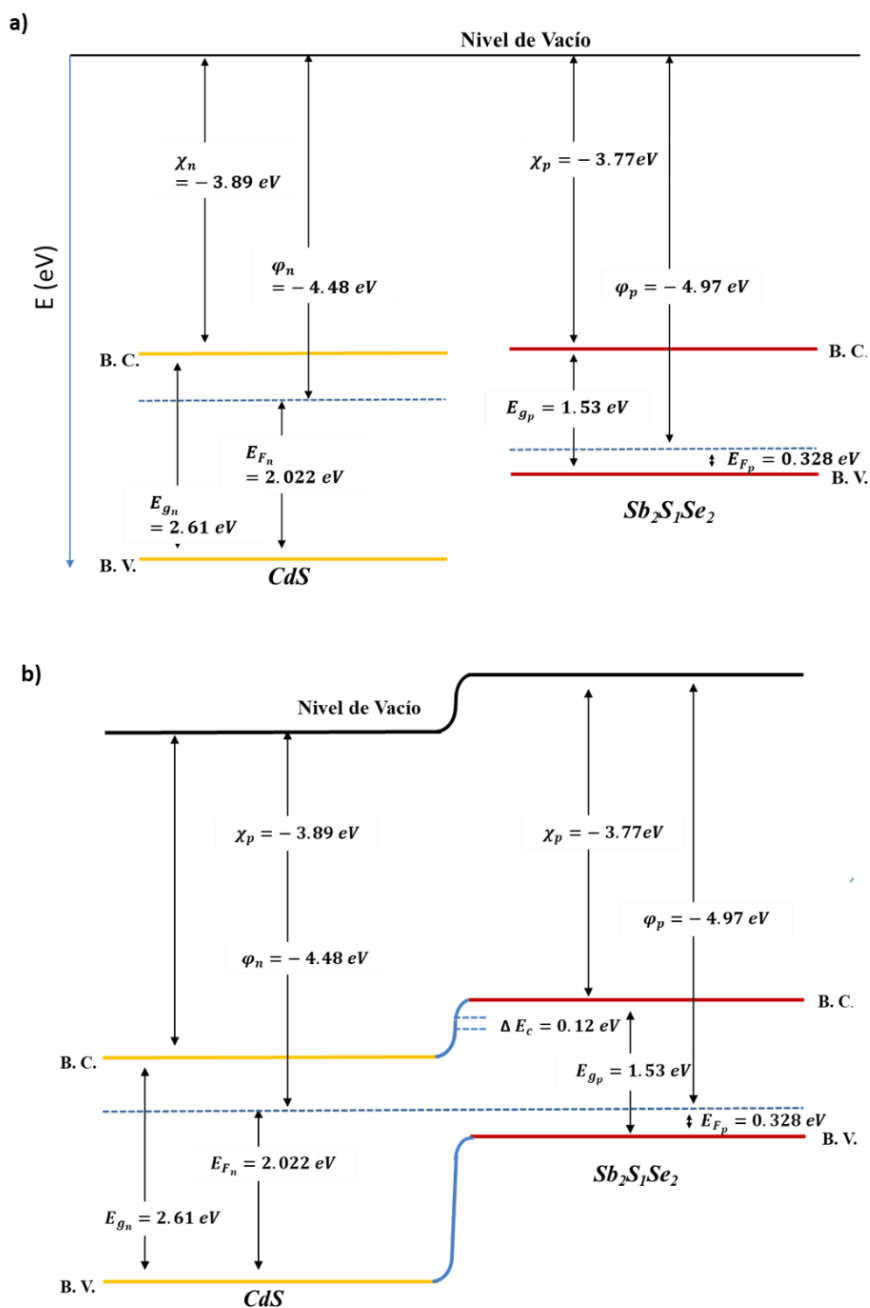


Figura 3.2 a) Diagrama de bandas planas de los dos semiconductores b) Diagrama esquemático de los niveles de energía para una heterounión CdS/ $Sb_2S_1Se_2$  en estado estacionario sin iluminación.

El valor estimado de  $V_{bi}$  para una heterounión CdS/ $Sb_2S_1Se_2$  a partir de las mediciones de funciones de trabajo es de 0.49 V (Tabla 3.1, columna 8).

El valor de  $V_{oc}$  máximo para una heterounión con una película de  $Sb_2S_2Se_1$  es de 1.53 V. Por lo tanto, el  $V_{bi}$  estimado para la heterounión  $CdS/Sb_2S_2Se_1$  está muy por debajo del máximo previsto. En general, las estructuras tienen un mejor rendimiento eléctrico y óptico con respecto a las capas de los materiales individuales. Aquí, aclaremos ciertas consideraciones:

En la Figura 2.10, se observó el aumento de la fotoconductividad en más de un orden de magnitud de la película (b) con respecto a la película (a), ambas con casi la misma composición. La única distinción es el uso de  $SbCl_3$  en la preparación de la película (b). No se estudió el efecto que puede tener el uso de  $SbCl_3$  sobre la película de  $CdS$ . La muestra de FTO/ $CdS$  que se analizó por KP no tiene ningún tratamiento previo a la medición. El  $CdS$  que se encuentra en los dispositivos es expuesto a vapores de  $Sb-S-Se-Cl$  y sometido a temperaturas de hasta 450 °C, lo que podría causar variaciones importantes en sus propiedades ópticas y eléctricas. Para un mejor análisis del diagrama de bandas mediante KP es necesario encontrar las condiciones de la película lo más semejantes a la estructura fotovoltaicas. Lo que no se incluye en este trabajo.

### 3.2.2 Estimación de máxima eficiencia de conversión fotovoltaica

En la Figura 2.17, se presentó una estimación de la máxima densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ) que puede ser alcanzada por una celda solar con las diferentes películas absorbedoras de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  que se desarrollaron durante este proyecto. Ahora presentamos una estimación del  $V_{oc}$  y la eficiencia de conversión fotovoltaica que pueden alcanzar estos dispositivos.

En una celda solar a 300 K, el  $V_{oc}$  depende de la densidad de corriente de saturación ( $J_0$ ) y la densidad de corriente fotogenerada ( $J_L$ ). El parámetro que tiene una alta influencia en el  $V_{oc}$  es la  $J_0$  [91].

$$V_{oc} = \frac{k_B T}{q} \ln \frac{J_L}{J_0} \quad (3.10)$$

La  $J_0$  es un parámetro que depende de las recombinaciones que existen dentro del dispositivo:

$$J_0 = \frac{qn_p D_n}{L_n} \quad (3.11)$$

$D_n$  hace referencia al coeficiente de difusión de los portadores de carga minoritarios (electrones) en el material absorbedor, el cual está relacionado con la movilidad de electrones en el material absorbedor ( $\mu_n$ ), y se obtiene con la ecuación (3.12):

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (3.12)$$

La  $L_n$  se refiere a la longitud de difusión alcanzada por los portadores de carga minoritarios (electrones) en la estructura. El parámetro  $L_n$  depende del tiempo de vida de los portadores de carga y del coeficiente de difusión de los electrones.

$$L_n = \sqrt{D_n \tau} \quad (3.13)$$

Para las películas C ( $\text{Sb}_2\text{S}_{1.24}\text{Se}_{1.76}$ ) o E ( $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ ) (Capítulo 2, Sección 2.3), la  $D_n$  ( $(0.026 \text{ V})(1 \times 10^{-3} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1})$ ) de los electrones se estima en  $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Los valores de  $J_L$  en un espectro AM 1.5 para las películas A - E de la sección 2.3, son presentados en la columna 5 de la Tabla 3.2 y son evaluados a partir de las propiedades ópticas.

En una unión p-n<sup>+</sup> a 300 K (27 °C) donde  $V_{oc} = 0.026 \ln(J_L/J_0)$  y las pérdidas son mínimas, la eficiencia de conversión fotovoltaica se estima como  $\eta = J_L * V_{oc} * FF$ . En la Tabla 3.2, se muestran la estimación de la eficiencia para cada dispositivo considerando un  $FF$  de 0.75, el cual es un valor típico en una celda solar CdS/CdTe [8].

Tabla 3.2 Resumen de los parámetros ópticos de las películas A-E y los parámetros de celdas solares con estos parámetros.

Absorbedor	$E_g$ (eV)	$n_i; n_p$ ( $\text{cm}^{-3}$ )	$J_0$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$J_L$ ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )	$V_{oc}$ (V)	$\eta$ (%)
$\text{Sb}_2\text{S}_3$	1.88	$2.0 \times 10^3; 6.3 \times 10^3$	$7.3 \times 10^{-15}$	22	0.927	15.3
A	1.51	$2.4 \times 10^6; 2.5 \times 10^3$ ( $2.5 \times 10^1$ )	$3.4 \times 10^{-9}$ ( $3.4 \times 10^{-11}$ )	28	0.593 (0.713)	12.4 (15.0)
B	1.44	$9.4 \times 10^6; 6.4 \times 10^3$	$8.8 \times 10^{-9}$	30	0.570	12.8
C	1.40	$2.0 \times 10^7; 5.1 \times 10^3$ ( $5.1 \times 10^1$ )	$6.9 \times 10^{-9}$ ( $6.9 \times 10^{-11}$ )	32	0.578 (0.698)	13.9 (16.7)
D	1.32	$9.5 \times 10^7; 2.4 \times 10^4$	$3.2 \times 10^{-8}$	34	0.540	13.8
E	1.29	$1.7 \times 10^8; 2.8 \times 10^4$ ( $2.8 \times 10^2$ )	$3.9 \times 10^{-8}$ ( $3.9 \times 10^{-10}$ )	36	0.537 (0.656)	14.5 (17.7)
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$	1.1	$6.5 \times 10^9; 6.7 \times 10^8$ ( $6.7 \times 10^6$ )	$7.7 \times 10^{-4}$ ( $7.7 \times 10^{-6}$ )	43	0.280 (0.404)	9.1 (13.0)

Aunque una celda de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  proporciona un  $V_{oc}$  de 0.927 V, su  $J_{sc}$ , máxima de 22  $\text{mA}/\text{cm}^2$  limitaría la  $\eta$  a un valor menor a 20%. En el caso del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  se puede obtener una  $J_{sc}$  cercana



a  $43 \text{ mA/cm}^2$ , sin embargo,  $J_0$  de  $7.7 \times 10^{-4} \text{ mA/cm}^2$  limita la  $\eta$  a 9.1%. Si la conductividad eléctrica aumenta por dos órdenes de magnitud, los valores de  $V_{oc}$  y  $\eta$  aumentan a 0.404 V y 13%, respectivamente. Las soluciones sólidas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  (A hasta E) se proyectan como una opción para desarrollar celdas solares con eficiencia entre 12 y 15% con posibilidad de aumentar hasta 15-18% cuando se aumenta la conductividad eléctrica de las películas delgadas. Tal aumento de conductividad implica una concentración de portadores de carga mayoritarios ( $p_p$ ) de  $10^{12}$ - $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , lo que implicaría que la zona de agotamiento de la unión se redujera y esto exige una mejora en la  $L_n$ . Aumentar la conductividad eléctrica no es una tarea sencilla debido a que la conductividad tipo-p es generada por la presencia de vacancias de Sb que dependen de la temperatura de sustrato y otros parámetros de formación de película. Al aumentar la temperatura de sustrato también daría lugar a las vacancias de S y Se que compensarían a las vacancias de Sb.

### 3.2.3 Análisis de heterouniones (ventana/buffer) / $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ en SCAPS-1D

Como observamos en el Capítulo 2, las propiedades ópticas y eléctricas de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  dependen de su contenido de S y Se. Para realizar la simulación consideramos algunos parámetros obtenidos experimentalmente.

La figura 3.3-a) muestra la posición del mínimo de banda de conducción (MBC) y el máximo de la banda de valencia (MBV) para materiales de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con diferente contenido de S. La banda de conducción de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  está compuesta por orbitales de Sb 5p y Se/S 4p/3p, y la banda de valencia está compuesta por orbitales de Sb 5s y Se/S 4p/3p [92]. Por lo tanto, la sustitución de S por Se puede cambiar tanto las posiciones del MBC como del MBV. Para el  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  la afinidad electrónica es de 4.15 eV [93] y para  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es de 3.85 eV [94]. Por esto, para el  $\text{Sb}_x\text{S}_{3-x}\text{Se}_3$  se puede encontrar un valor intermedio. Para la  $E_g$  consideramos una variación lineal de este parámetro con respecto al contenido de S entre los valores de 1.1 eV ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) a 1.88 eV ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) como se observa en la Figura 3.3-b). La absorción óptica de los calcogenuros de antimonio puede iniciar desde la región del infrarrojo cercano hasta la región visible, tomando cualquier valor dependiendo de su composición como se identifica en la Figura 3.3-c).

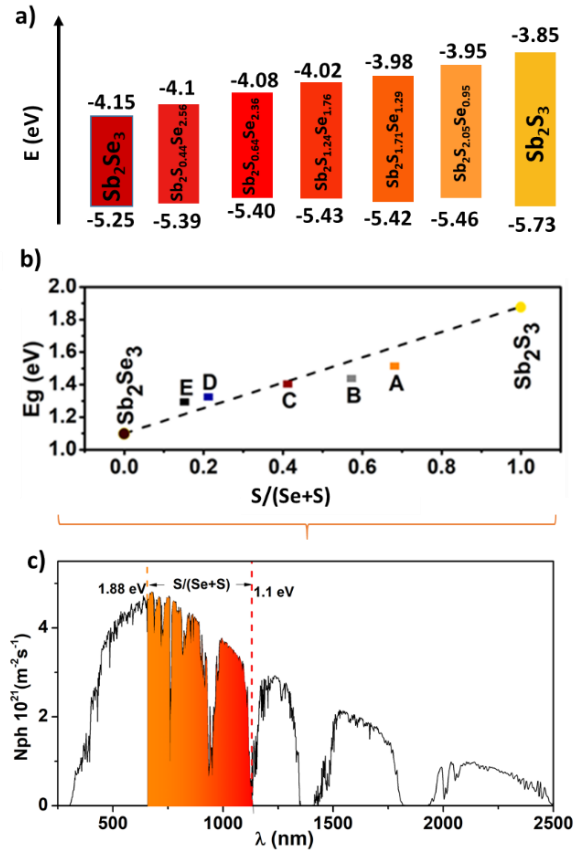


Figura 3.3 a) Posición del MBC y MBV para calcogenuros de antimonio, b) variación de la  $E_g$  de los calcogenuros de antimonio con respecto al contenido de azufre y c) absorción de los calcogenuros de antimonio.

La Figura 3.4-a) muestra la posición de las bandas electrónicas, el MBC y el MBV, del  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$  y varios semiconductores utilizados como capa ventana. Dependiendo de la posición del MBC de estos materiales, pueden formar diferentes tipos de alineaciones en la unión p-n, lo que tiene un impacto importante en el transporte de carga [87]. Para una heterounión los valores de  $\Delta EC$  (diferencia en los mínimos de las bandas de conducción) tolerables están en un rango de  $-0.2 \text{ eV} < \Delta EC < 0.4 \text{ eV}$ , con estos valores no se observarían efectos significativos en la eficiencia de los dispositivos (para una velocidad de recombinación  $(\dot{S}) < 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, para materiales con valores de  $\dot{S}$  superiores a  $10^3 \text{ cm}^{-1}$  [88] no se recomienda que la heterounión tenga  $\Delta EC$  negativos por la alta posibilidad de recombinaciones. Por lo tanto, para los materiales propuestos se puede establecer que el  $\Delta EC$  debe ser  $0 \text{ eV} < \Delta EC < 0.4 \text{ eV}$  [88].

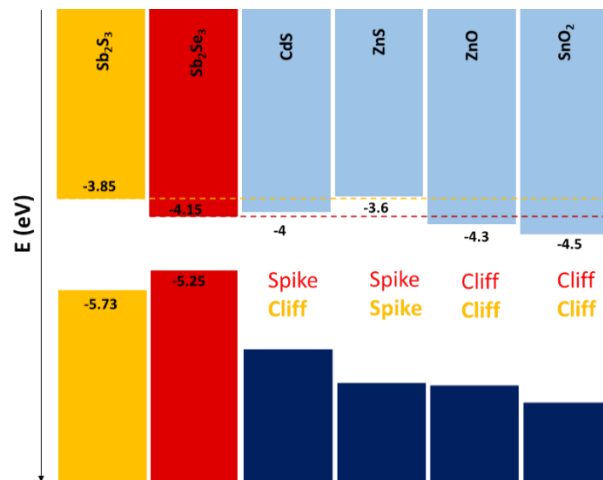


Figura 3.4 predicción de alineamiento de bandas entre  $Sb_2S_3$ ,  $Sb_2Se_3$  y algunos materiales ventana como CdS, ZnS, ZnO y  $SnO_2$  [10,93–95].

El MBC del CdS (-4.0 eV) es menor que en el  $Sb_2S_3$  (-3.85 eV). La unión CdS/ $Sb_2S_3$  presenta una unión con una discontinuidad de tipo “Cliff” en la banda de conducción con un valor de  $\Delta EC$  de -0.15 eV. Lo que implica que se pueden presentar problemas de recombinaciones en la interface.

El MBC del  $Sb_2Se_3$  (-4.15 eV) es mayor que el CdS, por lo tanto, la unión CdS/ $Sb_2Se_3$  presenta una discontinuidad de tipo “Spike” con un valor de  $\Delta EC$  de 0.15 eV.

El MBC del ZnS (-3.6 eV) está muy por debajo de los valores de MBC de los absorbedores propuestos, lo que significa una unión con una discontinuidad de tipo “Spike”, los valores del  $\Delta EC$  para el ZnS/ $Sb_2Se_3$  es de 0.55 eV y para la unión ZnS/ $Sb_2S_3$  es de 0.25 eV. Para la unión ZnS/ $Sb_2Se_3$ , el valor de  $\Delta EC$  sobrepasa el límite superior propuesto y supone una barrera de potencial muy alta para el paso de electrones del absorbedor a la capa ventana. Para la unión ZnS/ $Sb_2S_3$ , el valor de  $\Delta EC$  no tendría efectos en el rendimiento del dispositivo.

En las uniones de  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_3$  con  $SnO_2$  y ZnO, en todos los casos las uniones presentan valores de  $\Delta EC < 0$ , implicando recombinaciones en la interface.

Con relación a las películas delgadas de  $Cd_xZn_{1-x}S$ , son materiales prometedores para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos debido a que se puede ajustar la  $E_g$  (2.4 a 3.6 eV) y la afinidad electrónica a valores óptimos mediante la variación de las fracciones molares de Zn y Cd.

### 3.2.3.1 Simulación CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>

Para la simulación no se considera la reflectancia óptica, se establece una temperatura de trabajo del dispositivo en 300 K y una iluminación igual a la proporcionada por el espectro AM 1.5. La Tabla 3.3 resume los parámetros de entrada para cada material, en donde,  $N_A$  y  $N_D$  denotan densidades de aceptores y donantes,  $\epsilon_r$  es permitividad relativa,  $x$  es afinidad electrónica,  $E_g$  es brecha de energía,  $\mu_n$  y  $\mu_p$  son movilidades de electrones y huecos, respectivamente.

Tabla 3.3 Lista de parámetros de simulación para la estructura CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>

Parámetros	CdS [10]	Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> [93]	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> [94]
$\epsilon_r$	10	18	7.08
$E_g$ (eV)	2.61	1.1	1.88
$x$ (eV)	4.0	4.15	3.85
$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	100	15	10
$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	25	5	10
$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.2 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$
$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{19}$
$N_A, N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.1 \times 10^{17}$	$1.0 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{13}$
$d$ (nm)	100	500	

### 3.2.3.2 Variación sistemática del contenido de S en la capa absorbora

Se modela el comportamiento de una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> con una variación sistemática del contenido de S en la composición de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> ( $0 \leq X \leq 3$ ). Consideramos que la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> tiene una composición uniforme con respecto al espesor.

En la Figura 3.5 se observan los parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $\eta$  para los dispositivos con diferente contenido de S. A medida que el contenido de S aumenta gradualmente de  $0 \leq (S/(S+Se)) \leq 1$ , el valor de  $V_{oc}$  aumenta de 0.466 a 0.770 V con respecto al aumento del contenido de S. Mientras tanto, los valores de  $J_{sc}$  disminuyen con respecto al contenido de S de 40 a 14.5 mA/cm<sup>2</sup>, la variación en el  $V_{oc}$  y en la  $J_{sc}$  son efecto de los cambios en la  $E_g$ , la máxima eficiencia que se alcanza es de 14.5%.

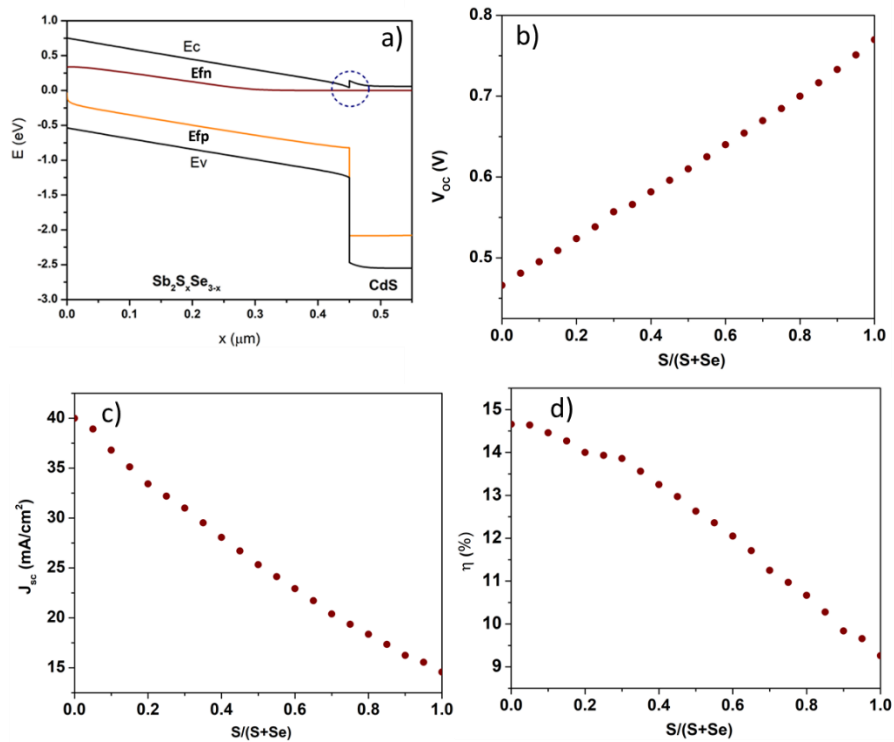


Figura 3.5 a) Diagrama de bandas y parámetros b)  $J_{sc}$ , c)  $V_{oc}$  y d)  $\eta$  de una heterounión CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con variación sistemática del contenido de S.

### 3.2.3.3 Composición graduada de la capa absorbadora

La  $E_g$  graduada representa una tecnología fundamental para celdas de CIGS de alta eficiencia [96]. Los gradientes de  $E_g$  es una variación continua de la  $E_g$  con respecto al espesor de un semiconductor. Este fenómeno puede darse en cualquier celdas solar que este constituida por semiconductor de calcogenuros de metales. Pueden manifestarse como gradientes en la banda de conducción, en la banda de valencia o en ambas bandas [88]. Los gradientes comunes de  $E_g$ , amplían esta hacia la superficie posterior o hacia la superficie frontal del semiconductor.

Se utiliza el modelo lineal de  $E_g$  graduada del Software SCAPS para simular el comportamiento de dispositivos con una absorbedor con  $E_g$  graduada. El software considera una variación lineal de los parámetros a lo largo del espesor entre A y B para los compuestos  $\text{A}_{1-x}\text{B}_x$  [97]. Para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , la  $E_g$  dependerá de la relación molar de Se de forma  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ , al aumentar la fracción molar de Se de 0 a 1, la  $E_g$  disminuiría de 1.88 eV ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) a 1.1 eV ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ). Se realiza un estudio de simulación para evaluar el efecto de los

diferentes perfiles de  $E_g$  graduada del absorbedor de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  en el rendimiento de las celdas solares. Se modelaron celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con perfiles de contenido de Se creciente y decreciente. Para la simulación se fija una concentración de Se en la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  cerca de la interface (región A, Figura 3.6-b) que puede ser  $0 \leq (\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})) \leq 1$  y aumenta o disminuye de forma lineal con respecto a la concentración de Se en la superficie (región B) la cual también toma valores de 0 a 1. Se analizan 121 casos de perfiles de  $E_g$  para las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  (Figura 3.7).

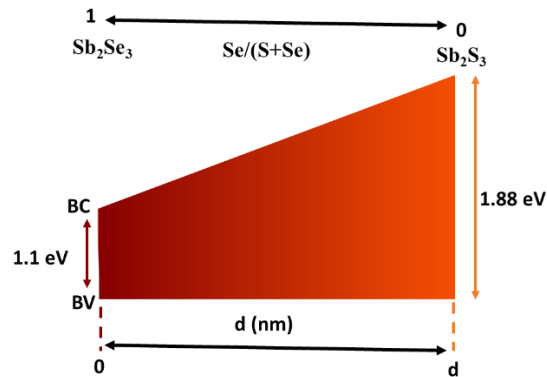


Figura 3.6 Diagrama de bandas para un material con variación lineal de  $E_g$  en función de la posición (espesor total  $d$ ). Para simplificar, hemos supuesto que el cambio de  $E_g$  se debe principalmente a la variación de la banda de conducción (afinidad electrónica).

Los resultados de la simulación para cada caso arrojan los parámetros de desempeño  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$ . Como se observa en la gráfica 3.7-b), el  $V_{oc}$  está determinado por la composición de la película cercana a la interface con el CdS (región A) y disminuye de 0.769 a 0.481 V con respecto al aumento del contenido de Se, obteniendo el valor máximo cuando cerca de la interface  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  se aproxima a 0 y el valor mínimo cuando cerca de la interface  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  se aproxima a 1. No se observan cambios perceptibles debido a la composición en la superficie (región B). La  $J_{sc}$  aumenta de 14 a 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$  con respecto al contenido de Se, alcanzado los valores más altos cuando  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$  se aproxima a 1 tanto en la interface como en la superficie (Figura 3.7-c).

Los dispositivos con un gradiente de composición en la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  alcanzan eficiencias hasta 36% más altas que a los que tienen una composición uniforme. Para una película con composición graduada se obtiene una eficiencia máxima de 19.6% cuando la composición en la interface (región A) se acerca a  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se}) = 0$  y la composición en la superficie (región B)  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se}) = 1$ .

El  $V_{oc}$  está directamente relacionado con  $E_g$  de la capa absorbedora de forma  $V_{oc} \sim E_g/q$ , cuanto mayor sea la  $E_g$ , mayor será el valor de  $V_{oc}$ . Sin embargo, existe una diferencia entre  $E_g/q$  y  $V_{oc}$  que se puede definir como el déficit de  $V_{oc}$  que está controlado por la tasa de recombinaciones en la región de agotamiento de las celdas solares [91]. Por lo tanto, al aumentar la  $E_g$ , concurda con la mejora en el  $V_{oc}$ , pero se compromete la  $J_{sc}$  por la baja absorción de fotones.

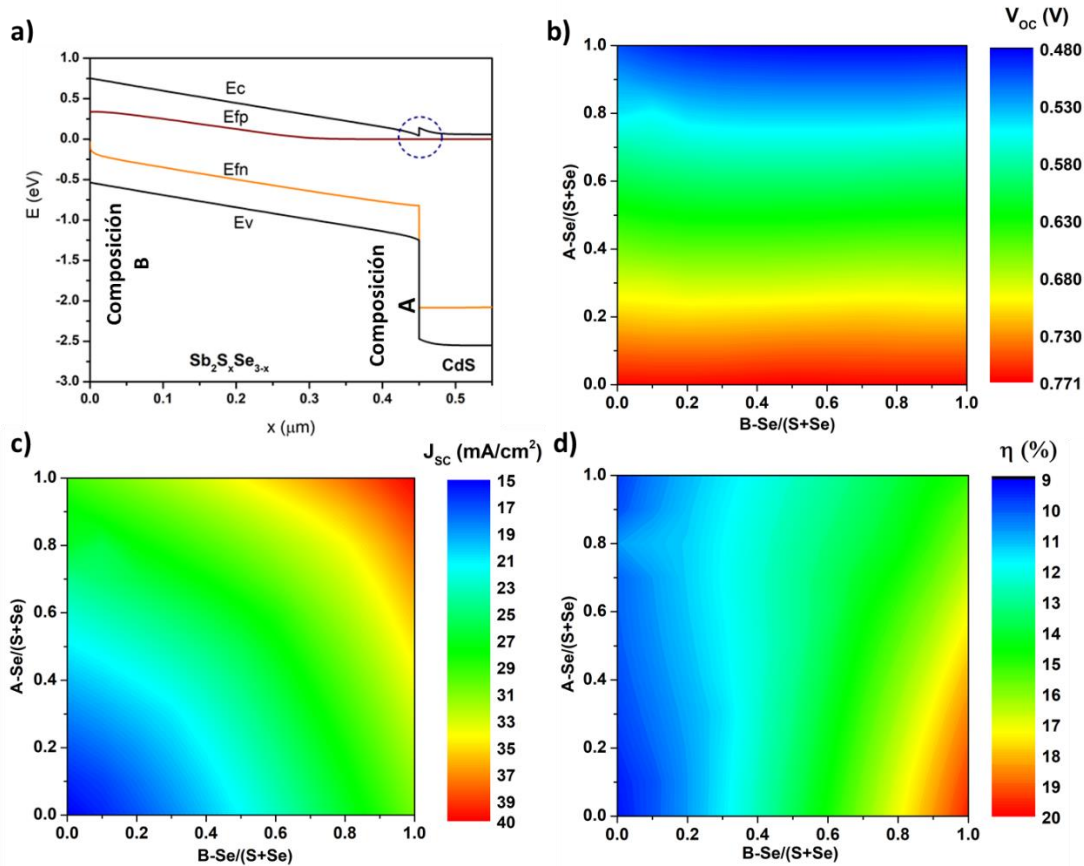


Figura 3.7 Efecto de diferentes perfiles de contenido de Se ( $E_g$  graduada) de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> en las parámetros b)  $V_{oc}$ , c)  $J_{sc}$  y d)  $\eta$  de una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>.

### 3.2.3.4 Capa p<sup>+</sup> en celdas solares

En la sección 3.2.2 (Tabla 3.2), la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> con  $E_g$  de 1.29 eV, se proyecta como un material absorbedor con una posibilidad de alcanzar una eficiencia de conversión fotovoltaica de 17%. En esta sección analizaremos una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> utilizando los parámetros ópticos y eléctricos descritos en la sección 2.3 para esta película.

En la simulación se presenta una interface tipo “Cliff” donde existe un  $\Delta EC$  negativo de  $-0.1$  eV que podría generar recombinaciones en la interface. En una celda solar de heterounión, el déficit de  $V_{oc}$  puede reflejar la recombinación de carga en la interface. Es probable que los estados de energía estén presentes en o muy cerca de la interface ventana/absorbedor que pueden sugerir un desajuste en la red entre los dos materiales, entre otros factores [87,88]. Con tal recombinación en la interface, una celda solar puede ver reducida la fotocorriente. Sin embargo, lo más importante es que aumenta significativamente la corriente del diodo por aumento de  $J_0$  y por consiguiente disminuye el  $V_{oc}$ . De acuerdo a la simulación, la unión simple CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> presenta un  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF y  $\eta$  de 33.05 mA/cm<sup>2</sup>, 0.447 V, 0.76 y 11.2%, respectivamente. Debido a la baja densidad de portadores de carga mayoritarios de la capa absorbadora se observa un bajo  $V_{oc}$ .

Para depositar películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>, se crea una atmósfera rica en S/Se, con la finalidad promover las vacancias de Sb, como se describe en la sección 2.2. La energía de formación de vacancias y la población de vacancias en el material sigue la relación  $n_v = N \exp(-\frac{E_v}{k_B T})$ . El número de vacancias para este material semiconductores a una temperatura de sustrato de 723 K es de  $1.58 \times 10^{28} \text{ m}^{-3} \times \exp(-0.48/0.052) = 7 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ . A pesar de esta posibilidad, los calcógenos de antimonio han mostrado baja densidad de vacancias de Sb que puede limitar el rendimiento de los dispositivos  $\approx 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  [88]. En base a la medición de fotoconductividad en nuestro material estimamos un número de portadores de carga de  $\approx 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . La densidad de dopaje óptima para una capa absorbadora es de  $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , una concentración menor solo funciona para materiales que tiene un tiempo de vida mayor a 10 ns [88]. Una solución para este problema es la incorporación de una capa p+ cerca del contacto trasero, que cree un potencial interno mayor y mejore la recolección de portadores de carga.

El grupo ha explorado la incorporación de materiales p+ en dispositivos fotovoltaicos. En 2013, reporto un dispositivo con estructura n-i-p introduciendo una capa p+ de PbS en una estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/PbS/C-Ag. Los dispositivos mostraron una mejora sustancial en sus parámetros. El aumento del  $V_{oc}$  se puede atribuyó a la minimización de pérdidas por recombinación y el PbS puede actuar como un segundo absorbador en el dispositivo obteniendo un incremento en la fotocorriente [49].

Cardenas et. al. [98], reportó la modificación de propiedades eléctricas de película delgada de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por la incorporación de átomos de carbón mediante un proceso de difusión atómica en los cristales. El carbón se ha utilizado exitosamente como dopante tipo-p en compuestos III-V, debido a su bajo coeficiente de difusión permitió la impurificación en GaAs de  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  [99]. En la estructura analizada se utiliza carbón como contacto trasero con una función de trabajo ( $\phi_M$ ) de 5 eV.



Mediante la simulación en SCAPS, incorporamos una capa  $p^+$  a la estructura CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>. Se estableció la densidad de portadores de carga mayoritarios ( $p_p$ ) en una capa  $p^+$  de  $10^{13}$  a  $10^{18}$  cm<sup>-3</sup>, con un espesor de 20 nm para una estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> ( $p^+$ )/C.

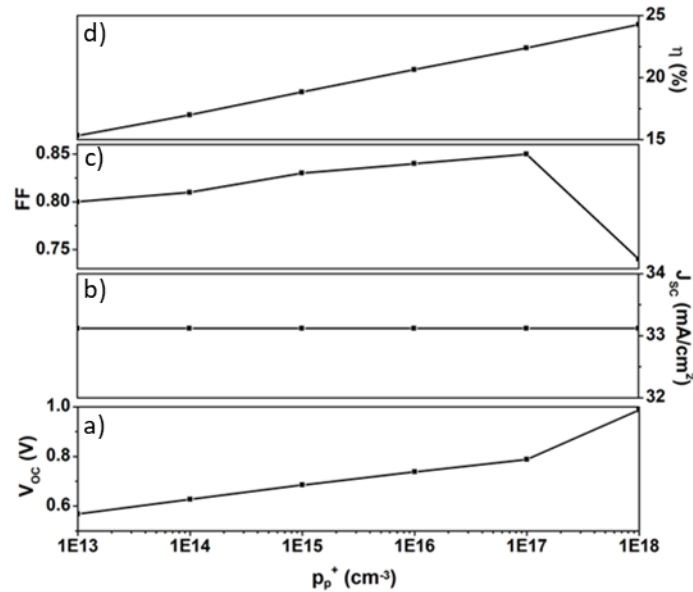


Figura 3.8 Influencia de la concentración de dopaje de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> ( $p^+$ ) en los parámetros a)  $J_{sc}$ , b)  $V_{oc}$ , c)  $FF$  y d)  $\eta$  de una heterounión CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>

Debido a la baja concentración de portadores de carga tipo-p de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>, se observa inmediatamente el impacto de introducir una delgada capa con conductividad tipo- $p^+$ . Para el dispositivo convencional n-p, el campo eléctrico en la región de agotamiento separa y extrae los portadores de carga fotogenerados. Sin embargo, los pares electrón- hueco podrían recombinarse en la superficie cuando el espesor del absorbedor fuera del campo eléctrico es mayor a la longitud de difusión de los portadores de carga. Por lo tanto, es necesaria una capa efectiva con una conductividad  $p^+$  con  $p_p$  del orden de  $10^{13}$  a  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> para aumentar aún más el voltaje interno y ayudar a la recolección de portadores de carga. Cuando se aplica una capa  $p^+$  con una concentración de portadores de carga mayoritario de  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> en una estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/ $p^+$ - /C, se observa un  $V_{oc}$  de 0.788 V,  $J_{sc}$  de 33 mA/cm<sup>2</sup>,  $FF$  de 0.85 y  $\eta$  de 22.39% como se observa en la Figura 3.8 a) - d). Una concentración de portadores de carga mayor a  $10^{17}$  cm<sup>-3</sup> causaría recombinaciones cerca del contacto trasero y degradaría el  $FF$  como se observa en esta Figura.

### 3.2.3.5 Efecto de la densidad de defectos en la capa absorbedor

En las celdas solares policristalinas, las recombinaciones son principalmente de tipo Shockley-Read-Hall (SRH). Los portadores de carga fotogenerados quedan atrapados dentro de estados de energía en la región de la  $E_g$  que se introducen a partir de defectos en la red cristalina. Ocurren las recombinaciones superficiales que se produce en la interface entre dos capas con distintas características estructurales o la recombinación en las fronteras de grano. Por lo tanto, la cantidad de defectos ( $N_t$ ) en la capa absorbedora juega un papel crítico en el desempeño de los dispositivos fotovoltaicos. En el presente estudio, se explora el impacto de una densidad de defectos de  $10^8$  a  $10^{16}$   $\text{cm}^{-3}$  en la capa absorbedora para una estructura TCO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C. Está claro que el rendimiento del dispositivo se mantiene casi sin cambios cuando  $N_t$  es inferior a  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$ . Sin embargo, cuando el  $N_t$  en las películas excede  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3}$  causa una caída considerable en el rendimiento del dispositivo, Figura 3.9.

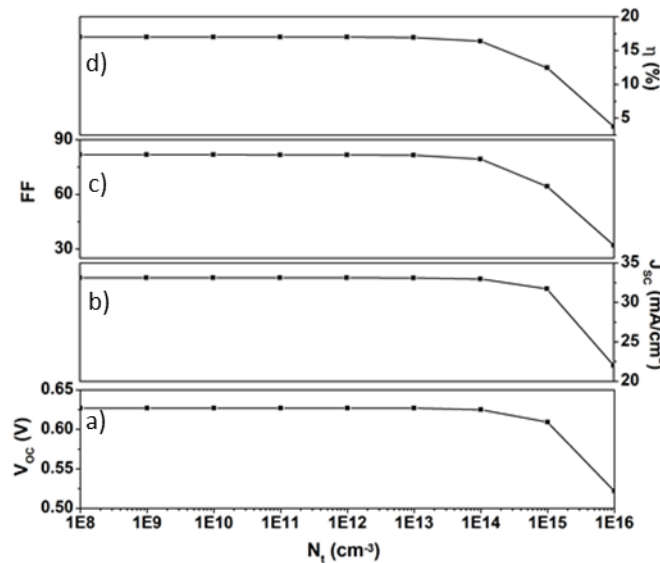


Figura 3.9 Variación de los parámetros de los dispositivos a)  $J_{sc}$ , b)  $V_{oc}$ , c)  $FF$  y d)  $\eta$  con respecto a la densidad de defectos ( $N_t$ ).

Desde el punto de vista teórico, el tiempo de vida de los portadores de carga ( $\tau$ ) se puede interpretar como la duración de tiempo en que los portadores pueden moverse libremente dentro del material. En una excitación uniforme, se generan pares electrón-hueco dentro de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>. Por lo tanto, podríamos decir que la densidad de electrones y huecos generados se pueden escribir de la siguiente manera:

$$\Delta n = G_n \tau_n, \quad (3.14)$$

$$\Delta p = G_p \tau_p \quad (3.15)$$

En donde  $G_n$  y  $G_p$  es la tasa de generación de electrones y huecos,  $\tau_n$  y  $\tau_p$  es el tiempo de vida de los electrones y huecos, respectivamente. En un cristal, el tiempo de vida de los portadores de carga es inversamente proporcional a los centros de recombinación:

$$\tau_p = \frac{1}{\theta_p v_T N_t} \quad (3.16)$$

dónde,  $N_t$  es la densidad de defectos,  $\theta_p$  es la sección transversal de captura de huecos y  $v_T$  la velocidad térmica. Basado en la ecuación (3.16), el aumento de  $N_t$  reduce el tiempo de vida de los portadores de carga y en consecuencia da como resultado una  $L_n$  más corta [91,100].

La relación entre la longitud de difusión ( $L_n$ ), la corriente de saturación ( $J_0$ ) y el  $V_{oc}$  está dada por las ecuaciones (3.10) y (3.11). De dichas ecuaciones, podemos concluir que el aumento de la densidad de defectos lleva a un aumento de la tasa de recombinación de portadores. En consecuencia, el tiempo de vida de los portadores de carga y la longitud de difusión disminuyen, y el rendimiento del dispositivo se ve comprometido. Por esto, para suprimir la recombinación y mejorar la vida útil de los portadores de carga minoritarios, es necesario reducir el  $N_t$  en el orden de  $\sim 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Para dispositivos de sulfuro selenuro de antimonio, se han identificado densidades de defectos mayores a  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , principalmente ubicados a aproximadamente 0.50 eV, 0.68 eV y 0.76 eV por encima de la banda de valencia, que podrían asignarse a defectos anti-sitio en los que el antimonio sustituye al azufre [45].

Para el dispositivo simulado con  $n_p = 5.32 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$  (sección 2.3, Tabla 2.12),  $p_p = 5.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  y  $\mu_n = 10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , se calcula un coeficiente de difusión  $D_n = 0.26 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  y una  $L_n = 3.05 \times 10^{-5} \text{ nm}$ . Se procede al cálculo de la densidad de corriente de saturación,  $J_0$ , de acuerdo a la fórmula antes mencionada. Para este dispositivo  $J_0 = 7.26 \times 10^{-8} \text{ mA cm}^{-2}$ . El  $V_{oc}$  que se percibirá para una radiación solar AM1.5 G (global) de  $1000 \text{ W/m}^2$ , sin considerar pérdidas por reflexión, por recombinaciones en las fronteras de granos y en las interfaces será de 0.519 V. De acuerdo con los cálculos, podemos decir que  $L_n$  es un impedimento para poder aumentar el espesor del absorbedor, y, por ello el uso de la capa p+ es una estrategia para mejorar el dispositivo.

Los dispositivos basados en calcogenuros de antimonio aun requieren de mejoras importantes para alcanzar una eficiencia superior a 20%. La estructura CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub> es un buen candidato para lograr eficiencias notables. Sin embargo, aun requieren de mejoras en los

materiales. Los defectos en la capa de  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$  provoca el decremento de  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y el  $FF$  entregado por el dispositivo fotovoltaico.

### 3.2.3.6 Heterounión $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

El MBC del ZnS (-3.6 eV) está muy por debajo de los valores de MBC de los absorbedores propuestos, lo que significa una unión con una discontinuidad de tipo “Spike”. El  $\Delta E_C$  para el ZnS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  es de 0.55 eV y para la unión ZnS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  es de 0.25 eV. Para la unión ZnS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  el valor de  $\Delta E_C$  sobrepasa el límite superior propuesto y supone una barrera de potencial muy alta para el paso de electrones del absorbedor a la capa ventana, Figura 3.10.

En las celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , la alineación de CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  cambia en función de S/(S+Se) debido al desplazamiento de la banda de conducción. Un desplazamiento de tipo “Cliff” se produce cuando Se/(S+Se) se acerca a 1, y se observa una barrera de potencial cuando Se/(S+Se) se acerca a 0. Como observamos en las simulaciones, los mayores rendimientos se obtienen con un absorbedor de composición graduada en el cual la composición en la interface (A) se acerca a Se/(S+Se) = 0. Por lo tanto, se presenta una barrera de potencial que aun limita el rendimiento.

La incorporación de Zn en el CdS proporciona una alternativa para desplazar el MBC en el CdS. Por lo tanto, se puede ajustar la  $E_g$  (2.4 a 3.6 eV) [10] y la afinidad electrónica a valores óptimos mediante la variación de las fracciones molares de Zn y Cd, Figura 3.11. Con esto, podemos obtener una banda plana o reducir lo más posible las barreras de potencial como se presenta en la Figura 3.11.

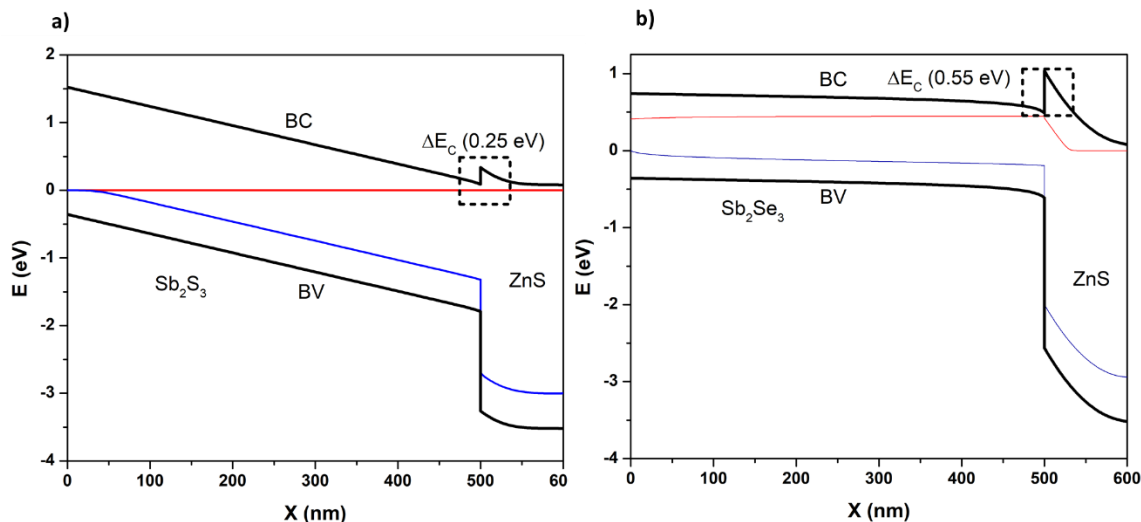


Figura 3.10 a) Diagrama de bandas de una heterounión de ZnS/  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y b) ZnS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ .

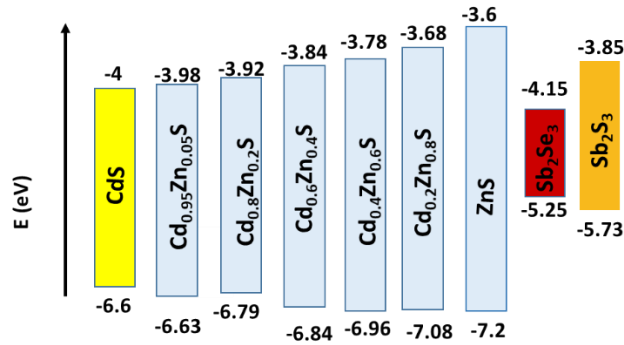


Figura 3.11 Posición del MBC y MBV y variación de la  $E_g$  para  $Cd_xZn_{1-x}S$ ,  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ .

### 3.3 Celdas solares de SnS

#### 3.3.1 Análisis de heterouniones (ventana/buffer)/SnS en SCAPS - 1D

Las películas delgadas de SnS con estructura ortorrómbica y  $E_g$  de 1.1 eV o de estructura cúbica con  $E_g$  de 1.66 - 1.76 eV [61] se han investigado como materiales absorbedores, siendo las heterouniones con CdS las más reportadas en la literatura [101,102]. Sin embargo, la máxima eficiencia de conversión reportada para estas heterouniones es de 4.33% [63] y aún está lejos de la máxima eficiencia teórica. Uno de los problemas que presentan las celdas solares de SnS es el bajo  $V_{oc}$ , esto se debe principalmente a problemas en la alineación de bandas entre estos materiales y las capas ventana.

El MBC del SnS-ORT de -4 eV [103,104] y del SnS-CUB de 3.36 eV [105] son muy por arriba de los valores de MBC de los materiales ventana utilizados convencionalmente, lo que significa una unión con una discontinuidad de tipo “Cliff” para la mayoría de las diferentes heterouniones. Esto causaría serios problemas de recombinación en la interface. Por lo tanto, encontrar una capa ventana adecuada es uno de los mayores desafíos para la tecnología de celdas solares de SnS. En la Figura 3.12 se observa una alineación de bandas prevista entre el SnS-ORT, SnS-CUB y varios materiales ventana utilizados en celdas solares.

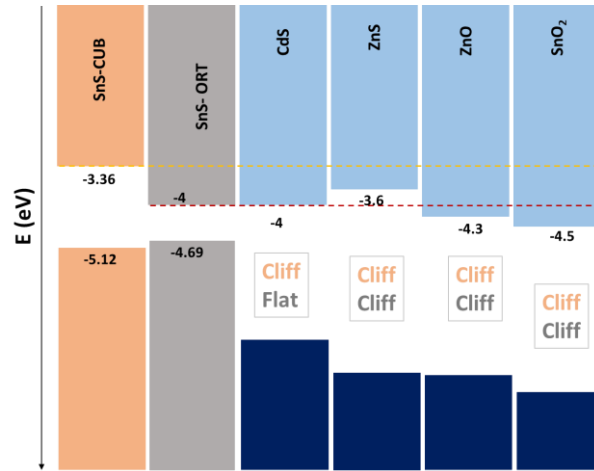


Figura 3.12 Alineación de bandas entre el SnS-ORT, SnS-CUB y varios materiales ventana utilizados en celdas solares.

Las heterouniones entre SnS(CUB, ORT)/ZnO y SnS(CUB, ORT)/SnO<sub>2</sub> muestran una unión tipo “Cliff” con una discontinuidad en la banda de conducción que en algunos casos se aproxima a 1 eV. La heterounión SnS-ORT/CdS es plana, por lo que no se encuentra ninguna discontinuidad entre las bandas,

Se llevó a cabo un análisis de esta heterounión utilizando el software SCAPS 1D, tomando en cuenta los valores presentados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Lista de parámetros de simulación heterouniones de SnS

Parámetros	CdS	ZnS	SnS-CUB	SnS-ORT
$\epsilon_r$	10	5.2	11.5	12.4
$E_g$ (eV)	2.61	3.6	1.66	1.1
$x$ (eV)	4.0	3.6	3.36	3.85
$\mu_n$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	100	165	19.1	50
$\mu_p$ (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	25	5	76	25
$N_c$ (cm <sup>-3</sup> )	$2.2 \times 10^{18}$	$2.2 \times 10^{18}$	$1.0 \times 10^{18}$	$1.8 \times 10^{18}$
$N_v$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.8 \times 10^{19}$	$1.8 \times 10^{19}$	$1.0 \times 10^{19}$	$4.76 \times 10^{19}$
$N_A, N_D$ (cm <sup>-3</sup> )	$1.1 \times 10^{17}$	$1.1 \times 10^{17}$	$1.0 \times 10^{13}$	$1.0 \times 10^{13}$
$d$ (nm)	100	100		500

En la Figura 3.13, se observa el diagrama de bandas de energía entre CdS/SnS-ORT. La unión no presenta barreras de potencial debido a la discontinuidad en BC. Considerando una concentración de portadores de carga mayoritarios de  $1.0 \times 10^{13}$  cm<sup>-3</sup>, la heterounión muestra una eficiencia de conversión fotovoltaica de 10.5%, con una  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF de 39 mA/cm<sup>2</sup>,

0.359V, 0.74; respectivamente. El bajo  $V_{oc}$  se asocia a la posición del nivel de fermi de ambos semiconductores con respecto al nivel de vacío, quedando casi al mismo nivel de energía. Pese a esto, existen reportes en los que se han obtenido valores de  $V_{oc}$  de hasta 0.500 V, utilizando una heterounión SnS/CdS [61,106].

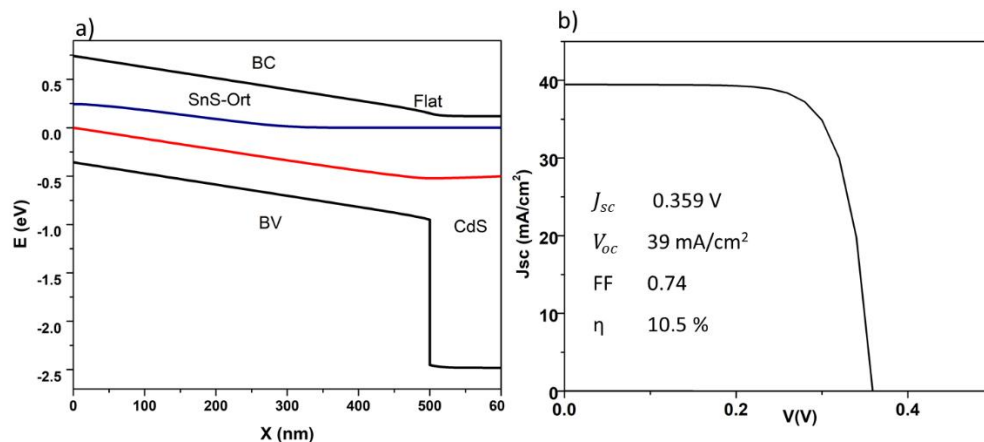


Figura 3.13 a) diagrama de bandas de energía entre CdS/SnS-ORT, b) curva J-V para una heterounión CdS/SnS-ORT.

La heterounión SnS-CUB /CdS es muy ampliamente reportada en la literatura. Sin embargo, el análisis muestra una unión tipo “Cliff” con una discontinuidad en la banda de conducción de  $\Delta EC$  de 0.64 eV, lo que genera altas recombinaciones en la interface. Figura 3.14.

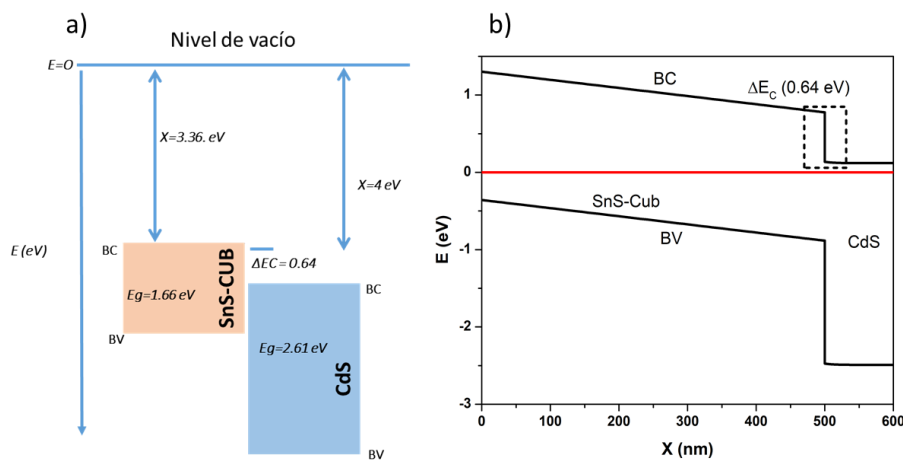


Figura 3.14 a) Diagrama de bandas de energía de CdS y SnS-CUB, b) diagrama de bandas de energía entre CdS/SnS-ORT.

Debido a la baja afinidad electrónica del SnS-CUB, se propone una heterounión con  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  que tiene una afinidad electrónica  $-3.68 \text{ eV}$  y una  $E_g$  de  $3.3 \text{ eV}$ . La heterounión es de tipo “Cliff” con una discontinuidad en la banda de conducción de  $\Delta EC$  de  $0.32 \text{ eV}$ . Esta es menor a la que se presenta en la heterounión  $\text{CdS}/\text{SnS-CUB}$ . La simulación muestra una eficiencia de conversión fotovoltaica de  $12.8\%$ , con una  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y un  $FF$  de  $21.7 \text{ mA/cm}^2$ ,  $1.02 \text{ V}$ ,  $0.57$ ; respectivamente. Con esta capa ventana se reducen las recombinaciones en la interface. Sin embargo, aún siguen siendo una limitante en esta unión, como se aprecia en el valor del  $FF$ .

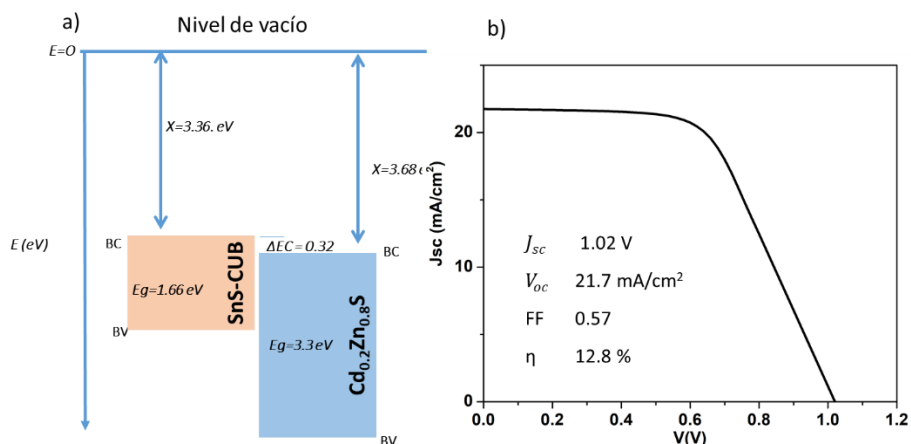


Figura 3.15 a) Diagrama de bandas de energía entre  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/\text{SnS-CUB}$ , b) curva J-V para una heterounión  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}/\text{SnS-CUB}$ .

### 3.4 Conclusiones

En el presente capítulo se resalta las bases para aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica en celdas solares de calcogenuros de Sn o de Sb.

Se estableció la necesidad de lograr una mayor conductividad eléctrica para las películas absorbedoras de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Con las características de los materiales presentados en el Capítulo 2, los dispositivos pueden alcanzar eficiencias de  $12.4\%$  ( $x = 2.05$ ) a  $14.5\%$  ( $x = 0.44$ ) y se muestra la posibilidad de alcanzar de  $15\%$  ( $x = 2.05$ ) a  $17.7\%$  ( $x = 0.44$ ) mejorando la conductividad eléctrica.

En este capítulo mostramos que, para lograr celdas solares de alta eficiencia, la elección de la capa ventana debe ser prudente porque no existe una capa ventana específica que se adecue



a todos los absorbedores de calcogenuros de antimonio considerando la variación en las posiciones de la banda de energía con respecto a la composición atómica.

La simulación en SCAPS 1D mostró que, en los dispositivos de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ , el gradiente de composición en la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  muestran una oportunidad de diseñar dispositivos con una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica.

Se resalta la importancia de reducir la densidad de defectos en la capa absorbedora hasta un valor de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$ . Se establece la posibilidad de incorporar una capa  $p^+$  como solución al problema de la baja densidad de dopaje de los calcogenuros de antimonio.

Se propone una capa de  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  como ventana para celdas solares de SnS-CUB, con la cual se pueden alcanzar una eficiencia de conversión fotovoltaica de 12.8%, con una  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y FF de 21.7 mA/cm<sup>2</sup>, 1.02 V, 0.57, respectivamente.

# CAPÍTULO 4

## Celdas solares de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

---

En este capítulo se presenta el desarrollo y la caracterización de heterouniones de sulfuro selenuro de antimonio. Se describe el desarrollo de celdas solares con estructura FTO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ /C-Ag y se presenta una variación sistemática de características eléctricas con respecto al contenido de S/Se de la capa absorbidora. Se investiga el efecto de la incorporación de una capa HRT de  $\text{SnO}_2$  a la estructura. Así mismo, se describe el comportamiento de una heterounión  $\text{ZnO}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con eficiencia de conversión fotovoltaica de 2.9% y el mejoramiento de estas hasta 7.34% en una estructura desarrollada con una bicapa de ZnS/CdS y  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .

### 4.1 Introducción

El objetivo principal de optimizar una estructura fotovoltaica es hacer más eficiente el transporte de carga dentro del dispositivo [21]. Se han discutido diversas estrategias para mejorar el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos por medio de la modificación de la capa ventana, desde el acoplamiento de redes entre los semiconductores que componen la celda solar [107] hasta el desplazamiento de bandas en la heterounión [88]. El sulfuro de cadmio (CdS) es la capa ventana empleada convencionalmente en celdas solares de CIGS y CdTe [96] y también es un material ampliamente utilizado en las celdas solares de calcogenuros de antimonio [16,43,45]. En los últimos años se ha demostrado el funcionamiento de heterouniones de calcogenuros de antimonio utilizando diversas capas ventana como ZnO [108],  $\text{TiO}_2$  [16],  $\text{SnO}_2$  [30], entre otros [109], que han llevado a alcanzar una eficiencia de 10% [45].

En este trabajo, se desarrollaron celdas solares de heterouniones de películas absorbidoras de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con capas ventanas de CdS,  $\text{SnO}_2$ , CdS-ZnS y ZnO. Las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  son obtenidas por evaporación térmica de sólidos de precipitado químico de Sb-S-Se preparados en el laboratorio (IER-UNAM) o polvos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  disponibles comercialmente. Los detalles de los depósitos de las diferentes capas que conforman las estructuras y las características de las celdas solares desarrolladas se discuten en este capítulo.

## 4.2 Celdas solares de $Sb_2S_xSe_{3-x}$ por evaporación térmica de precipitado químico.

### 4.2.1 Experimental

#### 4.2.1.1 Desarrollo de estructuras fotovoltaicas

El proceso para de fabricación de una celda solar con estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag se resume en los siguientes pasos:

- 1- Limpieza de los sustratos vidrio/FTO.
- 2- Depósito químico de una película de CdS con espesor de 80 nm.
- 3- Depósito de una película de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  por la técnica de evaporación térmica en vacío.
- 4- Colocación de electrodos de carbón.
- 5- Tratamiento térmico de la estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C a 300 °C en atmósfera de  $N_2$  a una presión de 20 torr.
- 6- Aislar el contacto de carbón retirando la película de los alrededores del contacto.
- 7- Colocación de plata sobre los electrodos de carbón y alrededor de este sobre el recubrimiento de FTO.

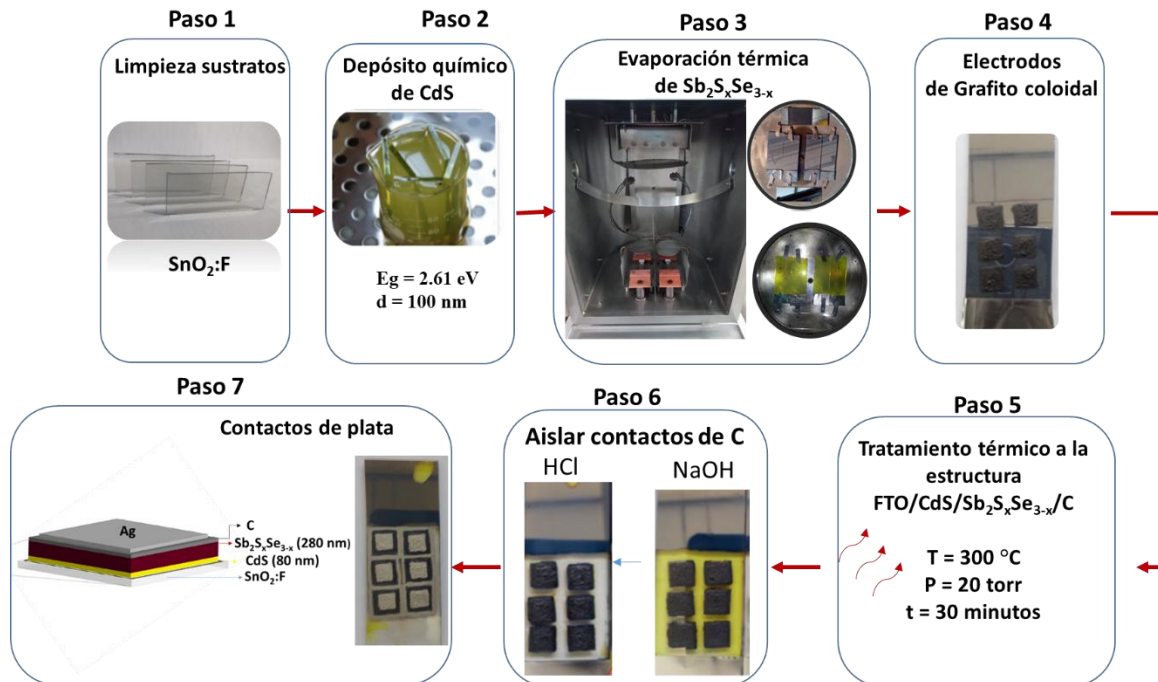


Figura 4.1 Secuencia del proceso de fabricación de una celda solar en configuración superestrato con estructura FTO/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag.

#### 4.2.1.2 Componentes de una celda solar

##### a) Contacto frontal

Como contacto frontal se utilizaron sustratos de vidrio recubierto con oxido de estaño dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F- FTO). La resistencia laminar de los sustratos es de 7 Ω (TEC-7 Pilkington). Se eligió SnO<sub>2</sub>:F por su bajo costo de producción y baja toxicidad. Previo al depósito de películas delgadas semiconductoras, los sustratos de Vidrio/FTO son sometidos a un proceso de limpieza como se describe en la sección 2.2.1

##### b) Desarrollo de películas delgadas ventana y buffer.

###### **i) Películas delgadas de CdS.**

Para desarrollar las películas delgadas de CdS, se utilizó el método de depósito químico reportado por Nair et al., en 1994 [110]. La metodología se describe a continuación. En un vaso de precipitado con agitación, se agregaron secuencialmente una solución de 0.1 molar (mol dm<sup>-3</sup> representado con M) nitrato de cadmio Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> como fuente de iones de cadmio, 12 mL de 1 M citrato de sodio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) como agente complejante, 1.6 mL de 15 M solución acuosa de amoníaco (NH<sub>3</sub> (acu)), 4 mL de 1 M tiourea (H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>) como fuente de iones sulfuro, y 42.4 mL de agua desionizada para completar un volumen de 80 mL. Cabe mencionar que la disociación de la base NH<sub>3</sub>(ac):  $NH_3(ac) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ , con constante de equilibrio  $K_b = 1.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  a 25 °C, proporcionará un medio básico en el que la tiourea se disocia y libera iones de S<sup>2-</sup> en la solución. Además, el NH<sub>3</sub> no disociado sirve como un ligando adicional para complejar con los iones de Cd<sup>2+</sup>. Se colocaron los sustratos de Vidrio/FTO con el lado recubierto de FTO hacia la pared del vaso de precipitados y algunos sustratos de vidrio Corning para las caracterizaciones. El depósito se realizó a 80 °C en un baño de recirculación durante 75 min y se obtiene una película de 100 nm de espesor. Las películas horneadas a 450 °C mostraron una estructura cristalina hexagonal, con un diámetro de cristal de 10 nm,  $E_g$  de 2.6 eV, y una fotoconductividad de  $6.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Los detalles de la caracterización de estas películas se encuentran en el Apéndice 1.

###### **ii) Películas delgadas de ZnO**

Sobre los sustratos de vidrio/FTO, se deposita una película de ZnO por el método de pulverización catódica con magnetrón por radio frecuencia (R. F. Sputtering), como se ha reportado por Sanal et al [13, 14]. Se utilizó un blanco comercial de ZnO (99.99% de pureza)

de 7.5 cm de diámetro (Kurt J. Lesker). El depósito se realizó en atmósfera de argón y se fijó una potencia de pulverización al blanco a 150 W con una presión de 6 mtorr durante 20 min. Los sustratos se mantuvieron con una rotación constante durante el depósito. Las películas delgadas de ZnO presentaron un espesor de 80 nm y una  $E_g$  de 3.4 eV.

### iii) Películas delgadas de SnO<sub>2</sub> como componente HRT

En la Figura 3.4 se mostró que las uniones de Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> con SnO<sub>2</sub> presentan valores de  $\Delta EC \ll 0$  que implican recombinaciones en la interface y puede comprometer el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos. Por tal motivo no se considera como capa ventana. Sin embargo, algunos reportes muestran su buen desempeño como capa HRT (*high-resistance transparent*) [112]. La adición de una capa HRT sobre el FTO a una estructura fotovoltaica permite disminuir el espesor de la película de CdS sin comprometer el rendimiento del dispositivo. Para obtener una capa HRT de SnO<sub>2</sub>, se utiliza una metodología reportada por Nair et al., [113]. Sobre los sustratos limpios de vidrio/FTO, se depositó una película delgada de SnS con un espesor de 50 nm. La película de SnS es calentada a 400 °C en presencia de aire durante 1 h para convertir SnS a SnO<sub>2</sub> mediante la reacción (4.1):



Sobre los sustratos vidrio/FTO/SnO<sub>2</sub>, se depositó una película de CdS con espesores de 45 nm o 60 nm siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.1.1 a). Para realizar una comparación, se depositó una película de CdS con espesor de 90 nm sobre un sustrato de Vidrio/FTO.

### c) Desarrollo de películas delgadas absorbedoras de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> por evaporación térmica en vacío

Se utilizó el método de evaporación térmica en vacío que se describe en la sección (2.2.1) para depositar películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> como capas absorbedoras para celdas solares. Los polvos fuente para la evaporación fueron sólidos de sulfuro y selenuro de antimonio con diferente razón molar de S:Se preparados en el laboratorio por el método de precipitación química. En la Figura 4.2, se observa el sistema de evaporación térmica y los crisoles utilizados para los depósitos de las películas absorbedoras de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> sobre sustratos de FTO/CdS (Fig 4.2 a), FTO/ZnO, y FTO/SnO<sub>2</sub>/CdS para celdas solares.

Para las estructuras vidrio/FTO/CdS, se prepararon heterouniones con películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> de diferentes composiciones obtenidas por evaporación térmica de tres mezclas (a, b y c) utilizando como polvo fuente precipitado químico, la metodología es descrita en la sección

(2.2.1). La Tabla 4.1 resume las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de estas películas absorbedoras de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Los dispositivos son identificados de la misma forma, para la estructura que utiliza la película (a) se identificará como dispositivo (a).

Para la heterounión con ZnO, se deposita como capa absorbadora una película delgada de  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.8}\text{Se}_{2.2}$  (película c, sección 2.2.1) y para la estructura FTO/SnO<sub>2</sub>/CdS se deposita una película de  $\text{Sb}_2\text{S}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$  (película a, sección 2.2.1). Dichas películas muestran una  $E_g$  entre 1.6 – 1.4 eV y una fotoconductividad del orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  variando con respecto al aumento de contenido del Se, Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas absorbedoras de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ .

Material	Composición	$E_g$ (eV)	$\sigma_o$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )	$\sigma_L$ ( $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ )
Película (a)	$\text{Sb}_2\text{S}_{1.9}\text{Se}_{1.1}$	1.60	$6.46 \times 10^{-8}$	$8.87 \times 10^{-7}$
Película (b)	$\text{Sb}_2\text{S}_2\text{Se}_1$	1.53	$5.74 \times 10^{-8}$	$2.11 \times 10^{-5}$
Película (c)	$\text{Sb}_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{2.3}$	1.43	$1.37 \times 10^{-7}$	$5.53 \times 10^{-5}$

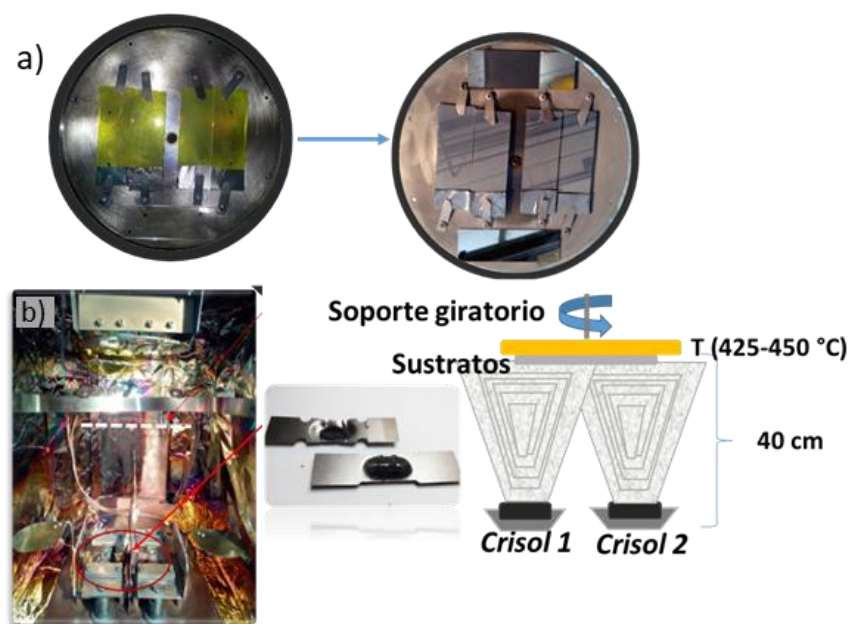


Figura 4.2 a) Cuatro sustratos FTO/CdS y dos portaobjetos de vidrio Cornig sujetos en un plato de portamuestras de acero inoxidable de 15 cm de diámetro; b) Cámara de evaporación, el plato de portamuestras se sujeta a un eje giratorio dentro de la cámara y durante el proceso de evaporación es calentado por cuatro lámparas de halógeno.

#### **d) Contacto trasero**

Para finalizar la estructura se utilizó como contacto trasero grafito coloidal (SPI- 05006-AB) que consiste en partículas de grafito dispersas uniformemente en isopropanol y está formulada con una pequeña cantidad de polímero-acrílico especial para darle características adhesivas [114]. Messina et al., [70] reportó una estructura fotovoltaica utilizando C- Ag como contacto trasero. La  $\phi_C (5 \text{ eV}) > \phi_{Ag} (4.2 \text{ eV})$ , por lo que el C mejora el contacto óhmico metal/semiconductor. Además, el electrodo de grafito se considera inerte y por lo tanto no reacciona con el material Sb-S-Se. La pintura de grafito se aplica de forma manual con un pincel. El área de los electrodos de grafito es de  $0.2 - 0.8 \text{ cm}^2$ , aproximadamente. La resistencia de cuadro ( $R_{\square}$ ) que muestran los electrodos es mayor a  $1 \text{ k}\Omega$ , se someten a un tratamiento de secado a una temperatura de  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min en aire lo que reduce la  $R_{\square}$  a  $350 \Omega$ . Se aplica un segundo tratamiento térmico a la estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C a una temperatura de  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de N<sub>2</sub> a una presión de 20 torr. Con este tratamiento se logra bajar la  $R_{\square}$  a  $25 \Omega$  y también se establece un mejor contacto entre el semiconductor y el contacto C.

Para mejorar las mediciones de las celdas solares, se aislaron los electrodos de grafito retirando las películas de CdS y de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> del contorno de los electrodos. Primero la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> retiraron con una solución de NaOH 1M y luego la película de CdS con HCl 1M. Se aplicaron electrodos de pintura de plata coloidal (Du Pont) sobre el FTO y se dejan secar a temperatura ambiente.

#### **4.2.1.3 Métodos de caracterización de celdas solares**

Las gráficas de densidad de corriente – voltaje ( $J$ - $V$ ) se midieron a  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , bajo iluminación AM 1.5G ( $1000 \text{ W/m}^2$ ) con un sistema de medición diseñado e integrado por la empresa Sciencetech. La iluminación es proporcionada por una lámpara de xenón de 150 W, con un medidor con fuente (Keithley 2400).

Para la medición de eficiencia cuántica externa (EQE) utilizamos un sistema de medición de la empresa Sciencetech.

## 4.2.2 Resultados y discusión

### 4.2.2.1 Celdas solares de CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>x</sub>S<sub>3-x</sub>

#### a) Análisis DRX

En las Figuras 4.3, 4.4 y 4.5 se observan los patrones de difracción de rayos X de las estructuras fotovoltaicas vidrio/FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>. Las mediciones se realizaron en haz rasante a 0.5°. La Tabla 4.2 muestra los valores de distancia interplanar ( $d$ ), tamaño de cristal y composición (calculados utilizando los valores de ( $d$ ) para el plano (120)) obtenidos a partir de los patrones GIXRD (Figuras 4.3, 4.4 y 4.5), la metodología se presentó en la sección (2.2.4.2).

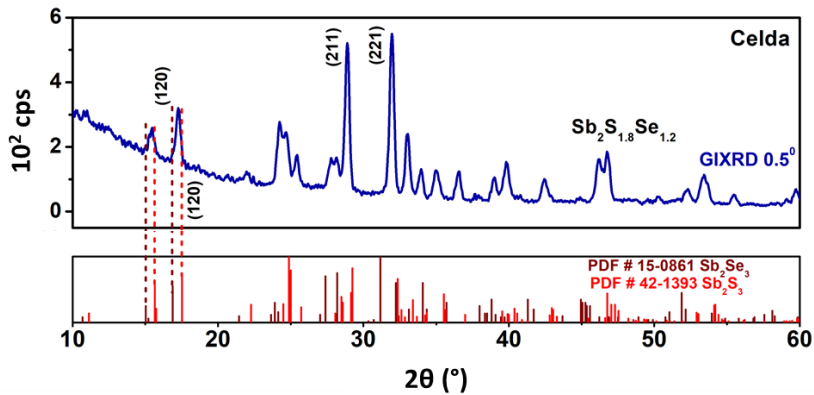


Figura 4.3 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5° de la película delgada (a) depositada sobre una estructura vidrio/FTO/CdS.

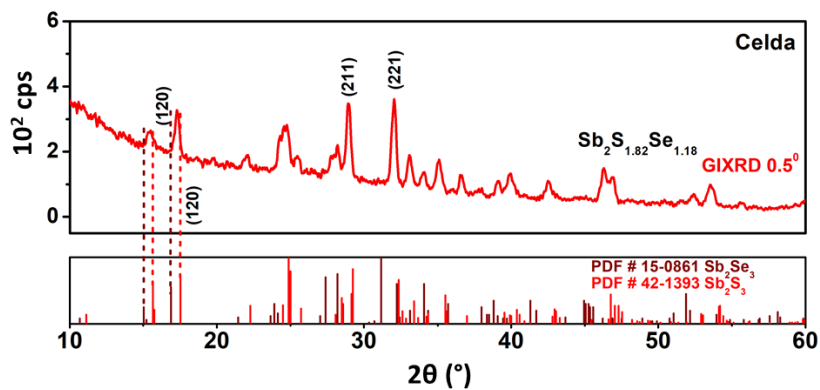


Figura 4.4 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de 0.5° de la película delgada (b) depositada sobre una estructura vidrio/FTO/CdS.



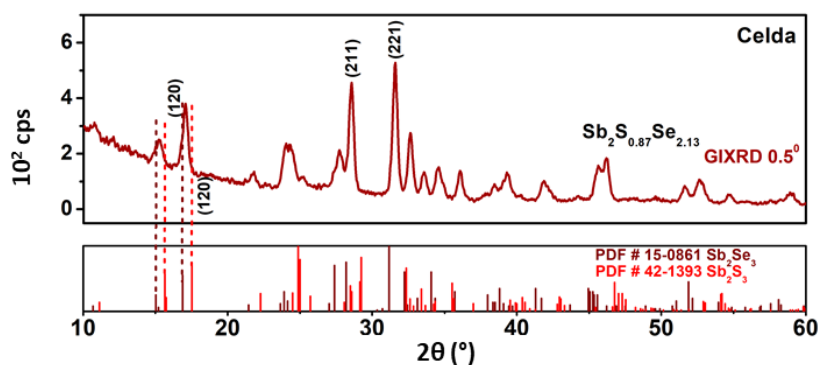


Figura 4.5 Patrón de DRX para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de  $0.5^\circ$  de la película delgada (c) depositada sobre una estructura vidrio/FTO/CdS.

Tabla 4.2 Estimación de la composición química de las películas de  $Sb_2Se_xS_{3-x}$  depositadas sobre sustratos vidrio/FTO/CdS. El cálculo se realizó a partir de la distancia interplanar ( $d$ ) para el plano (120) de los patrones GIXRD mostrados en las Figuras 4.6, 4.7 y 4.8 para el ángulo rasante ( $\delta$ ) de  $0.5^\circ$

Material	$\delta(^\circ)$	$d_{(120)}$ (nm)	Composición	Diametro de cristal (nm)	Profundidad de muestreo (nm)
Celda (a)	0.5	0.51332	$Sb_2S_{1.8}Se_{1.2}$	24.9	86
Celda (b)	0.5	0.51329	$Sb_2S_{1.82}Se_{1.18}$	24.4	86
Celda (c)	0.5	0.51932	$Sb_2S_{0.87}Se_{2.13}$	20	85

**b) Característica J-V de las celdas solares con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag**

En la Figura 4.6 se muestra la característica  $J$ - $V$  de las celdas solares que utilizan las películas (a), (b) y (c) como capa absorbadora en una estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag. Las curvas con línea continua muestran la curva  $J$ - $V$  de las celdas con área pequeña de entre 0.2 - 0.3 cm<sup>2</sup> y las curvas con línea punteada muestran las características de las celdas con mayor área. Los parámetros de las celdas solares extraídos de estas curvas  $J$ - $V$ , se muestran en la Tabla 4.3. Aquí se observan las siguientes características:

- i) Se presenta un mayor  $V_{oc}$  en las celdas solares con mayor contenido de S en la capa absorbadora. Se observa que las celdas (a) y (b) presentan un  $V_{oc}$  cercano e incluso mayor a los 0.6 V, comparado con las celdas (c) con menor contenido de S que muestra un  $V_{oc}$  de 0.5 V. En cuanto a la  $J_{sc}$ , se observa un notable aumento

- con respecto al aumento de Se en la película absorbedora. Las celdas (a') y (b'), muestran  $J_{SC}$  entre 14 a 17.5 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que las celdas (c'), 25 mA/cm<sup>2</sup>.
- ii) Las  $J_{SC}$ 's son menores que la  $J_L$  estimada de 24 y 28 mA/cm<sup>2</sup> para las celdas (a) y (c), respectivamente (Capítulo 2, la Figura 2.9). La curva  $J-V$  muestra que a una polarización inversa de -0.6 V (en el electrodo de grafito) de la unión, la  $J_{SC}$  aumenta. Esto sugiere que si se mejora la interface  $Sb_2S_xSe_{3-x}/C$  (contacto posterior), lograríamos aumentar el valor de la resistencia paralela ( $r_p$ ), dando lugar a un  $FF$  más alto, y en consecuencia, a una eficiencia de conversión más alta.
- iii) El tratamiento con  $SbCl_3$  durante la evaporación en los casos de las celdas (b') y (c') representa una ventaja en el  $FF$  y por lo tanto en la  $\eta$ . Con la fotoconductividad de las películas (Capítulo 2, Figura 2.10), se encontró que ésta metodología mejoraba el producto movilidad-tiempo de vida de los portadores fotogenerados.
- iv) El mejor valor de  $\eta$  es de 6.29% para la celda (c) de área 0.2 cm<sup>2</sup>, y cuando se aumenta el área a 0.6 cm<sup>2</sup>, este valor disminuye hasta 5.69%.

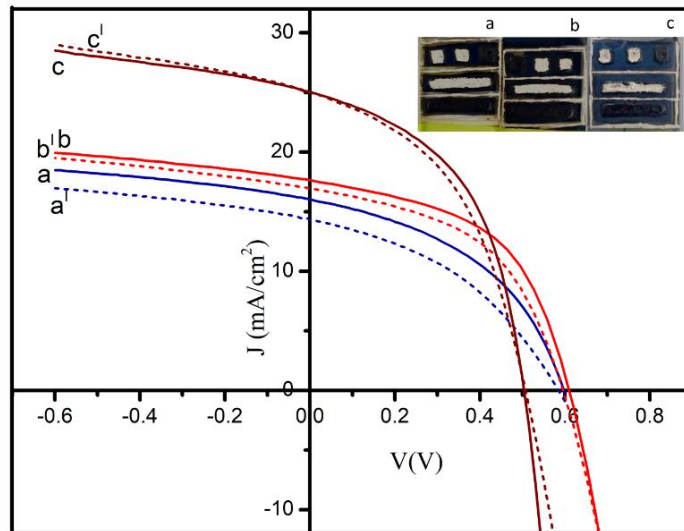


Figura 4.6 Características  $J - V$  de las celdas solares a, b y c con área de 0.2-0.3 cm<sup>2</sup>; y de las celdas de área más grande a', b' y c'

Tabla 4.3 Parámetros de celdas solares evaluados a partir de la curva  $J$ - $V$  de las mejores celdas: resistencia en serie ( $r_s$ ), resistencia en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ),  $J_{sc}$  (mA/cm<sup>2</sup>),  $V_{oc}$  (V) y eficiencia de conversión de energía ( $\eta$ ) evaluados bajo condiciones estándar con espectro de radiación AM 1.5 (1000 W/m<sup>2</sup>) a 25 °C

Celda solar	Composición $E_g$ (eV)	Área (cm <sup>2</sup> )	$r_s$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$r_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$FF$	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
A	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.9</sub> Se <sub>1.1</sub> 1.6	0.3	11	209	0.44	0.598	16.28	4.28
a'		0.76	21	180	0.40	0.585	14.3	3.35
B	Sb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Se <sub>1</sub> 1.53	0.25	9	360	0.52	0.609	17.5	5.54
b'		0.8	10	280	0.51	0.602	16.9	5.19
C	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.7</sub> Se <sub>2.3</sub> 1.43	0.2	10	250	0.50	0.503	25	6.29
c'		0.65	13	190	0.45	0.506	25	5.69

**c) Característica EQE de las celdas solares con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag**

La medición nos aporta información sobre el número de portadores de carga que se extraen por cada fotón incidente en el dispositivo. La Figura 4.7 muestra los gráficos de EQE obtenidas bajo condiciones de corto circuito de las celdas (a), (b) y (c). Se observa un comportamiento semejante en las celdas (a) y (b). La EQE en la celda (c) es superior que en los dos casos anteriores. En todos los casos, se observa una pérdida importante de EQE en longitudes de onda largas del espectro de radiación solar que está relacionado con los fenómenos de generación, separación y recolección de los portadores de carga en el absorbedor cerca del contacto trasero. Se observa una caída de la EQE en longitudes de onda menores a 500 nm (2.48 eV), lo que indica una importante absorción de fotones por el CdS.

En la Figura 4.7 b) se realiza una estimación de la  $J_{sc}$  generada por cada uno de los dispositivos fotovoltaicos. De acuerdo con las curvas de EQE y a partir de la ecuación (4.1), la  $J_{sc}$  generada es de 15, 15.1 y 21 mA/cm<sup>2</sup> para las celdas (a), (b) y (c); respectivamente.

$$J_{sc} \left( \frac{mA}{cm^2} \right) = 0.1q \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{Eg}} Nph(\lambda) * EQE(\lambda) d\lambda \quad (4.1)$$

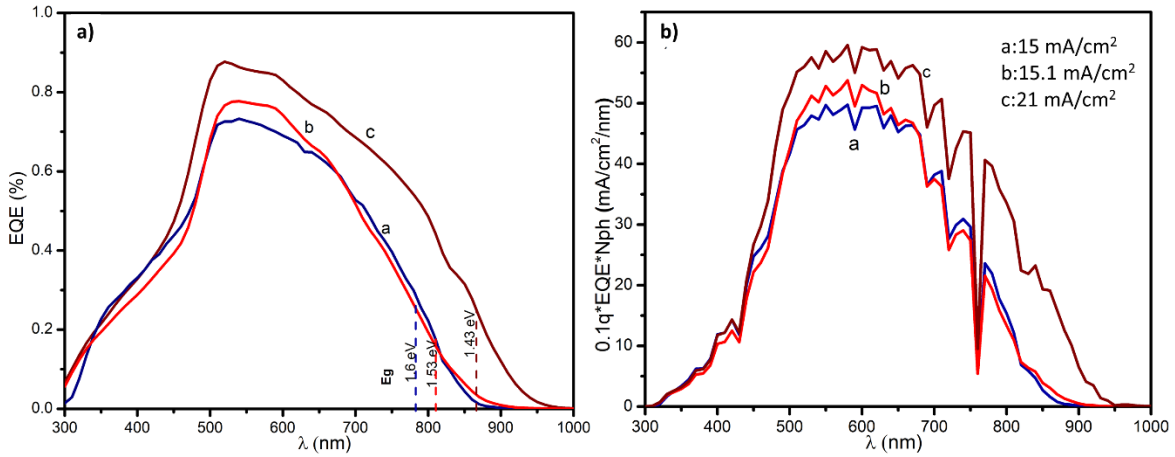


Figura 4.7 a) Datos de EQE para las celdas (a), (b) y (c); b) Las estimaciones de  $J_{sc}$  de las células obtenidas de EQE y la distribución espectral de la densidad de flujo de fotones para la radiación solar AM 1.5 G son: (a) 15 mA /cm<sup>2</sup> ; (b) 15.1 mA /cm<sup>2</sup> y (c) 21 mA /cm<sup>2</sup>.

#### **d) Prototipo de mini modulo fotovoltaico**

Cuando se aumenta el área de los dispositivos fotovoltaicos, la eficiencia de conversión fotovoltaica tiende a disminuir. Esta tendencia es inevitable en cualquier tipo de dispositivo fotovoltaico [115]. Esto se debe a la resistencia en serie provocada por la resistencia laminar de los contactos transparentes, entre otras cosas. La importancia de asegurar la escalabilidad de los dispositivos es un parámetro importante que define la viabilidad de los dispositivos.

A continuación, se describe el comportamiento de un pequeño módulo fotovoltaico con estructura FTO/CdS/ Sb<sub>2</sub>S<sub>0.7</sub>Se<sub>2.3</sub>/C-Ag. El modulo consiste en 7 celdas solares de 1 cm<sup>2</sup> conectadas en serie mediante cables de cobre. El dispositivo fue fabricado siguiendo el procedimiento descrito en la sección 4.2.1.1 con excepción del tamaño de los electrodos que, en este caso, se escalaron a un área de 1 cm<sup>2</sup>.

La Figura 4.8 es una ilustración de la característica  $I - V$  de las 7 celda solares conectadas en serie, cada una de ellas con un área de casi 1 cm<sup>2</sup>. El valor promedio de los parámetros de las celdas son:  $V_{oc}$  de 0.5 V y  $J_{sc}$  de 12.5 mA/cm<sup>2</sup>. La  $J_{sc}$  se reduce a casi 60% cuando se aumenta

el área de  $0.2 \text{ cm}^2$  a  $1 \text{ cm}^2$  nm. La eficiencia se ha reducido a 2.4% debido a defectos en la interconexión. Sin embargo, estas celdas pueden iluminar un diodo emisor de luz azul con una polarización medida del dispositivo de 2.8 V y una corriente de 4.8 mA (potencia de funcionamiento, 13.5 mW), que es inferior a los 16.8 mW que pueden proporcionar las celdas. Las celdas han permanecido estables durante ocho semanas, cuando se realizaron estas mediciones.

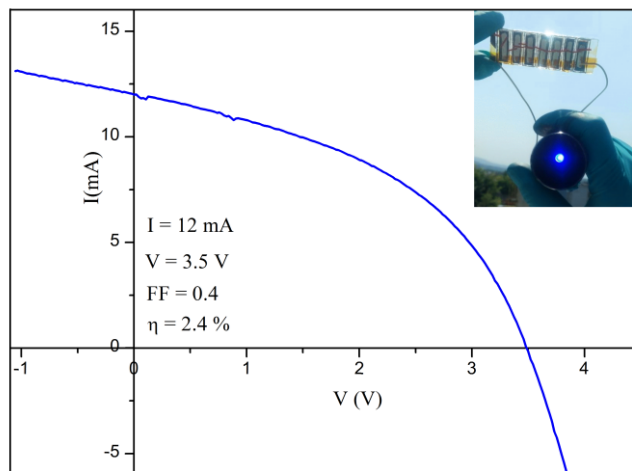


Figura 4.8 Característica  $I - V$  de 7 celdas solares (c) con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.7</sub>Se<sub>2.3</sub>/C-Ag conectadas en serie

#### 4.2.2.2 Celdas solares de ZnO/Sb<sub>2</sub>Se<sub>x</sub>S<sub>3-x</sub>

En esta sección, se analiza el comportamiento de una celdas solar de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> que utiliza una película de ZnO como capa ventana. Se presentan las características estructurales y la curva  $J - V$  de las celdas solares con estructura FTO/ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>2.2</sub>/C-Ag.

##### a) Análisis de estructura cristalina

La Figura 4.9 muestra los patrones de DRX de una estructura FTO/ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag. Aquí, la película absorbidora presenta una composición de Sb<sub>2</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>2.2</sub> (película c, Capítulo 2, Tabla 2.3) y es obtenida por el método de evaporación térmica utilizando como polvos fuente precipitado químico.

### Orientación cristalina de la película de $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$

En la Figura 4.9 a) muestra el patrón de difracción de la película de ZnO que presenta una estructura cristalina hexagonal y una orientación hacia el plano (002) paralelo al plano del sustrato. En el análisis de DRX se muestra una correlación entre la orientación de la película de  $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$  y el sustrato sobre el cual se deposita. Sobre ZnO, la película de  $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$  (Figura 4.9, patrón b) presenta un crecimiento importante del plano (110), totalmente diferente a la orientación que se presenta sobre sustratos con CdS (patrón c, Figura 4.9). Cuando es depositado sobre vidrio (Figura 4.9 d), el material muestra una orientación hacia el plano (120), que sugiere cadenas de átomos  $[Sb_4(S/Se)_6]_n$  paralelas al sustrato [108].

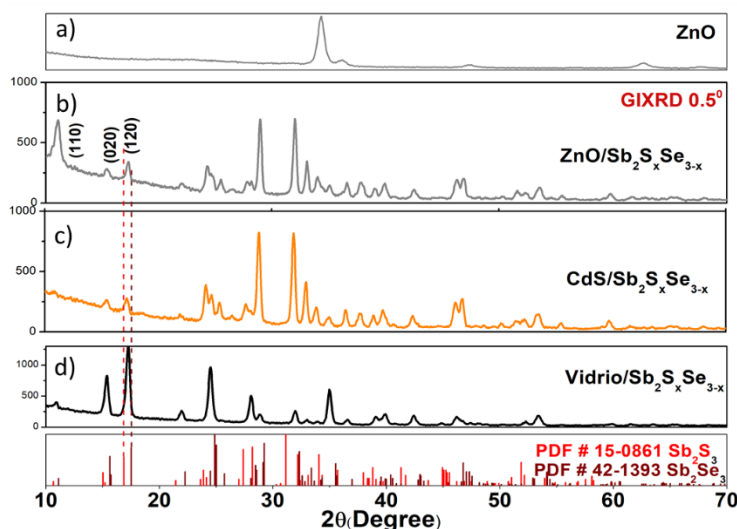


Figura 4.9 Patrón XRD para un ángulo haz rasante ( $\delta$ ) de  $1^\circ$  de a) ZnO, b) ZnO/ $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$ , c) CdS/ $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$  y d) Vidrio/ $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$ .

#### b) Característica J-V

En la Figura 4.10, se muestra la característica  $J-V$  de los dispositivos con estructura FTO/ZnO/ $Sb_2S_{0.8}Se_{2.2}$ /C-Ag con área de 0.25 y 1  $cm^2$ . La celda solar con ZnO muestran un rendimiento menor al dispositivo que incorpora CdS como capa ventana (Figura 4.6). El dispositivo muestra un  $V_{oc}$  de 0.378V, una  $J_{sc}$  de 17  $mA/cm^2$ , un  $FF$  de 0.38 y la eficiencia de conversión fotovoltaica es de 2.44% en un área de 0.25  $cm^2$ .

En la Figura 3.4 se presentó la posición de los MBC y MBV en las bandas electrónicas de los absorbedores  $Sb_2Se_3$ ,  $Sb_2S_3$  y varios semiconductores utilizados como capa ventana. Las uniones de  $Sb_2Se_3$  y  $Sb_2S_3$  con ZnO presentan valores de  $\Delta EC$  de  $-0.15$  y  $-0.45$  eV, respectivamente, esto implica recombinaciones en la interface que pueden afectar el  $V_{oc}$  y el  $FF$  del dispositivo.

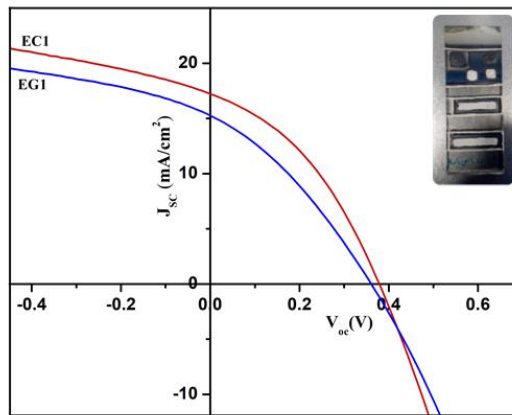


Figura 4.10 a) Curva  $J$ - $V$  de celdas TCO/ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>2.2</sub>/C-Ag con área de 0.25 cm<sup>2</sup> (EC1) y 1 cm<sup>2</sup> (EG1).

Tabla 4.4 Parámetros de celdas solares con estructura TCO/ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>2.2</sub>/C-Ag con área de 0.25 cm<sup>2</sup> (EC1) y 1 cm<sup>2</sup> (EG1) para un espectro solar AM 1.5 de 1000 W/m<sup>2</sup>.

Celda	Área [cm <sup>2</sup> ]	$r_s$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$r_p$ [Ω cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]
EC2	0.25	43	316	0.38	0.378	17	2.44
EG1	1	40	71.5	0.32	0.360	15.44	1.8

#### 4.2.2.3 Incorporación de una capa HRT (*high-resistance transparent*) en celdas solares de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>.

Las curvas de EQE (Figura 4.7) muestra limitaciones de la estructura fotovoltaica a la respuesta espectral en longitudes de onda cortas debido a la absorción óptica del CdS. Por tal motivo, durante el proyecto se desarrolló un dispositivo con estructura FTO/SnO<sub>2</sub>/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag.

Para realizar una comparación se depositó una película de CdS con espesor de 90 nm sobre un sustrato de Vidrio/FTO.

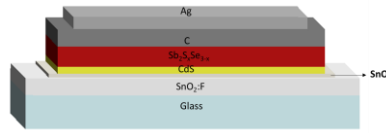


Figura 4.11 Esquema de la celda solar en configuración superestrato y estructura FTO/SnO<sub>2</sub>/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag

### Caracterización eléctrica de los dispositivos

Antes de la medición  $J$ - $V$ , los dispositivos fueron expuestos a la radiación solar durante un tiempo de 30 minutos. El efecto que tiene la radiación solar sobre el CdS que constituye los dispositivos fotovoltaicos se conoce efecto “*light soaking*” y está relacionado con el efecto que tienen los fotones en la capa ventana. En la interface entre la capa tipo-p y la capa tipo-n se crea una barrera para los electrones, lo cual dificulta el transporte de portadores de carga de la capa tipo-p al TCO. Cuando el CdS es iluminado con longitudes de onda cortas, se hace más tipo-n, reduciendo las barreras de potencial [116].

Los dispositivos que tienen una capa de CdS con espesor de 90 nm, presentan una  $J_{sc}$  de 13.4 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.529 V y un  $FF$  de 0.49. Al incorporar la capa de SnO<sub>2</sub> y reducir el espesor de la película de CdS a 60 nm, la estructura presenta una  $J_{sc}$  de 14.90 mA/cm<sup>2</sup>, un  $V_{oc}$  de 0.542 V y un  $FF$  de 0.51. En los dispositivos se aprecia un pequeño efecto positivo que tiene el tratamiento “*light soaking*” en el rendimiento. Observamos como la incorporación de la capa de SnO<sub>2</sub> permite reducir el espesor del CdS hasta un valor crítico de 45 y 60 nm. Sin embargo, el rendimiento del dispositivo empieza a disminuir al reducir el espesor de la capa de CdS a 45 nm, Tabla 4.5.

La Figura 4.12 muestra el espectro EQE para los tres dispositivos desarrollados y en ella se observa un aumento en la EQE en la región de 450 nm al disminuir el espesor de la capa de CdS. A partir de la curva de EQE se estima la  $J_{sc}$  para los dispositivos.

Tabla 4.5 Parámetros de celdas solares:  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $r_s$ ,  $r_p$  y  $\eta$  para un espectro solar AM 1.5 de 1000 W/m<sup>2</sup>.

Celda	$r_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$r_p$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\eta$ [%]
CdS (100 nm)	20	290	0.48	0.522	13.26	3.4
Estabilizada	19	300	0.49	0.529	13.40	3.5
SnO <sub>2</sub> /CdS (60 nm)	21	297	0.49	0.540	14.78	3.9
Estabilizada	18	330	0.51	0.542	14.90	4
SnO <sub>2</sub> /CdS (45 nm)	22	313	0.5	0.542	13.50	3.6
Estabilizada	17	329	0.5	0.543	13.70	3.7



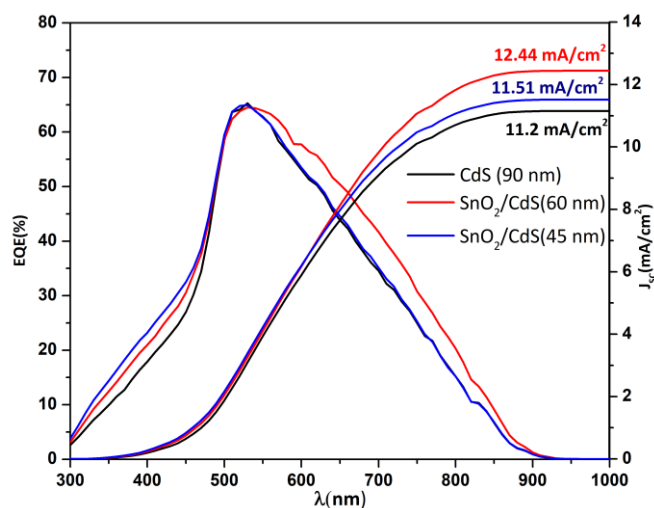


Figura 4.12 Eficiencia cuántica externa de las celdas solares con CdS de 90 nm, SnO<sub>2</sub>/CdS (60 nm) y SnO<sub>2</sub>/CdS (45 nm).

### 4.3 Heterouniones de CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> por evaporación térmica de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

En la sección 2.3 se describió la metodología para la fabricación y caracterización de películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> por la técnica de evaporación térmica utilizando como polvos fuente una mezcla de sólidos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza) con SbCl<sub>3</sub> (Fermont). Las películas obtenidas muestran una variación sistemática en las características estructurales, ópticas y eléctricas con respecto al contenido de S/Se. En la Tabla 4.6 se muestra un resumen de sus características estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> obtenidas sobre sustratos de vidrio. Estos parámetros son de gran relevancia para la aplicación de estas películas como capas absorbedoras en celdas solares.

Tabla 4.6 Parámetros de las películas A-E.

<b>Película</b>	<b>Composición Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub></b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>	<b><math>\sigma_{\text{dark}}</math> (<math>\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\sigma_{\text{photo}}</math> (<math>\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}</math>)</b>
A	Sb <sub>2</sub> S <sub>2.05</sub> Se <sub>0.95</sub>	1.51	3.70x10 <sup>-8</sup>	6.96x10 <sup>-6</sup>
B	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.71</sub> Se <sub>1.29</sub>	1.44	2.29x10 <sup>-8</sup>	3.99x10 <sup>-6</sup>
C	Sb <sub>2</sub> S <sub>1.24</sub> Se <sub>1.76</sub>	1.40	1.33x10 <sup>-7</sup>	8.89x10 <sup>-6</sup>
D	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.64</sub> Se <sub>2.36</sub>	1.32	6.18x10 <sup>-7</sup>	1.63x10 <sup>-5</sup>
E	Sb <sub>2</sub> S <sub>0.44</sub> Se <sub>2.56</sub>	1.29	1.64x10 <sup>-6</sup>	2.25x10 <sup>-5</sup>

La descripción de la metodología para el desarrollo de celdas solares en configuración sustrato con estas películas absorbedoras se detalla en la siguiente sección.

### 4.3.1 Experimental

La estructura desarrollada es FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag. Se utilizaron películas delgadas de CdS con espesor de 100 nm depositadas sobre sustratos de vidrio/FTO. La metodología se describe en la sección 4.2.1.1. El depósito de las capas absorbedoras de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> por la técnica de evaporación térmica en vacío utilizando como polvos fuente una mezcla de sólidos de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich, 99.9% de pureza) con SbCl<sub>3</sub> (Fermont), se presentó en la sección 2.3.2 y sus propiedades se resumen en la Tabla 4.6. Para finalizar la estructura, se colocan electrodos de C-Ag, según como se describe en la sección 4.2.1.1.

### 4.3.2 Resultados y discusión

#### 4.3.2.1 CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>

##### a) Morfología y Estructura cristalina

En la Figura 4.13-a, se muestra una celda solar con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag y en la Figura 4.13-b se observa la sección transversal de la celda solar, donde se identifican cada una de las películas que constituyen la estructura fotovoltaica.

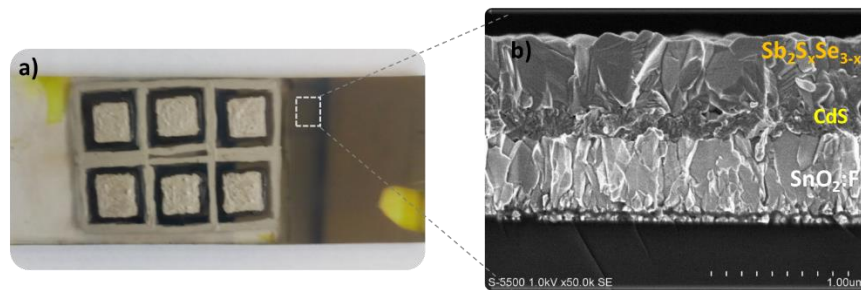


Figura 4.13 a) Celda solar en configuración superestrato con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag, b) sección transversal de una estatura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>.

Las Figuras 4.14 y 4.15 muestran los patrones GIXRD para las celdas A y E, respectivamente, medidos sobre sustrato FTO/CdS (estructura de la celda) a un  $\delta$  de  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  y  $2.5^\circ$  que nos ayudan a estimar la composición de las películas a una profundidad de 86, 172 y 429 nm como se discute en la sección 2.3.2. Aspectos interesantes de cómo se condensa el vapor de Sb-S-Se sobre el sustrato, se observan al analizar el pico de difracción (020) en los patrones de las películas A y E depositadas sobre vidrio (sección 2.3.2) y depositadas sobre FTO/CdS (Figura 4.13 y 4.14).

El fenómeno subyacente que da lugar a la orientación preferencial de los planos cristalinos en las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> con respecto al sustrato han ganado relevancia. Cuando la composición de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> tiene un valor alto de “x” (casi 3), las cadenas cuasi-1D [Sb<sub>4</sub>(S/Se)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> se encuentran paralelas al sustrato dentro del grano cristalino [45] y esto aumenta las intensidades relativas del pico (120). Para los valores bajos de “x”, las cadenas tienden a crecer verticalmente y el pico (221) presenta mayor intensidad.

Encontramos que para las películas A y E depositadas sobre CdS, las intensidades de los picos de difracción para todas las profundidades de muestreo siguen de cerca a la de PDF 42-1319 de Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> policristalino que presentan granos cristalinos orientados aleatoriamente. Sin embargo, los picos (211) y (221), que tienen el 96% y 85% de intensidades en el PDF, ahora tiene un 100% de intensidad debido al contenido de Se. En el patrón de difracción para la película E depositada sobre CdS, los picos (211) y (221) son de 75% y 100% de intensidad relativa para todas las profundidades de muestreo, pero los picos de difracción para los planos (020) y (120), que se destacaron para las películas depositadas sobre vidrio, ahora tienen una intensidad menor a 5%.

El crecimiento cuasi-1D con cadenas [Sb<sub>4</sub>(S/Se)<sub>6</sub>]<sub>n</sub> casi perpendiculares al sustrato en la estructura de la celda, es apropiado para el transporte de carga fotogenerada. Esto conduciría a una alta densidad de corriente de los dispositivos fotovoltaicos.

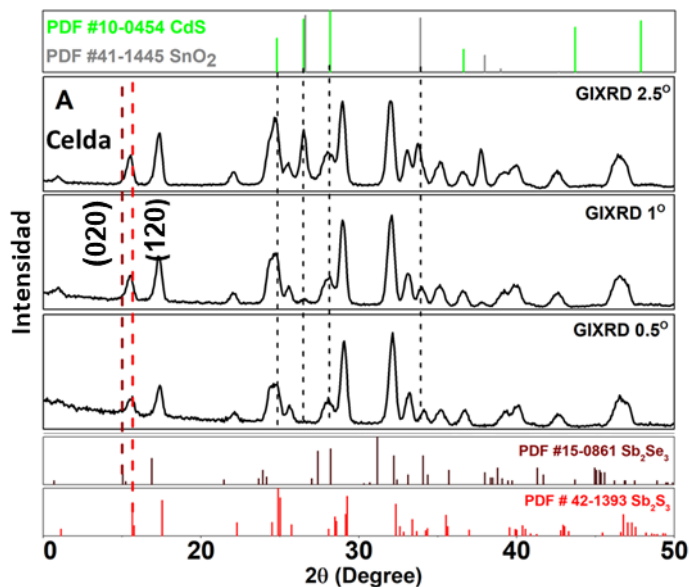


Figura 4.14 Patrones de difracción para  $\delta$  de  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  y  $2.5^\circ$  medidos en una estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> para la película A. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

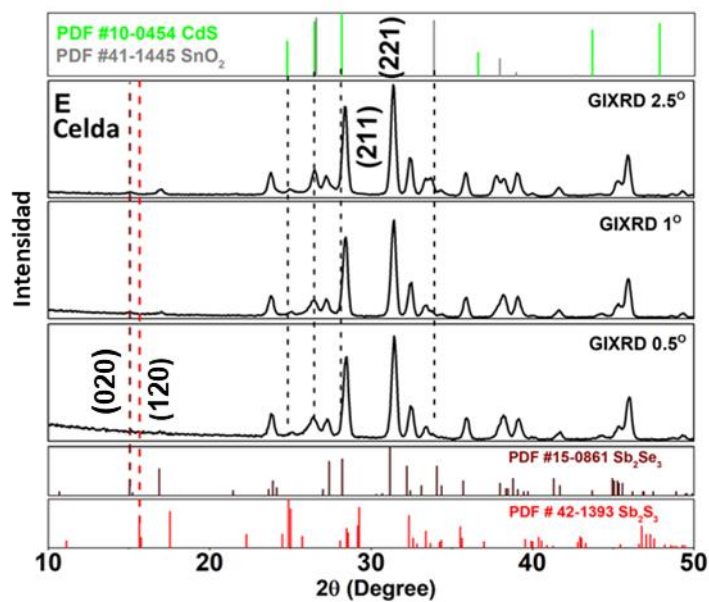


Figura 4.15 Patrones de difracción para  $\delta$  de  $0.5^\circ$ ,  $1^\circ$  y  $2.5^\circ$  medidos en una estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> para la película E. En la parte inferior se muestran los patrones de difracción de los archivos PDF para el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

### **b) Parámetros ópticos de una celda solar**

La Figura 4.16-a muestra los espectros ópticos de  $T$  y  $R$  de las películas C y E depositadas sobre vidrio Corning y se hace una comparación con los espectros ópticos de celdas solares que utilizan las películas C y E como absorbedor. Se analiza el comportamiento de esta última cuando el haz de luz incide del lado de la película (Figura 4.16-b) y del lado del vidrio/FTO (Figura 4.16-c). Cuando el haz incide sobre el vidrio/FTO los valores de reflectancia para las estructuras (vidrio/FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>) son menores, sobre todo en el intervalo de longitudes de onda entre 250 a 1500 nm. Para las películas C y E a longitudes de onda entre 1200-1600 nm (una región lejana de la absorción óptica fuerte) el valor de la reflectancia promedio es de 0.39 (39%). Considerando la ecuación:

$$n = \frac{1+R^{1/2}}{1-R^{1/2}}, \quad (4.2)$$

las películas presentan un índice de refracción ( $n$ ) de 4.32. El índice de refracción y el espesor ( $d$ ) dependen uno de otro como se observa en la ecuación:

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{4n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (4.3)$$

donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  son las longitudes en que se producen un máximo y un mínimo adyacentes en la curva de reflectancia. Se determina el valor aproximado del espesor en la película C a partir de los valores de  $T$  en la región lejana de la absorción óptica fuerte, se toma la posición de los valores de  $T$  máximo (1110 nm) y  $T$  mínimo (1274 nm) del espectro de transmitancia. El valor estimado para el espesor de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub> es de 468 nm, un valor muy cercano a 455 nm obtenido por perfilometría para esta película. Si consideramos el espesor de 455 nm, el valor de  $n$  es de 4.73, por lo tanto, el valor de permitividad dieléctrica, ( $\epsilon = n^2$ ) para las películas C es de 18.66 ( $n = 4.33$ ) y para la película E es de 22.37 ( $n = 4.73$ ). Estos valores son superiores a la permitividad dieléctrica relativa para frecuencias altas reportadas en el Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (8.35) y Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (14.8) [10]. La velocidad con la que la luz se mueve dentro de la película depende de varios factores como rugosidad, cambios en la cristalinidad, etc.

En la Figura 4.16 muestra el espectro de reflectancia de una estructura Vidrio/FTO/CdS/(Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub> o Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>) cuando la luz incide del lado de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> b) y del vidrio c). Cuando la luz incide sobre la película se observa un valor de  $R$  de 34% para  $\lambda$  de 500-1000 nm; y cuando la luz incide sobre el vidrio el valor de  $R$  es de 7%.

Un recubriendo antirreflejante para una interface aire/Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub> ( $n = 4.32$ ) debe de tener su índice refracción ( $n_A$ ) cumpliendo con la relación entre los índices de refracción de aire ( $n_{aire}$ ) y el material de la película ( $n_{aire}$ ):

$$n_A = \sqrt{n_{aire}n_{aire}} \quad (4.4)$$

Donde  $n_{aire}$  es en índice de refracción del aire (1) y  $n_{pelicula}$  es el índice de refracción de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>1.76</sub>Se<sub>1.24</sub> (4.32). Por lo tanto, el índice de refracción de una película antirreflejante para el Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub> debe tener  $n = 2.07$ . Para la película de CdS se reporta un  $n = 2.3$ [10], el cual al estar en contacto con la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>1.76</sub>Se<sub>1.24</sub> actuaría como anti reflejante en la estructura de la celda. Para que esto suceda el espesor de la película de CdS debe de ser:

$$d = \frac{\lambda}{4n_A} \quad (4.5)$$

Para una  $\lambda = 600$  nm, el espesor de CdS debe ser de 72 nm y para  $\lambda$  de 800 nm, el espesor de CdS debe ser de 96 nm. En este estudio, el espesor de la película de CdS utilizada en la celda solar es de 100 nm, lo que aporta cierto beneficio antirreflejante a la estructura.

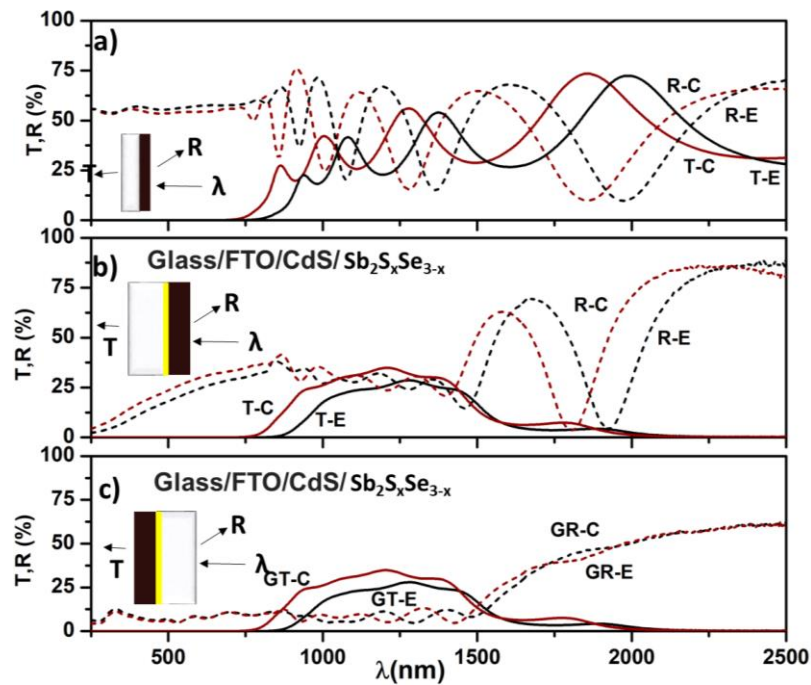


Figura 4.16 a) muestra el espectro de transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) de a) un sustrato vidrio/película C (Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub>) y vidrio/película E (Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.54</sub>). Se observa la transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) de una estructura Vidrio/FTO/CdS/(C-Sb<sub>2</sub>S<sub>1.76</sub>Se<sub>1.24</sub> o E-(Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>) cuando la luz incide del lado b) de la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> y c) del vidrio.

Una estimación práctica de la  $J_{sc}$  es  $J_{LC}$  (máxima densidad de corriente fotogenerada por un espectro AM 1.5 G, 1000 W/m<sup>2</sup>) para una celda solar en particular.

$$J_{LC} \left( \frac{mA}{cm^2} \right) = 0.1 q \sum_{\substack{\lambda=0 \\ \lambda \rightarrow \lambda_g}}^{\lambda_g} N_{ph\lambda} [1 - R_\lambda - T_\lambda] \Delta\lambda \quad (4.6)$$

Donde  $N_{ph\lambda}$  es el flujo de fotones incidentes sobre la celda solar,  $R_\lambda$  y  $T_\lambda$  es la reflectancia y la transmitancia de la estructura vidrio/FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, respectivamente. En una celda solar real, la función dependiendo de la longitud de onda,  $N_{ph}(\lambda)[1 - R_\lambda - T_\lambda]$  en un intervalo  $\lambda, 0 \rightarrow \lambda_g$  representa el flujo de fotones absorbidos, principalmente por el material absorbedor, pero también los absorbidos por el material ventana y el FTO. Se observa un déficit en  $J_{sc}$  comparado con  $J_{LC}$ . A esto se denomina pérdidas de “recolección o pérdida por diseño” de los portadores de carga fotogenerados en la celda solar.

En la Figura 4.17-a) muestra la densidad de corriente fotogenerada ( $J_L(\lambda)$ ) para las películas de CdS, C (Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub>) y E (Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>) para un espesor límite. En la Figura 4.17-b) muestra la integral de la función  $J_L(\lambda)$  en la región de longitud de onda  $0 \rightarrow \lambda_{Eg}$  en unidades de mA cm<sup>-2</sup> nm<sup>-1</sup> para predecir la corriente generada en una película de CdS. De los resultados mostrados en la Figura 4.17, utilizamos lo de la película C y E para estimar el déficit de densidad de corriente fotogenerada en una celda CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> (C o E). Los valores de  $J_L(\lambda)$  para la película de CdS, C y E son 5, 32 y 36 mA/cm<sup>2</sup>, respectivamente, que sería el resultado de la absorción completa de los fotones con energía mayor a la  $E_g$  para cada material y de la separación y recolección de los portadores de carga en los electrodos. La estimación asume que la EQ es 1, y así mismo, consideramos un espesor para la película C y E de 455 nm, y de 100 nm para CdS. Los valores de  $J_L$  estimados son de 2.9 mA/cm<sup>2</sup> para la película de CdS de 100 nm, de 27 mA/cm<sup>2</sup> para las películas C(Sb<sub>2</sub>S<sub>1.24</sub>Se<sub>1.76</sub>) de espesor de 455 nm y de 33 mA/cm<sup>2</sup> para E(Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>) de 455 nm.

Si consideramos las pérdidas por reflexión y la transmitancia real en las celdas, observamos que  $J_{LC}$  presenta un valor de 28 y 34 mA/cm<sup>2</sup> para las celdas C y E. La diferencia entre  $J_{LC}$  y  $J_L$  se produce por la diferencia en el crecimiento del Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> sobre un sustrato de vidrio y sobre CdS, como se observa en los patrones GIXRD (Figura 2.12, 2.13, 4.14 y 4.15).

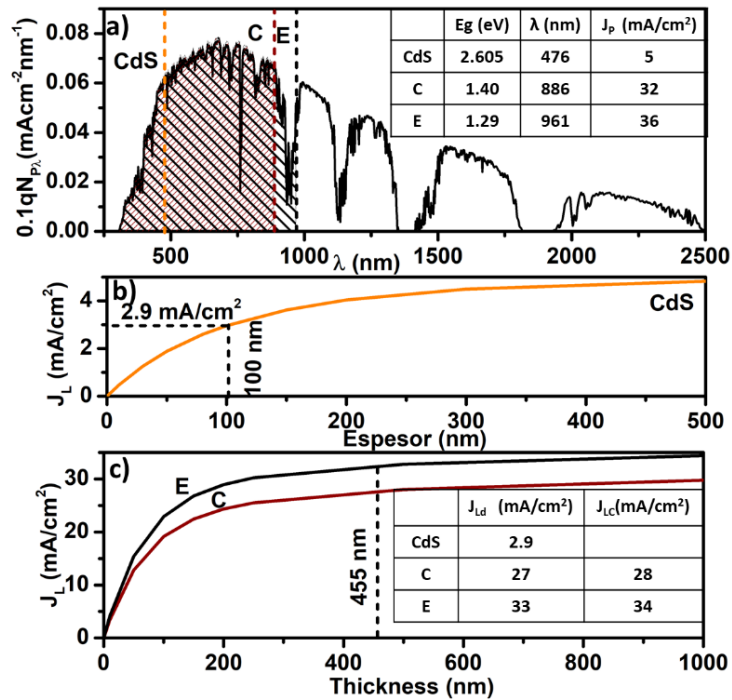


Figura 4.17 a) Densidad de corriente fotogenerada ( $J_L(\lambda)$ ) para las películas de CdS, C ( $\text{Sb}_2\text{S}_{1.24}\text{Se}_{1.76}$ ) y E ( $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ ) para un espesor limite, densidad de corriente foto-generada ( $J_L$ ) en función del espesor ( $d$ ) para b) la películas de CdS y c) para las películas C y E

### c) Característica J-V

La Figura 4.18 muestra las características  $J$ - $V$  de las celdas solares con estructura FTO/CdS(100 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  (455 nm)/C-Ag, con cada una de las películas A – E de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . El área de cada uno de estos dispositivos es de  $0.5 \text{ cm}^2$ . En la Tabla 4.6, se muestran los parámetros de estos dispositivos, y se observa que a medida que aumenta el contenido de selenio en la película absorbadora, el  $V_{oc}$  disminuye de 0.566 a 0.418 V y la  $J_{sc}$  aumenta de 9.65 a 31.5 mA/cm<sup>2</sup>. La tendencia de la  $J_{sc}$  es comprensible debido a la disminución de la  $r_s$  de 46 a 7  $\Omega \text{ cm}^2$  en las celdas, que también implica un aumento en el  $FF$  de 0.38 a 0.52 y un aumento de  $\eta$  de 2.08 a 6.84%. Para la celda solar A, la  $J_{sc}$  está muy por debajo de lo previsto para una absorción óptica y foto generación de densidad de corriente de este material. El valor estimado para la película A con composición  $\text{Sb}_2\text{S}_{2.05}\text{Se}_{0.95}$  y  $E_g$  de 1.51 eV es de 22 mA/cm<sup>2</sup>. Este déficit de  $J_{sc}$  se puede asociar a una absorción incompleta de la radiación solar en la película. Sin embargo, esta razón no es la única y se evidencia en la celda E con una  $J_{sc}$  de 31.4 mA/cm<sup>2</sup> que representa 87.5% de la  $J_L$  estimada para este dispositivo.



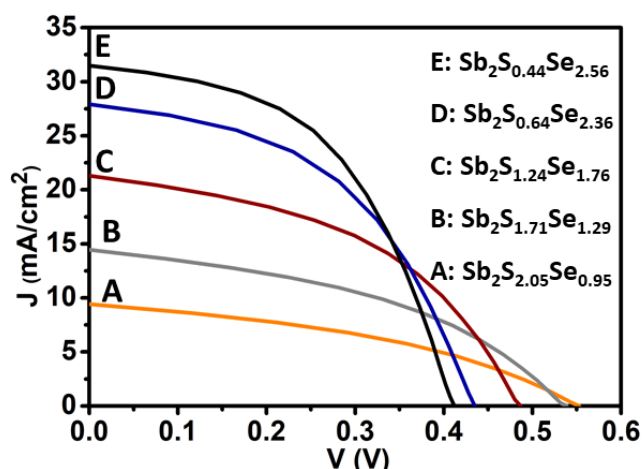


Figura 4.18 Curvas  $J$ - $V$  de las celdas solares A - E con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag con área de 0.5 cm<sup>2</sup>.

La disminución de la  $E_g$  de la muestra A de 1.51 eV con respecto a la muestra E de 1.29 eV, explica el aumento de  $J_L$  de 28 a 36 mA/cm<sup>2</sup> que se observa en la columna 5 de la Tabla 3.2. Sin embargo, la diferencia notable de  $J_{sc}$  entre la celda A con 9.65 mA/cm<sup>2</sup> y la celda E con 31.5 mA/cm<sup>2</sup>, hace notar que la razón de esta diferencia no es por falta de absorción óptica y fotogeneración de portadores de carga, sino que está relacionada con las recombinaciones. Una forma de evaluar las recombinaciones es a través de producto  $\mu\tau$  discutido en la sección 2.3.2.4 El aumento de conductividad eléctrica de la muestra A bajo iluminación es de  $3.5 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  y en la muestra E es de  $2 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , un valor mayor por un factor de 57.

La razón de la tasa de absorción volumétrica de fotones y la tasa de generación de portadores de carga (bajo iluminación de una lámpara de halógeno tungsteno) entre estos dos materiales se percibe a través de la razón  $J_L$  en estas muestras,  $28/36 = 0.78$ . Así pues, la diferencia en la fotoconductividad sugiere un producto  $\mu\tau$  de la película E de casi 44 veces mayor ( $57 \times 0.78 = 44$ ) que en la película A. Así mismo, la longitud de difusión  $L = [(k_B T/q)\mu\tau]^{1/2}$  a  $T = 300 \text{ K}$  en la muestra E es 6.6 veces mayor que en la muestra A. Esta menor longitud de difusión en las celdas A, sugerida por la menor conductividad en la película, implica una rápida recombinación de los portadores de carga fotogenerados en ella. En consecuencia, las recombinaciones serían la razón del déficit de  $J_{sc}$ .

Tabla 4.6 Parámetros de las celdas solares A - E en un área de 0.5 cm<sup>2</sup> y 1 cm<sup>2</sup>. También se presenta las características de un prototipo de modulo fotovoltaico de 7 cm<sup>2</sup> de la película E: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente fotogenerada ( $J_{sc}$ ), resistencias en serie ( $r_s$ ) y en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ )

<b>Celda 0.5 cm<sup>2</sup></b>	<b><math>V_{oc}</math> (V)</b>	<b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>r_s</math> (<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>r_p</math> (<math>\Omega</math> cm<sup>2</sup>)</b>	<b>FF</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
A	0.566	9.65	46	225	0.38	2.1
B	0.541	14.7	25	205	0.43	3.4
C	0.496	20.8	14	180	0.46	4.7
D	0.435	27.9	10	160	0.48	5.9
E	0.418	31.5	7	210	0.52	6.8
<b>Celda 1 cm<sup>2</sup> simulador solar</b>						
A	0.554	10.4	34	80	0.30	1.7
B	0.514	14.9	16	76	0.36	2.7
D	0.434	22.9	7.7	81	0.41	4.1
E	0.396	26.3	5	127	0.48	5.0
<b>Celda 1 cm<sup>2</sup>, radiación solar con intensidad de 980 W/m<sup>2</sup>; <math>J_{sc}</math> normalizada a 1000 W/m<sup>2</sup></b>						
A	0.544	10.5	42	67	0.28	1.6
B	0.528	13.6	21	69	0.35	2.5
D	0.445	21.5	10	78	0.39	3.7
E	0.407	27.1	7	91	0.43	4.7
<b>Prototipo de módulo de 7 cm<sup>2</sup> (7 celdas de 1 cm<sup>2</sup> conectadas en serie medidas bajo radiación solar de 980 W/m<sup>2</sup>)</b>						
E	2.82	25.2	5.7	122	0.49	4.88

**c) Eficiencia cuántica externa**

De la medición de EQE presentada en la Figura 4.19 podemos comprender el origen de la disparidad en la  $J_{sc}$  de las celdas. Los espectros tienen una notable diferencia, aunque las celdas utilizan absorbedores con espesores muy similares (455 nm). En particular esto se observa en longitudes de onda largas. El valor máximo de EQE para la celda A es de 0.6 a una longitud de onda de la radiación de 500 nm, mientras que para la celda E, el máximo se mantiene por encima de 0.8 en el intervalo de longitud de onda de 480-820 nm.

Para la celda A, los valores de EQE bajos en longitudes de onda largas implica recombinaciones de portadores de carga fotogenerados hacia el contacto, lo que se causa altos valores de  $r_s$  para este dispositivo [55]. En la Tabla 2.9 encontramos que el 90% del Se evaporado en el Crisol-2 se destina a enriquecer la composición química en el contenido de Se de la película, por lo tanto, queda muy poco Se disponible para sustituir sitios de Sb y aumentar la conductividad eléctrica o el tamaño de cristal en el absorbedor. En los patrones

DRX de la Figura 2.12, 2.13 y en la Tabla 2.11 encontramos que en la superficie de la película el Se está agotado, reduciendo su particularidad tipo-p. Esto es una característica no deseable para dispositivos fotovoltaicos porque evitaría la formación de un campo eléctrico trasero que serviría como barrera entre los electrones y el contacto trasero.

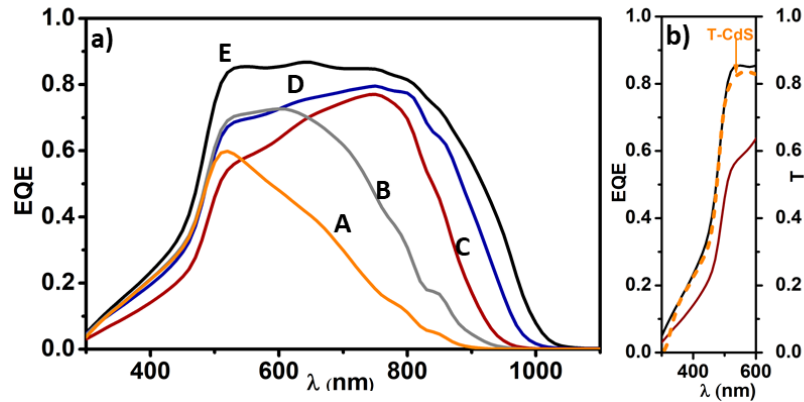


Figura 4.19 a) Curvas de EQE vs  $\lambda$  de las celdas A-E, b) EQE de las celdas solares A y B y transmitancia óptica para una película de CdS (eje vertical derecho).

Al utilizar la primera derivada de EQE (Figura 4.20) observamos los máximos y los mínimos de la función. Una estimación de la  $E_g$  del material absorbedor la encontramos en los mínimos de  $d(\text{EQE})/d\lambda$  en longitudes de onda largas [117,118]. Para la muestra A se encuentra un mínimo en aproximadamente 860 nm que corresponde a una  $E_g$  de 1.44 eV. Sin embargo, observamos otro punto de inflexión a 809 nm (1.53 eV) que es más cercana a la estimación obtenida por el método Tauc. Este comportamiento se observa en todos los dispositivos. Para la celda B, observamos picos a 870 nm (1.42 eV) y a 809 nm (1.53 eV), mientras para C, se observa un pico muy ancho alrededor de 860 nm, este pico podría ser la superposición de picos muy cercanas sobre todo uno alrededor de 885 nm (1.40 eV). También observamos un pico en 820 nm (1.51 eV). La misma situación se presenta en la muestra D, observando un pico muy ancho alrededor de 939 nm (1.32 eV) y un segundo pico a 864 nm. En la muestra E observamos un pico principal en 961 nm (1.29 eV). El pico que aparece para  $\lambda = 450$ , está asociado a la absorción de la película de CdS como se observa en la curva de transmitancia en la Figura 4.19-a). Y la naturaleza de los puntos de inflexión que se encuentran en longitudes de onda menores a la  $E_g$  y mayores a la  $E_g$  de CdS, son asociados a las interferencias ópticas que existen dentro de la estructura por la presencia de múltiples capas de semiconductores como se observa en la Figura 4.16.

De acuerdo con EQE, en los dispositivos, la absorción no se produce a la longitud de onda correspondiente a la  $E_g$ , se produce en longitudes de onda más largas, lo que sugiere que está presente un material con una  $E_g$  menor (regiones con un mayor contenido de Se) dentro de

la película. De acuerdo con el análisis de GIXRD, dicha capa se encuentra cerca de la interface CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>. Hay que considerar que los valores obtenidos para la  $E_g$  se estimaron mediante la medición de  $T$  y  $R$  de películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> depositadas sobre sustratos de vidrio, mientras que para la medición de EQE, la película se encuentra depositada sobre un sustrato de Vidrio/FTO/CdS. Los patrones GIXRD (Figura 2.12, 2.13), mostraron que la orientación de los granos cristalinos es muy distinta en los dos casos, en consecuencia, se modifican las propiedades ópticas de las películas sobre sustrato de vidrio y en la estructura de la celda.

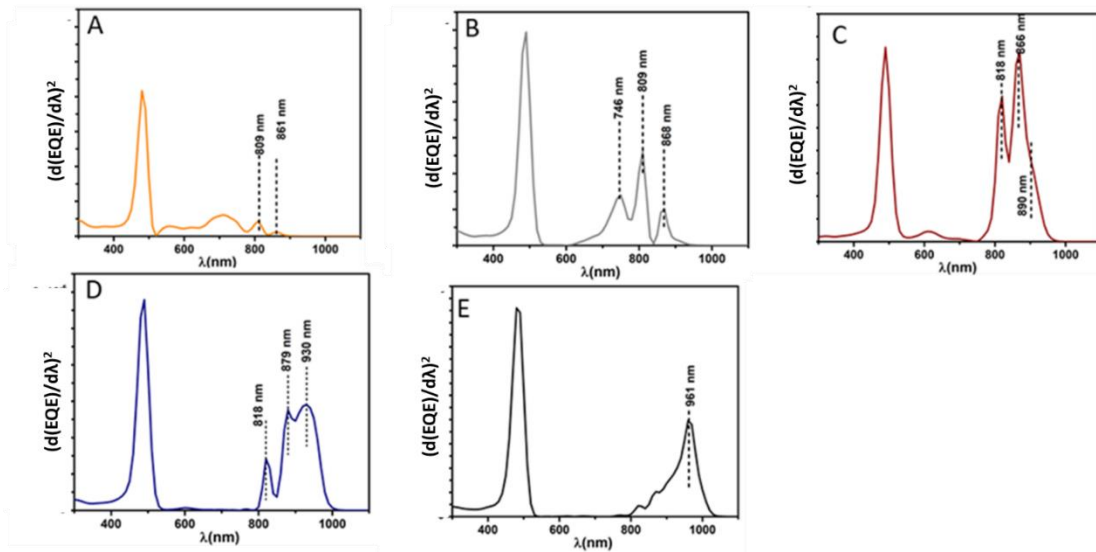


Figura 4.20 La grafica muestra un ajuste cuadrático de la  $d(EQE)/d\lambda$  en función de la longitud de onda para determinar mejor los puntos de inflexión en el análisis.

#### ***d) Análisis estadístico y escalabilidad de las celdas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>***

La Figura 4.20 ilustra la dispersión en los valores de los parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $r_s$ ,  $r_p$  y  $\eta$  obtenidos para 10 celdas de cada experimento A - E con área de 0.5 cm<sup>2</sup>. Se observan claramente las tendencias de la  $J_{sc}$  y el  $V_{oc}$  con respecto a la  $E_g$ . En la primera parte de la Tabla 4.6 se observa la variación sistemática de los parámetros con respecto al contenido de Se en la película absorbadora de las celdas de A hasta la E, el  $V_{oc}$  disminuye de 0.566 a 0.418 V y la  $J_{sc}$  aumenta de 9.65 a 31.5 mA/cm<sup>2</sup>. La tendencia al aumento de  $J_{sc}$  con el contenido de Se es contrario a lo que sucede con  $r_s$  pues las celdas muestran una disminución de 46 a 7  $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Esto conduce a que el  $FF$  se eleve de 0.38 a 0.52, y por lo tanto, observamos un aumento en la  $\eta$  de 2.1 a 6.84%. Los valores de  $FF$  siguen siendo muy inferiores al valor de 0.75 considerado para predecir  $\eta$  de 12.4 y 14.5% para las celdas A y E, respectivamente.

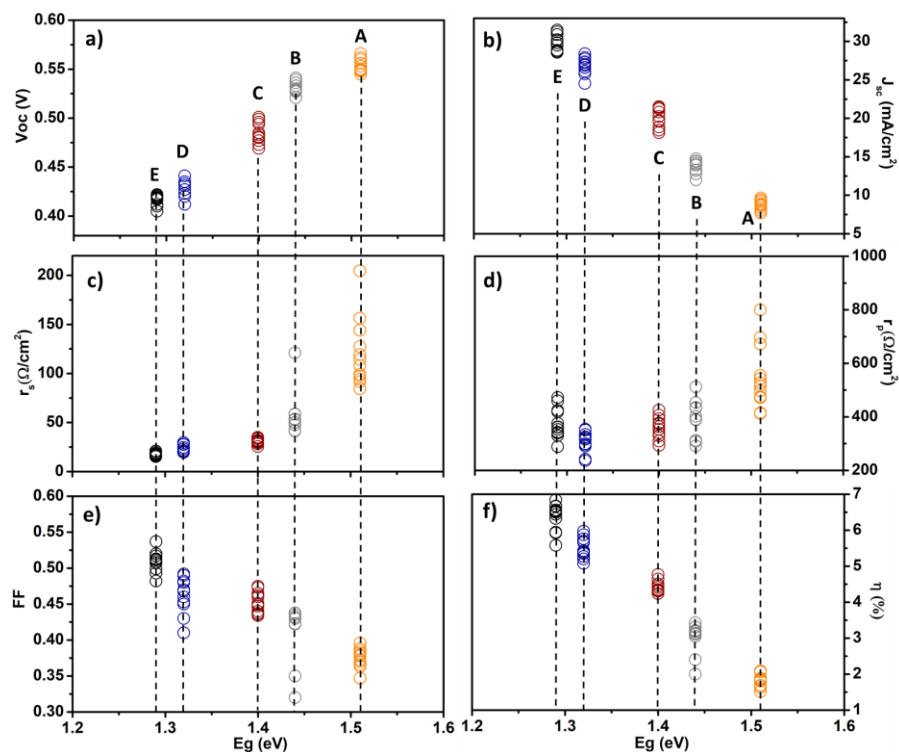


Figura 4.21 Distribución de los valores en los parámetros: voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente fotogenerada de cortocircuito ( $J_{sc}$ ), resistencias en serie ( $r_s$ ) y en paralelo ( $r_p$ ), factor de llenado ( $FF$ ) y eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ) vs  $E_g$ .

La Figura 4.22 describe las características  $J - V$  de las celdas solares A, B, D y E con un área de  $1 \text{ cm}^2$ . En la Tabla 4.6 se observa una disminución muy significativa en la  $J_{sc}$  en todas las celdas en comparación a las que tiene un área de  $0.5 \text{ cm}^2$ . Este cambio es atribuido al aumento en los valores de  $r_s$ .

En la Figura 4.23, se presenta un prototipo de modulo fotovoltaico con un área activa de  $7 \text{ cm}^2$  que consiste en siete celdas de la película E, conectadas en serie. Este módulo presenta una potencia máxima de  $34.2 \text{ mW}$ , con una eficiencia de conversión fotovoltaica de  $4.88\%$ . La  $I_{sc}$  que presentan cada una de las celdas es de  $25 \text{ mA}$ , por lo tanto, la  $J_{sc}$  es de  $25 \text{ mA/cm}^2$  e implica una reducción considerable de  $J_{sc}$ .

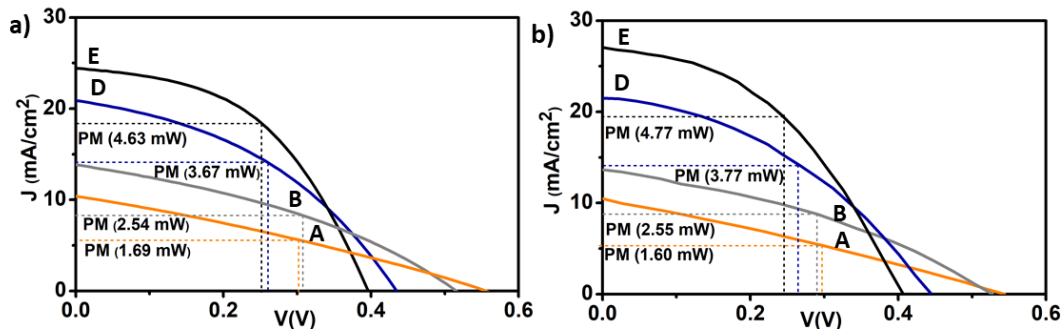


Figura 4.22 Curvas  $J$ - $V$  de las celdas solares A - E con estructura FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag con área de 1 cm<sup>2</sup>, a) utilizando un simulador solar y b) bajo radiación solar (980 W/m<sup>2</sup> y la  $J_{sc}$  fue normalizada a 1000 W/m<sup>2</sup>).

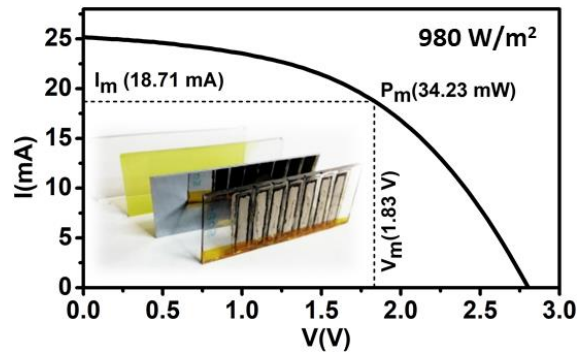


Figura 4.23 Característica  $I$ - $V$  de un prototipo de modulo fotovoltaico con un área activa de 7 cm<sup>2</sup> que consiste en siete celdas de la película E conectadas en serie, medido bajo radiación solar a 980 W/m<sup>2</sup>.

### e) Estabilidad de las celdas

Para estudiar la estabilidad de los dispositivos, se realizaron mediciones  $J$  -  $V$  bajo condiciones de almacenamiento y temperatura. Las celdas solares descritas en este capítulo se prepararon en septiembre de 2019 y se mantuvieron dentro de una caja Petri, sin ningún tipo de encapsulado y expuestas a las condiciones atmosféricas de Temixco, Morelos (Humedad y temperatura a la sombra) hasta marzo de 2020. En esta fecha fueron sometidas a condiciones de estrés térmico y se registró el comportamiento  $J$  -  $V$  de los dispositivos. Las celdas se mantuvieron bajo radiación solar durante más de 12 h a casi 1000 W/m<sup>2</sup> de intensidad. También se mantuvieron a una temperatura de 80 °C en un horno de secado durante 72 h. La celda E que en un inicio mostró una eficiencia de 6.84%, perdió 17% de su eficiencia original después de 7 meses de envejecimiento, de ser sometidas a estrés térmico y exposiciones constantes a la radiación solar. Para la celda D, el valor de eficiencia paso de 5.9% a 5%.

Se realizó una estimación de  $J_{sc}$  a partir de la medición de EQE. En el dispositivo D se observa un cambio de  $21.9 \text{ mA/cm}^2$  (Figura 4.18) a  $21.1 \text{ mA/cm}^2$  (Figura 4.25) que representa menos de 4% de pérdidas en  $J_{sc}$ . Para la celda E estos valores cambian de  $25.8 \text{ mA/cm}^2$  (Figura 4.18) a  $24.2 \text{ mA/cm}^2$  (Figura 4.25) con una reducción de 6%.

En la Figura 4.26 muestra la curva  $I - V$  del módulo ME7 y señala un comportamiento similar a la celda E. Después de 7 meses de envejecimiento, el dispositivo mostró un decaimiento de  $V_{oc}$  de  $2.82 \text{ V}$  a  $2.71 \text{ V}$  que representa el 4% de su valor inicial. La eficiencia de conversión fotovoltaica se ve afectada por la drástica reducción de  $r_p$  de  $122$  a  $31 \text{ } \Omega/\text{cm}^2$ , lo que conduce a una reducción del  $FF$  de  $0.49$  a  $0.36$  y la eficiencia de conversión cae de  $4.88$  a  $3.65\%$ .

El parámetro más afectado bajo estas condiciones es el  $FF$  en ambas estructuras como se observa en la Tabla 4.7. Estos dispositivos no tienen ningún tipo de encapsulado y estas pérdidas se pueden evitar con algún recubrimiento de resina de poliéster como lo indica Nair et al., [71].

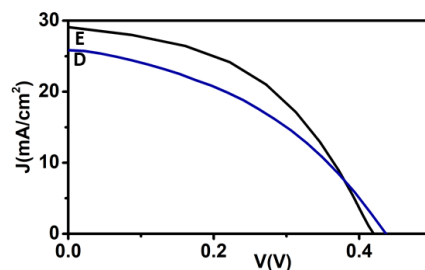


Figura 4.24 Características de las celdas solares D y E registradas después de ser calentadas adurante 72 h a  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$  y expuestas a la radiación solar durante 12 h en Marzo de 2020.

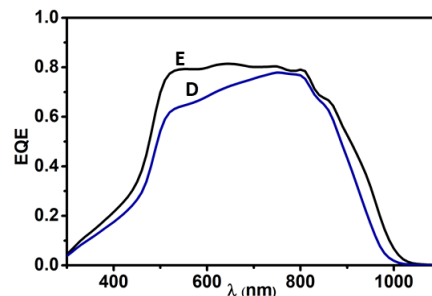


Figura 4.25 Curva EQE de las celdas solares D y E registradas después de ser calentadas adurante 72 h a  $80 \text{ } ^\circ\text{C}$  y expuestas a la radiación solar durante 12 h en Marzo de 2020.

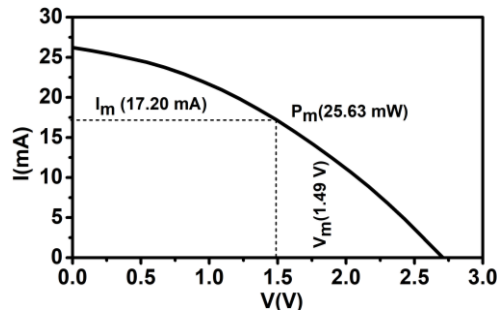


Figura 4.26 Característica  $I - V$  de un prototipo de módulo fotovoltaico con un área activa de  $7 \text{ cm}^2$  que consiste en siete celdas de la película E conectadas en serie, medido bajo radiación solar a  $980 \text{ W/m}^2$  después de ser calentadas durante 72 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y expuestas a la radiación solar durante 12 h en marzo de 2020.

Tabla 4.7 Parámetros de las celdas solares D y E en un área de  $0.5 \text{ cm}^2$ ; y de un prototipo de módulo fotovoltaico de  $7 \text{ cm}^2$  de la película E conectadas en serie, medidos después de ser calentadas durante 72 h a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  y expuestas a la radiación solar durante 12 h en marzo de 2020.

Celda $0.5 \text{ cm}^2$	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ ( $\text{mA/cm}^2$ )	$r_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$r_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$FF$	$\eta$ (%)
D	0.439	25.8	11	132	0.44	5
E	0.418	29.1	7	94	0.47	5.7
Modulo						
ME7	2.71	26.2	5.8	31.1	0.36	3.65

#### 4.3.2.2 Bicapa de ZnS/CdS en celdas solares de $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$

En la sección 3.2.3.1 discutimos como ajustar la  $E_g$  del CdS a valores óptimos mediante la variación de las fracciones molares de Zn y Cd, Figura 3.11. Se presenta la incorporación de una capa de ZnS entre TCO y CdS. Y el efecto que tiene sobre el desempeño de las celdas solares de sulfuro-selenuro de antimonio. La aplicación de una bicapa de ZnS/CdS en una estructura fotovoltaica de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  que permitió ampliar la  $E_g$  y así mismo reducir el espesor de la película de CdS [119,120].

Para depositar la película de ZnS sobre los sustratos de vidrio/FTO, se utilizó el método de depósito químico reportado por Nair et al., [121]. En un vaso de precipitado con agitación, se agregaron secuencialmente una solución 2.5 ml de 1 M  $\text{ZnSO}_4$ , 2.7 mL de 3.7 M



trietanolamina ( $N(CH_2CH_2OH)_3$ ), 2.2 mL de una solución búfer  $NH_3/NH_4OH$  de pH 10, 1 mL de tioacetamida ( $CH_3CSNH_2$  (TA)), y 91.6 mL de agua desionizada. Los sustratos se colocaron dentro de la solución y el depósito tuvo una duración de 12 h a una temperatura de  $25^\circ C$ . Se producen películas de ZnS de 50 nm, lo cual fue establecido previamente. De acuerdo con el análisis óptico de las películas delgadas depositadas sobre vidrio, la película de ZnS presenta una  $E_g$  de 3.76 eV (Figura A4) y una conductividad en oscuridad del orden de  $10^{-7} \Omega^{-1} cm^{-1}$  (Figura A5). Los detalles de las características de las películas de ZnS, CdS, y ZnS/CdS utilizadas en este estudio se encuentran en el Apéndice 1.

Para completar la estructura FTO/ZnS/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>/C-Ag, se utilizó la metodología descrita en la sección 4.2.1.1 (estructura E).

En la Figura 4.27, se muestra la característica  $J - V$  de una celda solar A (FTO/CdS(100 nm)/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag) y B (FTO/ZnS(50 nm)/CdS(70 nm)/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag), los parámetros para cada dispositivo se muestran en la Tabla 4.8. Existe una ganancia de  $J_{SC}$  (31.4 a 32.9 mA/cm<sup>2</sup>) de casi 4% en la celda B. Esto se atribuye a la reducción del espesor de la película de CdS de 100 a 70 nm. También podemos observar un ligero aumento de  $V_{OC}$  de 17 mV.

En esta investigación, la metodología para desarrollar las capas absorbedoras utiliza una temperatura de sustrato de 425-450 °C. Por lo tanto, la exposición de los sustratos de ZnS/CdS a estas temperaturas puede promover la difusión de Cd en la capa ZnS y formar una pequeña capa de Zn<sub>x</sub>Cd<sub>1-x</sub>S [120]. Sin el tratamiento térmico, la conductividad casi intrínseca del ZnS podría causar una difusión de electrones del CdS hacia el ZnS, dejando al CdS con una concentración de portadores de carga menor lo que disminuiría el nivel de fermi y causaría que el voltaje interno de la unión, en el ancho de la zona de agotamiento disminuirían. De acuerdo con los resultados  $J-V$ , esto no sucede.

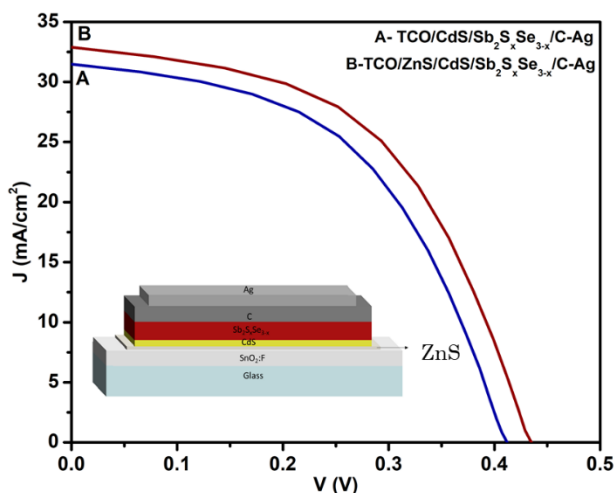


Figura 4.27  $J$ - $V$  de las celdas solares con estructura A) FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag bajo radiación de 1000 W/m<sup>2</sup>

Tabla 4.8 Comparación de los parámetros  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$ ,  $r_s$ ,  $r_p$  y  $\eta$  de las celdas solares A) FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag bajo radiación de 1000 W/m<sup>2</sup>

Celda	$V_{oc}$ [V]	$J_{sc}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$r_s$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$r_p$ [ $\Omega$ cm <sup>2</sup> ]	$FF$	$\eta$ [%]
A: CdS(100 nm)	0.418	31.4	7.44	212	0.52	6.84
B: ZnS/CdS(70 nm)	0.435	32.9	7.13	157	0.514	7.35

La Figura 4.28 muestra la característica EQE de las celdas solares. Se observa un pequeño aumento de EQE en dos regiones con la incorporación de la capa de ZnS, el primer aumento ocurre en la región de longitudes de onda entre 350 y 450 nm y otro entre 450 y 850 nm que está relacionada con la generación de pares electrón-hueco por el absorbedor.

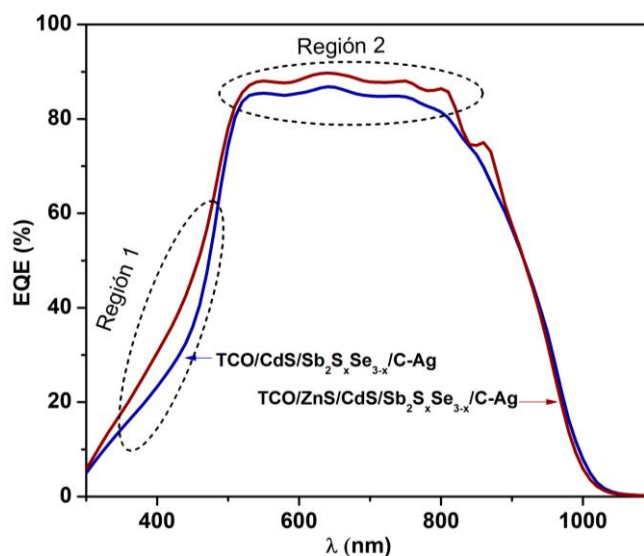


Figura 4.28 Característica EQE de las celdas solares A) FTO/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag y B) FTO/ZnS/CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.44</sub>Se<sub>2.56</sub>/C-Ag.

## 4.4 Conclusiones

Con el uso de  $\text{SbCl}_3$  con punto de fusión de  $73\text{ }^\circ\text{C}$  adicionado al precipitado químico de Sb-Se-S para la evaporación térmica se alcanzó una eficiencia de conversión de  $5.5 - 6.2\%$  en las celdas solares con estructura  $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}/\text{C}-\text{Ag}$ . Para una película de composición  $\text{Sb}_2\text{S}_{0.7}\text{Se}_{2.3}$  con brecha de energía ( $E_g$ ) de  $1.43\text{ eV}$  se observó un  $FF$  de  $0.50$ ,  $V_{oc}$ , de  $0.503\text{ V}$  y  $J_{sc}$ , de  $25.0\text{ mA}/\text{cm}^2$  con eficiencia de  $6.2\%$ . Se desarrolla un prototipo de módulo funcional capaz de encender diodos emisores de luz (LED-azul) a  $2.8\text{ V}$  con una potencia  $13.5\text{ mW}$ .

Introduciendo una capa HRT de  $\text{SnO}_2$  permite reducir el espesor de la capa de  $\text{CdS}$  a  $60\text{ nm}$  sin perjudicar la eficiencia de los dispositivos, alcanzando una eficiencia de conversión fotovoltaica de  $4\%$ .

En la investigación se muestra la posibilidad de desarrollar una estructura libre de  $\text{CdS}$  sustituyéndola por una capa de  $\text{ZnO}$ . El dispositivo muestra un  $V_{oc}$  de  $0.378\text{ V}$ , una  $J_{sc}$  de  $17\text{ mA}/\text{cm}^2$  y un  $FF$  de  $0.38$ , la eficiencia de conversión fotovoltaica es de  $2.44\%$  en un área de  $0.25\text{ cm}^2$ .

Se observa una variación sistemática de los parámetros eléctrico en los dispositivos con respecto al contenido de Se/S en la película de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ . Se observa que a medida que aumenta el contenido de selenio en la película absorbadora, el  $V_{oc}$  disminuye de  $0.566$  a  $0.418\text{ V}$ , y la  $J_{sc}$  aumenta de  $9.65$  a  $31.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ . La tendencia de la  $J_{sc}$  es comprensible debido a la disminución de la  $r_s$  de  $46$  a  $7\text{ }\Omega\text{ cm}^2$  en las celdas, que también implica un aumento en el  $FF$  de  $0.38$  a  $0.52$  y un aumento de  $\eta$  de  $2.08$  a  $6.84\%$  en un área de  $0.5\text{ cm}^2$ . Introducir una capa de  $\text{ZnS}$  a la estructura permitiendo reducir el espesor del  $\text{CdS}$  hasta  $70\text{ nm}$ . Este dispositivo alcanza una eficiencia de conversión fotovoltaica de  $7.35\%$  en un área de  $0.5\text{ cm}^2$ , que es la mejor celda solar obtenida en esta investigación.

Las celdas solares sin encapsulado mostraron estabilidad apreciable bajo almacenamiento, temperaturas elevadas y radiación solar. Esto sugiere que mejoras en la eficiencia a través de la optimización de la capa ventana y buscando maneras de incorporar una capa  $p^+$  antes del contacto trasero redituara en celdas solares viables hacia una nueva tecnología fotovoltaica.

## CONCLUSIONES GENERALES

---

Este trabajo presenta el estado actual sobre celdas solares de calcogenuros de antimonio y las posibles capas ventana/buffer que pueden mejorar la eficiencia actual. La técnica de evaporación térmica con doble crisol permite desarrollar películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  con una variación en la composición a través del espesor. En este trabajo, se describe el depósito de películas de sulfuro selenuro de antimonio utilizando calcogenuros de antimonio obtenidos por dos vías diferentes de polvos como fuente de evaporación. Una de las fuentes fue sólidos de Sb-S-Se, obtenido por coprecipitación en una solución que contiene complejos de antimonio, tiourea, y selenosulfato de sodio y la otra fuente fue una mezcla preparada a partir de polvos de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (Sigma- Aldrich). Una sal de bajo punto de fusión como el  $\text{SbCl}_3$  mezclada con estos sólidos en cada caso, ayudó a modificar la morfología de las películas delgadas obtenidas.

Para el caso de la fuente de evaporación de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  comerciales, la evaporación procedió con las mezclas de los compuestos de Sb en diferentes cantidades en el crisol 1 y de Se en el crisol 2. El  $\text{SbCl}_3$  y el Se fueron utilizados para promover la cristalización de las películas a 425 – 450 °C. A partir de los resultados de EDS y GIXRD, observamos que el vapor de Se se incorporó principalmente para alterar la composición química hacia valores de  $x$  más bajos, y que el alto vacío y el calentamiento posterior al depósito de la película agotó el contenido de Se en la superficie. Llegamos a la conclusión de que existe la necesidad de proporcionar el vapor de Se durante el tratamiento térmico posterior al depósito, de modo que las celdas solares se beneficien de un campo eléctrico trasero.

Se desarrollaron celdas solares de película delgada de sulfuro selenuro de antimonio,  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  ( $x$ , 0.44 – 2.05), obtenidas por evaporación térmica en vacío de los sólidos de calcogenuros de antimonio antes mencionados. Se utilizaron películas delgadas de CdS, ZnO, o CdS-ZnS como capas buffer/ventanas y C (grafito) como contacto trasero. La estructura de la celda se calentó a 300 °C, el calentamiento parece asegurar la estabilidad operativa de los dispositivos. La celda solar con una capa ventana de CdS de 100 nm con estructura vidrio/FTO( $\text{SnO}_2$ :F)/CdS(100 nm)/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag, mostró un  $V_{oc}$  de 0.418 V,  $J_{sc}$  de 31.4 mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $FF$  de 0.52 y una  $\eta$  de 6.84%. Reduciendo el espesor de la capa de CdS a 70 nm e incorporando una capa de ZnS como capa buffer, la estructura FTO/ZnS-CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_{0.44}\text{Se}_{2.56}$ /C-Ag mostró un ligero aumento en los parámetros de la celda solar obteniendo valores de  $V_{oc}$  de 0.435 V,  $J_{sc}$  de 32.9 mA  $\text{cm}^{-2}$ ,  $FF$  de 0.52 y una  $\eta$  de 7.34%, que es el mejor valor que se reporta en este trabajo. Se muestra la estabilidad de las celdas solares y un prototipo de módulo fotovoltaico, después de 1 año de almacenamiento desde su fabricación. La celda de 6.8% perdió tan solo el 17% de su eficiencia después de 7 meses

de su fabricación, sin ningún tipo de encapsulado y bajo exposición constante a la radiación solar.

Al sustituir la capa de CdS con ZnO, la celda solar de heterounión de ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>0.8</sub>Se<sub>2.2</sub> presentó valores de  $V_{oc}$  de 0.378 V, una  $J_{sc}$  de 17 mA/cm<sup>2</sup> y un  $FF$  de 0.38, la eficiencia de conversión fotovoltaica es de 2.44%. Considerando la variación en las posiciones de las bandas de energía con respecto a la composición atómica de las películas de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, la elección de una capa ventana diferente a CdS debe ser prudente. De acuerdo con el análisis la heterounión ZnO/Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> presentan valores de  $\Delta EC$  de -0.45 a -0.15 eV que producen recombinaciones en la interface.

En este trabajo, se estableció la necesidad de lograr una mayor conductividad eléctrica para las películas absorbedoras mediante la evaluación de la eficiencia de las celdas solares. Con la conductividad eléctrica de  $3.7 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  –  $180 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  de las películas delgadas absorbedoras de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> con una variación de x entre 2.05 (de la película A, Sb<sub>2</sub>S<sub>2.05</sub>Se<sub>0.95</sub>) a 0.445 (de la película E, Sb<sub>2</sub>S<sub>0.445</sub>Se<sub>2.555</sub> de este trabajo), las celdas solares que incorporan dichas películas absorbedoras pueden mostrar eficiencia de 12.4% (x = 2.05) al 14.5% (x = 0.44). A partir de las estimaciones preliminares, encontramos que la eficiencia de las celdas A y E podría mejorarse a 16.2% y a 19.5%, respectivamente, si la conductividad eléctrica de las películas aumenta en tres órdenes de magnitud. Sin embargo, esto exige una concentración de portadores mayoritarios (huecos) de  $10^{12}$  –  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$ , lo que puede ser difícil de lograr mediante la presencia de vacancias de Sb debido al efecto compensador producido por las vacancias de S/Se a temperaturas altas durante el depósito de las películas. Algunos estudios informan sobre la posibilidad de impurificar con C o Sn para aumentar la conductividad de tipo-p de las películas. Se necesita un análisis más profundo sobre este tema.

De acuerdo con la simulación en SCAPS-1D de los dispositivos de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub>, el gradiente de composición en la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> facilita una oportunidad de diseñar dispositivos con una mayor eficiencia de conversión fotovoltaica. Los dispositivos con un gradiente de composición en la película de Sb<sub>2</sub>S<sub>x</sub>Se<sub>3-x</sub> alcanzan eficiencias hasta 36% más altas que los que presentan una composición uniforme. Para una película con composición graduada se obtiene una eficiencia máxima de 19.6% cuando la composición en la interface (región A) se acerca a  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se}) = 0$  y la composición en la superficie (región B)  $\text{Se}/(\text{S}+\text{Se}) = 1$ .

Las películas delgadas de SnS con estructura ortorrómbica y  $E_g$  de 1.1 eV o de estructura cubica con  $E_g$  de 1.66-1.76 eV, fueron considerados para realizar simulaciones en SCAPS-1D. Sin embargo, los valores de MBC están muy por debajo de los valores de MBC de los materiales ventana utilizados convencionalmente. Esto significa una unión con una discontinuidad de tipo “Cliff” con la mayoría de las diferentes capas ventana. Debido a la baja afinidad electrónica del SnS-CUB, se propone una heterounión con Cd<sub>0.2</sub>Zn<sub>0.8</sub>S que tiene

una afinidad electrónica  $-3.68$  eV y una  $E_g$  de  $3.3$  eV. La heterounión es de tipo “Cliff” con una discontinuidad en la banda de conducción de  $\Delta EC$  de  $0.32$  eV. Esta es menor a la que se presenta en la heterounión CdS/SnS-CUB.

La necesidad de llevar la eficiencia de conversión de estas celdas hacia el 20% es obvia, al observar el estado actual de las tecnologías fotovoltaicas comerciales en el año 2021, que superan dicha eficiencia de conversión en módulos fotovoltaicos. Aún falta un largo camino por recorrer en cuanto a investigación sobre celdas solares de calcogenuros de antimonio o de estaño. Lo que fue presentado en este trabajo de investigación demuestra la factibilidad de estos dispositivos y da algunas pautas para mejorar el rendimiento de las celdas solares basadas en estos materiales.

## Trabajos a futuro

En función de la investigación sobre películas delgadas, celdas solares y simulaciones realizadas en la presente tesis se considera prestar atención a los siguientes aspectos:

En ese trabajo, EQE cae continuamente desde su máximo de 0.8 en longitudes de onda por debajo de 700 nm, hacia cero a 1050 nm, que es el  $\lambda_g$  del absorbedor de  $Sb_2S_{0.44}Se_{2.56}$  que presenta la mejor eficiencia de 7.35% en este trabajo. Esta limitación conduce al déficit en la  $J_{sc}$  observada. Este fenómeno involucra dos parámetros importantes de los materiales absorbedores: la densidad de portadores de carga mayoritarios  $p_p$  y la longitud de difusión de los portadores de carga. La  $p_p$  se debe encontrar cerca de  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ . Este factor provoca que la zona de agotamiento se distribuya hacia el absorbedor. Algunos estudios informan sobre la posibilidad de impurificar con C o Sn para aumentar la conductividad de tipo p de las películas. Sin embargo, se recomienda un análisis sobre este tema para averiguar posibilidades para lograr este valor de  $p_p$ .

Otro parámetro importante es la longitud de difusión de los portadores de carga. En este trabajo, se demostró la necesidad de optimizar la morfología de la capa absorbedora y aumentar su conductividad eléctrica para mejorar el rendimiento de los dispositivos. La morfología debe ajustarse cuidadosamente. Aquí se presentó un método de depósito por evaporación térmica en vacío añadiendo  $SbCl_3$ , para mejorar la morfología. Sin embargo, recientemente se informó que las impurezas de Cl en las películas de  $Sb_2Se_3$  obtenidas por sublimación de espacio cercano, conduce a una concentración de portador de tipo-n de  $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  en este material. Por lo tanto, a pesar que por EDS no se encontraron rastros de Cl en las películas de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$ , se sugiere una investigación más profunda sobre cómo actúa el Cl en la morfología y la conductividad de estas películas.

El modelo teórico sugiere la importancia de la selección de los materiales ventana y buffer. En esta tesis presentamos el aumento de eficiencia hasta un valor de 7.34% en una celda solar de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  por la incorporación de una capa de ZnS como capa buffer. Se recomienda una caracterización completa para entender más a fondo el papel de la capa de ZnS en la estructura.

Con respecto a las celdas de calcogenuros de estaño se recomienda que: Se propone una capa de  $\text{Cd}_{0.2}\text{Zn}_{0.8}\text{S}$  como ventana para celdas solares de SnS-CUB, con la cual se pueden alcanzar una eficiencia de conversión fotovoltaica de 12.8%, con una  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$  y  $FF$  de 21.7 mA/cm<sup>2</sup>, 1.02 V y 0.57; respectivamente.

## Referencia

- [1] Hannah Ritchie, M. Roser, Energía, OurWorldInData.Org. (2020). <https://ourworldindata.org/energy> (accessed February 14, 2022).
- [2] AIE, Estadísticas energéticas mundiales clave 2021, (2021). <https://www.iea.org/reports/key-world-energy-statistics-2021> (accessed February 14, 2022).
- [3] IRENA, Global Trends, (2020). <https://www.irena.org/Statistics/View-Data-by-Topic/Costs/Global-Trends>.
- [4] P.R.I.F.O.R.S.E.S. ISE, Photovoltaics Report, (2021).
- [5] B.L. Smith, M. Woodhouse, K.A.W. Horowitz, T.J. Silverman, J. Zuboy, R.M. Margolis, Photovoltaic (pv) module technologies: 2020 benchmark costs and technology evolution framework results photovoltaic (pv) module technologies : 2020 benchmark costs and technology evolution framework results, (2021). [www.nrel.gov/publications](http://www.nrel.gov/publications) (accessed March 3, 2022).
- [6] U.S.G. Survey, Mineral Commodity Summaries, (2022).
- [7] S. Davidsson, M. Höök, Material requirements and availability for multi-terawatt deployment of photovoltaics, Energy Policy. 108 (2017) 574–582. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.06.028>.
- [8] NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart, (n.d.). <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (accessed February 21, 2022).
- [9] D. Barthelmy, Mineralogy Database, (n.d.). <http://www.webmineral.com/> (accessed February 22, 2022).
- [10] O. Madelung, Data in science and technology, semiconductors other than group IV elements and III-V compounds, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [11] Y. Rodríguez-Lazcano, Y. Peña, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Polycrystalline thin films of antimony selenide via chemical bath deposition and post deposition treatments, Thin Solid Films. 493 (2005) 77–82. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.07.238>.
- [12] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E.H. Sargent, J. Tang, Thin-film Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries, Nat. Photonics. 9 (2015) 409–415. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.78>.
- [13] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, Thin Solid Films. 515 (2007) 5777–5782. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.12.155>.
- [14] X. Liu, J. Chen, M. Luo, M. Leng, Z. Xia, Y. Zhou, S. Qin, D. Xue, L. Lv, H. Huang,



- D. Niu, J. Tang, Thermal evaporation and characterization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film for substrate Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>/CdS solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 6 (2014) 10687–10695.
- [15] G.X. Liang, Z.H. Zheng, P. Fan, J.T. Luo, J.G. Hu, X.H. Zhang, H.L. Ma, B. Fan, Z.K. Luo, D.P. Zhang, Thermally induced structural evolution and performance of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> films and nanorods prepared by an easy sputtering method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 174 (2018) 263–270. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.09.008>.
- [16] O.S. Hutter, L.J. Phillips, K. Durose, J.D. Major, 6.6% efficient antimony selenide solar cells using grain structure control and an organic contact layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 188 (2018) 177–181. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.09.004>.
- [17] 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) 125. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6>.
- [18] Y.C. Choi, T.N. Mandal, W.S. Yang, Y.H. Lee, S.H. Im, S. Il Seok, Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-sensitized inorganic–organic heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 126 (2014) 1353–1357. <https://doi.org/10.1002/ange.201308331>.
- [19] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1301846. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301846>.
- [20] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, J. Tang, Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency, *Nat. Commun.* 9 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04634-6>.
- [21] J. Nelson, *The Physics of Solar Cells*, first, Imperial College Press, London, 2003.
- [22] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) H327. <https://doi.org/10.1149/1.3089358>.
- [23] X. Liu, C. Chen, L. Wang, J. Zhong, M. Luo, J. Chen, D.-J. Xue, D. Li, Y. Zhou, J. Tang, Improving the performance of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin film solar cells over 4% by controlled addition of oxygen during film deposition, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 23 (2015) 1828–1836. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pip.2627>.
- [24] M. Leng, M. Luo, C. Chen, S. Qin, J. Chen, J. Zhong, J. Tang, Selenization of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> absorber layer: An efficient step to improve device performance of CdS/Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 83905. <https://doi.org/10.1063/1.4894170>.
- [25] C. Chen, L. Wang, L. Gao, D. Nam, D. Li, K. Li, Y. Zhao, C. Ge, H. Cheong, H. Liu,

- H. Song, J. Tang, 6.5% certified efficiency  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells using pbs colloidal quantum dot film as hole transporting layer, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2125–2132. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00648>.
- [26] J. Tao, X. Hu, Y. Guo, J. Hong, K. Li, J. Jiang, S. Chen, C. Jing, F. Yue, P. Yang, C. Zhang, Z. Wu, J. Tang, J. Chu, Solution-processed  $\text{SnO}_2$  interfacial layer for highly efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin film solar cells, *Nano Energy.* 60 (2019) 802–809. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.04.019>.
- [27] L.J. Phillips, P. Yates, O.S. Hutter, T. Baines, L. Bowen, K. Durose, J.D. Major, Close-spaced sublimation for  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells, in: *IEEE, IEEE*, 2017: pp. 3–7.
- [28] T.D.C. Hobson, L.J. Phillips, O.S. Hutter, H. Shiel, J.E.N. Swallow, C.N. Savory, P.K. Nayak, S. Mariotti, B. Das, L. Bowen, L.A.H. Jones, T.J. Featherstone, M.J. Smiles, M.A. Farnworth, G. Zoppi, P.K. Thakur, T.L. Lee, H.J. Snaith, C. Leighton, D.O. Scanlon, V.R. Dhanak, K. Durose, T.D. Veal, J.D. Major, Isotype heterojunction solar cells Using n-type  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin films, *Chem. Mater.* 32 (2020) 2621–2630. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00223>.
- [29] L. Wang, D.B. Li, K. Li, C. Chen, H.X. Deng, L. Gao, Y. Zhao, F. Jiang, L. Li, F. Huang, Y. He, H. Song, G. Niu, J. Tang, Stable 6% efficient  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  solar cells with a  $\text{ZnO}$  buffer layer, *Nat. Energy.* 2 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.46>.
- [30] S. Lu, Y. Zhao, C. Chen, Y. Zhou, D. Li, K. Li, W. Chen, X. Wen, C. Wang, R. Kondrotas, N. Lowe, J. Tang,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  thin-film photovoltaics using aqueous solution sprayed  $\text{SnO}_2$  as the buffer layer, *Adv. Electron. Mater.* 4 (2018) 1700329. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aelm.201700329>.
- [31] H. Guo, Z. Chen, X. Wang, Q. Cang, C. Ma, X. Jia, N. Yuan, J. Ding, Significant increase in efficiency and limited toxicity of a solar cell based on  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  with  $\text{SnO}_2$  as a buffer layer, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 14350–14356. <https://doi.org/10.1039/c9tc04169a>.
- [32] O. Savadogo, K.C. Mandal, Low-cost technique for preparing n- $\text{Sb}_2\text{S}_3$ /p-Si heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 228 (1993).
- [33] O. Savadogo, K.C. Mandal, Low cost schottky barrier solar cells fabricated on CdSe and  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  films chemically deposited with silicotungstic acid, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2871–2877. <https://doi.org/10.1149/1.2059248>.
- [34] J. Escorcia-García, D. Becerra, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Heterojunction CdS/ $\text{Sb}_2\text{S}_3$  solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation, *Thin Solid Films.* 569 (2014) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.024>.
- [35] L. Zhang, D. Zhuang, M. Zhao, Q. Gong, L. Guo, L. Ouyang, R. Sun, Y. Wei, X. Lyu, X. Peng,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  thin films prepared by vulcanizing evaporated metallic precursors, *Mater. Lett.* 208 (2017) 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.040>.

- [36] Y. Zeng, K. Sun, J. Huang, M.P. Nielsen, F. Ji, C. Sha, S. Yuan, X. Zhang, C. Yan, X. Liu, H. Deng, Y. Lai, J. Seidel, N. Ekins-Daukes, F. Liu, H. Song, M. Green, X. Hao, Quasi-vertically-orientated antimony sulfide inorganic thin-film solar cells achieved by vapor transport deposition, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 22825–22834. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c02697>.
- [37] K. Tsujimoto, D.-C. Nguyen, S. Ito, H. Nishino, H. Matsuyoshi, A. Konno, G.R.A. Kumara, K. Tennakone, TiO<sub>2</sub> surface treatment effects by Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, and Al<sup>3+</sup> on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> extremely thin absorber solar cells, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 13465–13471. <http://www.chemeng.drexel.edu/graduation/2013/abstracts/majidi.pdf>.
- [38] J. Han, X. Pu, H. Zhou, Q. Cao, S. Wang, Z. He, B. Gao, T. Li, J. Zhao, X. Li, Synergistic effect through the introduction of inorganic zinc halides at the interface of TiO<sub>2</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for high-performance Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> planar thin film solar cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 12 (2020) 44297–44306. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11550>.
- [39] O.A. Jaramillo-Quintero, Y.A. Alarcón-Altamirano, R.A. Miranda-Gamboa, M.E. Rincón, Interfacial engineering by non-toxic graphene-based nanoribbons for improved performance of planar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells, *Appl. Surf. Sci.* 526 (2020) 146705. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146705>.
- [40] Y.C. Choi, D.U. Lee, J.H. Noh, E.K. Kim, S. Il Seok, Highly improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3587–3592. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304238>.
- [41] P. Škácha, J. Plášil, J. Sejkora, V. Goliáš, Sulfur-rich antimonselite, Sb<sub>2</sub>(Se,S)<sub>3</sub> in the Sebearing mineral association from the Příbram uranium and base metal ore district, Czech Republic, *J. Geosci. (Czech Republic)*. 60 (2015) 23–29. <https://doi.org/10.3190/jgeosci.186>.
- [42] D.Y. Suárez-Sandoval, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photoconductive antimony sulfide-selenide thin films produced by heating a chemically deposited Se–Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Layer, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) C91. <https://doi.org/10.1149/1.2137669>.
- [43] D. Pérez-Martínez, J.D. Gonzaga-Sánchez, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, J. Escorcia-García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films, *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.* 10 (2016) 388–396. <https://doi.org/10.1002/pssr.201510423>.
- [44] P.K. Nair, G.V. García, E.A.Z. Medina, L.G. Martínez, O.L. Castrejón, J.M. Ortiz, M.T.S. Nair, Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral, *Thin Solid Films*. 645 (2018) 305–311. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.11.004>.
- [45] R. Tang, X. Wang, W. Lian, J. Huang, Q. Wei, M. Huang, Y. Yin, C. Jiang, S. Yang, G. Xing, S. Chen, C. Zhu, X. Hao, M.A. Green, T. Chen, Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency, *Nat.*

- Energy. 5 (2020) 587–595. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0652-3>.
- [46] Y. Zhang, J. Li, G. Jiang, W. Liu, S. Yang, C. Zhu, T. Chen, Selenium-graded  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  for planar heterojunction solar cell delivering a certified power conversion efficiency of 5.71%, Sol. RRL. 1 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1002/solr.201700017>.
- [47] W. Wang, X. Wang, G. Chen, L. Yao, X. Huang, T. Chen, C. Zhu, S. Chen, Z. Huang, Y. Zhang, Over 6% certified  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cells fabricated via in situ hydrothermal growth and postselenization, Adv. Electron. Mater. 5 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800683>.
- [48] K. Li, Y. Lu, X. Ke, S. Li, S. Lu, C. Wang, S. Wang, C. Chen, J. Tang, Over 7% efficiency of  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cells via V-shaped bandgap engineering, Sol. RRL. 4 (2020) 1–7. <https://doi.org/10.1002/solr.202000220>.
- [49] M. Calixto-Rodríguez, H.M. García, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony chalcogenide/lead selenide thin film solar cell with 2.5% conversion efficiency prepared by chemical deposition, ECS J. Solid State Sci. Technol. 2 (2013) Q69–Q73. <https://doi.org/10.1149/2.027304jss>.
- [50] M. Ishaq, H. Deng, S. Yuan, H. Zhang, J. Khan, U. Farooq, H. Song, J. Tang, Efficient double buffer layer  $\text{Sb}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_3$  thin film solar cell via single source evaporation, Sol. RRL. 2 (2018) 1–9. <https://doi.org/10.1002/solr.201800144>.
- [51] C. Wu, C. Jiang, X. Wang, H. Ding, H. Ju, L. Zhang, T. Chen, C. Zhu, Interfacial engineering by indium-doped CdS for high efficiency solution processed  $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$  Solar Cells, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 3207–3213. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b18330>.
- [52] L. Yao, L. Lin, H. Liu, F. Wu, J. Li, S. Chen, Z. Huang, G. Chen, Front and Back contact engineering for high-efficient and low-cost hydrothermal derived  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cells by using FTO/ $\text{SnO}_2$  and carbon, J. Mater. Sci. Technol. 58 (2020) 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.03.049>.
- [53] Y.C. Choi, Y.H. Lee, S.H. Im, J.H. Noh, T.N. Mandal, W.S. Yang, S.I. Seok, Efficient Inorganic-organic heterojunction solar cells employing  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  graded-composition sensitizers, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1–5. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301680>.
- [54] B. Yang, S. Qin, D. Xue, C. Chen, Y. He, D. Niu, H. Huang, J. Tang, In situ sulfurization to generate  $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$  alloyed films and their application for photovoltaics, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 25 (2017) 113–122. <https://doi.org/10.1002/pip>.
- [55] O.A. Jaramillo-Quintero, M.E. Rincón, G. Vásquez-García, P.K. Nair, Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar  $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$  solar cells, Prog. Photovoltaics Res. Appl. 26 (2018) 709–717. <https://doi.org/10.1002/pip.3007>.

- [56] W. Wang, X. Wang, G. Chen, L. Yao, X. Huang, T. Chen, C. Zhu, S. Chen, Z. Huang, Y. Zhang, Over 6% certified  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  solar cells fabricated via in situ hydrothermal growth and postselenization, *Adv. Electron. Mater.* 5 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800683>.
- [57] X. Wang, R. Tang, C. Jiang, W. Lian, H. Ju, G. Jiang, Z. Li, C. Zhu, T. Chen, Manipulating the electrical properties of  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$  film for high-efficiency solar cell, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 2–7. <https://doi.org/10.1002/aenm.202002341>.
- [58] K. Hartman, J.L. Johnson, M.I. Bertoni, D. Recht, M.J. Aziz, M.A. Scarpulla, T. Buonassisi, SnS thin-films by RF sputtering at room temperature, *Thin Solid Films.* 519 (2011) 7421–7424. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.12.186>.
- [59] 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.002>.
- [60] M. Parenteau, C. Carlone, Influence of temperature and pressure on the electronic transitions in SnS and SnSe semiconductors, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 5227–5234. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.5227>.
- [61] 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. <https://doi.org/10.1002/pssa.201532405>.
- [62] T. Ikuno, R. Suzuki, K. Kitazumi, N. Takahashi, N. Kato, K. Higuchi, SnS thin film solar cells with  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$  buffer layers, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 193901. <https://doi.org/10.1063/1.4804603>.
- [63] P. Sinsersuksakul, L. Sun, S.W. Lee, H.H. Park, S.B. Kim, C. Yang, R.G. Gordon, Overcoming efficiency limitations of SnS-based solar cells, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400496. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aenm.201400496>.
- [64] 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. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201402219>.
- [65] V. Steinmann, R. Chakraborty, P.H. Rekemeyer, K. Hartman, R.E. Brandt, A. Polizzotti, C. Yang, T. Moriarty, S. Gradečak, R.G. Gordon, T. Buonassisi, A two-step absorber deposition approach to overcome shunt losses in thin-film solar cells: using tin sulfide as a proof-of-concept material system, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 22664–22670. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07198>.
- [66] N.M. Mangan, R.E. Brandt, V. Steinmann, R. Jaramillo, C. Yang, J.R. Poindexter, R. Chakraborty, H.H. Park, X. Zhao, R.G. Gordon, T. Buonassisi, Framework to predict optimal buffer layer pairing for thin film solar cell absorbers: A case study for tin

- sulfide/zinc oxysulfide, *J. Appl. Phys.* 118 (2015) 115102. <https://doi.org/10.1063/1.4930581>.
- [67] B. Ríos-ramirez, P.K. Nair, On the stability of operation of antimony sulfide selenide thin film solar cells under solar radiation, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 1800479 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1002/pssa.201800479>.
- [68] R.N. Mohan, O. Gomez Daza, A.R. García-Angelmo, A.L. Espinosa Santana, A. Beristain Bautista, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Thin films of p-SnS and n-Sn<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for solar cells produced by thermal processing of chemically deposited SnS, *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 162036. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162036>.
- [69] Y. Rodríguez-Lazcano, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Photovoltaic p-i-n structure of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and CuS<sub>2</sub> absorber films obtained via chemical bath deposition, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) G635. <https://doi.org/10.1149/1.1945387>.
- [70] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Solar cells with Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> absorber films, *Thin Solid Films.* 517 (2009) 2503–2507. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.11.060>.
- [71] P.K. Nair, E.A.Z. Medina, G.V. García, L.G. Martínez, M.T.S. Nair, Functional prototype modules of antimony sulfide selenide thin film solar cells, *Thin Solid Films.* 669 (2019) 410–418. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.11.019>.
- [72] P.K. Nair, J.D.G. Sánchez, L.G. Martínez, P.Y.G. Ayala, A.K.M. Peñaloza, A.B. León, Y.C. García, J. Campos Álvarez, M.T.S. Nair, Chemically deposited antimony sulfide selenide thin film photovoltaic prototype modules, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 8 (2019) Q89–Q95. <https://doi.org/10.1149/2.0101906jss>.
- [73] 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. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2018.12.044>.
- [74] K.C. Mandal, A. Mondal, A new chemical method for preparing semiconductor grade antimony tri-sulphide thin films, *J. Phys. Chem. Solid.* 51 (1990) 1339–1341.
- [75] G. Hodes, *Chemical solution deposition of semiconductor films*, New York, 2010. <https://doi.org/10.1201/9780203909096>.
- [76] P.K. Nair, Y. Peña, J. Campos, V.M. Garcia, P.K. Nair, *Chemically Deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-CuS Thin Films*, 1998.
- [77] T. International, *Manual de operación*, n.d.
- [78] L.V. Z., *The Constitution of Mixed Crystals and the Space Occupied by Atoms*, *Phys.* 15 (1921) 17.
- [79] B.E. McCandless, Glancing incidence X-Ray diffraction of polycrystalline thin films, *MRS Online Proc. Libr.* 865 (2005) 41. <https://doi.org/10.1557/PROC-865-F4.1>.

- [80] J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, X-Ray Mass Attenuation Coefficients, 2004. (n.d.). <https://doi.org/https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>.
- [81] J.I. Pankove, Optical processes in semiconductors, Dover, New York, 1975.
- [82] B.D. Viezbicke, S. Patel, B.E. Davis, D.P. Birnie, Evaluation of the Tauc method for optical absorption edge determination: ZnO thin films as a model system, *Phys. Status Solidi Basic Res.* 252 (2015) 1700–1710. <https://doi.org/10.1002/pssb.201552007>.
- [83] Solar Spectral Irradiance: Air Mass 1.5, (n.d.). <https://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (accessed February 25, 2020).
- [84] Y.K. Kuo, B.T. Liou, S.H. Yen, H.Y. Chu, Vegard's law deviation in lattice constant and band gap bowing parameter of zincblende  $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , *Opt. Commun.* 237 (2004) 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2004.04.012>.
- [85] R. Hill, Energy-gap variations in semiconductor alloys, *J. Phys. C Solid State Phys.* 7 (1974) 521–526. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/3/009>.
- [86] M.W. Murphy, Y.M. Yiu, M.J. Ward, L. Liu, Y. Hu, J.A. Zapien, Y. Liu, T.K. Sham, Electronic structure and optical properties of  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  solid solution nanostructures from X-ray absorption near edge structure, X-ray excited optical luminescence, and density functional theory investigations, *J. Appl. Phys.* 116 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4902390>.
- [87] S.M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Second, Wiley-VCH, New York, 1981.
- [88] R. Scheer, H.-W. Schock, S. Schock, C. Photovoltaics, chalcogenide photovoltaics physics, technologies, and thin film devices, 2011. [www.wiley-vch.de](http://www.wiley-vch.de).
- [89] W. Shockley, H. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells, *Renew. Energy Four Vol. Set.* 2–4 (1960) 35–54. <https://doi.org/10.4324/9781315793245-44>.
- [90] P.K. Nair, F. De Bray-Sánchez, G. Vázquez-García, M.T.S. Nair, Antimony sulfide selenide prototype photovoltaic modules surpassing 4% conversion efficiency under the sun – A technological outlook, *Sol. Energy.* 188 (2019) 1169–1177. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.06.079>.
- [91] P. Würfel, *Physics of solar cells: from principles to new concepts*, Wiley-VCH, Verlag, 2005.
- [92] M. Huang, P. Xu, D. Han, J. Tang, S. Chen, Complicated and unconventional defect properties of the quasi-one-dimensional photovoltaic semiconductor  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 15564–15572. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01220>.
- [93] C. Chen, D.C. Bobela, Y. Yang, S. Lu, K. Zeng, C. Ge, B. Yang, L. Gao, Y. Zhao, M.C. Beard, J. Tang, Characterization of basic physical properties of  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  and its relevance for photovoltaics, *Front. Optoelectron.* 10 (2017) 18–30.

<https://doi.org/10.1007/s12200-017-0702-z>.

- [94] R. Kondrotas, C. Chen, J. Tang, *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cells*, *Joule*. 2 (2018) 857–878. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.003>.
- [95] O. Madelung, *Data in science and technology, semiconductors other than group IV elements and III-V compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
- [96] M. Powalla, S. Paetel, E. Ahlswede, R. Wuerz, C.D. Wessendorf, T. Magorian Friedlmeier, *Thin-film solar cells exceeding 22% solar cell efficiency: An overview on CdTe-, Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>-, and perovskite-based materials*, *Appl. Phys. Rev.* 5 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5061809>.
- [97] M. Burgelman, *Simulation programme SCAPS-1D for thin filmsolar cells*, (n.d.). <http://scaps.elis.ugent.be/>.
- [98] E. Cárdenas, A. Arato, E. Perez-Tijerina, T.K. Das Roy, G.A. Castillo, B. Krishnan, *Carbon-doped Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Structural, optical and electrical properties*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 93 (2009) 33–36. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.02.026>.
- [99] O. Salehzadeh, X. Zhang, B.D. Gates, K.L. Kavanagh, S.P. Watkins, *p-type doping of GaAs nanowires using carbon*, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 094323. <https://doi.org/10.1063/1.4759368>.
- [100] K.C. Kao, 7 - *Electrical conduction and photoconduction*, in: K.C. Kao (Ed.), *Dielectr. Phenom. Solids*, Academic Press, San Diego, 2004: pp. 381–514. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012396561-5/50017-7>.
- [101] J.Y. Cho, S. Kim, R. Nandi, J. Jang, H.-S. Yun, E. Enkhbayar, J.H. Kim, D.-K. Lee, C.-H. Chung, J. Kim, J. Heo, *Achieving over 4% efficiency for SnS/CdS thin-film solar cells by improving the heterojunction interface quality*, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 20658–20665. <https://doi.org/10.1039/D0TA06937J>.
- [102] J.Y. Cho, S. Sinha, M.G. Gang, J. Heo, *Controlled thickness of a chemical-bath-deposited CdS buffer layer for a SnS thin film solar cell with more than 3% efficiency*, *J. Alloys Compd.* 796 (2019) 160–166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.035>.
- [103] V. Stevanović, K. Hartman, R. Jaramillo, S. Ramanathan, T. Buonassisi, P. Graf, *Variations of ionization potential and electron affinity as a function of surface orientation: The case of orthorhombic SnS*, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4879558>.
- [104] F. Jiang, H. Shen, J. Jiao, *Effect of the thickness on the optoelectronic properties of SnS films and photovoltaic performance of SnS/i-a-Si/n-a-Si solar cells*, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 117 (2014) 2167–2173. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8640-8>.
- [105] K.C. Sanal, R.B. Morales, V.E. González Flores, S. Shaji, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Co-



- sputtered  $Zn_{1-x}Mg_xO$  films and interfacial band offsets at heterojunctions with SnS-CUB, *J. Alloys Compd.* 763 (2018) 909–915. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.276>.
- [106] O. V. Bilousov, Y. Ren, T. Törndahl, O. Donzel-Gargand, T. Ericson, C. Platzer-Björkman, M. Edoff, C. Hägglund, Atomic layer deposition of cubic and orthorhombic phase tin monosulfide, *Chem. Mater.* 29 (2017) 2969–2978. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05323>.
- [107] C.M. McShane, W.P. Siripala, K.-S. Choi, Effect of junction morphology on the performance of polycrystalline  $Cu_2O$  homojunction solar cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2666–2670. <https://doi.org/10.1021/jz100991e>.
- [108] L. Wang, D. Li, K. Li, C. Chen, H. Deng, L. Gao, Y. Zhao, S Stable 6% efficient  $Sb_2Se_3$  solar cells with a ZnO buffer layer, 17046 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.46>.
- [109] C. Chen, X. Liu, K. Li, S. Lu, S. Wang, S. Li, Y. Lu, J. He, J. Zheng, X. Lin, J. Tang, High-efficient  $Sb_2Se_3$  solar cell using  $Zn_xCd_{1-x}S$  n-type layer, *Appl. Phys. Lett.* 118 (2021) 172103. <https://doi.org/10.1063/5.0030430>.
- [110] M.T.S. Nair, P.K. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to ntype by air annealing and ion exchange reaction Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction, 1557 (1994). <https://doi.org/10.1063/1.356391>.
- [111] S. K. C., R.R. Trujillo, P.K. Nair, M.T.S. Nair, Room temperature deposition of zinc oxide thin films by rf-magnetron sputtering for application in solar cells, *Thin Film. Sol. Energy Technol.* VIII. 9936 (2016) 99360L. <https://doi.org/10.1117/12.2238434>.
- [112] J.M. Kephart, R.M.G.; Z.M.; J.M.; W.S. Sampath, Reduction of window layer optical losses in CdS/CdTe solar cells using a float-line manufacturable HRT layer, *IEEE.* (2013) 1653–1657.
- [113] P.K. Nair, M.T.S. Nair, J. Campos, Photoconductive  $SnO_2$  Thin Films from Thermal Decomposition of Chemically Deposited SnS Thin Films, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 539–541. <https://doi.org/10.1149/1.2221083>.
- [114] SPI Supplies, (n.d.). <http://www.2spi.com/item/z05006/>.
- [115] M. Green, E. Dunlop, J. Hohl-Ebinger, M. Yoshita, N. Kopidakis, X. Hao, Solar cell efficiency tables (version 57), *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* 29 (2021) 3–15. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pip.3371>.
- [116] H.J. Yu, W.J. Lee, J.H. Wi, D.H. Cho, W.S. Han, Y.D. Chung, T.S. Kim, J.H. Song, Light-soaking effects and capacitance profiling in  $Cu(In,Ga)Se_2$  thin-film solar cells with chemical-bath-deposited ZnS buffer layers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 33211–33217. <https://doi.org/10.1039/c6cp05306h>.

- [117] P. Hierrezuelo-Cardet, A.F. Palechor-Ocampo, J. Caram, F. Ventosinos, D. Pérez-Del-Rey, H.J. Bolink, J.A. Schmidt, External quantum efficiency measurements used to study the stability of differently deposited perovskite solar cells, *J. Appl. Phys.* 127 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0011503>.
- [118] J. Chantana, T. Kato, H. Sugimoto, T. Minemoto, Investigation of correlation between open-circuit voltage deficit and carrier recombination rates in Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub>-based thin-film solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018). <https://doi.org/10.1063/1.5023828>.
- [119] Junfeng Han, Ganhua Fu, V. Krishnakumar, C. Liao, M.P. Beslanda, Preparation and characterization of ZnS/CdS bi-layer for CdTe solar cell application, *J. Phys. Chem. Solids.* 74 (2013) 1879–1883.
- [120] M.M. Islam, S. Ishizuka, A. Yamada, K. Sakurai, S. Niki, T. Sakurai, K. Akimoto, CIGS solar cell with MBE-grown ZnS buffer layer, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 93 (2009) 970–972. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.11.047>.
- [121] P.K. Nair, M.T.S. Nair, Chemically deposited ZnS thin films: Application as substrate for chemically deposited Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cu<sub>x</sub>S and PbS thin films, *Semicond. Sci. Technol.* 7 (1992) 239–244. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/7/2/011>.
- [122] R.A. Smith, *Semiconductors*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge, 1978.
- [123] H. Khallaf, I.O. Oladeji, G. Chai, L. Chow, Characterization of CdS thin films grown by chemical bath deposition using four different cadmium sources, *Thin Solid Films.* 516 (2008) 7306–7312. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2008.01.004>.
- [124] B.D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction b.*, (1956) 1–2.

# APÉNDICE 1

## Películas delgadas de CdS

Las películas delgadas de CdS se desarrollan a partir de la técnica de depósito químico utilizando la formulación reportada por Nair *et al.*, [110]. Las películas de CdS se depositó sobre sustratos de vidrio de la marca Corning y sobre sustratos vidrio/FTO.

El depósito utiliza una solución acuosa que contiene nitrato de cadmio  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  como fuente de iones de cadmio, tiourea ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) como fuente de iones sulfuro, amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) y citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) como agente complejante. El producto de la disociación de la base  $\text{NH}_3(\text{ac})$  es:



El depósito se realiza a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 75 min y se obtiene una película de 100 nm de espesor por la condensación a fase sólida de los iones  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{S}^{2-}$ .

Tabla A1 Composición de baño químico para el depósito de CdS.[110]

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [mL]
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0.1	20
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	1	12
$\text{NH}_3(\text{ac})$	15	1.6
$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	1	4
$\text{H}_2\text{O}$	-	42.4
Total		80

Durante el proceso de evaporación de las películas de  $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$  para desarrollar las celdas solares, la temperatura de los sustratos se eleva hasta  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  (sección 2.2). Con la finalidad de replicar el efecto de la temperatura en el CdS, se realiza un tratamiento térmico posdepósito a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante 15 min a una presión de  $5 \times 10^{-5}$  torr.

Los patrones de DRX correspondientes a las películas delgadas de CdS con espesor de 100 nm, se obtuvieron en modo haz rasante ( $\delta$ ) de  $0.5^\circ$ . La película presenta una estructura hexagonal, como lo indica el patrón de DRX que se muestra en la Figura A1. Se analiza el

pico de difracción (100) para determinar el tamaño de cristal ( $D$ ) de 6 nm para la muestra sin tratamiento térmico y 10 nm para la película con tratamiento térmico posdeposición.

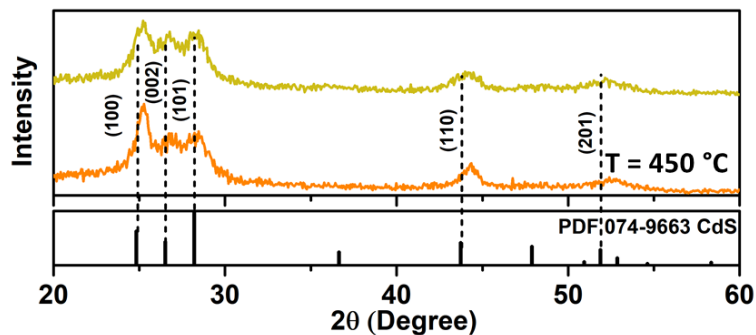


Figura A1 Patrón de DRX de las películas delgadas de CdS en haz rasante ( $\delta = 0.5^\circ$ ), sin y con tratamiento térmico posdeposición.

La Figura A2 muestra los datos de  $T$  y  $R$  de la película de CdS depositada sobre vidrio Corning con un tratamiento térmico a  $450^\circ\text{C}$ . Se utilizan los datos  $T$  y  $R$  para calcular el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) de las películas delgadas de CdS mediante la ecuación (2.6).

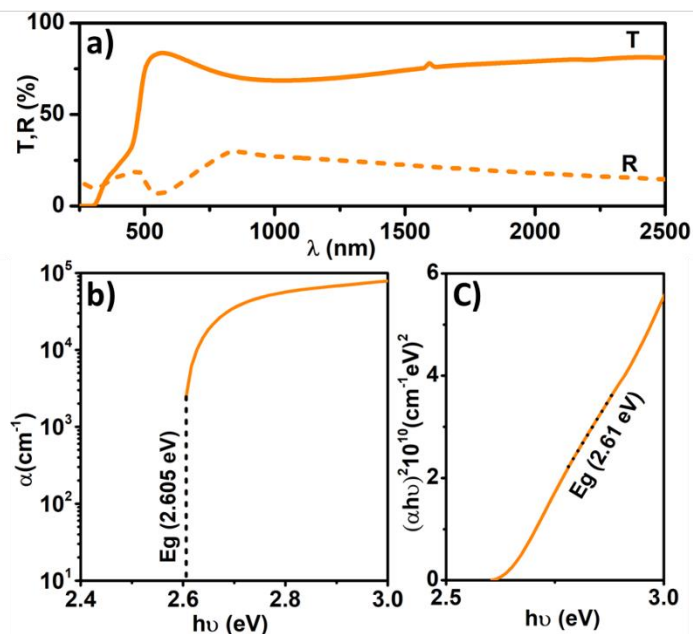


Figura A2 a) Transmitancia ( $T$ ) y reflectancia ( $R$ ) óptica de una película de CdS con espesor de 100 nm, b) coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) vs energía del fotón  $h\nu$ , c) análisis  $(\alpha h\nu)^2$  frente  $(h\nu)$ .

La transición para el CdS se identifica como directa permitida [81,122]. Se realiza una extrapolación de la región lineal en la grafica  $(\alpha hv)^2$  frente  $(hv)$  para obtener la  $E_g$  de la película del CdS que se estima en 2.61 eV, lo que es un valor por encima del reportado para el CdS de 2.41 eV a 300 K [87]. De acuerdo con el análisis de DRX, el tamaño de cristal es de 6 nm, lo que conduciría a un aumento de la  $E_g$  por efecto de confinamiento cuántico. En diversos materiales se ha reportado la influencia del tamaño de cristal en la  $E_g$  por efecto de confinamiento cuántico. Esta relación viene dada por la ecuación A1

$$E = E_g + \frac{h^2}{8[1/m_e^* + 1/m_h^*]mR^2} \quad (A1)$$

Aquí,  $m_e^*$  y  $m_h^*$  es la masa efectiva del electrón (0.21  $m$  en CdS) y del hueco (0.8  $m$  en CdS) [87], respectivamente;  $m$  es la masa del electrón en el espacio libre,  $h$  es la constante de Planck y  $R$  es el radio del cristal. La propiedad dependiente del tamaño aparece cuando  $R$  es comparable con el radio de Bohr del excitón en el material ( $r_e$ ). Para un semiconductor,  $r_e$  se puede describir como:

$$r_e = \frac{r_0 \epsilon_r}{\left[ 1/m_e^*/m + 1/m_h^*/m \right]} \quad (A2)$$

Donde,  $r_0$  es el radio de Bohr del átomo de hidrogeno (0.529 Å),  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa del material. El radio de Bohr del excitón para el CdS es de 5.8 nm y el efecto de confinamiento cuántico se produce cuando el tamaño de cristal se encuentra entre 5 - 6 nm o menor.

En el extremo inferior de la figura A2-c) se observa que existe una desviación en el comportamiento lineal. Esta desviación inferior de la energía se le conoce como “Urbach tail” y se asocia a la absorción óptica debido a los estados de defecto [123].

En la Figura A3 se observa la curva de fotoconductividad para la película de CdS, presenta una conductividad en oscuridad de  $2.26 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , mientras que bajo iluminación este valor aumenta a  $6.1 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

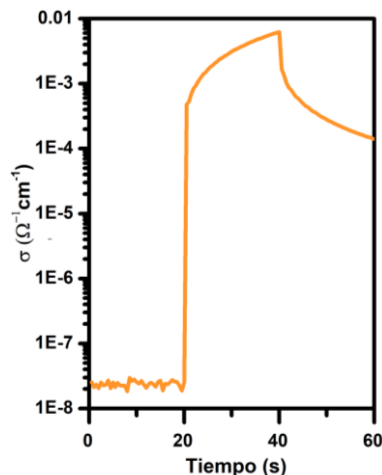


Figura A3 Fotorespuesta de una película delgada de CdS con un espesor de 100 nm.

### Bicapa de ZnS/CdS

En la sección 3.3 discutimos como ajustar la  $E_g$  del CdS a valores óptimos mediante la variación de las fracciones molares de Zn y Cd (Figura 4.10). En esta sección presentamos el desarrollo y la aplicación de una bicapa de ZnS/CdS en una estructura fotovoltaica de  $Sb_2S_xSe_{3-x}$  que permitan ampliar la  $E_g$  o reducir el espesor de la película de CdS [119,120].

La estructura FTO/ZnS/CdS/ $Sb_2S_xSe_{3-x}$ /C-Ag se fabrica siguiendo la metodología descrita en la sección 4.2.1

La película de ZnS es depositada sobre sustratos de vidrio y vidrio/FTO previamente lavados como se describe en la sección 2.2.1. La película de ZnS se deposita por el método de depósito químico, siguiendo el procedimiento discutido por Nair et al [121]. La composición del baño químico involucra el uso de  $ZnSO_4$  como fuente de  $Zn^{2+}$ , pH10 ( $NH_3/NH_4OH$ ) para regular el pH de la solución, trietanolamina ( $N(CH_2CH_2OH)_3$ ) como agente acomplejante, tioacetamida ( $CH_3CSNH_2$ ) como fuente de iones azufre  $S^{2-}$  y agua desionizada; las cantidades utilizadas de cada solución se describen en la Tabla A2.

Tabla A2 Formulación para depósito químico de ZnS.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad [mL]
ZnSO <sub>4</sub>	1	2.5
N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	3.7	2.7
NH <sub>3</sub> /NH <sub>4</sub> OH (pH 10)	-	2.2
CH <sub>3</sub> CSNH <sub>2</sub> (TA)	1	1
H <sub>2</sub> O	-	91.6

Para obtener películas delgadas con espesor de 50 nm, se estableció una duración de depósito de 12 h a una temperatura constante de 25°C.

En la Figura A3 se presentan los patrones DRX de las películas de ZnS, CdS y de la bicapa de ZnS/CdS, la medición se realizó en haz rasante ( $\delta$ ) a 0.5°. Se presenta una comparación entre el PDF de ZnS con estructura cristalina hexagonal (PDF: 00-036-1450) y el PDF de CdS con estructura cristalina hexagonal (PDF: 41-1049).

El patrón de DRX de ZnS depositadas sobre un sustrato de vidrio y con un tratamiento térmico a 450°C, no muestra ningún pico de difracción. Para la película de CdS se observa un corrimiento en los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (110) hacia valores mayores  $2\theta$  con respecto a la carta (Powder Diffraction File – PDF) de CdS, Greenockite: 41-1049. De acuerdo a la literatura este efecto se debe a la tensión que existe en la red cristalina que comprime el eje a reduciendo así la distancia inter-planar y aumentando así el valor de  $2\theta$  [124].

Para la película de ZnS/CdS los picos se encuentran entre los patrones característicos de ZnS y CdS, lo que sugiere la formación de una solución sólida entre estos. Sin embargo, es difícil discernir entre el corrimiento de los picos debido a la tensión en la red o a la formación de la solución sólida. Observamos un cambio en la intensidad para el pico (002).

De acuerdo al análisis óptico, la película de ZnS presenta una  $E_g$  de 3.76 eV (Figura A4) y una conductividad en oscuridad del orden de  $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (Figura A5)

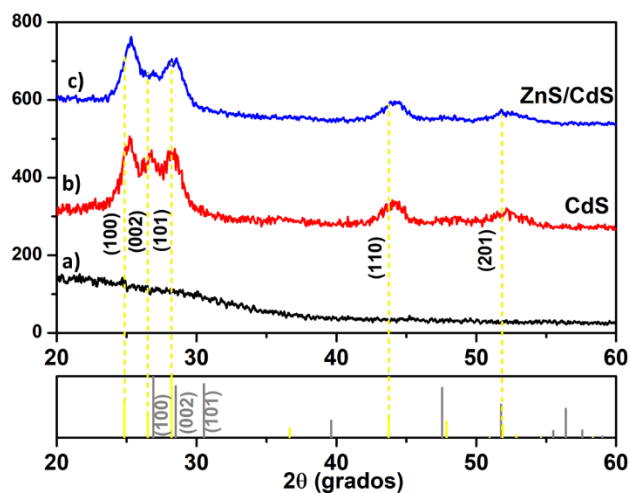


Figura A4 Patrones de difracción para  $\delta$  de  $0.5^\circ$  de a) ZnS, b) CdS y c) bicapa de ZnS/CdS

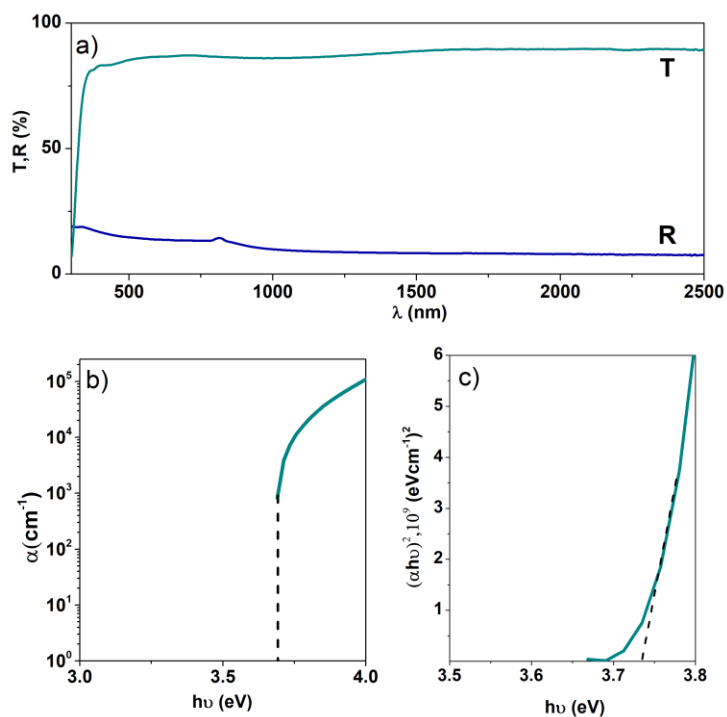


Figura A5 a) Espectros de transmitancia (T) y reflectancia (R) b) Coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) vs energía ( $h\nu$ ) y c) graficas  $(\alpha h\nu)^2$  frente ( $h\nu$ ) para una película de ZnS de 50 nm.



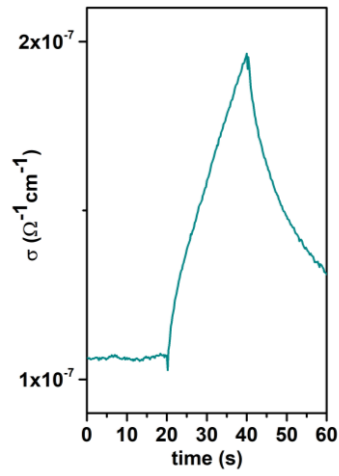


Figura A5 Conductividad eléctrica de una película de ZnS con espesor de 50 nm.