



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA**

**NANOCOMPOSITO DE CdS Y NANOTUBOS DE CARBONO COMO CAPA BUFFER  
EN CELDAS SOLARES DE  $Sb_2(S,Se)_3$**

**TESIS**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA EN ENERGÍA**

**PRESENTA:**

**RONAL EDGARDO CASTELLANOS PINEDA**

**TUTOR**

**DR. OSCAR ANDRÉS JARAMILLO QUINTERO  
INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES, UNAM**

**TEMIXCO, MORELOS MARZO DE 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## Dedicatoria

Esta tesis es un homenaje a todas esas personas que, a pesar de las dificultades, han luchado por sus sueños y han demostrado que el conocimiento no es un privilegio, sino un derecho de todos. Espero que este trabajo pueda contribuir de alguna manera a la promoción de la educación y al acceso equitativo a ella, para que cada vez más personas puedan alcanzar sus objetivos y satisfacer la necesidad de conocimiento derivada de la curiosidad humana.

## Agradecimientos

A los técnicos del Instituto de Energías Renovables de la UNAM: María Luisa Ramon, José Campos Álvarez, Rogelio Morán, Gildardo Casarrubias, Enue Barrios Salgado y Patricia Altuzar por la asistencia técnica en todas las caracterizaciones morfológicas, estructuras y optoelectrónicas obtenidas para la elaboración de esta tesis.

Al Instituto de Energías Renovables, por brindarme las instalaciones e infraestructura.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de manutención para realizar la maestría. Al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) por el apoyo brindado mediante el proyecto IN111722.

A mi comité tutor, Marina Rincón, Mauricio Solis, Enue Barrios y Edgar Álvarez por todas las contribuciones y mejorías realizadas a esta tesis.

A mis amigos Benjamin, Karen, Nahomi, Robenson, Ángel, Alice, por todo su apoyo incondicional, los buenos momentos, las risas y los viajes, los aprecio como no tienen idea hicieron que este tiempo fuera muy disfrutable.

A Mario Millán por el apoyo en la realización del proyecto, su colaboración amable en los experimentos y por sus consejos útiles.

A Karla y Ramsés, por los conocimientos que me brindaron directa e indirectamente, por enseñarme a utilizar los equipos, y por el agradable tiempo que compartimos juntos.

A Fernando Robles y Cristófer por su apoyo, amistad y por compartir sus conocimientos e instruirme desinteresadamente.

Agradezco a Jairo, Moisés y Fernanda, por su amistad, colaboración y apoyo durante el desarrollo del proyecto, sin duda los considero amistades valiosas.

Agradezco a Agustín Baron por compartir su conocimiento y experiencia sin recelo, por brindarme su apoyo constante y guiarme en cada paso del camino. Gracias a su dedicación y paciencia, pude adquirir las habilidades necesarias para realizar mi proyecto de manera exitosa.

Agradezco a mi tutor Oscar Jaramillo, quien me brindó su apoyo y me inspiró con su conocimiento y pasión por la investigación además de fomentar un ambiente amigable y de colaboración en nuestro equipo. Gracias a su dedicación y entusiasmo, pude avanzar rápida y efectivamente en el desarrollo de este proyecto.

A Marisol, por escucharme y estar para mi desinteresadamente, por animar la introspección y nuestras pláticas profundas (que siempre me reconfortan y nos ayudan a descubrimos algo nuevo).

A mi madre, por tu apoyo, por escucharme y aconsejarme, por estar siempre ahí.

A mi padre gracias por alentarnos y apoyarnos a explorar el mundo y todas las oportunidades que este tiene esperando ser descubiertas por nosotros.

A mi amiga Ana, por su comprensión y buenos consejos, las risas, los momentos de relax y el tiempo que compartimos me ayudaron a mantener un equilibrio y culminar este objetivo. Eres una persona increíble y me considero afortunado de haberte conocido.

## Resumen

En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y evaluación del desempeño de un nanocompuesto basado en sulfuro de cadmio (CdS) y nanoestructuras de carbono unidimensionales, específicamente nanotubos de carbono (CNT) para su aplicación como capa buffer en dispositivos fotovoltaicos de nueva generación. La síntesis de este nanocomposito se llevó a cabo por la técnica de baño químico al mezclar la solución precursora de CdS con CNT disueltos en agua desionizada. Una vez sintetizado este material sobre una película de dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), se caracterizó por las técnicas de difracción de rayos X (XRD por sus siglas en ingles), microscopía electrónica de barrido, espectroscopía Raman y absorbancia. Este material fue utilizado para fabricar celdas solares con la estructura FTO/ $\text{TiO}_2$ /CdS:CNT/ $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ /Spiro-OMeTAD/Au a las cuales se les evaluó el desempeño fotovoltaico midiendo las curvas de densidad de corriente voltaje, eficiencia cuántica y espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados obtenidos de las distintas técnicas fueron comparados con un dispositivo de control fabricado con la misma estructura de celda, pero sin la inclusión de nanotubos en la capa de CdS. En cuanto a la capa del nanocomposito, se observó que la inclusión de CNT en la película de CdS conllevó a un incremento significativo en la conductividad electrónica, una definición mayor de los granos con un tamaño respectivo más grande y una rugosidad menor comparada con aquella de solo CdS. Al fabricar celdas solares basadas en  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  usando el nanocomposito de CdS:CNT como capa buffer, este dispositivo presentó un desempeño fotovoltaico superior con valores de voltaje de circuito abierto y corriente de corto circuito significativamente mayor que el dispositivo de control. De igual forma, se disminuyó la resistencia a la transferencia de carga en la interfaz capa buffer/ $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , confirmando que la incorporación de nanoestructuras de carbono a la capa buffer de CdS representa una estrategia viable para obtener dispositivos más eficientes.

## Abstract

This work presents the synthesis, characterization and performance evaluation of a nanocomposite based on cadmium sulfide (CdS) and one-dimensional carbon nanostructures, specifically carbon nanotubes (CNT) for its application as a buffer layer in new generation photovoltaic devices. The synthesis of this nanocomposite was carried out by the chemical bath technique, mixing the CdS precursor solution with CNT dissolved in deionized water. Once this material was deposited on a titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) film, it was characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Raman spectroscopy and absorbance techniques. This buffer layer was used to fabricate solar cells with the structure FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS:CNT/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>/Spiro-OMeTAD/Au, and its photovoltaic performance was evaluated by measuring current density voltage curves, quantum efficiency and electrochemical impedance spectroscopy. The results obtained from the different techniques were compared with a control device fabricated with the same cell architecture, but without the inclusion of nanotubes in the CdS layer. Regarding the nanocomposite layer, it was observed that the incorporation of CNT in the CdS film leads to a significant increase in the electronic conductivity, high grain definition with a larger size and lower roughness compared to that of the pristine CdS. By fabricating Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> based solar cells using the CdS:CNT nanocomposite as a buffer layer, the device exhibited superior photovoltaic performance with significantly higher open circuit voltage and short circuit current values than the control device. Similarly, the charge transfer resistance at the buffer layer/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> interface was decreased, confirming that the incorporation of carbon nanostructures into the CdS buffer layer represents a viable strategy to obtain more efficient devices.

## Contenido

Dedicatoria .....	1
Agradecimientos .....	2
Resumen .....	4
Abstract .....	5
1. Introducción .....	9
1.1 Justificación .....	9
1.2 Antecedentes.....	10
1.3 Hipótesis.....	12
1.4 Objetivo general.....	12
1.5 Objetivos específicos.....	12
1.6 Referencias.....	13
2. Marco Teórico .....	14
2.1 Principios de funcionamiento de celdas solares .....	14
2.2 Óxido transparente conductor (TCO).....	15
2.2.1 Oxido de estaño dopado con flúor (FTO).....	15
2.2.2 Oxido de indio dopado con estaño ITO .....	16
2.3 Capa transportadora de electrones .....	16
2.3.1 Oxido de Titanio .....	16
2.3.2 Oxido de estaño .....	18
2.4 Capa buffer .....	18
2.4.1 Sulfuro de cadmio .....	18
2.5 Material Absorbedor .....	19
2.5.1 Selenuro de antimonio .....	20
2.5.2 Sulfuro de antimonio .....	21

2.5.3 Sulfuro selenuro de antimonio.....	22
2.6 Capa transportador de huecos .....	23
2.6.1 Spiro-OMeTAD.....	23
2.7 Nanoestructura de carbono .....	24
2.8 Referencias.....	26
3 Metodología .....	30
3.1 Materiales .....	30
3.2 Cortado y lavado de sustratos .....	31
3.2.1 Procedimiento .....	31
3.3 Depósito de TiO <sub>2</sub> .....	31
3.3.1 Procedimiento .....	31
3.4 Depósito de CdS y CdS:CNT .....	31
3.4.1 Procedimiento .....	31
3.5 Depósito de calcogenuro Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> .....	32
3.5.1 Procedimiento .....	32
3.6 Depósito de Spiro-Ometad y evaporación de oro.....	33
3.6.1 Procedimiento .....	33
3.7 Caracterización.....	34
3.7.1 Espectroscopia Raman .....	34
3.7.2 XRD .....	35
3.7.3 SEM .....	35
3.7.4 AFM .....	36
3.7.5 Uv-Vis .....	37
3.7.6 Curva J-V .....	38
3.7.6.1 Conductividad .....	38

3.7.7 EIS .....	38
3.7.8 EQ.....	39
3.8 Referencias.....	40
4. Resultados .....	41
4.1 Película de nanocomposito CdS:CNT .....	41
4.1.1 Caracterización estructural .....	42
4.1.1.1 XRD .....	42
4.1.1.2 Espectroscopía Raman .....	43
4.1.2 Caracterización morfológica .....	44
4.1.2.1 SEM.....	44
4.1.2.2 AFM.....	46
4.1.3 Caracterización óptica .....	47
4.1.4 Caracterización eléctrica. ....	48
4.1.4.1 Conductividad .....	48
4.2 Película de Sb <sub>2</sub> (S,Se) <sub>3</sub> .....	48
4.3 Caracterización fotovoltaica.....	51
4.4 Eficiencia cuántica .....	54
4.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	56
4.11 Referencias.....	58
5. Conclusiones.....	59

# 1. Introducción

## 1.1 Justificación

Actualmente, el desarrollo de las actividades humanas conlleva un gran uso de energía, el cual crece cada día un poco más. En la revolución industrial, la máquina de vapor le permitió al ser humano incrementar sus ritmos de producción, aprovechando la energía proveniente de la quema de carbón. Posteriormente, se evolucionó a los motores de combustión interna, que hacen uso de combustibles fósiles. Los métodos de producción de energía por quema de carbón y combustibles fósiles traen consigo grandes emisiones de dióxido de carbono, gases de efecto invernadero dañinos para el planeta, que son unos de los principales agentes del cambio climático [1].

Hoy en día la energía eléctrica está tomando mayor protagonismo debido a las amplias redes de transmisión eléctrica, sistemas de almacenamiento y gran variedad de métodos de producción, así como la posibilidad de poder obtenerla de forma limpia y más eficiente. Las energías renovables permiten la producción de esta forma de energía con prácticamente cero emisiones de carbono. Entre estas tenemos la energía solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, y bioenergía.

Tomando en cuenta que la energía solar está presente en la mayoría de la superficie terrestre, es gratuita, y amigable con el ambiente, se han realizado investigaciones, para desarrollar dispositivos que puedan aprovechar mejor esta forma de energía. Estos dispositivos son llamados celdas solares, las cuales hacen uso del efecto fotovoltaico, para transformar la radiación proveniente del sol en energía eléctrica. Las primeras celdas fueron construidas con silicio policristalino y monocristalino, así como también de arseniuro de galio, que se identifican como la primera generación de celdas solares y que constituyen la tecnología que se usa actualmente.

Sin embargo, dentro del marco de una economía circular hacia la que se quiere migrar, es importante reducir la cantidad de material que es usado dentro de las celdas solares, así como la implementación de materiales considerados como tóxicos y poco comunes a nivel de corteza terrestre. Esto plantea la necesidad de buscar tecnologías novedosas, también denominadas como celdas solares de nueva generación, que incluyen celdas

de película delgada, formadas por compuestos híbridos, que mezclan materiales orgánicos e inorgánicos. Estas aprovechan la durabilidad de nanoestructuras de óxidos y nanopartículas metálicas, así como nanomateriales basados en compuestos orgánicos como el grafeno, nanotubos de carbono y derivados [2].

Cabe mencionar que las distintas tecnologías no buscan reemplazar unas a otras, sino simplemente son tecnologías complementarias donde cada una de ellas encontrará su campo de aplicación según la necesidad del usuario.

Este trabajo contempló el desarrollo de celdas solares de nueva generación enfocándose en materiales híbridos para la capa del material transportador de electrones (ETM). Dicha capa está compuesta por óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) sobre la que se depositó una capa buffer de un nanocompuesto novedoso de sulfuro de cadmio (CdS) y nanoestructuras de carbono. Para esto, se fabricaron celdas solares con la siguiente arquitectura: un óxido conductor transparente (TCO) depositado sobre un sustrato de vidrio, específicamente óxido de estaño dopado con flúor (FTO), seguido por la capa ETM anteriormente descrita, una capa absorbidora de calcogenuro metálico basado en antimonio, sulfuro selenuro de antimonio  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , un material transportador de huecos (HTM), y por último, una capa de oro como contacto eléctrico. De acuerdo con los resultados del análisis fotovoltaico, se encontró una mejora en los parámetros fotovoltaicos de voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y densidad corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) así como una considerable mejora en la eficiencia general de la celda.

## 1.2 Antecedentes

El sulfuro selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ ), es un compuesto ternario formado por dos binarios, selenuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) y sulfuro de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) los cuales han sido ampliamente estudiados como materiales absorbedores en celdas solares. El material ternario resulta atractivo como material absorbedor, debido a su estabilidad química, menos contaminante y eficiencia de conversión de energía (PCE) relativamente elevada encontrada hasta el momento [3]. Las celdas solares fabricadas con  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  cuenta con una PCE récord de 10.5% [4]. Además, presenta la ventaja de poder afinar

las propiedades de los compuestos binarios según sea requerido, especialmente el ajuste del valor de banda prohibida entre los dos compuestos binarios [5].

En el caso de los materiales usados como ETM dentro de los dispositivos basados en calcogenuros metálicos de antimonio, el CdS se encuentra dentro de los más empleados [6]. Por ejemplo, una película de CdS con una estructura cristalina hexagonal, fue depositada por Guo y col. [7] mediante la técnica de evaporación térmica, para su uso como capa buffer en celdas solares de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Se encontró que la recombinación interfacial disminuyó significativamente, en comparación con las películas de CdS que utilizaban una estructura cristalina cúbica. La PCE de la celda solar se incrementó un 80% debido a una mejor absorción de la luz dentro de la región del espectro electromagnético con longitudes de onda comprendidas entre 600 y 1000 nm. Por otro lado, la introducción de oxígeno en la superficie de CdS con estructura hexagonal, puede mejorar la absorción en el rango que va de los 300 a 600 nm y optimizar la estructura de bandas de la interfaz de CdS con estructura cristalina hexagonal y  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  [7]. También encontraron que un precalentamiento óptimo, durante la depósito del HTM compuesto por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultaba en un mejor transporte de portadores de carga. Finalmente, encontraron que la eficiencia de las celdas solares de CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  con estructura hexagonal, podían mantener el 95% de su eficiencia original a una temperatura de operación de 200 °C [7].

En cuanto a nanocompositos de CdS, se encontró que una película de CdS- $\text{TiO}_2$  dopada con cobalto por Jostar y col. [8] y recubierta con una capa nanométrica de ZnS, donde esta última actúa como una capa protectora de los nanocristales de CdS, mejora su foto estabilidad. Con estas películas fabricaron un fotoánodo para celdas solares sensibilizadas con semiconductores, y se encontró que al dopar la película del nanocomposito de CdS se tiene una disminución en el band gap óptico, así como un desempeño eléctrico superior debido a disminución cercana al 47% en la resistencia electrónica [8]. En otro estudio, películas de CdS con nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT) fueron utilizadas para fabricar un dispositivo fotovoltaico híbrido en estructura típica tipo sándwich por Mondal y col. [9]. Ellos depositaron una capa fina de PEDOT:PSS sobre sustratos de vidrio recubiertos de ITO, para después aplicar una

película de MWCNT-CdS sintetizada por reducción química dispersada en una solución de P3HT como absorbedor, seguido por contactos de aluminio. Las películas que utilizaban MWCNT en conjunto con CdS mostraron una fotocorriente mayor que las que solo contenían CdS. Los parámetros fotovoltaicos encontrados para la celda híbrida con el absorbedor compuesto de MWCNT-CdS con P3HT mejoraron considerablemente comparados con aquellos para el dispositivo de control el cual contenía únicamente P3HT. Así, los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  aumentaron de 0.25 a 0.41 V y 0.03 a 0.12 mA cm<sup>-2</sup>, respectivamente incrementando sustancialmente la PCE [9].

### 1.3 Hipótesis

En este proyecto se utilizará una capa buffer de CdS con nanotubos de carbono, sobre la película del ETM. Se espera que la inclusión de CNT propicie una mejor extracción de carga, así como un incremento en el PCE de la celda, esto debido a que los CNT proveen un confinamiento cuántico en una dimensión que permite extraer electrones de la capa absorbidora de manera más eficiente.

### 1.4 Objetivo general

- Evaluar el desempeño del nanocompuesto formado por CdS y nanoestructuras de carbono en su aplicación como capa buffer para celdas solares de Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>.

### 1.5 Objetivos específicos

- Sintetizar una película de nanocompuesto de CdS y carbono sobre una capa de TiO<sub>2</sub> por medio de la técnica de baño químico.
- Estudiar el efecto en la estructura cristalina, morfología y propiedades ópticas de las capas de CdS y Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> provocado por la inclusión de nanoestructuras de carbono.
- Fabricar celdas solares de estado sólido de Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> usando como capa buffer al nanocomposito y evaluar su eficiencia de conversión de energía.
- Optimizar la concentración de nanoestructuras de carbono dentro de la capa buffer de CdS que permita obtener el mejor desempeño fotovoltaico de las celdas de Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>.

## 1.6 Referencias

- [1] S.I. Zandalinas, F.B. Fritschi, R. Mittler, *Trends Plant Sci* 26 (2021) 588–599.
- [2] J. Pastuszak, P. Węgierek, *Materials* 15 (2022) 5542.
- [3] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, T. Chen, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 713–721.
- [4] X. Wang, R. Tang, C. Jiang, W. Lian, H. Ju, G. Jiang, Z. Li, C. Zhu, T. Chen, *Adv Energy Mater* 10 (2020) 2002341.
- [5] B. Yang, D.J. Xue, M. Leng, J. Zhong, L. Wang, H. Song, Y. Zhou, J. Tang, *Sci Rep* 5 (2015) 10978.
- [6] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, Y. Zhang, *Nano Select* 2 (2021) 1818–1848.
- [7] H. Guo, X. Jia, S.H. Hadke, J. Zhang, W. Wang, C. Ma, J. Qiu, N. Yuan, L.H. Wong, J. Ding, *J Mater Chem C Mater* 8 (2020) 17194–17201.
- [8] S.T. Jostar, S. Devadason, G.J. Arputhavalli, S. Jebasingh, J. Suthagar, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 142 (2022) 115287.
- [9] S.P. Mondal, S.K. Ray, *Proc. Natl. Acad. Sci. India - Phys. Sci.* 82 (2012) 21–29.

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Principios de funcionamiento de celdas solares

Una celda solar es un dispositivo que convierte la luz solar en energía eléctrica, a través del efecto fotovoltaico. Los fotones de la luz solar son absorbidos por un material, usualmente un semiconductor con una determinada brecha de banda prohibida, excitando a los electrones de su banda de valencia a su banda de conducción, proceso conocido como la fotogeneración de un par electrón-hueco. Los electrones fotogenerados en la banda de conducción ahora poseen estados energéticos disponibles que les permiten circular libremente dentro del material. De igual forma los huecos (ausencia de electrones) pueden moverse libremente en la banda de valencia. Es importante resaltar que, en el caso de los semiconductores, los electrones y los huecos son portadores de carga. Estos portadores de carga son luego extraídos y recolectados en los distintos contactos eléctricos de la celda solar.

Las celdas solares de nueva generación están formadas por distintas capas, cada una de las cuales tiene una función específica como se detallará más adelante en este capítulo. Como se muestra en la Figura 2.1a, en el caso de las celdas solares de calcogenuros metálicos binarios y ternarios ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  y  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ ), la arquitectura está comprendida por un vidrio conductor con un depósito de TCO, una capa ETM, una capa buffer, el material absorbedor, una capa HTM y un electrodo metálico, usualmente oro. Además, otra de las condiciones necesarias para la extracción de los portadores de carga fotogenerados es que cada uno de los distintos niveles deben estar correctamente alineados energéticamente, de tal manera que propicien un efecto cascada. Así, como se muestra en la Figura 1b, los electrones son extraídos de niveles energéticos más positivos hacia niveles más bajos, mientras que los huecos se mueven en sentido contrario.

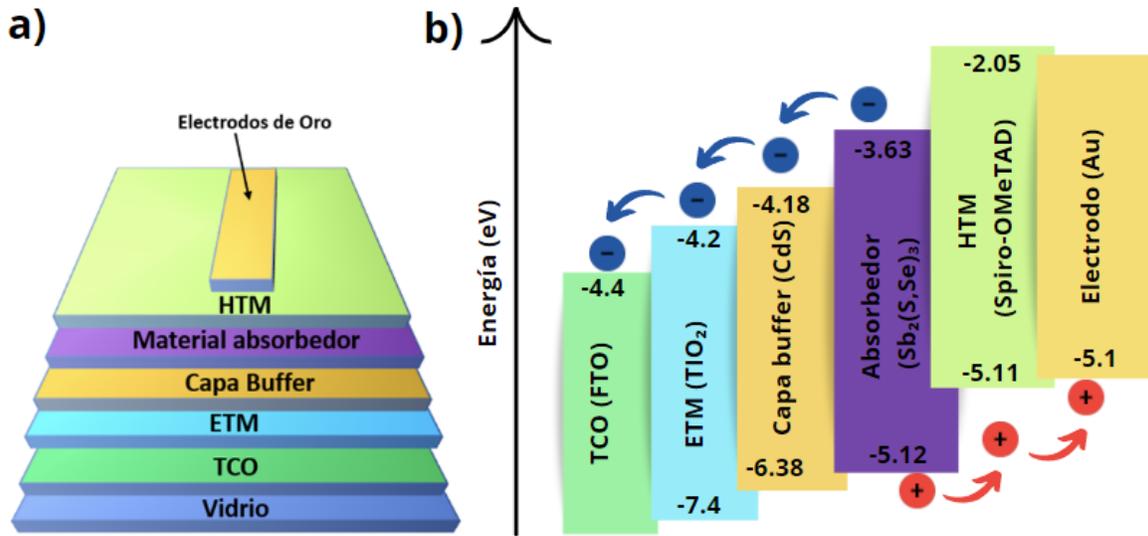


Figura 2.1. a) Arquitectura de una celda solar b) alineamiento de bandas energéticas de los materiales de la celda solar. Los círculos con “-” y “+” representan a los electrones y huecos, respectivamente.

## 2.2 Óxido transparente conductor (TCO)

Los óxidos transparentes conductores, usualmente conocidos como TCO, son materiales que permiten el paso de la luz visible y al mismo tiempo presentan conductividad eléctrica buena. Son esenciales para la elaboración de celdas solares, siendo usados como materiales soportes para la depósitos de las capas subsiguientes y como electrodos para la extracción de los electrones hacia el exterior de la celda solar.

### 2.2.1 Oxido de estaño dopado con flúor (FTO)

Uno de los materiales que comúnmente es usado como TCO es el FTO, el cual está compuesto por óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) dopado con pequeñas cantidades de flúor, para mejorar su conductividad eléctrica. Debido a su elevada transparencia en el rango del espectro visible (>85%), este material permite el paso de la mayor cantidad de luz a través de él hacia la capa absorbidora de la celda solar [1]. Entre sus propiedades optoelectrónicas, se encuentra una resistividad baja que está en el orden de los  $3$  a  $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$  y un valor de banda prohibida de aproximadamente  $3.44 \text{ eV}$  [2].

Además, otra ventaja de este material comparado con otros TCO es su bajo costo, característica importante a la hora de reducir costos de producción. Teniendo en cuenta su alta resistencia mecánica y estabilidad química, este material es adecuado para su

aplicación en celdas solares, ya que resiste condiciones ambientales intensas, como cambio en la temperatura y humedad.

### 2.2.2 Oxido de indio dopado con estaño ITO

Otro de los TCO más empleados como electrodo en celdas solares de película delgada es el óxido de indio dopado con estaño. Este material es capaz de transmitir un alto porcentaje de luz visible, entre 80-90%. Además, presenta una conductividad elevada que permite el flujo de electrones a través del electrodo mejorando la eficiencia de la celda solar y cuenta con una brecha de banda entre los 3.5-4.3 eV, permitiendo que una gran cantidad de luz pase hacia la capa activa de la celda [3]. A pesar de sus propiedades excelentes, el hecho de utilizar un elemento poco abundante en la corteza terrestre como el caso del indio, hace que exista la necesidad de ser reemplazado por materiales más abundantes como el FTO.

### 2.3 Capa transportadora de electrones

La capa de ETM es un componente importante de la celda solar de nueva generación, ya que facilita el flujo de los electrones desde la capa absorbidora hasta el TCO. Hace el papel de puente energético entre las dos capas asegurando que los electrones sean transferidos efectivamente. Los materiales utilizados en esta capa deben ser capaces de mantener su estabilidad estructural y química, mientras que al mismo tiempo deben minimizar la recombinación de electrones con huecos. El espesor de la ETM también es un factor clave, ya que tienen una implicación general en la eficiencia de conversión de la celda. Una capa muy gruesa puede reducir significativamente el flujo de electrones, mientras que una capa muy delgada puede ocasionar la presencia de huecos a lo largo de ésta, ocasionando el contacto directo entre las capas contiguas al ETM, impactando de manera negativa en el transporte de electrones y propiciando la recombinación.

#### 2.3.1 Oxido de Titanio

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es uno de los ETM más investigados en la actualidad para celdas solares, debido a que tiene un valor de brecha de banda idóneo, asegurando el paso de luz hasta la capa del absorbedor y posee una estabilidad química, mecánica y térmica buena que impide una degradación de las capas adyacentes [4]. Estas cualidades aseguran que el material mantenga sus propiedades a través del tiempo de

funcionamiento, permitiendo un mayor ciclo de vida de la celda solar. Además, el titanio es un material relativamente abundante en la corteza terrestre y no tóxico, lo que lo convierte un material económicamente viable.

Para su aplicación en celdas solares, las fases cristalinas más comunes son las de rutilo y anatasa. La fase rutilo tiene una estructura cristalina tetragonal, está compuesta de  $\text{TiO}_6$ , los átomos de titanio y oxígeno están dispuestos en una geometría octaédrica ligeramente distorsionada, en la que cada ion Ti está rodeado por seis iones oxígeno en las esquinas de un octaedro. Los iones de titanio se sitúan en las esquinas de la celda unitaria y los de oxígeno en las caras de ésta. La fase anatasa, por su parte, tiene una estructura cristalina monoclinica con simetría doble, en la que también cada ion Ti está rodeado por seis iones oxígeno. Los iones de titanio se sitúan en las esquinas de la celda unitaria y los de oxígeno en las caras de ésta, ver Figura 2.2.

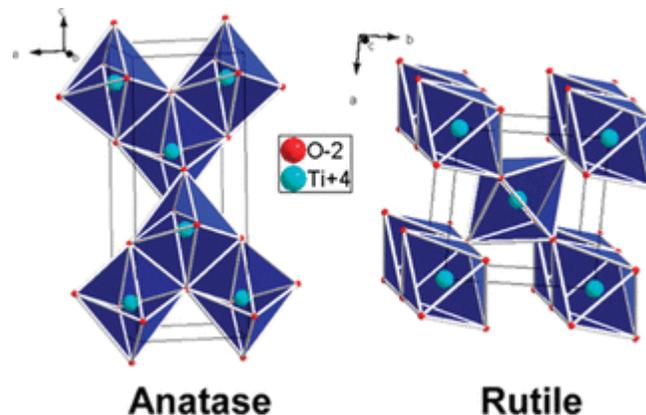


Figura 2.2 Estructura cristalina de anatasa y rutilo del  $\text{TiO}_2$ . Modificado de [5].

Dependiendo de la estructura cristalina que se utilice, cambian las propiedades optoelectrónicas, como en el caso de la brecha de banda prohibida que es de 3.2 y 3.0 eV para la anatasa y rutilo [6], respectivamente, y de la movilidad electrónica  $175$  y  $2.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  para anatasa y rutilo, respectivamente [7].

Existen varias técnicas para el depósito de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , tales como el depósito por inmersión (en inglés dip coating), depósito asistida por iones (ion-assisted deposition), depósito de capas atómicas (atomic layer deposition), depósito química de vapor (chemical vapor deposition) y recubrimiento por centrifugación (spin coating), entre otras [8–11].

### 2.3.2 Oxido de estaño

El  $\text{SnO}_2$  es otro de los materiales implementado como ETM en celdas solares de calcogenuros. Entre las propiedades que presenta están su bajo costo, alta transmitancia y que sufre una degradación UV menor en comparación al  $\text{TiO}_2$  y al  $\text{ZnO}$  debido a que su brecha de banda es más grande (3.8 eV) [12]. Sin embargo, la diferencia entre los niveles energéticos de las bandas de conducción de los calcogenuros binarios y ternarios y el del  $\text{SnO}_2$  es más grande comparada con la del  $\text{TiO}_2$ , ya que su banda de conducción está energéticamente mucho más abajo que la del  $\text{TiO}_2$ .

## 2.4 Capa buffer

En el caso de las celdas de calcogenuros metálicos basados en antimonio se acostumbra a usar una capa denominada capa buffer. Esta es una capa delgada que actúa como zona de transición entre el material absorbedor y el ETM, cumpliendo la función de mejorar la PCE de la celda solar por medio de la reducción de defectos y la mejoría de la calidad de la interfaz entre los dos materiales. Además, estos materiales pueden mejorar la estabilidad y propiedades ópticas y eléctricas del dispositivo [13,14]. Generalmente se buscan materiales con una brecha de energía relativamente grande, para que la luz pueda alcanzar eficientemente la capa absorbidora, así como una estructura cristalina similar o compatible con la del absorbedor.

### 2.4.1 Sulfuro de cadmio

El  $\text{CdS}$  es el material más ampliamente utilizado como capa buffer en celdas solares de calcogenuros binarios y ternarios de Sb, ya que reduce los defectos en la interfaz con el ETM mejorando la calidad de la película y disminuyendo la recombinación entre los portadores de carga. Además, dada su elevada transparencia cuando se deposita como película delgada y su movilidad electrónica buena, se disminuye la resistencia a la transferencia y transporte de carga en la interfaz [15]. Aunque el  $\text{CdS}$  es un material relativamente económico y estable, el principal problema para su comercialización como capa buffer en las celdas de calcogenuros metálicos, es la presencia de Cd que es considerado un material tóxico. Es por esta razón, que se continúa realizando

investigación para reducir la cantidad de este material en la aplicación para celdas solares [16].

El CdS cristaliza en dos estructuras diferentes tal como se muestra en la Figura 2.3, Blenda y Wurtzita, donde las esferas amarillas representan átomos de azufre y las turquesa átomos de cadmio. La principal diferencia entre las dos estructuras cristalinas radica, en que la Blenda tiene una estructura cúbica, mientras que Wurtzita es una estructura hexagonal. Además, Blenda tiene un número de coordinación de 4, lo que significa que cada ion de Cd está rodeado por 4 iones de azufre y viceversa. Por otro lado, Wurtzita tiene un número de coordinación de 6, cada ion de Cd está rodeado de 5 iones de azufre y cada ion de azufre está rodeado de 3 iones de Cd. En las celdas solares de calcogenuros la estructura cristalina más común del CdS es Wurtzita. El valor de brecha de banda para el CdS se ubica en los 2.42 eV tanto para la estructura Blenda como para la de Wurtzita [17], mientras que la Wurtzita tiene un valor de movilidad electrónica de  $350 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y constante dieléctrica de 8.5 [18].

El CdS puede ser depositado mediante las técnicas de baño químico, depósito por inmersión, pirolisis en espray (spray pyrolysis) y depósito química de vapor (chemical vapor deposition) [19–21].

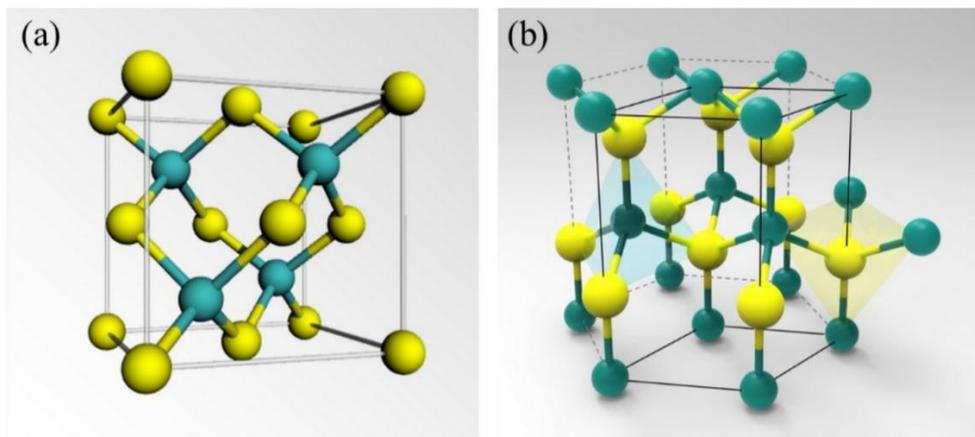


Figura 2.3. Estructuras cristalinas del CdS. (a) Blenda (b) Wurtzita Tomado de [22]

## 2.5 Material Absorbedor

A continuación, se revisan las principales características de los calcogenuros binarios y ternarios que se emplean como capa absorbadora en las celdas de nueva generación.

Estos compuestos son principalmente clasificados como materiales semiconductores, con una brecha de banda prohibida muy cercana a la del silicio [23], y la cual se encarga de absorber los fotones de la luz solar excitando a los electrones de su banda de valencia hacia su banda de conducción para crear una fotocorriente.

#### 2.5.1 Selenuro de antimonio

El  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  es un compuesto binario formado por dos átomos de antimonio y tres átomos de selenio que se ha posicionado como un material favorable para su aplicación en celdas solares, debido a su bajo costo, coeficiente de absorción alto, propiedades optoelectrónicas excelentes y toxicidad baja [24]. Posee una brecha de banda de alrededor de 1.13 eV [25] y un coeficiente de absorción cuyo valor es mayor a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en longitudes del rango del espectro visible e infrarrojo cercano [26].

La estructura cristalina del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  es ortorrómbica y es comúnmente llamada estibina, compuesta de cintas de  $\text{Sb}_4\text{Se}_6$  en la dirección [010] formando enlaces covalentes Sb-Se [27] (ver Figura 2.4). Este material puede ser depositado por las siguientes técnicas: depósito por transporte de vapor (vapor transport deposition), depósito hidrotermal y depósito en baño químico [28–30].

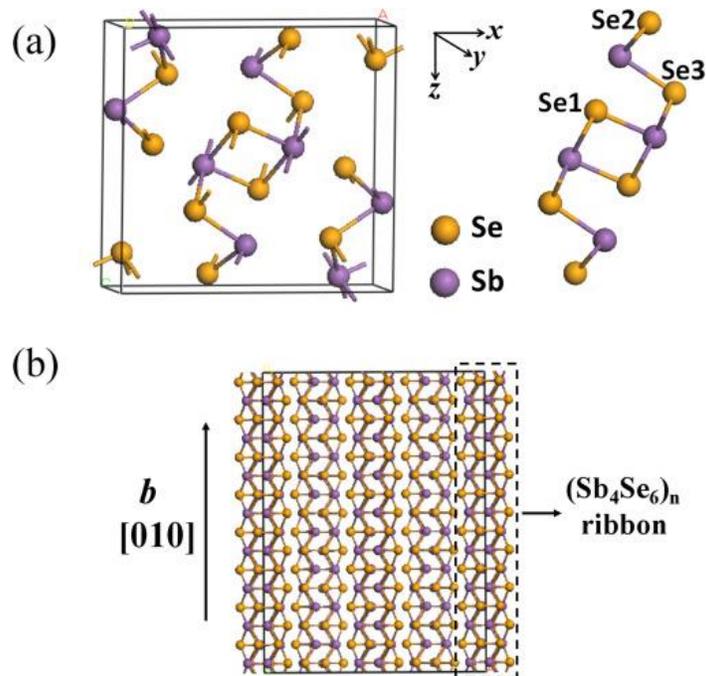


Figura 2.4. Estructura cristalina  $Sb_2Se_3$ . (a) Celda unitaria y (b) Corte paralelo al plano  $[010]$  Tomado de [27]

### 2.5.2 Sulfuro de antimonio

El sulfuro de antimonio  $Sb_2S_3$  es un compuesto binario semiconductor tipo V-VI formado por dos átomos de antimonio y tres átomos de selenio, el cual también se ha posicionado como un material prometedor para su aplicación en celdas solares; esto debido a su toxicidad baja, costo bajo, eficiencia teórica alta y propiedades optoelectrónicas excelentes [31]. Posee una brecha de banda entre los 1.7-1.9 eV y un alto coeficiente de absorción  $1.8 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  a los 450 nm [31].

En cuanto a su estructura cristalina, el  $Sb_2S_3$  cristaliza en forma ortorrómbica—llamada comúnmente estibina. La estructura del  $Sb_2S_3$  consiste en 2 cintas infinitas de  $Sb_4S_6$  a lo largo de la dirección  $c$  formando enlaces covalentes Sb-S, ver Figura 2.5, donde las esferas amarillas son átomos de azufre y las violetas representan al antimonio [32]. Este material puede ser depositado por las siguientes técnicas, adsorción en capa iónica (Ionic layer adsorption) y depósito SILAR (recreation SILAR), depósito en baño químico evaporación térmica rápida (rapid thermal evaporation), y depósito de capas atómicas [31,33].

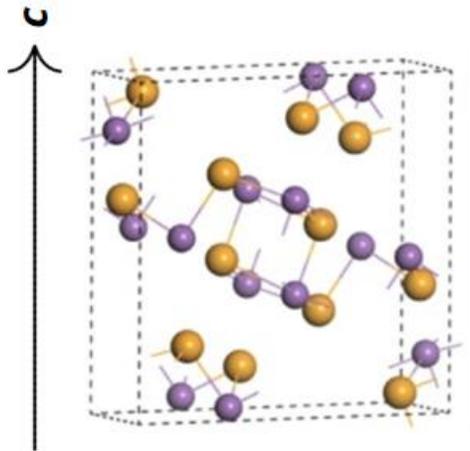


Figura 2.5 Estructura cristalina del  $Sb_2S_3$ . Modificado de [32]

### 2.5.3 Sulfuro selenuro de antimonio

El  $Sb_2(S,Se)_3$  es un compuesto ternario formado por los compuestos binarios  $Sb_2S_3$  y  $Sb_2Se_3$ . Es un material adecuado para su aplicación en celdas solares ya que es abundante en la corteza terrestre, no es tóxico, tiene estabilidad química y térmica buena, además de propiedades optoelectrónicas excelentes [32]. El  $Sb_2(S,Se)_3$  toma las ventajas de ambos compuestos binarios logrando modificar su brecha de banda entre los 1.1 y 1.7 eV al hacer variar las concentraciones de S y Se en la solución precursora [34], además tiene un alto coeficiente de absorción mayor a  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  en el espectro visible e infrarrojo cercano.

La estructura cristalina para este material es ortorrómbica al igual que sus compuestos binarios y también es conocida como estibina, la cual es una configuración de infinitas cadenas apiladas juntas. En el  $Sb_2(S,Se)_3$  los átomos de azufre y selenio comparten la misma posición atómica (figura 2.6), lo que implica que en el sitio 1, sitio 2 y sitio 3 en el lugar del anión pueden estar los átomos de azufre o selenio [35]. El material puede ser depositado principalmente por las técnicas de depósito de baño químico, hidrotermal y evaporación térmica, [36–38].

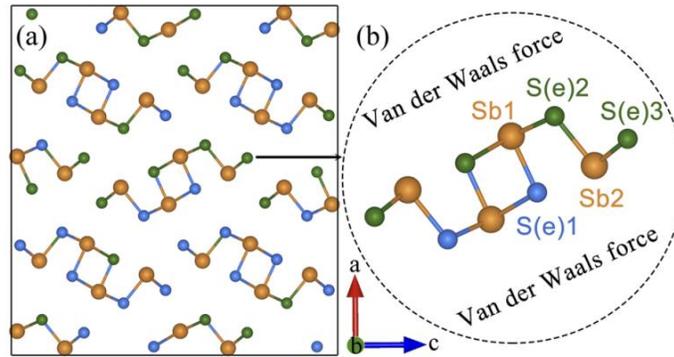


Figura 2.6. (a) Estructura cristalina de la aleación  $Sb_2(S,Se)_3$  (b) sitios de aniones que pueden estar ocupados por S o Se. Tomado de [35]

## 2.6 Capa transportadora de huecos

La capa transportadora de huecos es un componente importante de las celdas solares, ya que facilita el movimiento de cargas positivas (huecos) lo que juega un papel crucial en la eficiencia general de la celda. La HTM puede bloquear el paso de electrones y reducir la recombinación de carga interfacial con la capa absorbidora. Además, puede incrementar significativamente el  $V_{oc}$  del dispositivo mediante el control de su función de trabajo [39].

### 2.6.1 Spiro-OMeTAD

El tetraquis(N,N-di-p-metoxifenil-amina)9,9'-espirobifluoreno (spiro-OMeTAD) es uno de los HTM más utilizados en celdas solares de estado sólido, ya que permite el transporte eficiente de huecos desde la capa absorbidora hasta el electrodo. Sin embargo, actualmente las celdas que utilizan este material presentan el problema de que no son estables a temperaturas elevadas debido a las propiedades intrínsecas de las películas de spiro-OMeTAD [40].

El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) del spiro-OMeTAD encaja energéticamente muy bien con la mayoría de los materiales absorbedores de luz usados en celdas de nueva generación, como las perovskitas y calgenuros binarios y ternarios, además promueve un buen contacto entre las interfaces lo cual lo hace el HTM más estudiado en el momento para las celdas solares orgánicas-inorgánicas con más alta eficiencia[41].

## 2.7 Nanoestructura de carbono

El carbono es el elemento número 6 de la tabla periódica, el cuál es altamente abundante en la corteza terrestre y amigable con el medio ambiente. Sus propiedades optoelectrónicas lo hacen un material interesante para su uso en dispositivos fotovoltaicos, debido a su alta movilidad electrónica y alta conductividad [42]. La Figura 2.7 muestra los alótropos de carbono más comunes, entre los que se encuentran el diamante, el grafito, el grafeno, nanotubos y fullerenos. Por ejemplo, el grafeno consiste en una monocapa de átomos de carbono muy bien empaquetados en dos dimensiones en forma de red de “panal”. Mientras que el grafito consiste una serie de varias capas de grafeno apiladas unas sobre otras. Por otra parte, los nanotubos están formados por capas de grafeno enrolladas para formar un tubo, el cual puede constar de una o múltiples capas. Los fullerenos se organizan en patrones hexagonales y pentagonales para formar una estructura cerrada y hueca. [43].

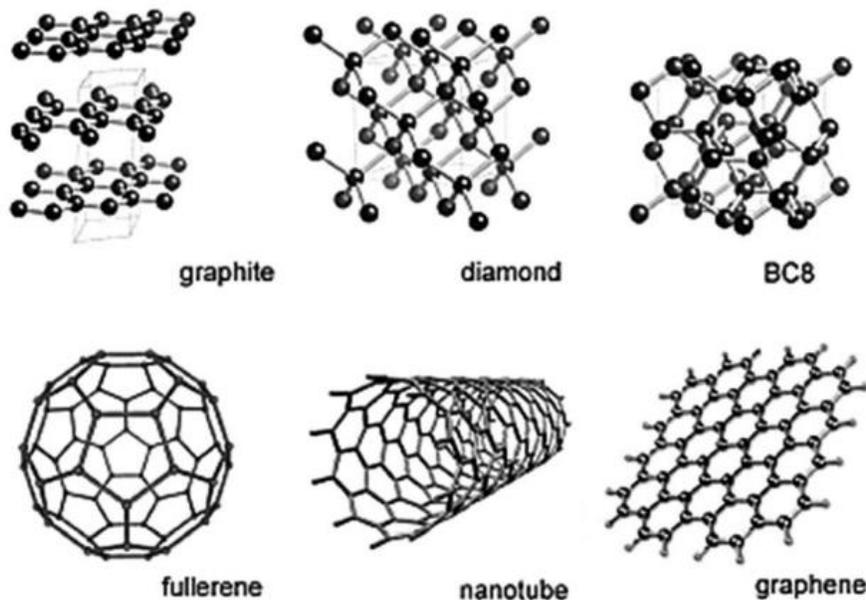


Figura 2.7. Diferentes estructuras de carbono.[43]

Debido a su bajo peso, alta conductividad, excelente resistencia térmica y mecánica, las nanoestructuras de carbono se posicionan como un excelente material para su aplicación

en celdas solares. Por ejemplo, en nuestro grupo de investigación, previamente se trabajó con una capa interfacial compuesta por nanosábanas de carbono [44]. En este estudio, se encontró que la presencia de estas capas intermedias reduce el tiempo de transporte de electrones y previene la formación de trampas en la interfaz  $\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{S}_3$ , lo que a su vez reduce la recombinación interfacial aumentando el rendimiento de los dispositivos fabricados.

## 2.8 Referencias

- [1] M. Kam, Q. Zhang, D. Zhang, Z. Fan, *Sci Rep* 9 (2019) 6963.
- [2] N. Haddad, Z. Ben Ayadi, H. Mahdhi, K. Djessas, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28 (2017) 15457–15465.
- [3] Z. Yu, I.R. Perera, T. Daeneke, S. Makuta, Y. Tachibana, J.J. Jasieniak, A. Mishra, P. Bäuerle, L. Spiccia, U. Bach, *NPG Asia Materials* 2016 8:9 8 (2016) e305–e305.
- [4] C. Zhou, Z. Xi, D.J. Stacchiola, M. Liu, *Energy Sci Eng* 10 (2022) 1614–1629.
- [5] D. Dambournet, I. Belharouak, K. Amine, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 1173–1179.
- [6] T. Luttrell, S. Halpegamage, J. Tao, A. Kramer, E. Sutter, M. Batzill, *Sci Rep* 4 (2015) 4043.
- [7] P. Maity, O.F. Mohammed, K. Katsiev, H. Idriss, *Journal of Physical Chemistry C* 122 (2018) 8925–8932.
- [8] J.M. Bennett, E. Pelletier, G. Albrand, J.P. Borgogno, B. Lazarides, C.K. Carniglia, R.A. Schmell, T.H. Allen, T. Tuttle-Hart, K.H. Guenther, A. Saxer, *Applied optics* vol. 28,16 (1989): 3303-17.
- [9] J.P. Niemelä, G. Marin, M. Karppinen, *Semicond Sci Technol* 32 (2017) 093005.
- [10] S. Khanna, Utsav, R. Patel, P. Marathe, R. Chaudari, J. Vora, R. Banerjee, A. Ray, I. Mukhopadhyay, in: *Mater Today Proc*, (2019), 475–479.
- [11] M.I. Khan, K.A. Bhatti, R. Qindeel, H.S. Althobaiti, N. Alonizan, *Results Phys* 7 (2017) 1437–1439.
- [12] M. Abd-Ellah, S. Bazargan, J.P. Thomas, M.A. Rahman, S. Srivastava, X. Wang, N.F. Heinig, K.T. Leung, *Adv Electron Mater* 1 (2015) 1500032.
- [13] R. Po, C. Carbonera, A. Bernardi, N. Camaioni, *Energy Environ Sci* 4 (2011) 285–310.
- [14] P. Sawicka-Chudy, M. Sibiński, G. Wisz, E. Rybak-Wilusz, M. Cholewa, in: *J Phys Conf Ser*, (2018), 012002.

- [15] M.G. Reyes-Banda, E. Regalado-Perez, M.I. Pintor-Monroy, C.A. Hernández-Gutiérrez, M.A. Quevedo-López, X. Mathew, *Superlattices Microstruct* 133 (2019) 106219.
- [16] S.T. Hossain, S.K. Mukherjee, *J Hazard Mater* 260 (2013) 1073–1082.
- [17] T.G. Edossa, M.M. Woldemariam, *Advances in Condensed Matter Physics* 2020 (2020) 4693654.
- [18] MatWeb, *Material Property Data* (2023) 2951.
- [19] A. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodríguez, P. Quintana, *Formation of the Band Gap Energy on CdS Thin Films Growth by Two Different Techniques*, (2001) 28-35.
- [20] A.J. Khimani, S.H. Chaki, T.J. Malek, J.P. Tailor, S.M. Chauhan, M.P. Deshpande, *Mater Res Express* 5 (2018) 036406.
- [21] B.X. Gupta, O.P. Agnihotri, *Solid State Communications* 23 (1977) 295-300.
- [22] B.G. An, H.R. Kim, Y.W. Chang, J.G. Park, J.C. Pyun, *Journal of the Korean Ceramic Society* 58 (2021) 631–644.
- [23] Y.B.Mohd. Yusoff, *Comprehensive Guide on Organic and Inorganic Solar Cells* (2022) 85–113.
- [24] K. Zeng, D.J. Xue, J. Tang, *Semicond Sci Technol* 31 (2016) 063001.
- [25] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J Electrochem Soc* 156 (2009) H327.
- [26] Mamta, Y. Singh, K.K. Maurya, V.N. Singh, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 230 (2021) 111223.
- [27] W. Qiu, C. Zhang, S. Cheng, Q. Zheng, X. Yu, H. Jia, B. Wu, *J Solid State Chem* 271 (2019) 339–345.
- [28] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, J. Tang, *Nat Commun* 9 (2018) 2179.
- [29] D. Liu, R. Tang, Y. Ma, C. Jiang, W. Lian, G. Li, W. Han, C. Zhu, T. Chen, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 18856–18864.

- [30] Y. Rodríguez-Lazcano, Y. Peña, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Thin Solid Films* 493 (2005) 77–82.
- [31] J. Shi, Y. Wang, M. Yang, Y. Gu, W. An, Y. Men, J. Yang, Y. Rui, *Electrochim Acta* 376 (2021) 138031.
- [32] X. Wang, R. Tang, C. Wu, C. Zhu, T. Chen, *Journal of Energy Chemistry* 27 (2018) 713–721.
- [33] P.S. Pawar, R. Nandi, K.R.E. Neerugatti, J.Y. Cho, J. Heo, *J Alloys Compd* 898 (2022) 162891.
- [34] 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, *Nat Energy* 5 (2020) 587–595.
- [35] M. Huang, Z. Cai, S. Chen, *Journal of Chemical Physics* 153 (2020) 014703.
- [36] D.Y. Suárez-Sandoval, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *J Electrochem Soc* 153 (2006) C91.
- [37] S. Li, S. Lu, Y. Lu, J. Xue, K. Li, C. Chen, J. Tang, *J Mater Chem A Mater* 10 (2022) 11625–11635.
- [38] Y. Pan, X. Pan, R. Wang, X. Hu, S. Chen, J. Tao, P. Yang, J. Chu, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 7240–7248.
- [39] H. Xu, H. Xu, F. Yuan, D. Zhou, X. Liao, L. Chen, Y. Chen, Y. Chen, *J Mater Chem A Mater* 8 (2020) 11478–11492.
- [40] W. Song, L. Rakocevic, R. Thiruvallur Eachambadi, W. Qiu, J.P. Bastos, R. Gehlhaar, Y. Kuang, A. Hadipour, T. Aernouts, J. Poortmans, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 44294–44301.
- [41] Y. Li, H. Li, C. Zhong, G. Sini, J.L. Brédas, *Npj Flexible Electronics* 1 (2017) 2.
- [42] N. Kant, P. Singh, *Mater Today Proc* 56 (2022) 3460–3470.
- [43] M. Janani, P. Srikrishnarka, S. V. Nair, A.S. Nair, *J Mater Chem A Mater* 3 (2015) 17914–17938.

- [44] O.A. Jaramillo-Quintero, Y.A. Alarcón-Altamirano, R.A. Miranda-Gamboa, M.E. Rincón, *Appl Surf Sci* 526 (2020) 146705.

## 3 Metodología

### 3.1 Materiales

- HCl ACS ACS 37.2 % -Fermont
- Cinta - Kapton
- Zinc purificado - Fermont
- Vidrio FTO Tec 8 - GreatCellSolar
- Jabón Neutro
- Agua desionizada (DI) - MilliQ
- Isopropóxido de titanio (IV) - Sigma Aldrich
- Filtros de polipropileno 0.2 micrometros - Whatman
- Alcohol absoluto etílico 99.5% pureza - J.T Baker
- Nitrato de Cadmio tetra hidratado 98% - Sigma Aldrich
- Tiourea 99.4% - Fermont
- CNT - Sigma Aldrich
- Hidróxido de amonio 28.7% - Fermont
- Nitrato de Cadmio tetra hidratado 98% - Sigma Aldrich
- Tiourea 99.4% - Fermont
- CNT - Sigma Aldrich
- Tartrato trihidratado de potasio de antimonio (PATT) - Sigma Aldrich
- Tiosulfato de sodio pentahidratado 99.5 (STP) - Sigma Aldrich
- Seleneurea 98% - Sigma Aldrich
- Spiro-Ometad - Sigma Aldrich (Spiro)
- 4-Terbutilpiridina - Sigma Aldrich
- Clorobenceno anidrido 99.8% - Sigma Aldrich
- Sal de litio bis(trifluorometilsulfonil)amina - Sigma Aldrich (sal de litio)
- Acetonitrilo - Sigma Aldrich

## 3.2 Cortado y lavado de sustratos

### 3.2.1 Procedimiento

Sobre un de FTO, se colocó cinta dejando libre únicamente el área que se desea decapar, donde se esparció polvo de Zn y se aplicó HCl 2M. Luego de que tomara lugar la reacción, se removió el excedente con un hisopo. Los sustratos se remojaron con agua y se tallaron con jabón neutro hasta limpiar completamente el área. Después, se colocaron los sustratos en un portamuestras dentro de un vaso de precipitado lleno de agua DI y se sonicaron por 15 minutos, repitiendo una vez más el procedimiento luego de desechar el H<sub>2</sub>O DI. Ahora, los sustratos se pusieron en una mezcla de alcohol etílico, isopropanol y H<sub>2</sub>O DI con una relación 1:1:1.5 %vol, respectivamente, y se colocaron en sonicación por otros 15 minutos. Se extrajeron los sustratos del vaso, se limpiaron con etanol y se secaron con nitrógeno comprimido.

## 3.3 Depósito de TiO<sub>2</sub>

### 3.3.1 Procedimiento

En un vial, se agregaron 2 mL de alcohol etílico y 26 µl de HCl 2M y se colocó en agitación a 250 rpm por 10 minutos. Para formar la solución precursora de TiO<sub>2</sub>, dentro de una cámara de guantes con atmósfera controlada, se añadieron 140 µL de TTIP al vial y se agitó a 600 rpm por 10 minutos. El depósito de las películas de TiO<sub>2</sub> sobre los sustratos de FTO se realizó por medio de un spin coater a 2000 rpm durante 40 segundos, depositando 80 µL de la solución precursora sobre el sustrato antes de iniciar el giro. Luego se sometieron los sustratos a tratamiento térmico a 450 °C por 1 hora y se dejó enfriar hasta que alcanzaron temperatura ambiente. Previo al depósito de la capa buffer, los sustratos con la película de TiO<sub>2</sub> se llevaron a tratamiento UV-Ozono por 20 minutos.

## 3.4 Depósito de CdS y CdS:CNT

### 3.4.1 Procedimiento

El depósito de las películas buffer de CdS pristinas sobre la capa de TiO<sub>2</sub> se llevó a cabo de la misma manera que para las películas de los nanocompositos de CdS y CNT (CdS:CNT), pero sin la adición de las distintas concentraciones de CNT. Brevemente, se agregaron distintas cantidades de CNT (1.3, 1.5 y 1.7 mg) a 42 ml de H<sub>2</sub>O DI y se

sonicaron por 3 horas. Por otro lado, se pusieron 27.76 mg de nitrato de cadmio a 6 ml de H<sub>2</sub>O DI y se agitó la disolución a 250 rpm por 15 minutos. Luego se agregaron 7.8 ml de hidróxido de amonio y se continuó la agitación por 15 minutos más. Paralelamente, 526.14 mg de tiourea se adicionaron a 5.76 ml de H<sub>2</sub>O DI, y se dejó en agitación a 250 rpm por 15 minutos. Posteriormente, a la solución de CNT y H<sub>2</sub>O DI se le agregó la solución de nitrato de cadmio y peróxido de amonio, y 3.72 ml de la solución de tiourea.

Para la depósito de las películas de CdS:CNT por medio de la técnica de baño químico, los sustratos se acomodaron en un porta muestras con una inclinación de 75°, se colocaron en un vaso de precipitado que contenía la solución precursora y se llevaron a un baño térmico precalentado a 75 °C. Luego de 12 minutos, se detuvo la reacción mediante la extracción de los portamuestras con los sustratos a un vaso con H<sub>2</sub>O DI a temperatura ambiente. Al final, las muestras se enjuagaron con abundante agua, seguido por alcohol etílico y se secaron con nitrógeno comprimido. El resultado de las soluciones al terminar el baño químico con las distintas concentraciones de CNT se puede apreciar en la Figura 3.1.

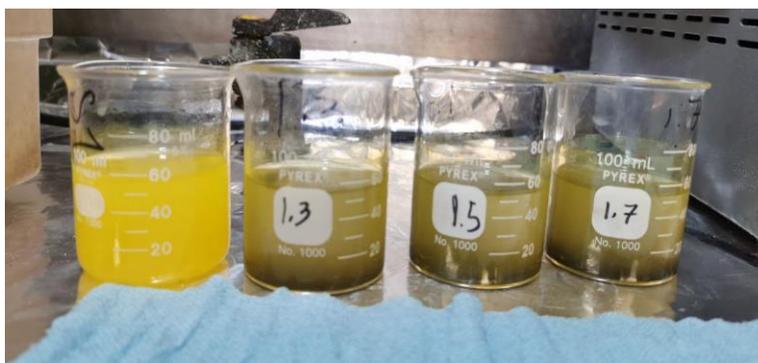


Figura 3.1 Solución de CdS y distintas concentraciones de nanotubos de carbono.

### 3.5 Depósito de calcogenuro Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>

#### 3.5.1 Procedimiento

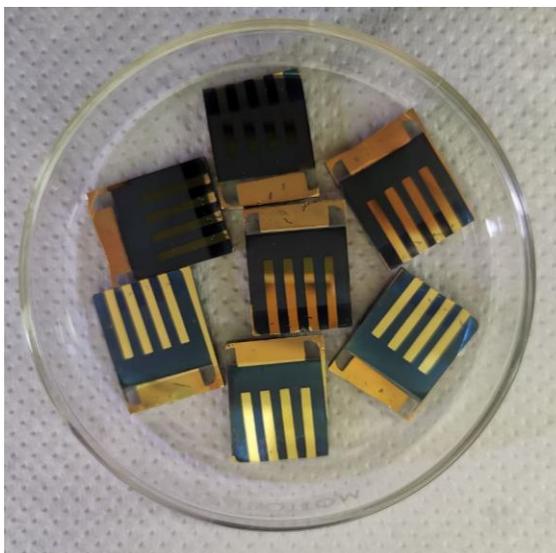
Para la elaboración de la solución precursora de Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, se agregaron 400 mg de PATT en 40 mL de H<sub>2</sub>O DI y se dejó en agitación por 10 minutos. Luego se agregaron 794.18 mg de STP y 20.67 mg de seleneurea a la disolución que se agitó por 7 minutos

más. Los sustratos con las capas de  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  y  $\text{TiO}_2/\text{CdS}:\text{CNT}$  fueron puestos en un portamuestras que permite mantenerlos inclinados a  $75^\circ$  con las películas mirando hacia abajo, se colocaron dentro de un recipiente de teflón que contenía la solución precursora, y se llevaron a una autoclave. Posteriormente, se ingresó la autoclave a un horno a  $135^\circ\text{C}$  por 110 minutos. Al terminar el tiempo de reacción, se extrajo la autoclave y se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después, se retiró el portamuestras con los sustratos de la autoclave, se enjuagaron con abundante  $\text{H}_2\text{O}$  DI y se secaron con nitrógeno comprimido. Para finalizar, los sustratos se sometieron a tratamiento térmico de  $100^\circ\text{C}$  por 10 minutos seguido de uno a  $340^\circ\text{C}$  por 20 minutos.

### 3.6 Depósito de Spiro-Ometad y evaporación de oro

#### 3.6.1 Procedimiento

Para el HTM, se agregaron 36.6 mg de spiro-OMeTAD a 1 ml de clorobenceno y se dejó en agitación por 10 minutos. Luego se adicionarán 14.5  $\mu\text{l}$  de terbutilpiridina y 9.5  $\mu\text{l}$  de la solución de sal de litio (0.52 g de sal de litio en 1 ml de acetonitrilo) y se dejó en agitación por 1 hora. Dentro de una cámara de guantes de ambiente controlado, se incorporaron 85  $\mu\text{l}$  de la solución de spiro a las películas anteriormente depositadas por medio de la técnica de spin coating a 3000 rpm por 30 s. Una vez terminado el depósito, los sustratos fueron retirados de la cámara y se sometieron a un tratamiento térmico por 10 minutos a  $100^\circ\text{C}$ . Finalmente, para completar la celda solar de  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ , se depositó una película de oro por medio de evaporación térmica que servirá como contacto eléctrico para la extracción de carga. La Figura 3.2 muestra una fotografía de las celdas solares completas, luego de todo el procedimiento explicado anteriormente.



*Figura 3.2 Celdas solares después de la evaporación de oro.*

### 3.7 Caracterización

#### 3.7.1 Espectroscopia Raman

Se utilizó un microscopio Raman de la marca Witec (Figura 3.3) con longitud de onda de 532 nm controlado con el software controlFive. El láser se operó a una potencia de 0.222 mW, con un enfoque de 100x, con un tiempo de integración de 1 segundo y 40 acumulaciones.



*Figura 3.3 Microscopio Raman Witec.*

### 3.7.2 XRD

El equipo utilizado para obtener los patrones de difracción de rayos X (XRD) de las distintas capas fue el difractómetro Rigaku, modelo D/MAX 2200 con  $\text{CuK}\alpha_1$  y una longitud de onda de ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) operado a temperatura ambiente. Como la mayoría de las capas son películas delgadas, se utilizó la técnica de haz rasante con un ángulo de incidencia de  $0.5^\circ$  entre un rango de medición de  $5$  a  $70^\circ$ .

Para conocer la dirección preferencial de las películas mediante el patrón de XRD se hace uso de la ecuación de coeficiente de textura:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{N} \sum_N I(hkl)/I_0(hkl)} \quad [3.1]$$

Donde:

$I(hkl)$ : Es la intensidad relativa del pico correspondiente al plano a analizar.

$I_0(hkl)$ : Es la intensidad estándar del pico (obtenida de la carta PDF).

El coeficiente de textura correspondiente al plano a analizar, cuyo valor sea más alto, será la dirección preferencial del material.

### 3.7.3 SEM

Se realizó la toma de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) en vista superior para las capas de CdS y CdS:CNT depositadas sobre  $\text{TiO}_2$ . También, se tomaron imágenes de vista de perfil para la celda completa. En ambos casos se utilizó un voltaje de aceleración de  $5\text{kV}$  y un aumento de  $\times 100\text{k}$  y  $\times 50\text{k}$ . El equipo utilizado fue un microscopio con un cabezal de efecto campo (FESEM) de la marca Hitachi modelo S5500 (Figura 3.4).



*Figura 3.4 FESEM Hitachi S-5500.*

#### 3.7.4 AFM

La determinación de la rugosidad de las películas se llevó a cabo por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) utilizando el microscopio Bruker Dimension Icon con una punta ScanAsyst-AIR (Figura 3.5). Se midió un área de barrido de  $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ .



Figura 3.5 Microscopio de fuerza atómica.

### 3.7.5 UV-Vis

Los espectros de absorbancia y transmitancia de las capas se determinaron en el espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 entre los 250 y 1000 nm de longitud de onda. Para conocer la brecha de energía del material se utilizó el método de Tauc [1], donde se grafica el valor energía vs el cuadrado de la energía y el coeficiente de absorción del material, en el intervalo del primer punto de inflexión. El valor de energía se obtuvo mediante la siguiente formula:

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad [3.2]$$

Donde,

$E$ : es el valor de energía (eV).

$\lambda$ : es el valor de longitud de onda (nm).

### 3.7.6 Curva J-V

El equipo utilizado para obtener las curvas de densidad de corriente contra voltaje (J-V) fue el simulador solar Oriol LCS-100 con una potencia de 1 sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ), la cual fue calibrada con una celda de silicio certificada. El simulador está acoplado a un potencióstato/galvanostato de la marca Autolab.

#### 3.7.6.1 Conductividad eléctrica

También se realizaron mediciones de curva corriente contra (I-V) en oscuridad dentro de un intervalo de voltaje de -1 a 1 V para conocer la conductividad electrónica de las películas de CdS y CdS:CNT. Para esto primero se encontró la resistencia eléctrica de la curva I-V por medio de la ley de Ohm con la ecuación 3.3. Seguidamente, se calculó el valor de resistividad por medio de la siguiente ecuación 3.4 y por último, el valor de la conductividad utilizando la ecuación 3.5

$$R = \frac{V}{I} \quad [3.3]$$

$$\rho = \frac{R \cdot A}{L} \quad [3.4]$$

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad [3.5]$$

Donde:

R: es el valor de resistencia eléctrica en ( $\Omega$ )

V: es el potencial en (V)

I: es la corriente en (A)

$\rho$ : es el valor de resistividad en ( $\Omega \text{ m}$ )

A: es el valor del área perpendicular al flujo de electrones en ( $\text{m}^2$ )

L: es el valor de espesor de las capas del material en (m)

$\sigma$ : es el valor de conductividad del material en ( $\text{S m}^{-1}$ )

### 3.7.7 EIS

Se realizó la prueba de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) para las celdas solares completas fabricadas con la capa buffer de CdS con y sin CNT, en un

potenciostato/galvanostato VMP-300 de la marca BioLogic. Se midieron en un intervalo de frecuencias desde los 6 MHz hasta los 100 mHz con una perturbación de 10 mV de corriente alterna y un voltaje de directa cercano al respectivo  $V_{oc}$ .

#### 3.7.8 EQ

Al igual que la técnica de EIS, la determinación de la eficiencia cuántica (EQ) se realizó sobre las celdas completas, con y sin CNT, utilizando un sistema que combina de diferentes dispositivos, adquiridos según las necesidades de las pruebas.

### 3.8 Referencias

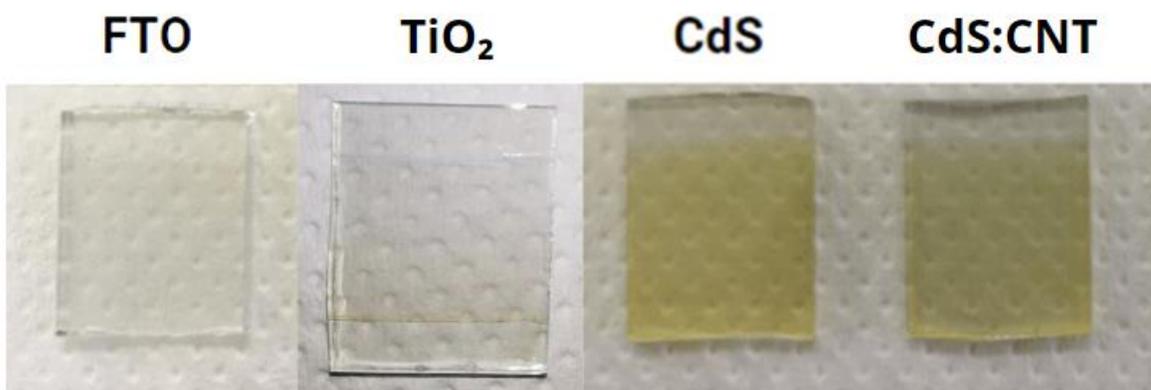
- [1] P. Mała, M. Pacia, W. Macyk, *J. Phys. Chem. Lett.* 9 (2018) 6814–6817.

## 4. Resultados

En este capítulo se reporta los principales resultados obtenidos en este proyecto de tesis. Específicamente, la síntesis y depósito de una película de nanocomposito basado en sulfuro de cadmio y nanoestructuras de carbono, y su aplicación como capa buffer en celdas solares de sulfuro selenuro de antimonio. Se caracterizó de manera morfológica, estructural y óptica la capa buffer y luego se fabricaron las celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ , a las cuales se les midió su desempeño fotovoltaico y propiedades optoelectrónicas.

### 4.1 Película de nanocomposito CdS:CNT

La Figura 4.1 muestra una fotografía de las películas de CdS prístina y del nanocomposito (CdS:CNT) depositadas sobre las películas de  $\text{TiO}_2$  mediante la técnica de baño químico, tal y como se detalló en el Capítulo 3. También se incluye una película de FTO y de FTO/ $\text{TiO}_2$  para una comparación visual. Acá es importante indicar que la película de CdS:CNT siempre se referirá a aquella concentración óptima de CNT (1.5 mg dentro de la solución precursora) que presentó el mejor desempeño fotovoltaico, como se demostrará más adelante en este capítulo. En ambas películas, se puede observar una película de color amarillo que es característico del CdS. Sin embargo, en la muestra de CdS:CNT se aprecia un cambio en la tonalidad del amarillo que permite intuir la incorporación de las nanoestructuras de carbono dentro del CdS.



*Figura 4.1. Fotografía de las películas obtenidas luego del baño químico. También se incluyen fotografías de la película del sustrato de FTO y la película de  $\text{TiO}_2$ .*

Además, la Figura 4.2 muestra las imágenes de las muestras de CdS y CdS:CNT tomadas por medio de microscopía óptica usando una lente con magnificación de 100X.

De éstas se observa la presencia de pequeños puntos distribuidos de manera homogénea en la muestra de CdS:CNT (Figura 4.2b), los cuales no se aprecian en la película de solo CdS (Figura 4.2a), resultado que confirmaría la obtención de una película distinta.

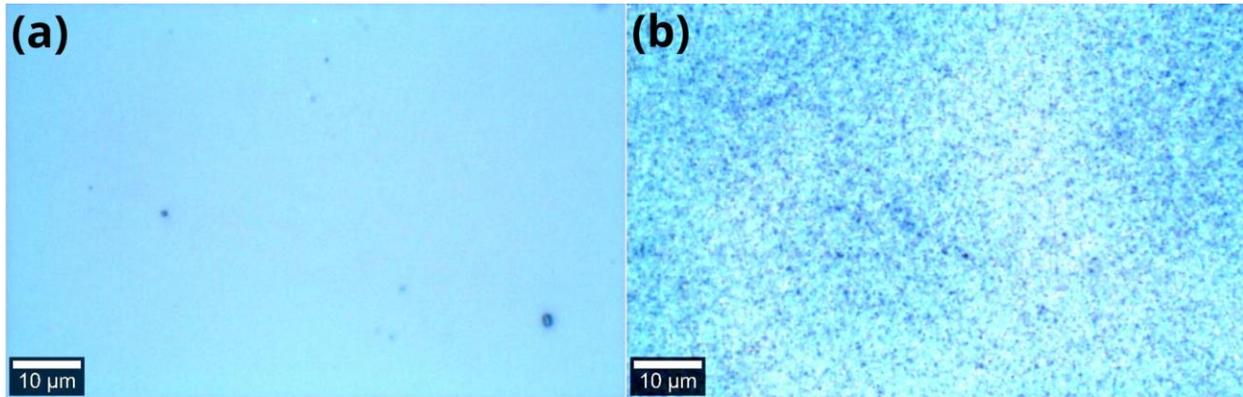


Figura 4.2 Imágenes por microscopio óptico 100x de las capas buffer: (a) CdS y (b) CdS:CNT.

#### 4.1.1 Caracterización estructural

##### 4.1.1.1 XRD

Para demostrar si existía algún cambio en la estructura cristalina o dirección preferencial de la película de CdS luego de la incorporación del CNT en la solución precursora, se realizó una prueba de XRD con la técnica de ángulo rasante. En la Figura 4.3 se muestran los patrones de difracción XRD de las películas de CdS y CdS:CNT. Los picos en ambas muestras (coloreados en amarillo) pueden ser indexados de acuerdo con los datos del patrón de difracción de la base de datos del CdS con estructura cristalina greenockita (PDF#41-1049) correspondientes a los planos (002) y (110). De igual forma, se observa un pico característico (resaltado en azul) correspondiente al plano (101) del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (PDF#21-1272). Los picos marcados con \* son adscritos a la capa de FTO. No se observaron otros picos correspondientes a nuevas fases o presencia de impurezas dentro de la red cristalina del CdS después de la adición de los CNT. Sin embargo, es posible que no se pueda encontrar a los picos adscritos al carbono en el patrón de difracción XRD dada la poca concentración de éstas dentro de la película de CdS. Mediante la ecuación 3.1 se encontró que la dirección preferencial para el CdS corresponde al plano (002).

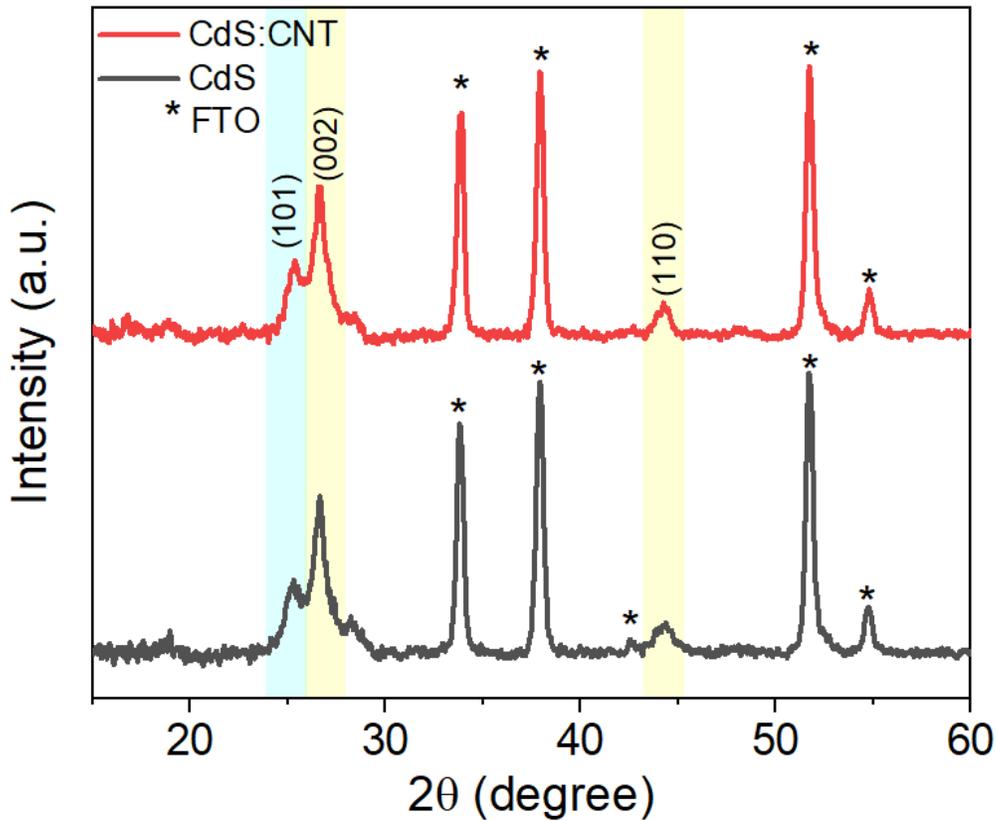


Figura 4.3 Patrones XRD para las películas de CdS y CdS:CNT. Para mayor claridad, se colorearon cada uno de los picos correspondientes a los distintos materiales: celeste para  $\text{TiO}_2$  y amarillo para CdS.

#### 4.1.1.2 Espectroscopía Raman

Para confirmar la existencia de la incorporación de CNT en la película de nanocompositos, se utilizó la técnica de espectroscopía Raman. En la Figura 4.4a se ven los espectros Raman de las muestras, de donde se logran identificar los picos característicos del CdS con fase cristalina greenockita ( $300$  y  $600\text{ cm}^{-1}$ ) [1] y del  $\text{TiO}_2$  anatasa ( $149\text{ cm}^{-1}$ ) [2]. Sin embargo, el espectro de la película de CdS:CNT presenta dos picos complementarios en  $1341$  y  $1584\text{ cm}^{-1}$ , que son asociados a las bandas de defectos (D) y de grafitización (G) del carbono (ver Figura 4.4b), respectivamente [3]. Este resultado comprueba la correcta coexistencia de CNT y CdS en las películas de CdS:CNT, es decir, formación del nanocomposito CdS:CNT.

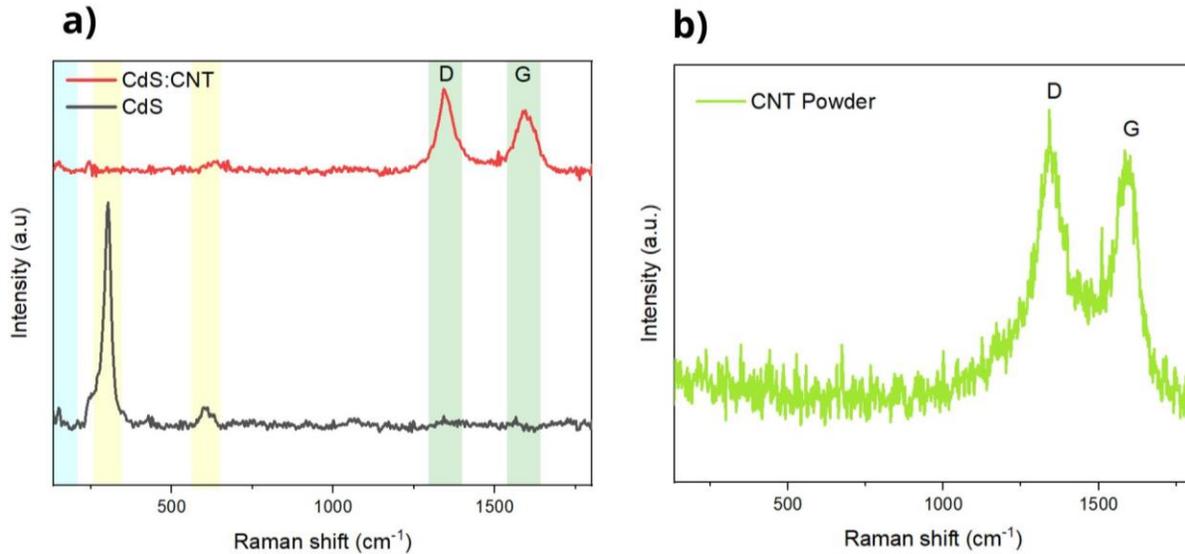


Figura 4.4 (a) Espectro Raman de CdS y CdS:CNT. El color celeste representa al TiO<sub>2</sub>, el amarillo al CdS y el verde al carbono. (b) Espectro Raman de los polvos de carbono.

#### 4.1.2 Caracterización morfológica

##### 4.1.2.1 SEM

Se realizó la técnica SEM para estudiar la morfología y los espesores de las capas de las muestras de CdS y CdS:CNT crecidas sobre la película de TiO<sub>2</sub>. En la Figura 4.5 se muestran las micrografías en vista superior, donde ambas películas están compuestas por granos con aproximadamente la misma forma esférica y área promedio de los granos (Figura 4.6). Sin embargo, en la película de CdS:CNT (Figura 4.5b) se puede apreciar una mayor dispersión en el área de los granos, sugiriendo la presencia de granos más grandes. Por otro lado, se aprecia una mejor definición entre los granos comparada con la superficie de la película de CdS prístina. Esto indica que la inclusión de CNT en la capa de CdS tiene un impacto en la morfología de la película buffer. Se espera que teniendo una mayor definición de los granos, haya un área de contacto mejor para el crecimiento de la capa del Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> y que favorezca la extracción de electrones.

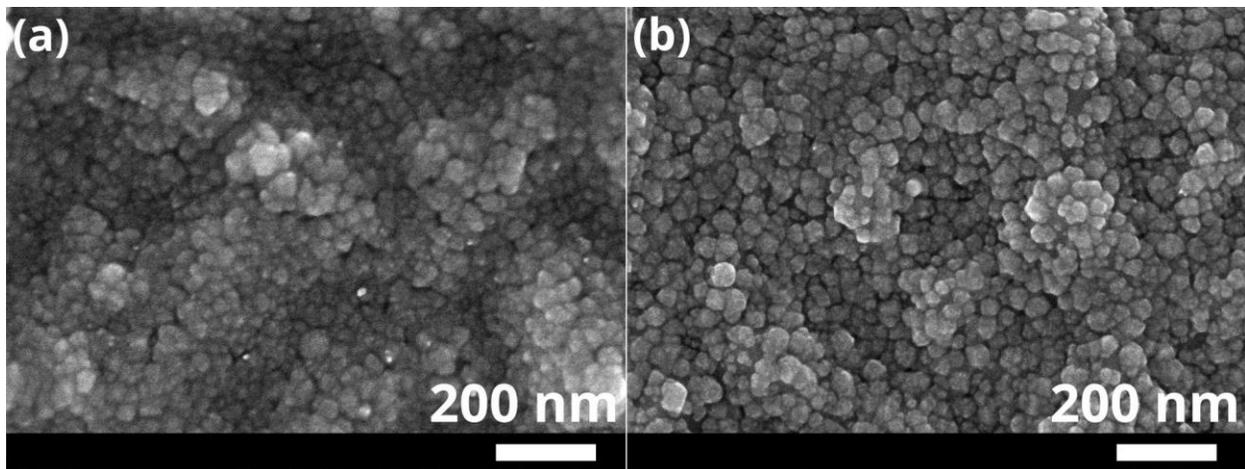


Figura 4.5 Micrográficas SEM vista superior de: (a) CdS y (b) CdS:CNT.

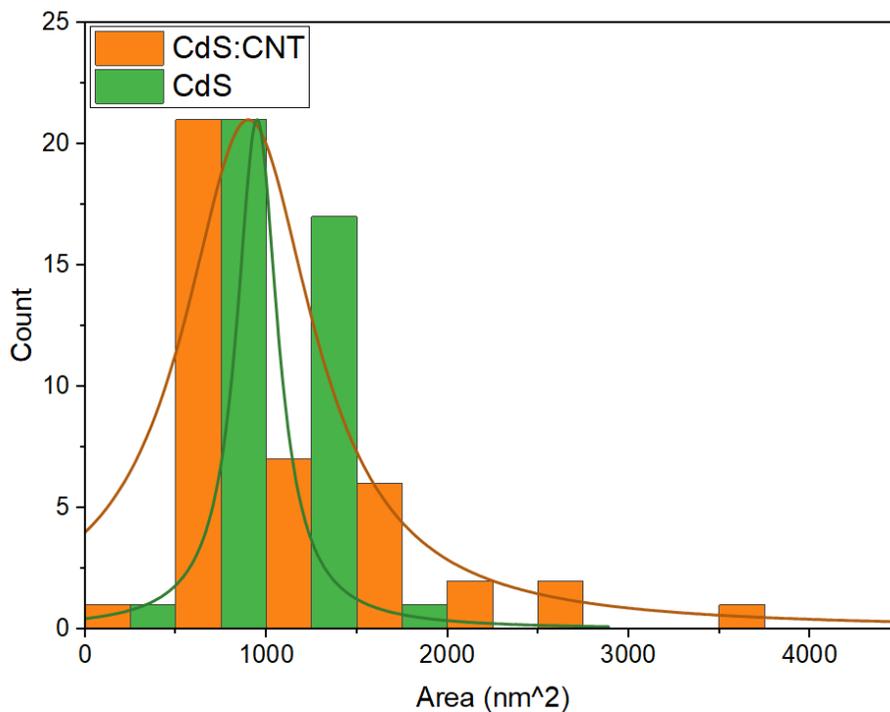


Figura 4.6. Histograma y distribución de Lorentz para tamaño de partícula de las películas de CdS y CdS:CNT.

En la Figura 4.7 se observa una vista transversal de las muestras. Claramente se pueden diferenciar las películas de vidrio, FTO y las compuestas por ETM/buffer ( $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  o  $\text{TiO}_2/\text{CdS:CNT}$ ). Usando el software ImageJ, se determinó el espesor de la capa conjunta del sistema ETM/buffer, donde se encontró un espesor promedio de  $\sim 96$  y  $\sim 106$  nm para  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  y  $\text{TiO}_2/\text{CdS:CNT}$ , respectivamente. Esto indica que la inclusión de nanotubos no afecta significativamente en la cantidad de capa buffer depositada.

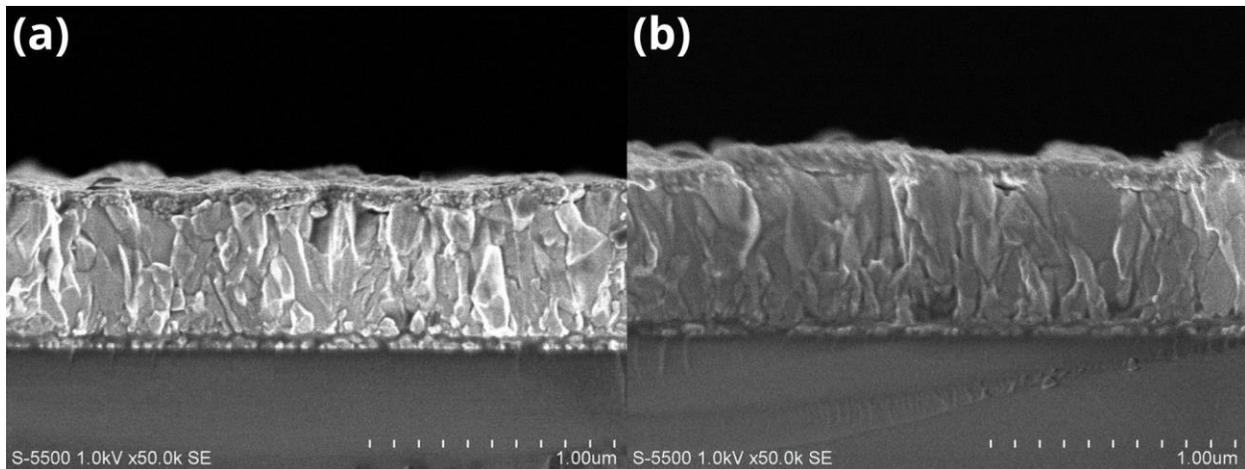


Figura 4.7 Micrografías SEM de vista de perfil. (a) CdS y (b) CdS:CNT.

#### 4.1.2.2 AFM

Se realizaron mediciones de microscopía AFM para conocer con mayor detalle la topografía y rugosidad de la capa buffer. En la Figura 4.8 se presentan las imágenes obtenidas por AFM, en las que se ve una definición más clara de los nanopartículas que conforman los granos de las películas de CdS:CNT. Este resultado corrobora los datos encontrados por las mediciones realizadas de SEM. Aunado a esto, se observa una disminución en la rugosidad de la película CdS:CNT pasando de un valor de  $\sim 22.7$  a  $\sim 16.6$  nm cuando no se introduce CNT. Aunque se esperaría que aumentara la rugosidad conforme se definen más las nanopartículas de los granos [4], la película buffer de CdS:CNT tiene una menor distancia entre los máximos y mínimos de los granos, logrando películas más uniformes.

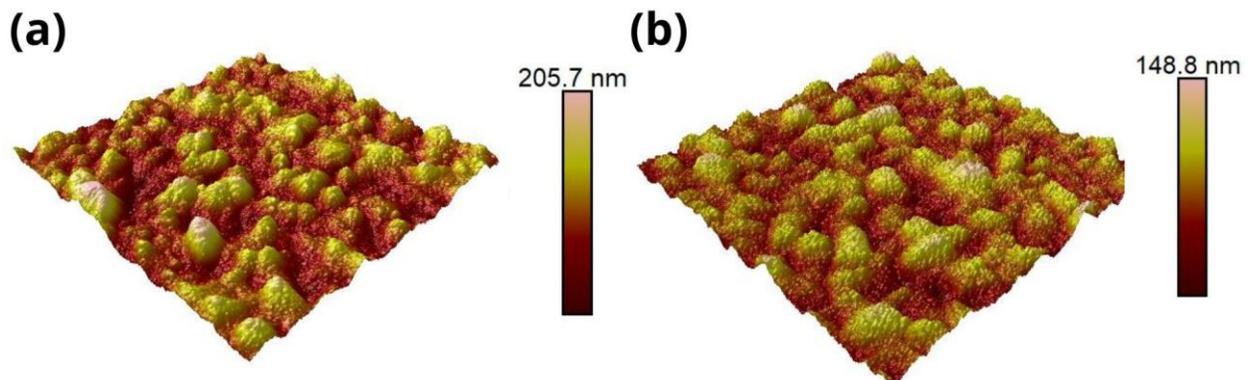


Figura 4.8 Imágenes AFM de (a) CdS y (b) CdS:CNT.

### 4.1.3 Caracterización óptica

Uno de los requisitos más importantes que deben reunir los sistemas compuestos por ETM/buffer, es el de dejar pasar la mayor cantidad luz proveniente de la radiación solar a través de sus películas. Para observar cómo se ve influenciada dicha propiedad una vez que se incorporó CNT a las películas de CdS, se llevó a cabo la medición de transmitancia por medio de un ensayo UV-Vis. La Figura 4.9 muestra el espectro del porcentaje de transmitancia en función de la longitud de onda de la luz de incidencia, dentro del intervalo de la luz visible y el ultravioleta cercano. Aquí se puede apreciar que la película del compuesto CdS:CNT deja transmitir ligeramente más eficiente la luz a lo largo de todo el intervalo comparado con la película de CdS prístina, demostrando que la introducción de CNT no afecta de manera negativa a las propiedades ópticas. Esto es un buen indicador para obtener un desempeño fotovoltaico mejor cuando se emplee como sistema ETM/buffer en celdas solares basadas en  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ .

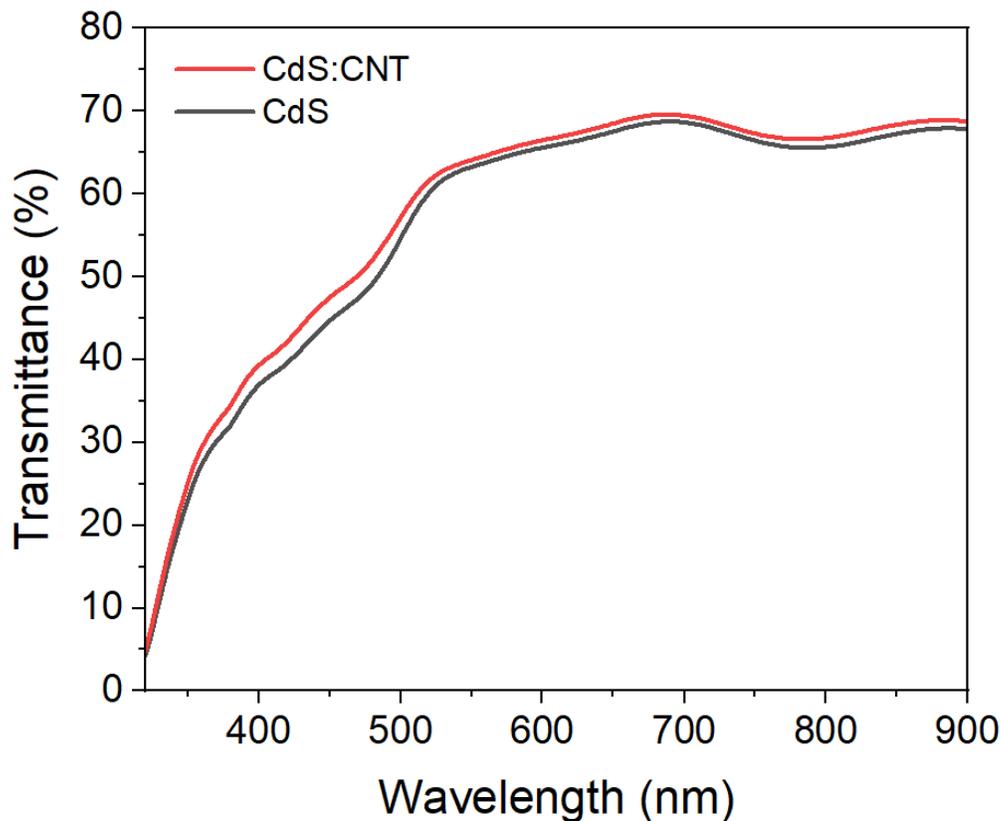


Figura 4.9 Espectro de transmitancia en función de la longitud de onda para las películas de CdS y CdS:CNT

#### 4.1.4 Caracterización eléctrica.

##### 4.1.4.1 Conductividad

En las Figuras 4.10a y b se muestran las curvas de corriente vs voltaje para las películas de CdS y CdS:CNT, respectivamente, dentro de un intervalo de voltajes de -1 a 1 V. A partir de estas, se encontró el valor de la pendiente de las curvas para determinar la resistencia de las películas, siendo de 4.88 y 3.78 mΩ para las películas de CdS y CdS:CNT, respectivamente. Luego se utilizaron las ecuaciones [3.3] y [3.4] para determinar la conductividad electrónica transversal de los sistemas ETM/buffer, los valores calculados son 1.26 mS (CdS) y 21.1 mS (CdS:CNT). Esto indica que la inclusión de nanotubos de carbono provoca un aumento considerable en la conductividad electrónica, de alrededor 17 veces, comparado con la de la capa buffer de CdS pristina. Este resultado corrobora la hipótesis planteada en este trabajo para la fabricación del nanocomposito, lo cual se espera sea favorable para la mejor extracción y transporte de electrones.

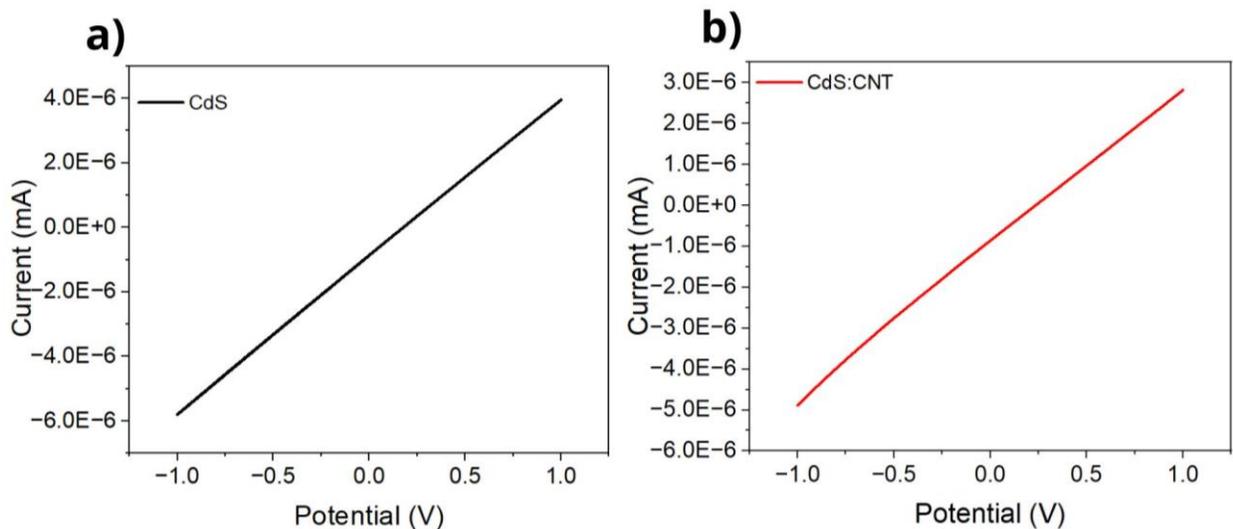


Figura 4.10. Gráfico de corriente vs voltaje para (a) CdS y (b) CdS:CNT.

#### 4.2 Película de $Sb_2(S,Se)_3$

Para estudiar el impacto que tiene la capa buffer de CdS:CNT en las propiedades de la capa del calcogenuro ternario obtenida por medio de la síntesis hidrotermal, se llevaron a cabo la caracterización estructural y óptica. En la Figura 4.11 se muestran los patrones

de difracción XRD para la capa de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  crecida sobre las muestras con las películas de CdS y CdS:CNT. Se observa que en las dos películas, todos los picos de difracción (coloreados con morado) están asociados entre los patrones de difracción de la base de datos de la estructura cristalina típica de la estibina del  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  (PDF#15-0861) y  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (PDF#42-1393), similar a lo reportado por otros estudios que han sintetizado películas de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  por la técnica hidrotermal [5,6]. Este resultado es un indicativo de la obtención efectiva de la capa del calcogenuro ternario de sulfuro selenuro de antimonio. Además, se alcanzan a aparecer picos relacionados con el sustrato de FTO (\*) y la capa de CdS (coloreado en amarillo). Al comparar ambos patrones de difracción, se puede apreciar un aumento en la intensidad de los picos correspondientes a los planos (200), (201) y (203) y una reducción notable del plano (112) de la película de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  crecida sobre la capa buffer de CdS:CNT comparadas con aquellas crecidas sobre CdS. Este hecho demuestra que la presencia de CNT en la capa de CdS no solo impacta en la mejor definición de los granos y la menor rugosidad la película de nanocompositos que se obtuvo de los análisis por AFM y SEM, sino que también impactan en el crecimiento específico de ciertos planos de la película de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ . También se encontró mediante la ecuación [3.1] que el plano de crecimiento preferencial corresponde al plano (204) en ambas películas.

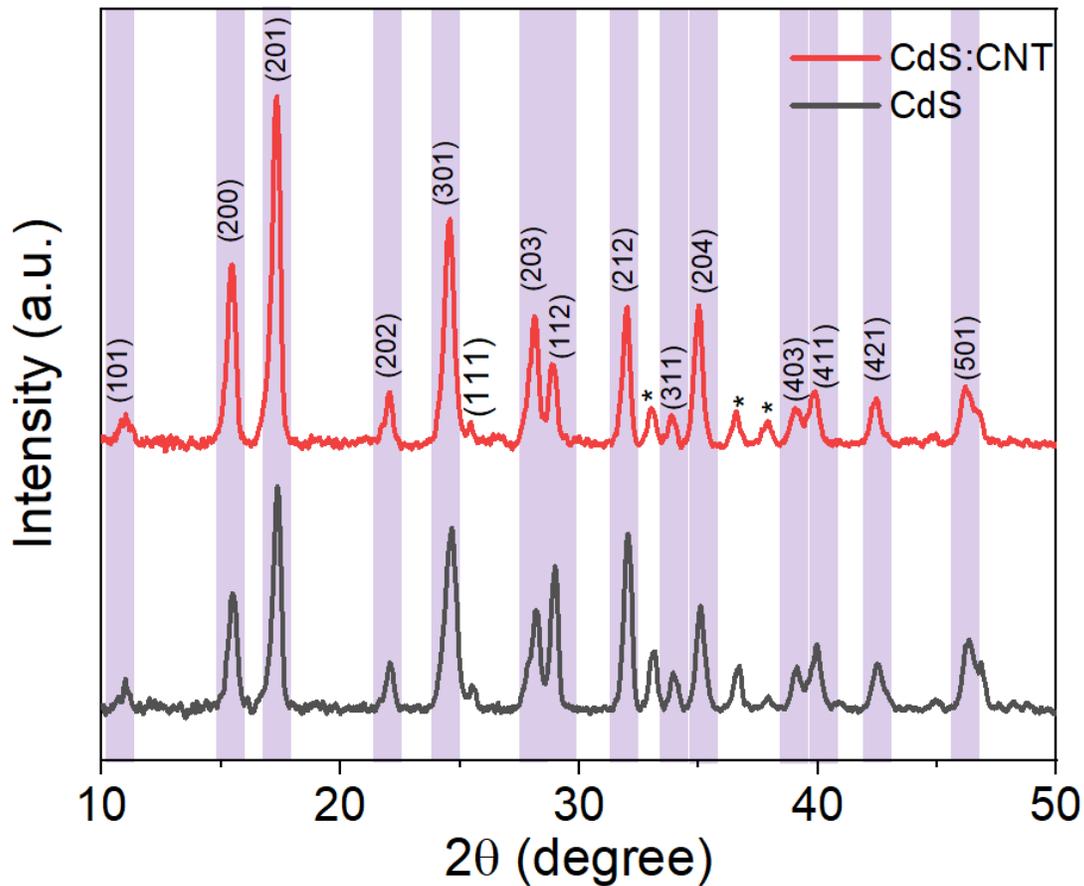


Figura 4.11 Patrón XRD para las películas de  $Sb_2(S,Se)_3$  crecidas sobre la capa buffer de CdS y CdS:CNT. \*FTO, y  $Sb_2(S,Se)_3$  (color morado).

En la Figura 4.12, se muestra el gráfico de  $Tauc$  ( $(\alpha hv)^2$  vs. energía) de las películas del calcogenuro ternario sobre CdS y CdS:CNT, donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción del material y  $hv$  es la energía en eV. De esta gráfica, se puede calcular el valor óptico de la brecha de banda prohibida al extender una línea tangente (ver líneas punteadas en la gráfica) a la sección de la curva cuya pendiente es casi constante y encontrando el cruce con el eje x de la energía. Así, para la películas sobre CdS:CNT el valor de la brecha de banda calculado es de 1.61 eV, mientras que para aquellas sobre CdS es de 1.65 eV. Los valores de la brecha de banda obtenidos se encuentran dentro de los valores reportados en la literatura para películas de  $Sb_2(S,Se)_3$  [7,8]. Esta disminución en el valor de la brecha de banda prohibida se espera que sea beneficioso para una mayor absorción de la luz incidente [9].

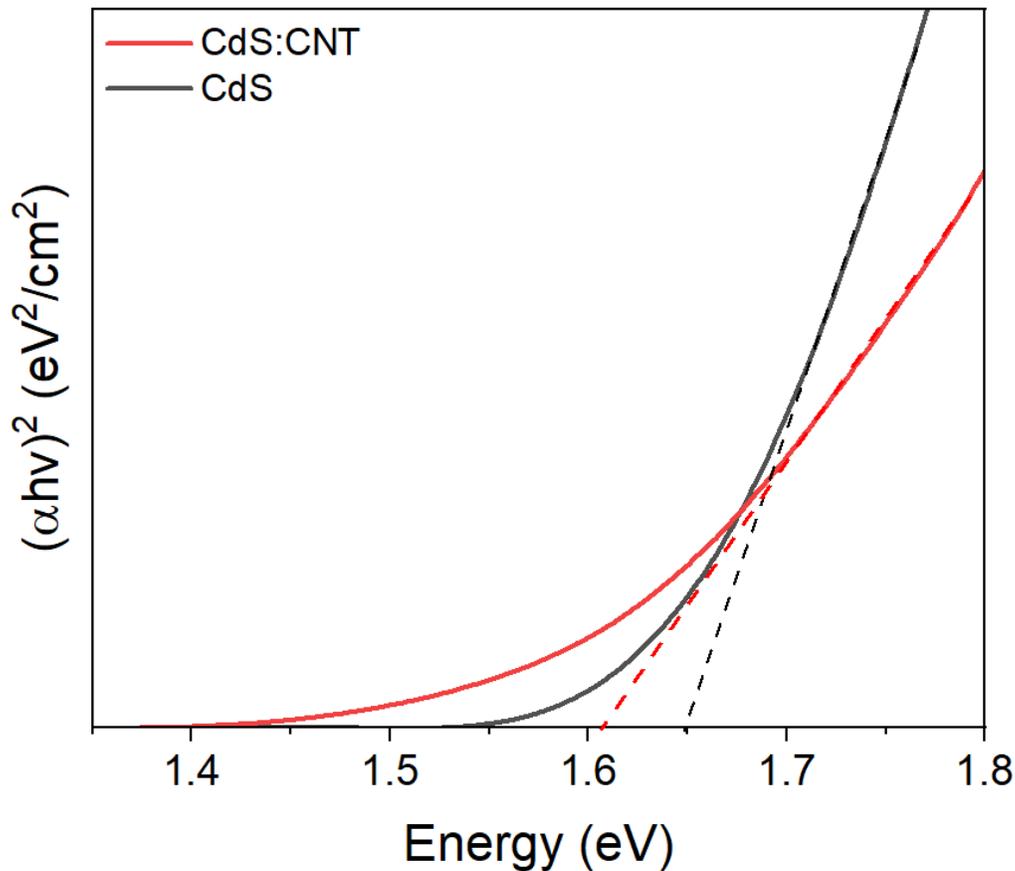


Figure 4.12 Gráfico de Tauc para las películas de  $Sb_2(S,Se)_3$  sobre CdS y CdS:CNT. Las líneas punteadas representan la extensión de la línea tangencial usadas para encontrar el valor de la brecha de banda prohibida en su corte el eje de energía.

### 4.3 Caracterización fotovoltaica

Como se comentó anteriormente, con el fin de encontrar cuál era la concentración adecuada de CNT a añadir a la solución precursora del baño químico que permitiera obtener el mejor desempeño fotovoltaico, se realizó un proceso de optimización de la capa buffer. Este proceso consistió en la fabricación de celdas solares basadas en  $Sb_2(S,Se)_3$  con una arquitectura: FTO/ $TiO_2$ /CdS:CNT/ $Sb_2(S,Se)_3$ /spiro/Au (Figura 4.13a), donde la capa buffer de CdS:CNT contenía distintas concentraciones de CNT (1.0, 1.3, 1.5 y 1.7 mg). Cabe destacar que las celdas fueron denotadas como CNT1.0, CNT1.3, CNT1.5 y CNT1.7 para las concentraciones de CNT adicionado de 1.0, 1.3, 1.5 y 1.7 mg, respectivamente. Los dispositivos tienen un área activa de aproximadamente

de  $1 \text{ cm}^2$  y fueron iluminados con una radiación simulada equivalente a 1 sol ( $100 \text{ mW/cm}^2$ ). La Figura 4.13b muestra la curva J-V obtenidas de las mejores celdas con las distintas concentraciones de CNT. Es evidente que la celda CNT1.5 es la que tiene el mejor desempeño fotovoltaico, debido a su densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) alta, voltaje de corto circuito ( $V_{oc}$ ) mayor y factor de llenado (FF) mejor. Estos tres parámetros fotovoltaicos son los que determinan la eficiencia de conversión de energía (PCE) de la celda.

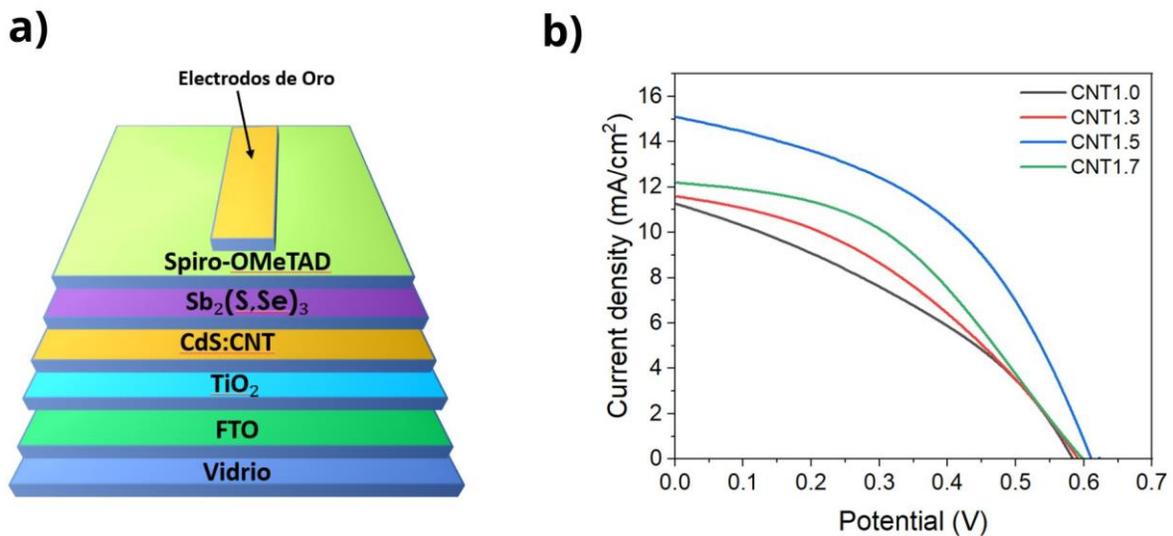


Figura 4.13 (a) Arquitectura usada para la fabricación de las celdas solares y (b) curva J-V de los mejores dispositivos con capas buffer sintetizadas con distintas concentraciones de CNT.

En la tabla 4.1 se resumen los parámetros fotovoltaicos encontrados de las mejores celdas fabricadas a diferentes concentraciones. Se observa que un aumento en la concentración de CNT desde 1 a 1.5 mg conlleva a una optimización de todos los parámetros, y por consiguiente una mejora en la PCE del 76.9%. Con base en estos comportamientos fotovoltaicos, se determinó que la concentración óptima es aquella correspondiente a la adición de 1.5 mg de CNT en la solución precursora de las películas de nanocompositos. Esta fue la concentración que se usó en todas las caracterizaciones de la película buffer mostradas anteriormente.

Tabla 4.1 Resumen de parámetros fotovoltaicos para las celdas solares de  $Sb_2(S,Se)_3$  usando diferentes concentraciones de CNT.

Celda solar	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA)	FF (%)	PCE (%)
<b>CNT1.0</b>	0.584	11.26	36.25	2.38
<b>CNT1.3</b>	0.591	11.59	38.99	2.67
<b>CNT1.5</b>	0.610	15.10	45.71	4.21
<b>CNT1.7</b>	0.610	12.19	42.54	3.17

Una vez optimizada la capa buffer del nanocomposito y con las diferencias prometedoras encontradas en las caracterizaciones morfológicas, estructurales y ópticas al momento de usar la capa de CdS:CNT, se procedió a comparar el desempeño fotovoltaico de dispositivos fabricados con una capa buffer de CdS:CNT con uno que usara solo CdS. La arquitectura de la celdas solares fue la misma que la empleada en el proceso de optimización, los cuales fueron denotados como control y CNT1.5 para los que usan capas buffer de CdS y CdS:CNT, respectivamente. En la Figura 4.14 se muestran las curvas J-V de las mejores celdas solares de  $Sb_2(S,Se)_3$  control y CNT1.5, así como la Tabla 4.2 enlista sus respectivos parámetros fotovoltaicos. De estos resultados, se aprecia claramente que la celda CNT1.5 presenta un mejor comportamiento fotovoltaico, especialmente en los valores de  $V_{oc}$  y  $J_{sc}$  con incrementos de 3% y 17%, respectivamente. Esto al final resultó en una mejoría del 29% en la PCE, indicando que la adición de CNT a la capa buffer de CdS es una estrategia viable para la mejora del desempeño fotovoltaico de las celdas de  $Sb_2(S,Se)_3$ .

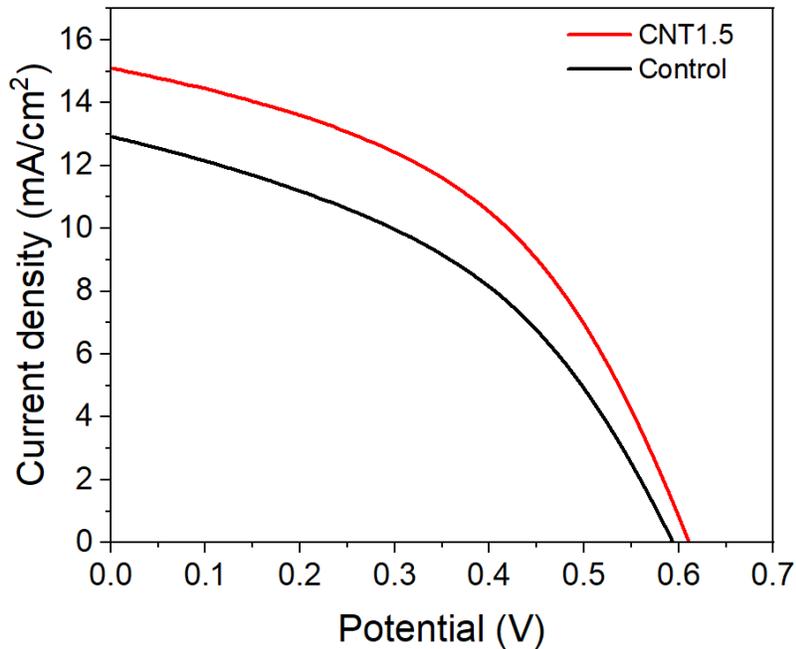


Figura 4.14 Curva J-V de los mejores dispositivos de control y CNT1.5 .

Tabla 4.2 Parámetros fotovoltaicos de las mejores celdas solares.

Celda solar	V <sub>oc</sub> (V)	J <sub>sc</sub> (mA)	FF (%)	PCE (%)
Control	0.593	12.928	42.63	3.27
CNT1.5	0.610	15.104	45.71	4.21

#### 4.4 Eficiencia cuántica

Para explicar parte de la mejoría encontrada al utilizar la película del nanocomposito como capa buffer en celdas solares de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ , se realizó la medición de la eficiencia cuántica (QE) de los dispositivos. Esta caracterización consiste en determinar la relación entre la cantidad de fotones que inciden sobre la celda solar con una energía específica y la cantidad de electrones que son extraídos de la celda solar [10]. En la Figura 4.15 se muestran las curvas de eficiencia cuántica de manera porcentual de los dispositivos control y CNT1.5 en función de la longitud de onda de la luz irradiada desde 300 a 900 nm. Al comparar los dos espectros, se aprecia fácilmente un mayor porcentaje de conversión de fotones en corriente eléctrica por parte de la celda CNT1.5 a lo largo de todo el intervalo de longitudes de onda. El incremento en la eficiencia cuántica está en congruencia con el aumento de la  $J_{sc}$  encontrado en las curvas J-V. Este comportamiento puede estar asociado con los cambios observados en las propiedades ópticas y

cristalinas de las películas de  $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$  crecidas sobre la capa buffer de CdS:CNT, en conjunto con la mejor conducción de electrones fotogenerados en la capa de nanocompositos por el mejor transporte de los CNT (ver esquema de Figura 4.16).

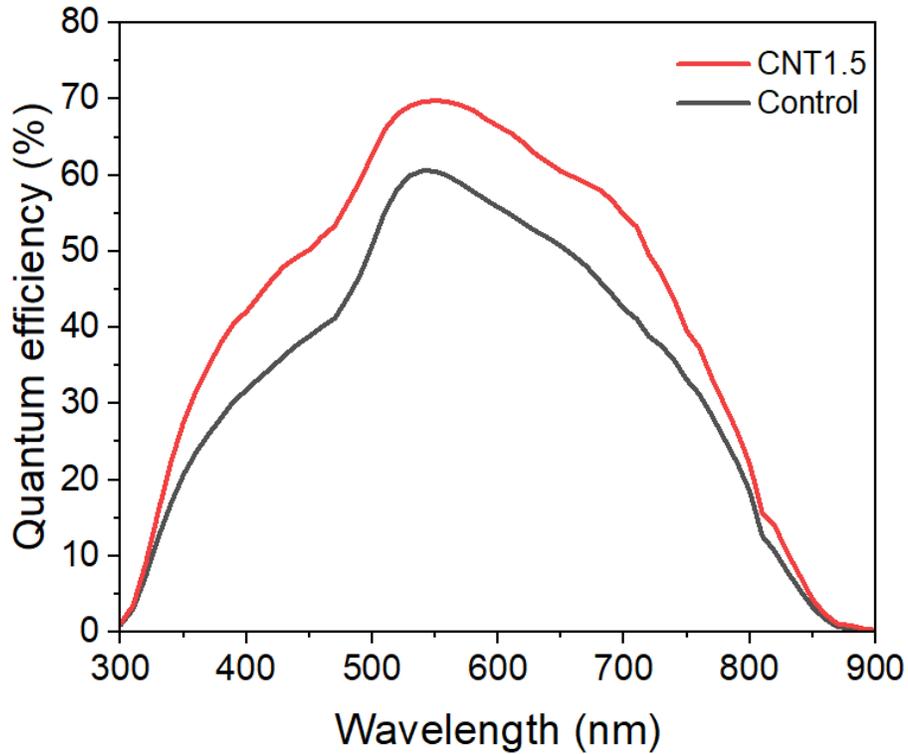


Figure 4.15 Espectro de eficiencia cuántica para los dispositivos de control y CNT1.5.

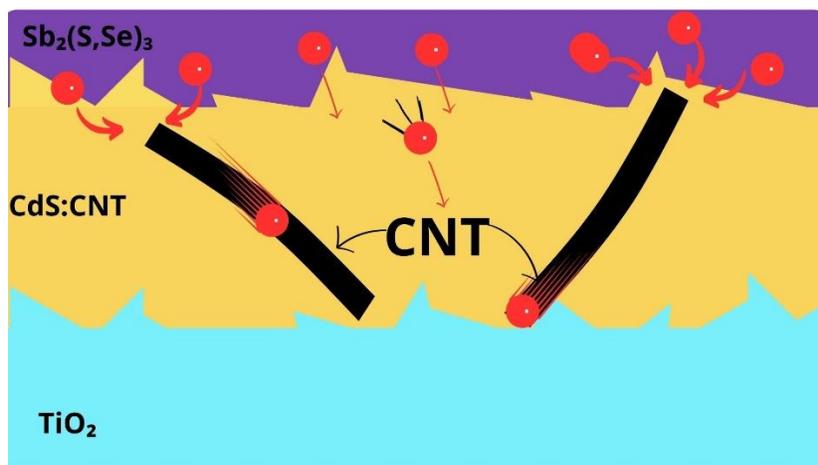


Figura 4.16 Esquema de transporte de electrones potenciado por la inclusión de nanotubos. Las esferas rojas representan los electrones.

#### 4.5 Espectroscopia de impedancia electroquímica

Se llevaron a cabo mediciones de espectroscopía de impedancia electroquímica en ambas celdas solares con el fin de estudiar los efectos de transferencia de carga y resistencia a la recombinación. Las Figuras 4.17a y b muestran los diagramas de Nyquist (impedancia real ( $Z'$ ) vs impedancia imaginaria ( $Z''$ )) de las celdas control y CdS:CNT, respectivamente, medidos en condiciones de oscuridad en un intervalo de frecuencia de entre 3 MHz y 1 Hz. En la Figura 4.17c se presenta el circuito eléctrico equivalente utilizado para ajustar los fenómenos que ocurren en los dispositivos. La  $R_s$  representa la resistencia en serie que incluye la resistencia de los cables conectores, el FTO y la resistencia interna de las capas de la celda, la  $R_{ct}$  es la resistencia a la transferencia de carga dentro de las capas de la celda y  $C$  es la capacitancia química [11]. La  $R_s$  puede ser extraída del cruce por cero en el eje  $Z'$  del diagrama de Nyquist a frecuencias altas (valores pequeños de  $Z'$ ), dando valores de 14.62 y 13.59  $\Omega$  para la celda control y CNT1.5, respectivamente. Por otro lado, la  $R_{ct}$  es obtenida a partir del diámetro del semicírculo de donde se observa que la celda CNT1.5 reduce el valor de  $R_{ct}$  en aproximadamente 60 veces el de la celda control. Dado que la única interfaz que se modificó fue la de la capa buffer y la película de  $Sb_2(S,Se)_3$ , se concluye que la adición de CNT a la película de carbono para formar el nanocomposito de CdS:CNT también mejora los procesos de extracción de electrones, previniendo la recombinación no radiativa. Esta observación está en concordancia con el mayor valor de  $V_{oc}$  encontrado en las curvas J-V.

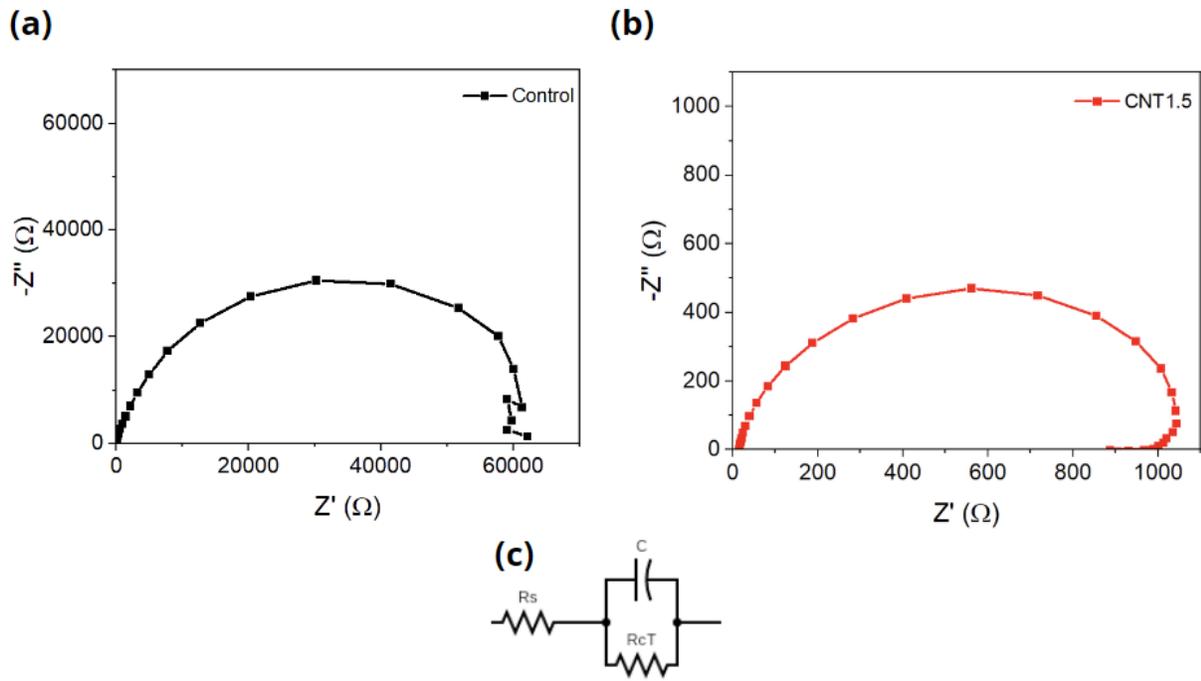


Figure 4.17 Diagrama de Nyquist para las celdas (a) control y (b) CNT1.5. (c) Circuito equivalente del sistema.

#### 4.11 Referencias

- [1] V.M. Dzhagan, M.Y. Valakh, C. Himcinschi, A.G. Milekhin, D. Solonenko, N.A. Yeryukov, O.E. Raevskaya, O.L. Stroyuk, D.R.T. Zahn, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 19492–19497.
- [2] F. Tian, Y. Zhang, J. Zhang, C. Pan, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 7515–7519.
- [3] M. Peña, P. Peña-´ Alvarez, E. Del Corro, F. Langa, V. Valentín, G. Baonza, M. Taravillo, *RSC Adv* 6 (2016) 49543–49550.
- [4] M.D. Serna-Manrique, D. Escobar-Rincón, S. Ospina-Arroyave, D.A. Pineda-Hernández, Y.P. García-Gallego, E. Restrepo-Parra, *Coatings* 12 (2022) 979.
- [5] M. Azam, Y. Di Luo, R. Tang, S. Chen, Z.H. Zheng, Z.H. Su, A. Hassan, P. Fan, H.L. Ma, T. Chen, G.X. Liang, X.H. Zhang, *ACS Appl Mater Interfaces* 14 (2022) 4276–4284.
- [6] Y. Huang, R. Tang, G. Wang, G. Li, B. Che, Y. Wang, W. Lian, C. Zhu, T. Chen, *J Mater Chem A Mater* (2022) 9892–9901.
- [7] M.M. Nicolás-Marín, J.R. González-Castillo, O. Vigil-Galán, M. Courel, *J Phys D Appl Phys* 55 (2022) 303001.
- [8] W. Wang, X. Wang, G. Chen, L. Yao, X. Huang, T. Chen, C. Zhu, S. Chen, Z. Huang, Y. Zhang, *Adv Electron Mater* 5 (2019) 1800683.
- [9] W. Wang, X. Wang, G. Chen, B. Chen, H. Cai, T. Chen, S. Chen, Z. Huang, C. Zhu, Y. Zhang, *Solar RRL* 2 (2018) 1800208.
- [10] M.Z. Farah Khaleda, B. Vengadaesvaran, N.A. Rahim, in: *Energy Materials: Fundamentals to Applications*, Elsevier, (2021), 525–566.
- [11] Y. Pan, X. Pan, R. Wang, X. Hu, S. Chen, J. Tao, P. Yang, J. Chu, *ACS Appl Energy Mater* 5 (2022) 7240–7248.

## 5. Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos con la presente tesis, se puede concluir que:

1. Se sintetizó de manera satisfactoria una película buffer de un nanocomposito formado por CdS y nanotubos de carbono por medio de la técnica de baño químico.
2. Por medio de las mediciones de distintas técnicas de caracterización, se comprobó que la incorporación de nanotubos de carbono en la capa de CdS impactó en las propiedades morfológicas, estructurales y optoelectrónicas de la capa buffer. Así, la presencia de nanotubos en las películas de CdS:CNT propició una definición mayor de los granos con un tamaño de grano más grande y una rugosidad menor, al igual que un ligero aumento en la transmitancia de la luz y una conductividad electrónica significativamente mayor comparada con aquellas capas buffer de solo CdS. Especialmente, este último resultado es muy importante dado que corrobora la hipótesis planteada originalmente.
3. Además, se logró el depósito apropiado de una película del calcogenuro ternario  $Sb_2(S,Se)_3$  usando la síntesis hidrotermal sobre la capa buffer del nanocomposito. Comparado con la película depositada sobre el CdS prístino, el  $Sb_2(S,Se)_3$  crecido sobre la capa de CdS:CNT presentó un crecimiento específico de ciertos planos cristalográficos, aunque su dirección preferencial no cambió, aunado con una disminución en el valor de la brecha de banda.
4. Se fabricaron celdas solares de estado sólido basadas en  $Sb_2(S,Se)_3$  con una arquitectura de FTO/TiO<sub>2</sub>/CdS:CNT/ $Sb_2(S,Se)_3$ /spiro/Au, encontrando el valor de concentración óptimo de CNT que se debe adicionar a la solución precursora para obtener la mejor eficiencia de conversión de energía. Dicho dispositivo mostró una mejora significativa en sus parámetros fotovoltaicos  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$  y FF, aumentando su PCE en un 29% con respecto al dispositivo sin la adición de nanotubos.
5. La caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica demostró que adicional a las mejoras encontradas anteriormente, la incorporación de nanotubos de carbono a la capa buffer de CdS disminuyó la resistencia a la

transferencia de carga en la interfaz capa buffer/Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub>, lo que permite extraer una mayor cantidad de portadores de carga de manera rápida.