



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**CELDA SOLARES POR DEPÓSITO QUÍMICO
UTILIZANDO CALCOGENUROS DE ESTAÑO
COMO CAPA ABSORBEDORA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA
ENERGÍA – FUENTES RENOVABLES
P R E S E N T A :

DAVID AVELLANEDA AVELLANEDA

TUTOR:

DRA. SANTHAMMA NAIR MAILEPPALLIL T.



Centro de Investigación
en Energía

2009



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 Pankajakshy Karunakaran Nair

Secretario: Dra. Maileppallil Thankamma Santhamma Nair

Vocal: Dr. Sansores Cuevas Luis Enrique

1er. Suplente: Dr. Sánchez Juárez Aarón

2do. Suplente: Dra. Nicho Diaz Ma. Elena

Lugar donde se realizó la tesis: Centro de Investigación en Energía

Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE TESIS:

Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma

FIRMA

DEDICATORIAS

A mi amada esposa

BLANCA LAGUNAS REYNA

Por el amor, apoyo y comprensión que me ha brindado.

A mis padres

JAVIER AVELLANEDA URQUIZA

PETRA AVELLANEDA TORRES

Por impulsarme a seguir adelante y apoyarme de manera incondicional en todas mis decisiones.

A mis hermanas

DIANA AVELLANEDA AVELLANEDA

DANIA AVELLANEDA AVELLANEDA

Por su dedicación y logros académicos personales, lo cual me motiva a seguir adelante.

¡ GRACIAS A TODOS POR LA GRAN FAMILIA QUE SOMOS !

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a mi directora de tesis: **Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.** y al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.**, por las invaluable enseñanzas académicas y personales que me han brindado, y por la confianza que siempre me han tenido. Así mismo, agradezco también a los demás miembros del jurado: **Dr. Aarón Sánchez Juárez, Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas y Dra. Ma. Elena Nicho Díaz**, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis, así como por sus valiosos comentarios y sugerencias, permitiendo enriquecer el trabajo presentado.

Agradezco al **M. en C. José Campos Álvarez** por el apoyo académico y técnico, en la caracterización optoelectrónica. Al **Ing. Oscar Gómez-Daza** por el apoyo en el laboratorio químico y con el equipo de evaporación. A los técnicos: **M. en C. Ma. Luisa Ramón** por las mediciones de rayos-X, y al **Ing. José Ortega** por el apoyo en la información y caracterización de celdas solares.

A mis compañeros y amigos: **Sarah, Harumi, Enue, Manuela, David, Luís, Felipe, Rogelio, Cesar, Roger, Ana Rosa, Ovidio, Airl, Verónica, Yolanda, Bindu**, gracias. A **Martha Hernández Uribe** por todo el apoyo personal y administrativo recibido.

Agradezco al personal de la biblioteca del CIE: **Bertha Cuevas, Patricia García, Carlos Ramírez**, por el apoyo en la búsqueda de literatura. Al personal de cómputo del CIE: **Carmen Huerta, Alfredo Quiróz, Margarita Pedraza, Héctor Daniel Cortéz**

Al Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), por todas las facilidades brindadas en el uso de sus instalaciones en general, para la realización de este trabajo de tesis. Agradezco el apoyo y las facilidades recibidas por la **Coordinación de Posgrado en Ingeniería** de la UNAM y a la **Coordinación de Docencia** del CIE-UNAM, así como a las asistentes del posgrado: **Lourdes Araujo y Cristina Brito**, por el apoyo en los trámites administrativos.

Deseo agradecer de manera especial al CONACyT, por la **beca de doctorado**, por el apoyo denominado: “*Apoyo integral para la formación de doctores en ciencias*”, con número **54113**, y al apoyo recibido del proyecto **40515**. Deseo agradecer también a la **DGAPA-UNAM** por los apoyos otorgados mediante los proyectos **IN110906, IN110008, IN113909** y **DGEP-UNAM** por los apoyos para la asistencia a congresos.

RESUMEN

El gran reto para producir electricidad por la conversión fotovoltaica de la energía del sol, es el desarrollo de celdas solares de película delgada basadas en procesos de bajo costo y materiales de alta abundancia. La investigación y el desarrollo en la tecnología fotovoltaica de película delgada, han aportado importantes avances en celdas solares a escala de laboratorio durante las tres últimas décadas. Las eficiencias de conversión obtenidas en áreas de aprox. 1 cm^2 en celdas a nivel laboratorio, de 13 % en silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), 16.5 % en telurio de cadmio (CdTe), y 19.9 % en cobre-indio-galio-selenio (CIGS), son impresionantes. Junto a los problemas de procesos costosos, éstos materiales presentan problemas de estabilidad en el caso de a-Si:H, toxicidad de Cd, y la relativamente baja abundancia de elementos, Te para el CdTe é In en celdas solares con CIGS. Estas limitaciones indican la necesidad de investigaciones sobre nuevos materiales y procesos de fabricación de bajo costo para una tecnología viable de celdas solares. La presente tesis doctoral es el resultado de las investigaciones realizadas en este contexto.

Los compuestos semiconductores de calcogenuros de metal de los grupos I(Cu, Ag) – VI(S, Se, Te), II(Zn, Cd) – VI, IV(Sn, Pb) – VI, V(Sb, Bi) –VI, tienen una combinación de características de materiales que les permite funcionar como materiales tipo ventana ó absorbedores en una celda solar, y llevar a cabo los proceso de generación y separación de los pares electrón-hueco, necesarios para la conversión fotovoltaica de la energía solar. Películas delgadas de buena calidad de la mayoría de estos materiales, se pueden obtener por depósito químico, el cual es un proceso que requiere una baja inversión en energía y capital. Las reacciones entre complejos solubles de metal y compuestos con iones de calcogenuro, se presentan en soluciones que se mantienen a temperaturas que varían de 1 a 80 °C, las cuales son generalmente usadas para obtener películas delgadas sólidas en sustratos de cualquier forma ó geometría. En el presente trabajo, tales reacciones se utilizan para depositar películas delgadas de sulfuro de estaño (II), SnS, utilizando baños químicos que contienen soluciones de Sn(II) y tioacetamida. Investigaciones en las propiedades de las películas, tratamientos térmicos post-depósito para modificar sus propiedades, y el desarrollo de películas de cobre-estaño-azufre utilizando éstas películas, fueron llevadas a cabo. Varias estructuras de celdas solares con tales películas, fueron también investigadas.

Películas delgadas de SnS obtenidas por depósito químico (Baño 1) en soluciones que contienen SnCl_2 disuelto en una mezcla de ácido acético y HCl, trietanolamina- $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, amoníaco acuoso- $\text{NH}_3(\text{aq.})$, y tioacetamida, son polimórficas, y consisten en estructuras cristalinas de zinc-blenda (ZB) y ortorrómbica. La estructura cristalina de zinc-blenda para películas delgadas de SnS reportada aquí, es nueva. Las películas delgadas polimórficas de sulfuro de estaño, SnS(ZB), presentan brechas de energía de 1.7 eV. Con tratamientos térmicos en aire, muestran conversiones parciales de SnS a SnS_2 y Sn_2S_3 a temperaturas de 300-500 °C, y una conversión completa a SnO_2 en 550 °C. Tales películas de SnO_2 tienen una brecha de energía directa de 3.4-3.7 eV, y energías de activación de 18 y 0.9 meV a temperatura ambiente y 10 K, respectivamente. Un baño diferente (Baño 2), el cual consiste de soluciones de SnCl_2 disueltas en acetona, trietanolamina, amoníaco acuoso y tioacetamida, en diferentes proporciones que el Baño 1, produce películas delgadas de SnS con estructura cristalina ortorrómbica (OR), y brechas de energía directa de 1.1 eV.

Depositando películas delgadas de sulfuro de cobre (CuS) sobre películas de SnS(ZB), y aplicando un tratamiento térmico post-depósito en atmósfera de nitrógeno a las multicapas de SnS-CuS a temperaturas de 350 °C, se obtienen películas delgadas de composición ternaria Cu_2SnS_3 . Estas películas presentan una brecha de energía de 0.9 eV con transiciones directas. Con el incremento de la temperatura de horneado hasta 400 °C, ocurre la formación de Cu_4SnS_4 . Esta muestra tiene asociada una parte del material SnS(OR), y muestra brechas de energía de 1.2 eV.

Las películas fueron incorporadas en estructuras fotovoltaicas de: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/SnS/Ag}$ y $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/SnS-CuS/Ag}$. Para esto, las películas delgadas de CdS (ventana), fueron depositadas químicamente sobre sustratos de vidrio con recubrimiento de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Se realizaron caracterizaciones de Corriente (I) – Voltaje (V) en las estructuras, y sus principales parámetros se determinaron aplicando la función *Lambert-W*. Se observó que una capa de carbón en suspensión sobre la película de SnS antes de colocar los contactos evaporados de plata, se requiere para evitar la degradación del contacto por la formación de Ag_2S . Las celdas desarrolladas con SnS como material absorbedor, fueron reproducibles, con voltajes de circuito abierto, V_{OC} , mayores a 230 mV, densidades de corriente de corto

circuito, J_{SC} , de 4 mA/cm², factores de forma, FF , de 0.42, y eficiencias de conversión, η , de hasta 0.4 %. Estimaciones de los diagramas de bandas para algunas de las estructuras fotovoltaicas desarrolladas en éste trabajo, son presentadas. En base a los resultados y conclusiones presentadas, se puede comprobar que se cumplieron los objetivos planteados para la presente tesis doctoral.

ABSTRACT

The great challenge for making electricity by photovoltaic conversion of sun's energy affordable is the development of thin film solar cell technology based on inexpensive processes and materials of high abundance. Intensive research and development in thin film photovoltaics have brought forth significant advancements in single-junction laboratory-scale solar cells during the past three decades. Conversion efficiencies obtained in approximately 1 cm² area laboratory scale cells of ~ 13% in hydrogenated amorphous silicon (a-Si: H), 16.5 % in cadmium telluride (CdTe), and 19.9 % in copper-indium-gallium selenide (CIGS) are impressive. Other than high process cost, these materials present problems of stability in the case of a-Si: H, of toxicity of Cd, and relatively low abundance of elements, Te for CdTe and In for CIGS solar cells. These limitations suggest the need for investigations on new materials and low-cost processes for a viable solar cell technology. The present doctoral thesis is the product of research conducted in this context.

Metal chalcogenides comprising of I (Cu, Ag) - VI (S, Se, Te), II (Zn, Cd)-VI, IV (Sn, Pb)-VI, V (Sb, Bi)-VI semiconductor compounds have a combination of material characteristics to function as window or absorber components in solar cells to perform the process of generation and separation of electron-hole pairs required for the photovoltaic conversion of solar energy. Good quality thin films of most of these can be obtained by chemical deposition, which is low-energy and low-capital-intensive process. Reactions between soluble metal complexes and compounds containing chalcogenide ions present in solutions maintained at temperatures varying from 1 to 80 °C are generally used to obtain solid thin films of the chalcogenide on substrates of any shape and geometry. In the present work such reactions are used to deposit thin films of tin(II) sulfide, SnS, using chemical baths containing solutions of Sn(II) and thioacetamide, CH₃CSNH₂. Investigations on the properties of the films, post-deposition heat-treatments to modify their properties, and development of films of copper tin sulfides using these films were carried out. Several solar cell structures using these films were also investigated.

Thin films of SnS deposited from chemical baths (Bath 1) containing solutions of SnCl₂ dissolved in a mixture of acetic acid and HCl, triethanolamine - N(CH₂CH₂OH)₃-, aqueous

ammonia - $\text{NH}_3(\text{aq.})$ -, and thioacetamide produced thin films of SnS that are polymorphic consisting of zinc-blende (ZB) and orthorhombic crystal structures. A zinc blende structure for SnS thin films reported here is new. The polymorphic, SnS(ZB), films of SnS show a direct energy band gap of 1.7 eV. Upon heating in air, the films show a partial conversion of SnS to SnS_2 and Sn_2S_3 at temperatures of 300-500 °C and finally a total conversion to SnO_2 at temperatures of 550 °C. Such films of SnO_2 have a band gap of 3.4-3.7 eV due to direct transitions, and activation energies of 18 meV and 0.9 meV for room temperature and 10 K, respectively. A different bath (Bath 2) consisting of solutions of SnCl_2 dissolved in acetone, triethanolamine, $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$, aqueous ammonia, $\text{NH}_3(\text{aq.})$, and thioacetamide in different proportions from that of Bath A (or 1) are of orthorhombic (OR) crystal structure showing an indirect energy band gap of 1.1 eV.

Depositing thin films of copper sulfide (CuS) on thin films of SnS (ZB), and subsequently annealing the SnS-CuS multilayers in nitrogen atmosphere at temperatures of 350 °C, produce thin films of ternary composition Cu_2SnS_3 . These films show an energy band gap of 0.9 eV due to direct transitions. With the increment in the temperature of heating to 400 °C, formation of Cu_4SnS_4 occurs. The films that also contain some SnS(OR) associated, show an optical band gap of 1.2 eV.

The films were incorporated in photovoltaic structures of $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}/\text{Ag}$ or $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}-\text{CuS}/\text{Ag}$. For these the thin films of CdS (window) were chemically deposited on $\text{SnO}_2:\text{F}$ coated glass substrates. Current (I)-Voltage (V) characteristics of the cells were measured, and the main solar cell parameters were determined by applying the *Lambert-W* function. It was observed that a coating of carbon suspension on SnS films prior to the application of evaporated silver electrode was needed to avoid degradation of the contact due to the formation of Ag_2S . The cells developed with SnS as absorber material were reproducible with open circuit voltages, V_{OC} , higher than 230 mV, short circuit current densities, J_{SC} , of 4 mA/cm^2 , fill factors of 0.42, and conversion efficiencies, η , of up to 0.4%. Estimates of the band diagrams for some of the photovoltaic structures developed in this work are also presented. Based on the results and conclusions presented, it can be ascertained that the objectives outlined for the present doctoral thesis are met with.

PREFACIO

El efecto fotovoltaico se define como la generación de una fuerza electromotriz, como resultado de la absorción de radiación ionizante en un material. Se presenta en los materiales semiconductores cuando los fotones con energías mayores ó iguales a la brecha de energía del semiconductor son absorbidos, rompiendo los enlaces en el semiconductor y creando pares electrón-hueco. Esto ocasiona un incremento en la densidad de portadores de carga fotoinducidos, los cuales se difundirán arbitrariamente en el semiconductor y se recombinarán en tiempos del orden de décimas de microsegundos. En el caso de una celda solar fotovoltaica, al contar con un campo eléctrico interno formado por la unión de dos materiales con diferentes tipos de conductividades (generalmente tipo-p y tipo-n), los portadores fotogenerados serán separados y colectados hacia una carga externa, generando electricidad.

En base a lo anterior, cualquier material semiconductor podría ser considerado para ser incorporado en una celda solar fotovoltaica. Sin embargo, la eficiencia de conversión fotovoltaica de energía solar depende directamente de la brecha de energía del semiconductor, obteniendo un límite teórico de conversión de ~ 33 % en una celda solar de unión p-n sencilla involucrando materiales semiconductores absorbedores con brechas de energía (E_g) en el intervalo de 1.1 a 1.6 eV y portadores de carga con movilidad infinitamente larga y solo recombinación radiativa. El sulfuro de estaño (SnS) presenta brechas de energía en el intervalo requerido para obtener eficiencias óptimas de conversión fotovoltaica, además de que el estaño es un elemento abundante sobre la corteza terrestre (2 ppm) y no es tóxico.

En el presente proyecto de tesis doctoral, **“Celdas solares por depósito químico utilizando calcogenuros de estaño como capa absorbedora”**, se propone el uso de películas delgadas de sulfuro de estaño (II), SnS, preparadas por la técnica del depósito químico, como capas absorbedoras en celdas solares fotovoltaicas. Los resultados de las investigaciones en los depósitos de las películas delgadas de SnS, modificaciones de sus características estructurales, ópticas, y eléctricas para adecuarlas para el uso en celdas solares, la formación de películas delgadas de sulfuros con composiciones ternarios y el

desarrollo de celdas solares utilizando las películas de sulfuros de estaño, están discutidos en los diferentes capítulos de la tesis.

En el **Capítulo I**, se muestra el panorama actual de las celdas solares con materiales en película delgada, las técnicas de preparación de los materiales, y los resultados de las celdas solares obtenidas. Se presentan las celdas con eficiencias record a nivel laboratorio así como los módulos fotovoltaicos de materiales en película delgada que se encuentran actualmente en el mercado. En base de las limitaciones en las tecnologías existentes, se introduce la necesidad de investigaciones y desarrollo en materiales y tecnologías de celdas solares de películas delgadas adecuadas para generar electricidad mediante la conversión fotovoltaica de energía solar. El éxito de la celda solar emergente con el material absorbedor alternativo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ que utiliza elementos más abundantes y menos tóxicos, así como los aspectos en el planteamiento de calcogenuros de estaño como absorbedores aptos para celdas solares de película delgada, están presentados. También, se mencionan las ventajas de la técnica del depósito químico y se plantean los alcances y objetivos del presente trabajo.

La técnica del depósito químico es un proceso en el cual películas delgadas sólidas son depositadas sobre sustratos en contacto con soluciones que contengan reactivos adecuados para los iones de metales y calcogenuros. En el **Capítulo II** se describe los métodos para obtener películas delgadas de SnS con dos diferentes estructuras cristalinas: ortorrómbica y polimórfica (zinc-blenda como predominante). Los resultados de la caracterización óptica, eléctrica y estructural de dichas películas delgadas y los cambios que ocurren en las composiciones y propiedades con los tratamientos térmicos en aire y en nitrógeno a diferentes temperaturas, están incluidos.

Reacciones en estado sólido de películas delgadas de sulfuro de estaño, SnS , y sulfuro de cobre, CuS , obtenidas por depósito químico secuencial fueron utilizadas para obtener películas delgadas de calcogenuros con composiciones ternarias, Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 . El **Capítulo III** trata de las condiciones de formación y las características de dichas películas delgadas, analizando su uso en celdas solares.

El **Capítulo IV** presenta la incorporación de los materiales desarrollados en los capítulos anteriores, en estructuras fotovoltaicas, así como su caracterización y determinación de los parámetros de las mejores celdas obtenidas (resistencia en serie, paralelo, corriente de saturación). Se muestra también una estimación de los diagramas de bandas de las estructuras, y un análisis teórico de las densidades de corriente y eficiencias ópticas esperadas en estructuras con SnS como material absorbedor, basados en su brecha de energía y en su coeficiente de absorción.

Finalmente en las **Conclusiones generales y Trabajo Futuro**, se establece, en base a los resultados presentados en el presente trabajo, que se obtuvieron resultados satisfactorios y que se cumplió con los objetivos establecidos. Además se presentan algunas sugerencias de trabajo para lograr incrementar los resultados y avanzar más en el campo de las celdas solares por depósito químico.

ÍNDICE

RESUMEN	i
PREFACIO	vi
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	
I.1 Introducción	1
I.2 Celda solar	2
I.2.1 Parámetros de una celda solar	2
I.3 Estado del arte de celdas solares en película delgada	4
I.3.1 Celdas solares de película delgada	4
I.3.2 Películas delgadas de silicio	5
i) <i>Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)</i>	5
ii) <i>Silicio nano-cristalino (nc), y micro-cristalino (μc)</i>	6
iii) <i>Silicio poli-cristalino (pc-Si)</i>	7
I.3.3 Celdas solares de calcogenuros de metales	7
i) <i>CuInS₂</i>	7
ii) <i>CuInSe₂</i>	8
iii) <i>Cu(In/Ga)Se₂</i>	9
iv) <i>CdTe</i>	11
I.3.4 Otros calcogenuros de metales	14
I.4 SnS como candidato para absorbedor en celdas solares	16
I.5 Estado del arte de celdas con SnS como absorbedor	16
I.6 Películas delgadas de SnS por depósito químico	18
I.7 Conclusiones	20
CAPÍTULO II: PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO (SnS)	
II.1 Introducción	22
II.2 Desarrollo experimental	23
II.2.1 Materiales empleados	23
II.2.2 Depósito de películas de SnS	24
i) <i>Baño 1</i>	24
ii) <i>Baño 2</i>	25

II.2.3 Medición de espesores	26
II.2.4 Tratamientos térmicos post-depósito	26
II.2.5 Caracterización de las películas	26
II.3 Resultados y discusión	28
II.3.1 Propiedades estructurales de las películas	28
II.3.2 Caracterización óptica	31
II.3.3 Caracterización eléctrica	33
a) Fotorrespuesta	33
b) Efecto Hall, y conductividad – temperatura	34
II.4 Conversiones de películas de SnS mediante el horneado en aire	36
II.4.1 Caracterización estructural	36
II.4.2 Caracterización óptica	41
II.4.3 Caracterización eléctrica	43
a) Fotorrespuesta	43
b) Efecto Hall, y conductividad – temperatura	45
II.5 Conclusiones	46
CAPÍTULO III: FORMACIÓN DE PELÍCULAS TERNARIAS Cu_2SnS_3-Cu_4SnS_4	
III.1 Introducción	48
III.2 Desarrollo experimental	50
III.2.1 Materiales empleados	50
III.2.2 Depósito de sulfuro de cobre (CuS)	51
III.3 Resultados y discusión	52
III.3.1 Formación de Cu_2SnS_3	52
III.3.2 Formación de Cu_4SnS_4	55
III.3.3 Propiedades ópticas	57
III.3.4 Propiedades eléctricas	61
III.4 Conclusiones	65
CAPÍTULO IV: CELDAS SOLARES	
IV.1 Introducción	66
IV.2 Aspectos teóricos sobre celdas solares	67
IV.2.1 Ecuación de corriente-voltaje	67

a) Variación de la resistencia paralelo, R_p	68
b) Variación de la resistencia en serie, R_s	69
c) Variación de la corriente de saturación, I_0	70
IV.2.2 Cálculos del comportamiento fotovoltaico con SnS como absorbedor	71
IV.2.3 Diagramas de bandas planas	73
VI.3 Desarrollo de celdas solares	77
VI.3.1 Materiales empleados	78
VI.3.2 Depósito de heteroestructuras	78
i) Películas de CdS	78
ii) Películas de SnS(ZB)	78
iii) Películas de SnS(OR)	79
iv) Películas de CuS	79
v) Películas de PbS	79
VI.3.3 Electroodos	80
VI.3.4 Caracterización	80
VI.4 Resultados de las estructuras	80
a) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-Ag}$	80
b) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(OR)-Ag}$	81
c) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/metal}$	82
d) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}$	89
e) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-PbS-Ag, SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(OR)-PbS-Ag}$	91
III.5 Conclusiones	93
CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO	95
PUBLICACIONES Y CONGRESOS	98
REFERENCIAS	100

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

I.1 Introducción

Desde que fue descubierto el efecto fotovoltaico (1839), pasaron casi cincuenta años hasta que la primera celda solar se construyó (1883), siendo un dispositivo primitivo el cual constaba de una muestra del semiconductor selenio cubierta con oro, formando la unión con 1% de eficiencia. La era moderna de la tecnología solar llegó alrededor de 1950, marcando un momento determinante en su desarrollo, en los laboratorios de *Bell Telephone*, cuando Daryl Chapin, Gerald Pearson, y Calvin Fuller, descubrieron, de manera accidental, que los semiconductores de silicio dopado con ciertas impurezas eran muy sensibles a la luz. Éste hecho propició que la tecnología fotovoltaica fuera considerada como una forma viable de producir electricidad, con celdas de silicio cristalino de 5-8 % de eficiencia, lo cual llevó a considerar a los dispositivos solares como una fuente real de potencia eléctrica. Sin embargo, la revolución del mercado que estos investigadores esperaban con sus innovaciones se retrasó hasta finales del siglo 20.

I.2 Celda solar

En la figura I.1, se muestra el esquema básico de una celda solar de silicio cristalino. La capa de silicio tipo- p sirve como el absorbedor de la radiación luminosa, y es el que mayormente genera los pares electrón-hueco, debido a la absorción de fotones. El silicio tipo- n junto con la capa de silicio tipo- p forman el campo eléctrico, que separará a los portadores fotogenerados, enviando los electrones a la capa n , y manteniendo a los huecos en la capa p . Por lo cual el material tipo- n recibe el nombre de colector-conversor. Finalmente, los contactos son los encargados de extraer las cargas hacia un circuito externo. El contacto posterior es de aluminio mientras que en la parte superior de la estructura se forma una rejilla, ya que por este lado se hace incidir la radiación luminosa.

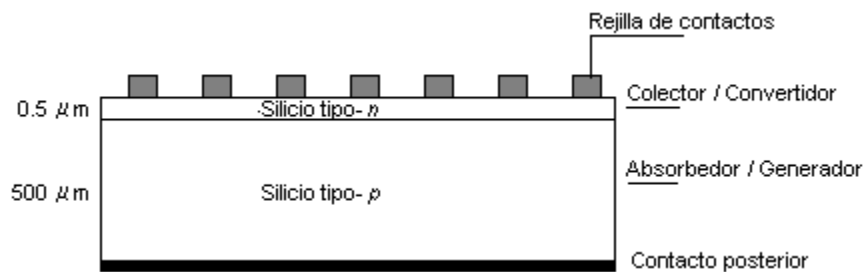


Figura I. 1. Esquema de una celda solar de silicio monocristalino.

I.2.1 Parámetros de una celda solar

La curva $I-V$ (Corriente-Voltaje), es una de las características más importantes de una celda solar. Se aplica un barrido de voltaje a la celda, y se mide la corriente fotogenerada en ella, exponiéndola a una iluminación, generalmente de 1000 W/m^2 (100 mW/cm^2). Con estos datos se grafica la curva $I-V$ de la celda, y solamente se requiere localizar 3 puntos en la gráfica para determinar los parámetros más representativos de la celda:

- *Voltaje de circuito abierto*, V_{OC} : es el voltaje máximo que puede entregar la celda solar, y se determina gráficamente en la intercepción con el eje de las abscisas, lo cual corresponde a una corriente igual a cero.
- *Corriente de corto circuito*, I_{SC} : representa la corriente máxima que puede entregar la celda, y corresponde a un voltaje igual a cero (intercepción con el eje de las ordenadas).

- *Potencia máxima, P_m ($I_m \times V_m$):* determina la máxima potencia que puede entregar la celda solar, se encuentra multiplicando la corriente por el voltaje, y localizando el punto máximo, encontrando así $I_m \times V_m$.
- *Factor de forma ó llenado, FF :* es la razón entre la potencia máxima y el producto de I_{SC} y V_{OC} . El factor de forma representa la calidad de la celda; a mayor factor de forma, mejor es la calidad.

$$FF = \left(\frac{I_m \times V_m}{I_{SC} \times V_{OC}} \right). \quad (I.1)$$

- *Eficiencia, η :* es la razón de la potencia máxima que entrega la celda (P_m), entre la potencia de iluminación que incide en la celda (P_L).

$$\eta_{(\%) } = \frac{P_m}{P_L} = \frac{I_m \times V_m}{area_{celda} \times P_i} \times 100 \%. \quad (I.2)$$

Aquí, P_i es la intensidad (W/m^2) de la iluminación. Cuando se considera el caso de una celda solar ideal, la curva $I-V$ puede ser representada por la ecuación [1]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T} \right) - 1 \right] - I_L, \quad (I.3)$$

donde I_0 , I_L , son la corriente de saturación y la corriente fotogenerada, respectivamente, A representa el factor de idealidad, el cual se relaciona con los procesos de recombinación en la celda (idealmente, $A = 1$). $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K, es la constante de *Boltzmann*; q es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C), y T la temperatura, en Kelvin. Es común que las corrientes de corto circuito, I_{SC} , de saturación, I_0 , y fotogenerada, I_L , se expresen por unidad de área (mA/cm^2), y en estos casos se conocen como densidades de corriente, y se denotan como: J_{SC} , J_0 , J_L , respectivamente.

I.3 Estado del arte de celdas solares en película delgada

I.3.1 Celdas solares de película delgada

El estado del arte actual de las celdas solares basadas en silicio cristalino, ya sea monocristal ó policristal, exigen que los dispositivos tengan espesores mayores a 200 μm para el absorbedor, debido a su bajo coeficiente de absorción óptica (α , medido en unidades de cm^{-1}). Mucha investigación se ha realizado para disminuir dichos espesores, sin embargo si se desea capturar cerca del 95 % de la radiación luminosa, el espesor tiene que ser de ese orden. Existen otros materiales que han sido considerados como candidatos fuertes que compiten con el silicio en la formación de estructuras fotovoltaicas. Estos materiales se caracterizan por su alta absorción óptica, la cual permite que en espesores del orden de 1 μm se pueda absorber el 95 % de la radiación luminosa. Ya que estos materiales se elaboran con técnicas que permiten la formación de un sólido a través de la coalescencia de átomos ó moléculas que forman una película delgada de dicho material, el espesor del sólido a formar se puede controlar desde unos cuantos nanómetros, hasta micras.

Debido a que las características ópticas y eléctricas de los materiales en película delgada son, en muchos casos, diferentes a los del material en bulto, su uso en estructuras fotovoltaicas ha sido uno de los grandes motores que ha impulsado tanto a la investigación como a la industria, en considerarlos como los materiales que garantizarán una reducción efectiva en los costos de fabricación de dichas tecnologías. Algunos de los argumentos que favorecen a la tecnología de película delgada, son: la utilización de diferentes materiales, ventajas en la producción a gran escala, diversidad de técnicas de preparación, mejor economía para la producción y recuperación de la energía invertida a corto plazo.

Las primeras celdas de película delgada de componentes semiconductores, se fabricaron hace mas de 50 años (1954) cuando se descubrió el efecto en la heterounión CdS/Cu₂S por Reynolds y Leies, presentando eficiencias de un 5 % [3]. Unos años después (1958), se obtuvieron celdas del tipo CdS/Cu₂S con espesores de CdS (~20 μm) y Cu₂S (~0.3 μm), logrando en las mejores celdas, $J_{SC} \sim 20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, y $V_{OC} = 450\text{-}500 \text{ mV}$, para eficiencias máximas de 9%. Los primeros 25 años de investigación en la tecnología de película delgada, se vieron dominados por las celdas de CdS/Cu₂S. Sin embargo, la difusión del

cobre en el CdS, que fue el principal problema en estas celdas causando bajas concentraciones de donadores en el CdS cerca de la unión, nunca se pudo solucionar, y fueron descontinuadas a principios de los 80's estableciendo que los problemas de estabilidad que presentan no tienen solución [4]. Para responder a la demanda en el mercado de la generación de energía eléctrica mediante tecnologías fotovoltaicas, se requieren módulos con eficiencias superiores al 10 %. Los esfuerzos en las investigaciones y el desarrollo de celdas se cambio gradualmente a nuevos materiales policristalinos de película delgada, como son: silicio en película delgada (amorfo hidrogenado, nano, micro y policristalino), los compuestos de Cu(In,Ga)S/Se₂, sus aleaciones, y el CdTe. En base a las brechas de energía (E_g), y a los altos valores de los coeficientes de absorción óptica (α) que presentan estos materiales, se han incorporado en celdas solares de película delgada, mostrando un avance significativo en cuanto a las eficiencias presentadas. Otro aspecto importante es la incursión de esta tecnología en el mercado mundial de módulos fotovoltaicos, marcando un compromiso y perspectiva en el continuo desarrollo y progreso de ésta tecnología.

I.3.2 Películas delgadas de silicio

i) Silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H)

La introducción de esta nueva clase de semiconductores de silicio amorfo hidrogenado, a-Si:H, fue a mediados de los años 1970. Mediante la técnica de PECVD (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*), el silicio amorfo se deposita a bajas temperaturas de manera que permita la incorporación de hidrógeno, lo cual mejora notablemente la calidad del material [5]. Otra característica del silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), es que puede formar aleaciones con germanio (a-Si:Ge:H), y con carbón (a-Si:C:H), permitiendo variar la brecha desde valores de 1.3 eV, hasta 2 eV, con dichas aleaciones [6]. Esto permite que se tenga una variedad de materiales para formar celdas de múltiples uniones que pueden tener voltajes de circuito abierto mayores que en las celdas de silicio cristalino.

Los primeros dispositivos fotovoltaicos con a-Si:H, se reportan en 1974 por los laboratorios RCA, con eficiencias menores a 1 %. Estas eficiencias se incrementaron hasta aprox. 5 % en solo un par de años. Para 1987, se presentaron celdas de a-Si:H con

eficiencias de 11.5 % (*Solarex*) en áreas de 1.08 cm² mientras que en 1992 la compañía *Sanyo* reportó una eficiencia de 12.7 % en 1 cm², con características de $V_{OC} = 887$ mV, $J_{SC} = 19.4$ mA/cm², y $FF = 0.74$ [7].

Inconvenientes: Aunque es una tecnología conocida, y que desde finales de 1980 se obtenían módulos fotovoltaicos, es recientemente que varias empresas, particularmente *Unisolar*, *Kaneka* y *Mitsubishi*, están produciendo módulos de a-Si:H en cantidades considerables para el mercado fotovoltaico. Uno de los factores que explica la lentitud de la tecnología del a-Si, dado su gran potencial, es la degradación del material por la exposición a la luz. Las celdas solares de a-Si perdían hasta un 50 % de su eficiencia inicial, en los primeros cientos de horas de exposición a la luz. Actualmente los fabricantes clasifican sus módulos en términos de eficiencia “estabilizada”, la cual se obtiene después de uno ó dos meses de exposición a la luz; la eficiencia “estabilizada” para éstos módulos esta en aprox. 6 % [5].

ii) Silicio nano-cristalino (nc), y micro-cristalino (μ c)

Para mediados de 1990 muchos grupos de investigación en silicio amorfo, comenzaron a observar que las primeras etapas de cristalización de sus películas, resultaban en regimenes nano-cristalinos y micro-cristalinos. La incursión de estas películas en las celdas, combinadas con las de a-Si:H, proporcionaron el camino para una mayor estabilidad y mejor rendimiento. El primer progreso en ésta tecnología fue en el año de 1996, con el desarrollo de una celda donde se combinan el silicio amorfo y el micro-cristalino, a-Si:H/ μ c-Si:H, resultando en eficiencias de 7.7 % y en celdas tipo tandem con eficiencias de 10 %, ambas estabilizadas [8]. Este tipo de celdas fueron mejoradas con la incursión de una capa de ZnO como un reflector intermedio, de modo que se realizan esfuerzos en la investigación para mejorar las películas de silicio nano-cristalino (nc), y micro-cristalino (μ c). En el 2000 se reportaron celdas con eficiencias de ~ 13 % y módulos con un 11.8 % de eficiencia estabilizada, para este tipo de materiales [9].

iii) Silicio poli-cristalino (pc-Si)

Las celdas solares de película delgada de silicio poli-cristalino depositadas sobre distintos materiales “base”, prometen buenos resultados en el ámbito de la energía fotovoltaica, siendo particularmente el vidrio uno de los materiales más promisorios para ser la base del silicio poli-cristalino, ya que es barato, transparente, eléctricamente aislante, y fácilmente disponible. Sin embargo, el vidrio presenta una limitada estabilidad térmica, imposibilitando su uso en procesos largos en altas temperaturas (> 650 °C) durante la fabricación de las celdas solares. Dentro de los problemas que se presentan con la capa de pc-Si, está el tamaño de grano reducido que se obtiene y la alta densidad de defectos, la cual limita los tiempos de vida de los portadores de carga fotogenerados; además de la pobre absorción óptica, lo cual requiere de capas de mayor espesor para que los fotones incidentes puedan producir los suficientes portadores de carga [4]. El proyecto de pc-Si sobre sustratos de vidrio comenzó a finales de 1980, para intentar dar solución a las dificultades fundamentales de la tecnología de película delgada (estabilidad-toxicidad, disponibilidad de los materiales, etc.). Las mejores celdas solares de pc-Si, sobre vidrio, reportan eficiencias de 8-9 % [10], y se preparan por cristalización en estado sólido del silicio amorfo (a-Si), obtenido por la técnica de depósito químico de vapores asistido por plasma (*plasma-enhanced chemical vapor deposition- PECVD*). En 1995 se marcó una fecha fundamental en el proyecto de pc-Si sobre sustratos de vidrio, con la formación de la compañía *Pacific Solar* (ahora CSG Solar), en Sydney, Australia, donde se ha demostrado la producción en línea de módulos de 600 cm^2 con eficiencias de 8 %, mostrando en las celdas individuales, V_{OC} de ~ 500 mV, y $J_{SC} = 25\text{ mA/cm}^2$ [11].

I.3.3 Celdas solares de calcogenuros de metalesi) CuInS₂

El material ternario CuInS₂ ha sido ampliamente investigado desde hace más de 20 años para su utilización como absorbedor en celdas solares de película delgada; presenta una E_g directa de ~ 1.5 eV, y α superior a 10^4 cm^{-1} [12]. El material ternario CuInS₂, puede ser preparado por varias técnicas, entre las que se encuentran [13]: depósito químico, sulfurización de aleaciones Cu-In preparadas por la técnica de *electroles*, por sulfurización de los precursores metálicos a temperaturas de 550 °C, y mediante técnicas de

electrodepósito. En lo que se refiere a celdas solares con este material ternario, se tienen reportes de 1987, para celdas solares de la forma: $\text{CuInS}_2/\text{ZnO}$, preparadas por la técnica de *spray pyrolysis*, con las siguientes características: $V_{OC} = 280$ mV, $J_{SC} = 13.3$ mA/cm², $FF = 0.38$, para eficiencias de 2 % [12]. En 1988 se reportaron eficiencias de 11.1% para celdas con CuInS_2 preparado por procesos secuenciales, utilizando *magnetron sputtering* y sulfurización en vapor de azufre elemental, sin el uso de gases tóxicos [14]. La máxima eficiencia reportada con este material, preparado por procesos térmicos, es de 11.4 %, con un $V_{oc} = 729.4$ mV, $J_{SC} = 21.83$ mA/cm², $FF = 0.71$, para una área total de 0.511 cm² [15].

ii) CuInSe₂

El CuInSe_2 (CIS), es un material ternario con estructura cristalina de calcopirita, con parámetros de red: $a = 5.789$ nm y $c = 11.62$ nm, estable desde temperatura ambiente hasta 800 °C [16]. Presenta E_g directa de 1-1.04 eV, que se acopla al espectro solar, y valores de α del orden de 10^4 - 10^5 cm⁻¹ [17-20]. Su preparación ha sido reportada utilizando diversas técnicas, como: electro-depósito [21], transporte por vapor en espacio cerrado (CSVT) [20], *RF sputtering* [22], *magnetron sputtering* [23], depósito por pulsos de láser [24], depósito por baño químico [25], y por *spray pyrolysis* [26]. Las celdas solares basadas en CIS, se obtienen por heterouniones formadas con CdS tipo-n, con E_g directa de 2.4 eV. El CdS actúa como capa ventana, absorbiendo muy poca radiación, dejando pasar la mayor parte de ésta al CIS. Debido a que la densidad de portadores en el CdS es mucho mayor que en el CIS, la zona de deserción se encuentra completamente en el lado de la película CIS, donde son generados los pares electrón-hueco (e-h). Como resultado, se minimiza la recombinación de las cargas minoritarias en la interfase metálica [16]. Se dio particular interés a este material cuando hace más de 30 años, se demostraron eficiencias de 12 % en heterouniones de la forma: CdS/ CuInSe_2 , utilizando monocristales de CuInSe_2 [27], y un 6 % en película delgada [28]. Las altas eficiencias obtenidas se deben en parte al buen acople de las redes cristalinas (*lattice match*) de los materiales CdS y CIS, las cuales difieren en menos de 1.2 % [29]. A la fecha, las mejores celdas reportadas con este compuesto ternario presentan eficiencias de 14.5 % [30], para estructuras de la forma: ZnO/CdS/ CuInSe_2 .

iii) Cu(In/Ga)Se₂

Cuando un poco del elemento indio del compuesto ternario CuInSe₂, se substituye por galio, el material que se obtiene se conoce como di-seleniuro de cobre-indio-galio, ó más conocido como CIGS, comúnmente abreviado con la formula química CuIn_xGa_(1-x)Se₂. El gran interés en este tipo de compuesto radica en que la brecha de energía de este material se puede modificar en función del contenido de galio, con la posibilidad de aumentar el voltaje de circuito abierto. Se ha reportado que las fronteras de grano en este material absorbedor, favorecen las características de la celda solar [31]. El compuesto ternario CIGS se prepara por técnicas como: evaporación [32-34], *sputtering* [35], crecimiento molecular epitaxial (MBE) [36], electrodeposición [37,38] y depósito de vapor químico [39,40].

Módulos comercializados por *Siemens Solar*, de 3830 cm², con eficiencia de 11.2%, y de 40.4 cm² por *Solarex*, con eficiencia de 13 %, también se reportaron [41]. En [42] se reporta el depósito de Cu-Ga/In sobre sustratos de acero inoxidable, con capas de Mo, formando el material CIGS mediante sulfurización, completando la celda con CdS por CBD, una ventana transparente conductiva de ZnO/ZnO:Al, y contactos de Ni/Al. Las características de la celda son: $V_{oc} = 788$ mV, $J_{sc} = 19.78$ mA/cm², $FF = 0.594$, $\eta = 9.26$ %, con brechas de energía de ~ 1.5 eV. Investigadores del NREL (*National Renewable Energy Laboratory*), han presentado estructuras de la forma: MgF₂/ZnO/CdS/CIGS/Mo/vidrio, con CIGS preparado mediante depósito por vapor químico de 3 etapas para una proporción de Ga/(Ga+In) de 26:76, con lo cual el CIGS presenta E_g directa de 1.13 eV. Los espesores de CIGS son del orden de 1.5-2 μ m, y la celda presenta las siguientes características: $V_{oc} = 0.70$ V, $J_{sc} = 34.6$ mA/cm², $FF = 0.796$, $\eta = 19.3$ % [43]. Al cambiar la proporción de Ga/(Ga+In) a 35:65, E_g cambia a 1.18 eV, con lo cual los parámetros cambian a: $V_{oc} = 0.74$ V, $J_{sc} = 31.72$ mA/cm², $FF = 0.785$, $\eta = 18.4$ %. Seis años después, el mismo grupo reportó eficiencias de conversión de 19.5 %, asociadas con $E_g \sim 1.14$ eV del CIGS, con características de: $V_{oc} = 0.692$ V, $J_{sc} = 35.5$ mA/cm², $FF = 0.81$, resultando en celdas con los más bajos valores de densidad de corriente de saturación (I_0) de aprox. 3×10^{-8} mA/cm², y factores de idealidad (A), en el intervalo de 1.30-1.35 [44].

Actualmente, la eficiencia record presentada para estos dispositivos, es de 19.9 % en áreas de 1 cm^2 [45], cuya estructura se muestra en la figura I.2. Sin embargo, desde hace una década, se vienen realizando esfuerzos para sustituir la capa de CdS presente en estas celdas “record”, principalmente por cuestiones de toxicidad, siendo candidatos materiales como: ZnS, ZnO, ZnSe, In_2S_3 , SnO_2 , entre otros [46], pero uno de los más fuertes es el ZnS, ya que se han reportado celdas de $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ con ZnS por depósito químico, con eficiencias de 18.6 %, en áreas menores a 1 cm^2 [47].

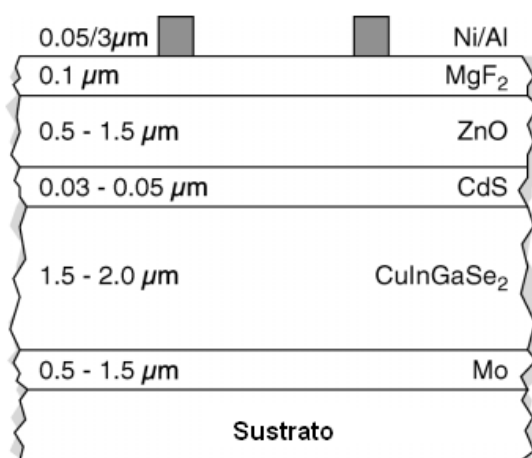


Figura I. 2. Estructura de la celda solar con CIGS como absorbedor, con eficiencia cercana al 20 %.

La tecnología del material CIGS, ha alcanzado una madurez tal que se ha comenzado la fabricación de módulos de película delgada, siendo la compañía alemana *Würth Solar*, una de las principales en éste ámbito. Ésta compañía se fundó en 1999, y comenzó la producción en línea a mediados del 2000, tomando como estándar módulos de $60 \times 120 \text{ cm}$. Las primeras eficiencias promedio de estos módulos fueron de aprox. 8 % para la producción del 2001, sin embargo continuamente se realizaban mejoras en la producción, las cuales incrementaban la eficiencia promedio a 9-10 % en 2002, 10-11 % en 2003, 11-11.5 % en 2004 y 2005, alcanzando valores de hasta 13 % [48]. Otras compañías como *Avancis (Shell Solar)*, reportan eficiencias de 13.1% en áreas de 5400 cm^2 . En el 2007 la compañía *Showa Shell* fabricó módulos sin la incorporación de cadmio en sus estructuras, con eficiencias de 13.1 % en áreas de 7128 cm^2 [49].

Inconvenientes: A pesar de la eficiencia cercana al 20 % en las celdas experimentales con CIGS, todavía se está un 5 % por debajo de las mejores celdas de Si cristalino. Para mejorar los parámetros de V_{OC} , FF y la eficiencia de las celdas, se requiere disminuir las fluctuaciones en las propiedades electrónicas presentes en el CIGS. Sin embargo, éstas no-homogeneidades electrónicas son consecuencia directa de la composición no homogénea propia del material, por lo tanto, aún en celdas muy pequeñas, la eficiencia estará 4-5 % por debajo a las de silicio cristalino [50]. Otro inconveniente asociado a la no-homogeneidad de las celdas de CIGS, es que al llevar la tecnología al desarrollo de áreas mayores (módulos), las eficiencias record presentadas en el laboratorio, se ven disminuidas drásticamente. De acuerdo con la empresa *Würth Solar*, se estima que para el año 2010, las eficiencias presentes en estos módulos, apenas lleguen a 14-15 % [48].

El problema más conocido para éste material, es la baja disponibilidad del In (0.049 ppm, sobre la corteza terrestre). Celdas solares de CIGS con eficiencias del 19 % (AM1.5), apenas producirían 0.02 TWp-año, debido a la escasez del In [51].

iv) CdTe

El telurio de cadmio (CdTe) es un semiconductor del grupo II-VI, con estructura cristalina zinc-blenda, y una constante de red de 0.6481 nm [16]. Presenta una E_g directa de 1.45 eV, y α de 10^5 cm^{-1} en la región visible [52-54], con eficiencias teóricas de conversión del orden de 28 %. Debido a su alto valor de coeficiente de absorción óptica (α), se requiere de 1-2 μm del material para absorber cerca del 95 % del espectro solar. Las técnicas para obtener CdTe de buena calidad, son variadas e incluyen: electrodeposición, transporte de vapor en espacio cerrado (CSVTE), depósito por vapor químico (CVD), entre otras [55]. En vacío, el CdTe se sublima de tal manera que la fase de vapor consiste en una proporción exacta de átomos de Cd y moléculas de Te_2 , como consecuencia, el depósito de CdTe por métodos de evaporación no presenta problemas estructurales [16]. La primera celda reportada con eficiencia aceptable, fue depositada usando un sistema tipo “*Hot Wall*” para CdTe, completando la celda con CdS/CdS(In) por vapor, que bajo condiciones AM0 obtuvo ~ 6% de eficiencia (1972). Mediante electrodeposición catódica se depositó sobre ITO, CdS (<0.1 μm) y CdTe (1.2-1.5 μm); el CdTe fue inicialmente tipo-n, pero con

tratamiento térmico se realizó la conversión, finalizando con la remoción de óxidos en la superficie, y colocando contactos de Au, logrando $J_{SC} = 20 \text{ mA/cm}^2$, y $V_{OC} = 735 \text{ mV}$, con eficiencias de 9.3 % en área de 0.02 cm^2 [56]. A principios de los 80's, se refinaron los esquemas de procesos permitiendo eficiencias cercanas al 10 %, haciendo común a estos procesos, tratamientos térmicos en presencia de oxígeno, y la aplicación de contactos de oro para bajas resistencias [57].

Celdas solares de CdS/CdTe, fueron reportadas en [58], con CdS (90 nm) sobre ITO (*indium tin oxide*), por CVD y CdTe por sublimación, con eficiencias de $\eta = 13.6 \%$ en un área de 0.12 cm^2 . Dentro de las eficiencias record se encuentra la de 15.8 % reportada en el año de 1993 con CdTe por sublimación en espacio cerrado y CdS por depósito químico, en áreas de 1.05 cm^2 [59]. Después de 8 años se logró superar esta eficiencia con una celda compuesta de una capa delgada ($0.15\text{-}0.3 \mu\text{m}$) de estannato de cadmio (Cd_2SnO_4) depositada sobre sustratos de vidrio de boro-silicato, completando la estructura con ZnSnO_x ($0.2 \mu\text{m}$), CdS ($0.1 \mu\text{m}$) y CdTe ($10 \mu\text{m}$) por sublimación en espacio cerrado, y como contacto posterior una pasta de C:HgTe:Cu_xTe, y Ag. En dicha estructura se obtienen los siguientes parámetros: $V_{oc} = 0.845 \text{ V}$, $J_{sc} = 25.88 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.755$, resultando en la eficiencia record actual de 16.5 %, para un área de 1.032 cm^2 [54]. El tratamiento térmico en vapor de CdCl_2 a temperaturas de $\sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$, es un proceso crucial para las altas eficiencias de estas celdas solares, ya que ayuda a la pasivación de las fronteras de grano del CdTe, mejora la unión entre la capa buffer (CdS) y la capa absorbadora de CdTe (reduce el “*lattice mismatch*”), e incrementa el tamaño de grano.

Al igual que el caso del material CIGS, la tecnología basada en el CdTe, ha presentado la madurez suficiente para la producción en línea de módulos, comercializados por diversas compañías, entre las cuales se encuentra *BP Solar*, con módulos de 10.1 % de eficiencia, en áreas de 706 cm^2 , mientras que *Solar Cells Inc.* presenta módulos de 6728 cm^2 con 9.1 % de eficiencia [41]. En la actualidad, la empresa americana *First Solar*, es la de mayor producción de módulos de CdTe, presentando eficiencias de 10.2 % en áreas de 6623 cm^2 [52].

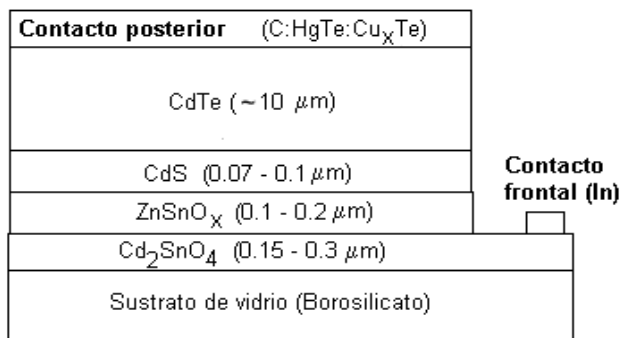


Figura I. 3. Estructura de la celda solar con CdTe como absorbedor, con la eficiencia record de 16.5 %.

Inconvenientes: La formación de contactos estables y de baja resistencia es uno de los problemas fundamentales del CdTe. Presenta afinidades electrónicas altas (> 4.5 eV), y los metales típicos usados como contactos, no tienen funciones de trabajo que permitan un buen contacto óhmico, por lo cual se tiende a formar barreras tipo *Schottky*, ó barreras de bloqueo [60]. En muchos casos se utiliza como contacto una capa de Cu que se difunde rápidamente en el CdTe, beneficiando a la celda por el dopado y formando una capa CdTe- p^+ . Esto ocasiona un incremento en la eficiencia, pero después de un tiempo el Cu se difunde por las fronteras de grano hasta la unión CdS/CdTe, incrementando la recombinación y disminuyendo el V_{OC} , resultando en menores eficiencias [61,62]. Otros grupos siguen investigando diferentes materiales para contactos, como el caso del Sb_2Te_3 , que presenta conductividad tipo-p, resistividad de $2 \Omega \text{ cm}$, y que hace contacto óhmico con el CdTe. Se ha utilizado en celdas, pero debido a que no se tiene la capa dopada de CdTe- p^+ (por la adición de Cu), las eficiencias que se obtienen son de 15.8 % [63].

El bajo incremento en las eficiencias, menor del 1 % en más de una década (de 15.8 % en 1993, al 16.5 % en 2004), se debe a que el límite de eficiencia en éstas celdas es de ~ 17.5 % [64]. Por lo tanto no se espera aumentar J_{SC} , solo se podrían mejorar el voltaje de circuito abierto y el factor de llenado, para obtener un incremento máximo en la eficiencia de 1%.

Al igual que en las de CIS y CIGS, en estas celdas se presenta la problemática de la baja disponibilidad del elemento telurio (Te) en la corteza terrestre. Asumiendo una exposición

de las celdas a una radiación de AM1.5 con un promedio de 4 kWh/m² diariamente (1460 kWh/m² por año), las celdas de CdTe con la mejor eficiencia (16.5 %), generarían una potencia eléctrica de 0.1 TW-año. Este es el límite considerando las reservas de Te (47 kTon), de acuerdo a Feltrin [51], formando solo una fracción de la energía eléctrica que será requerida para el año 2050.

I.3.4 Otros calcogenuros de metales

Los principales problemas que presentan las celdas solares de películas delgadas de a-Si:H, CIS, CIGS, y CdTe son la degradación, toxicidad y relativamente poca abundancia de sus elementos constituyentes (In y Te, con 0.2 y 0.002 ppm, respectivamente), sobre la corteza terrestre [65]. Estas limitantes para el uso extensivo de estos materiales, sugieren que se necesitan investigaciones en nuevos materiales y tecnologías alternativas a los procesos de vacío, mediante los cuales se obtengan películas delgadas para utilizarse en celdas solares con eficiencias óptimas. La investigación de nuevos materiales para celdas solares, debe considerar los siguientes aspectos [66]:

- i. Una brecha de energía que se acople al espectro solar, para maximizar la absorción de la radiación solar incidente.
- ii. La habilidad de depositar el material utilizando métodos de depósito de bajo costo.
- iii. Abundancia de los elementos constituyentes
- iv. Bajo impacto ambiental de los elementos constituyentes (no tóxicos).

Un logro en este ámbito, es el compuesto cuaternario Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), ya que se tiene suficiente abundancia del zinc (75 ppm), y del estaño (2.2 ppm), en comparación con los bajos niveles para el indio. La no-toxicidad de sus elementos, las brechas de energía que presentan de 1.4-1.5 eV, muy cercanas a las de CdTe, además de los altos coeficientes de absorción del orden de 10⁴ cm⁻¹ en la región visible [67], hacen del material CZTS un fuerte candidato para ser absorbedor en celdas solares de película delgada. El primer reporte del efecto fotovoltaico con este material depositado sobre acero inoxidable, fue en 1988 con un $V_{OC} = 165$ mV. Un año más tarde, se lograron 250 mV, y $J_{SC} = 0.1$ mA/cm², mediante el horneado en aire de la misma estructura. La primera eficiencia que se reportó, fue de 2.3 %, con CZTS y capas de CdS/ZnO [68].

El grupo de investigación de Katagiri es uno de los pioneros en la formación de este compuesto y su utilización en celdas solares. Han obtenido el material CZTS mediante la evaporación de los materiales precursores Cu/Zn/Sn, seguidos por el horneado a temperaturas de 500 °C, en atmósfera rica en azufre. Se reportaron estructuras de la forma: Al/ZnO/CdS/CZTS/Mo/Vidrio, mostrando: $V_{OC} = 400$ mV, $J_{SC} = 6$ mA/cm², pero un muy bajo factor de forma, de 0.277, para eficiencias del orden de 0.66 % [69]. En el 2001, el mismo grupo de investigación hizo algunas modificaciones y presentó estructuras de la forma: Al/ZnO:Al/CdS/CZTS/Mo-Vidrio, reportando en su mejor celda, $V_{OC} = 522$ mV, $J_{SC} = 14.1$ mA/cm², $FF = 0.355$, $\eta = 2.62$ % [70]. Un par de años más tarde se elevaron estos parámetros de V_{OC} , J_{SC} , y FF , a 662 mV, 15.7 mA/cm², y 0.55, respectivamente, para eficiencias de 5.45 %, pero con muchos problemas de reproducibilidad [71]. Cuatro años después, en 2007 se incrementaron la eficiencia a 5.74 % [72].

Las celdas con la eficiencia record actual, tienen una capa de Mo de 1 μm sobre la que se deposita el CZTS de ~ 2.2 μm , por *RF magnetron co-sputtering*, utilizando blancos de Cu, SnS y ZnS. La capa *buffer* de CdS tiene un espesor de 70 nm, y se obtiene por depósito químico. El material “ventana” es ZnO:Al, depositado por *sputtering*, y los contactos son de aluminio evaporados. La celda tiene las siguientes características: $V_{OC} = 610$ mV, $J_{SC} = 17.9$ mA/cm², $FF = 0.62$, en áreas de 0.15 cm² para eficiencias de 6.77 % [73].

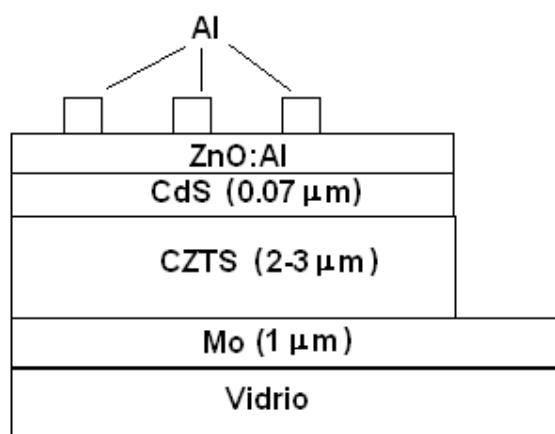


Figura I.4. Estructura de la celda solar con CZTS como absorbedor, con 6.77 % de eficiencia.

I.4 SnS como candidato para absorbedor en celdas solares

El sulfuro de estaño es una buena alternativa para el uso de absorbedor en celdas solares de película delgada, ya que sus elementos constituyentes (Sn, S) son baratos, no-tóxicos, y el Sn presenta una abundancia en la corteza terrestre de 2 ppm [74]. Tiene la versatilidad de poder ser preparado por diversas técnicas de depósito: evaporación al vacío [75], depósito por haz de electrones [76], transporte por vapor químico [77], spray pirolisis [78], depósito químico de vapores asistido por plasma (*PECVD*) [79], y depósito químico [80-83], entre otras. Las propiedades de las películas de SnS dependen de la técnica de preparación, reportando principalmente E_g indirectas en el intervalo de 1-1.7 eV, y E_g directas de 1.29 eV, y α de $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible [84]. Algunos autores atribuyen las brechas de energía mayores a 1.4 eV, a la presencia de las fases Sn_2S_3 y SnS_2 , con brechas de energía de ~ 1.9 y 2.2 eV respectivamente [85]. Para SnS evaporado en vacío, se reportan densidades de portadores de carga (huecos) del orden de $6.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, y movilidades Hall de $400\text{-}500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [86], mientras que para SnS por spray pirolisis, la densidad reportada es de 10^{15} cm^{-3} , con movilidades Hall de $130 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [87]. La formación de monocristales de SnS, se ha reportado mediante una técnica llamada *Bridgman-Stock*, así como sus principales propiedades, como brecha de energía, $E_g = 1.09$ eV, movilidad de huecos, $\mu_h = 2.37 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, masas efectivas de electrones y huecos (m_e^*, m_h^*) de $1.62 \times 10^{-32} \text{ kg}$ y $19.5 \times 10^{-30} \text{ kg}$, respectivamente. Estas propiedades fueron calculadas a partir de mediciones térmicas y eléctricas [88].

I.5 Estado del arte de celdas con SnS como absorbedor

En el 2001, Ristov et al [89], reportaron celdas fotovoltaicas basadas en películas delgadas de SnS desarrolladas por la técnica SILAR (*Successive Ion Layer Adsorption and Reaction*, Adsorción Iónica y Reacción por Inmersiones Sucesivas), en la cual se requieren dos soluciones: una caliente (80°C) de 0.1 M SnCl_2 , ajustando $\text{pH} = 12$, y una fría de $0.05 \text{ M Na}_2\text{S}$ ajustando el $\text{pH}=12$ mediante NH_4Cl . Los sustratos con el material “ventana” fueron inmersos sucesivamente en la solución caliente y fría, y al cabo de 200-300 inmersiones, se obtienen espesores de SnS $\sim 2\text{-}3 \mu\text{m}$. Se utilizaron tres tipos de material “ventana”, los cuales son: CdO , Cd_2SnO_4 , $\text{SnO}_2\text{:F}$. El electrodo fue de Ag, depositando

primero una capa delgada “*buffer*” de Cu_xS , y sobre ésta el electrodo, con el fin de asegurar un contacto óhmico con el SnS. Los mejores resultados se obtuvieron en la celda *CdO-SnS-Ag*, con un $V_{OC} = 200$ mV, y una baja corriente de cortocircuito $I_{SC} = 54$ μA . Estos bajos valores se atribuyen a valores elevados de la resistencia en serie R_S , de las estructuras.

B. Subramanian et al [90], reportaron para el 2003 las características de celdas fotoelectroquímicas (PEC), las cuales se obtuvieron depositando SnS con espesores de 1-2.5 μm sobre $\text{SnO}_2\text{:F}$ mediante la técnica “*brush plating*”, y formando la unión con un electrolito (0.1M de $\text{FeCl}_2\text{-FeCl}_3$, y 0.05M H_2SO_4). Para las celdas con SnS sin tratamiento, se reportaron eficiencias de conversión de 0.21 %, debido al alto valor de R_S (200 Ω), y al bajo valor de R_P (1.9 k Ω). Al hornear el SnS en vacío (250 $^\circ\text{C}$, 30 min.), la calidad de la película se incrementa, obteniendo $R_S = 45$ Ω , $R_P = 4$ k Ω . Con un tratamiento superficial, se obtienen los mejores valores reportados para estas celdas: $V_{OC} = 370$ mV, $I_{SC} = 780$ μA , $R_S = 50$ Ω , $R_P = 5$ k Ω , FF = 0.55, $\eta = 0.63\%$. El tratamiento superficial remueve el material no deseado sobre la superficie, incrementando la corriente al obtener un mejor contacto entre el SnS y el electrodo.

Heterouniones basadas en los compuestos Sn-S, con los semiconductores SnS-SnS₂, se han preparado utilizando la técnica del depósito por vapor químico asistido por plasma (PECVD). Se utilizó como sustrato de depósito, vidrio con recubrimiento transparente de óxido conductor (TCO), para formar las estructuras de la forma: vidrio/TCO/n-SnS₂/p-SnS/Al. En esta estructura, el material absorbedor es el SnS con una E_g indirecta de 1.2 eV, mientras que el material tipo “ventana” es SnS₂, con E_g indirecta de 2.2 eV. Mediciones de las curvas I - V para dicha estructura muestran que se tiene rectificación en la unión, y al iluminar se tienen voltajes de 350 mV, y densidades de corriente de corto circuito de 1.5 mA/cm². Se estimó el valor de la corriente de saturación de la unión, la cual fue de $\sim 1.2 \times 10^{-5}$ A/cm², mientras que el factor de idealidad A , es de ~ 2.7 [79].

Recientemente (2006), Reddy et al publicaron las propiedades fotovoltaicas de celdas solares basadas en películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) preparado por la técnica de “*spray pirolisis*” [91], utilizando soluciones 0.1 M de SnCl_2 y N, N-diethyltiourea. La

película se deposita en sustratos de SnO_2 que están a $350\text{ }^\circ\text{C}$, obteniendo espesores de SnS de $\sim 0.6\text{ }\mu\text{m}$. La unión se realizó depositando sobre SnS, una capa de CdS de $0.6\text{ }\mu\text{m}$ por evaporación al vacío, dopado al 2% con indio para finalmente depositar una capa delgada de $0.4\text{ }\mu\text{m}$ de In sobre CdS, como contacto frontal. Los mejores resultados obtenidos en áreas de 0.3 cm^2 muestran: $V_{OC} = 260\text{ mV}$, $J_{SC} = 9.6\text{ mA/cm}^2$, $\text{FF} = 0.53$, y eficiencias de 1.3 %. Se espera que el incremento en el espesor del absorbedor SnS, mejore las características de la celda. La baja respuesta espectral a bajas longitudes de onda, refleja los bajos valores de longitud de difusión de los portadores de carga, que es lo esperado en celdas policristalinas. Utilizando la eficiencia cuántica, y el coeficiente de absorción óptico, se determina un valor para la longitud de difusión de $0.37\text{ }\mu\text{m}$. Otros grupos han reportado la formación de barreras tipo Schottky con la unión de SnS y plata [92,93].

1.6 Películas delgadas de SnS por depósito químico

De acuerdo a las nuevas tendencias, en las técnicas de depósito de películas delgadas, se debe considerar la simplicidad, economía y energía, lo cual lleva a las técnicas químicas, dejando de lado a las técnicas de vacío [94]. Esta consideración nos deja técnicas como electro-depósito, electro-féresis, pirolisis por spray, crecimiento por inmersión, y depósito químico, en las cuales se tiene el crecimiento de las películas delgadas dentro de una fase líquida, en una atmósfera controlada. De estas técnicas, el depósito químico es una de las más atractivas debido a su relativa economía, simplicidad, además de que su factibilidad para depositar en áreas grandes ha sido demostrada. El depósito químico se basa en las reacciones químicas que ocurren en las soluciones empleadas, principalmente en la precipitación, utilizando complejos metálicos, por ejemplo con trietanolamina ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$), para tener una liberación controlada de los iones de metales. Para generar los iones de sulfuro, se emplean principalmente tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$), tioacetamida ($\text{H}_3\text{C.C}(\text{S})\text{NH}_2$), y tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), como se describe en los trabajos publicados [95-97].

Para obtener las películas, se utilizan vasos de precipitado para verter los componentes químicos del baño, e introducir los sustratos de depósito, que pueden ser de diversos tipos, como vidrios porta objetos tipo *Corning*, vidrio con recubrimiento conductor transparente

(TCO), láminas de acero inoxidable, etc. Prácticamente cualquier tipo de superficie insoluble en contacto con la solución puede ser utilizada como sustrato, ya que a diferencia del electro-depósito, la conductividad eléctrica del sustrato no es un requerimiento.

En la técnica del depósito químico, se presenta el proceso de precipitación de una sustancia de baja solubilidad en la solución, sobre un sustrato, lo cual crea la formación de núcleos y por consiguiente, el crecimiento de la película. Éste crecimiento puede llevarse a cabo por condensación ión-ión de los materiales, o por adsorción de partículas coloidales de la solución sobre el sustrato. Dentro de los principales parámetros que determinan el crecimiento de las películas, se encuentra el pH, la concentración, el tiempo y la temperatura de depósito; en altas temperaturas se tiene una precipitación acelerada de las sustancias sin que se forme la película sobre el sustrato; a temperaturas más bajas se tiene un mejor control de las propiedades de las películas, como es el espesor, el tamaño de grano, etc, pero el depósito es lento. Esta dependencia es diferente para cada material, y se determinan experimentalmente las condiciones óptimas de depósito, para alcanzar los máximos espesores con buena calidad en las películas.

Las primeras películas de semiconductores reportadas por depósito químico fueron PbS, CuS, y Sb₂S₃, utilizando tiosulfato como fuente de azufre. Durante muchos años, la técnica se limitó a la preparación de películas de PbS, y PbSe. En 1961 se reportó CdS por depósito químico [98], pero en los 80's el número de materiales preparados por esta técnica aumentó, obteniendo sulfuros y selenuros de diversos metales, algunos óxidos, y materiales de composición ternaria. En la actualidad, se presenta una amplia gama de materiales semiconductores preparados por ésta técnica, siendo algunos de ellos [99]: CdS, CdSe, SnS, SnSe, ZnS, ZnSe, PbS, Bi₂S₃, Bi₂Se₃, Sb₂S₃, CuS, CuSe, Cu₄SnS₄, etc. La principal atención al depósito químico se presentó cuando el CdS fue incorporado en celdas solares de CdTe, CIS y CIGS, presentando eficiencias cercanas al 10 %, a finales de los 80's.

Del Centro de Investigación en Energía (CIE-UNAM), se ha reportado la formación de sulfuro de estaño (SnS) por depósito químico [80], así como su conversión a SnO₂ mediante horneado en aire [95]. Se ha desarrollado la aplicación de películas delgadas de SnS-CuS

como capas espectralmente selectivas [99], y la formación de películas ternarias absorbedoras de Cu_4SnS_4 [100]. Éstas películas se han integrado en estructuras fotovoltaicas de la forma: $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{SnO}_{2-x}-\text{CdS}-\text{SnS}-\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}_z-\text{Ag}$, con características de $V_{OC} = 279$ mV, $J_{SC} = 0.23$ mA/cm², para eficiencias menores a 0.1 % en áreas de 0.049 cm² [101], y estructuras de $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{CdS}-\text{SnS}-\text{CuS}-\text{Ag}$, con $V_{OC} = 390$ mV, $J_{SC} = 0.7$ mA/cm², $FF = 0.37$, presentando eficiencias de 0.1 % [102].

Las características de las celdas obtenidas en el CIE, y de otros grupos de investigación que trabajan con SnS como absorbedor en las celdas, presentadas en esta revisión bibliográfica, son resultados prometedores que demuestran buenas perspectivas para películas delgadas de sulfuros de estaño como componentes absorbedores en celdas solares. Se requiere una optimización en los espesores, tratamientos post-depósito, propiedades de los sustratos de depósito, y mejorar los contactos eléctricos de las celdas. Además, se requiere de la investigación de nuevos materiales alternativos para formar capas p⁺ en la celda solar, donde se podrían considerar materiales ternarios formados con SnS-CuS, tales como Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 . Con estas consideraciones, se pueden incrementar los valores de V_{OC} , J_{SC} , FF , resultando en mayores eficiencias en las celdas solares con SnS como absorbedor.

I.7 Conclusiones

La investigación y el desarrollo en la tecnología fotovoltaica de película delgada, han aportado importantes avances en celdas solares a escala de laboratorio durante las tres últimas décadas. Las principales celdas solares y módulos presentan problemas de degradación del material, toxicidad y relativamente poca abundancia de sus elementos constituyentes (In y Te), así como el uso de tecnologías de vacío para el depósito de las películas. Estas limitaciones indican la necesidad de investigaciones sobre nuevos materiales y procesos de fabricación de bajo costo para una tecnología viable de celdas solares. La recién reportada eficiencia de conversión fotovoltaica de 6.7% en las celdas solares de sulfoestanoato de cobre y zinc, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ es un avance importante en la búsqueda de materias absorbedores formados con elementos más abundantes que el In y Te.

La utilización de la energía solar involucra grandes áreas de colección en el caso de la tecnología fotovoltaica. La técnica del depósito químico, tiene la ventaja de que se obtienen películas delgadas de buena calidad sobre superficies de cualquier geometría, dentro o fuera de tuberías, y es fácil de escalarla para sustratos de áreas grandes. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, el sulfuro de estaño tiene buenas perspectivas al ser utilizado como material absorbedor en celdas solares. Las características presentadas por estructuras fotovoltaicas: $SnO_2:F-CdS-SnS/CuS-Ag$, son resultados promisorios, pero se requiere mayor investigación en la optimización de los espesores de los componentes, tratamientos post-depósito, propiedades de los sustratos, etc., para mejorar los parámetros de I_{SC} y V_{OC} .

Alcance del presente proyecto doctoral

Para contribuir en el gran reto de producir electricidad por la conversión fotovoltaica de la energía del sol a través del desarrollo de celdas solares de película delgada basadas en procesos de bajo costo y materiales de alta abundancia, se planteó el siguiente objetivo principal para el desarrollo de ésta tesis: Desarrollo de celdas solares por depósito químico de calcogenuros de estaño como componentes absorbedores, con estabilidad estructural y con características fotovoltaicas reproducibles. Las metas específicas fueron:

1. Depósito químico y caracterización de películas delgadas de sulfuro de estaño y adecuación de sus propiedades para su aplicación como capa absorbidora en celdas solares.
2. Desarrollo de multicapas de películas delgadas de diferentes calcogenuros para formar heterouniones de diferentes tipos de conductividades tales como, $SnO_2:F-CdS-SnS-Ag$, $SnO_2:F-CdS-SnS-CuS-Ag$.
3. Formaciones de compuestos entre las multicapas de sulfuro de estaño y sulfuro de cobre, $SnS-CuS$, para la formación de compuestos ternarios Cu_xSnS_y .
4. Caracterización de las estructuras fotovoltaicas formadas, utilizando las películas delgadas de calcogenuros de estaño.

Las metodologías adoptadas y los resultados obtenidos de estas investigaciones, se presentan en los diferentes capítulos de ésta tesis.

CAPÍTULO II: PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO (SnS)

II.1 Introducción

La microestructura y por tanto las propiedades de las películas delgadas pueden variar dependiendo de los procesos de depósito. En el caso del depósito químico, hemos observado que las películas delgadas de CdS depositadas mediante dos formulaciones diferentes, presentan diferencias en sus características ópticas y estructurales: la formulación con trietanolamina (TEA), produce películas con estructura cristalina predominantemente cúbica, con $E_g \sim 2.4$ eV, mientras que la de citrato produce películas predominantemente hexagonales, con $E_g > 2.5$ eV.

El SnS obtenido por depósito químico mediante un baño que contiene acetona, ha mostrado películas con estructura cristalina ortorrómbica. Presenta constantes de red de $a = 0.434$ nm, $b = 1.116$ nm, y $c = 0.398$ nm. Las capas de cationes están separadas por fuerzas de van der Waals, las cuales proveen una superficie químicamente inerte impidiendo estados superficiales. Una excepción de la estructura cristalina ortorrómbica para el SnS, es la estructura de NaCl cuya constante de red es de $a = 0.6$ nm, reportada por Mariano y Chopra

[103], para películas delgadas monocristalinas de SnS obtenidas por crecimiento epitaxial en sustratos con estructuras rock-salt, a temperaturas de 150 °C. Recientemente, Greyson et al [104] reportaron una estructura tetrahedral zinc-blenda, con constante de red de $a = 0.5845$ nm para nanocristales de SnS preparados por descomposición térmica de una solución con SnCl₂ y azufre elemental, a temperaturas de 170 °C.

El presente capítulo trata del depósito de las películas delgadas de SnS por depósito químico, mediante dos formulaciones químicas diferentes. Se muestran las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de ambas películas. Se analizan también, las transformaciones que presentan las películas de SnS cuando se someten a tratamientos térmicos en aire, a diferentes temperaturas.

II.2 Desarrollo experimental

II.2.1 Materiales empleados

i) Reactivos: Los principales reactivos utilizados en los baños químicos para el depósito de películas delgadas son: cloruro de estaño (II) di-hidrato ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 30% amoníaco acuoso (NH_4OH), trietanolamina (TEA- $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$), ácido clorhídrico (HCl) y acetona (CH_3COCH_3), de Reactivos Baker [*J.T.Baker Analyzed Reagent*]; tioacetamida (TA – CH_3CSNH_2) [*Spectrum*], y ácido acético [*Fermont*].

ii) Sustratos: Para el depósito se emplearon sustratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca *Corning*, cuyas dimensiones son: 25 mm x 75 mm x 1 mm. La limpieza de los sustratos es un aspecto importante para la obtención de películas de buena calidad en la técnica del depósito químico. Los sustratos son lavados con una solución de agua y detergente, tallando con un pedazo de gasa, ya que los sustratos vienen con algunas impurezas como grasa, polvo, y otros agentes extraños a la composición del recubrimiento. Se enjuagan con suficiente agua corriente y después con agua destilada, para secarlos con una pistola de aire y meterlos al vaso de precipitados con la solución del baño químico.

II.2.2 Depósito de películas de SnS

i) Baño 1

Este baño químico es semejante al reportado en [82], con algunas modificaciones. Primero se preparó una solución de Sn(II) 0.1 M, para lo cual se pesaron 2.26 g de cloruro de estaño(II) di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), el cual se disolvió en 30 ml de ácido acético glaciar, en un vaso de precipitados de 100 ml. Se calentó la mezcla a una temperatura de $\sim 90^\circ\text{C}$ en una parrilla tipo *CORNING Stirrer/HotPlate*, agitando continuamente durante 6-8 min. Después se agregaron 2 ml de ácido clorhídrico para disolver completamente la sal, resultando en una solución clara y transparente. Inmediatamente se quitó el vaso de la parrilla, agregando 15 ml de agua destilada, y se transfirió ésta solución a un matraz volumétrico de 100 ml. La solución dentro del matraz fue enfriada con agua corriente, y después se aforo con agua destilada hasta la marca del matraz volumétrico de 100 ml. Se transfirieron 10 ml de ésta solución a un vaso de precipitados de 100 ml, seguido por la adición secuencial de 30 ml de trietanolamina (TEA) $\sim 3.7\text{ M}$ (50%), 16 ml de amoniaco acuoso $\text{NH}_3(\text{aq}) \sim 15\text{ M}$, 10 ml de tioacetamida (TA) $\sim 0.1\text{ M}$, y para completar el volumen, 34 ml de agua destilada. Todas estas soluciones se agregaron manteniendo una agitación continua [105-106].

El baño se mantuvo a una temperatura controlada de 23°C por un tiempo de 6 h, ó 20°C por 10 h, con lo cual se obtuvieron películas delgadas con espesores terminales de aproximadamente 100 nm. Se realizaron depósitos secuenciales, transfiriendo, al cabo de 6 h (10 h) los sustratos a un baño fresco, logrando obtener espesores de hasta $\sim 450\text{ nm}$, en 5 depósitos secuenciales. Si la temperatura de depósito varía a más de 26°C , la solución se precipita muy rápido, y no se obtiene depósito en los sustratos.

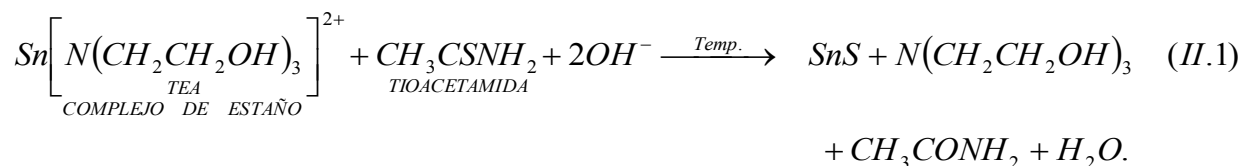
El tiempo de almacenaje a temperatura ambiente de la solución preparada de Sn(II) 0.1M, es de máximo 5 días, ya que empieza a tornarse de un color blanco turbio debido a la degradación de la solución. Cuando esto sucede, la calidad de las películas obtenidas se va degradando hasta que no se obtienen depósitos sobre los sustratos, por lo cual es necesario preparar nueva solución. Cuando ésta se prepara en el mismo matraz volumétrico, éste se

debe enjuagar muy bien con acetona y agua destilada, para quitar cualquier residuo adherido en las paredes del matraz.

ii) Baño 2

La composición de éste baño químico y la metodología que se siguió para su depósito, es semejante a la reportada en [80]: Primero se pesó la cantidad de 1 g de cloruro de estaño (II) di-hidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), y éste se disolvió en 5 ml de acetona, en un vaso de precipitados de 100 ml, con un agitador de vidrio, hasta disolver completamente. Posteriormente, se agregan de manera secuencial y con agitación continua, 12 ml de ~ 3.7 M trietanolamina (al 50 %), 65 ml de agua destilada, 8 ml de ~ 1 M tioacetamida (TA) y 10 ml de ~ 4 M amoníaco, $\text{NH}_3(\text{aq})$. El baño se mantuvo a una temperatura controlada de 60 °C, durante un tiempo de 6 h, con lo cual se obtienen espesores de ~ 500 nm. Este baño tiene la versatilidad de variar la temperatura de depósito, ya que se puede depositar a temperatura ambiente, alcanzando espesores de ~ 400-500 nm en 15-20 h de depósito. De igual manera que en el baño anterior, se pueden realizar depósitos sucesivos para alcanzar mayores espesores, transfiriendo las muestras a baños recién preparados.

En ambas formulaciones (baño 1 y baño 2), el uso del hidróxido de amonio (NH_4OH) garantiza la liberación de los iones de S^{2-} por parte de la tioacetamida (CH_3CSNH_2), ya que el oxígeno del OH^- se combina con ella, porque entra a unirse con el carbono disponible que se generó por la separación del S^{2-} . La trietanolamina ($\text{N}(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3$) actúa como un acomplexante para los iones de metal, formando complejos de estaño y permitiendo a los iones de Sn^{2+} liberarse poco a poco en la reacción, y consecuentemente depositarse sobre el sustrato junto a los iones de S^{2-} , formando el sulfuro de estaño SnS. La reacción química que permite la formación del SnS, es la siguiente [80,82]:



II.2.3 Medición de espesores

Para realizar las mediciones de espesor de las películas, se empleó un perfilómetro tipo *Alpha Step 100*, el cual es un dispositivo que tiene una aguja que ejerce una presión sobre la superficie de la muestra, moviéndose uniformemente a través de esta. Las irregularidades encontradas en la superficie provocan el movimiento vertical de la aguja, traduciéndose en una señal eléctrica que es amplificada y registrada en una computadora. Las muestras a medir se rayaron con un vidrio, quitando solamente la película depositada, y formando un tipo de “escalón” entre la película y el vidrio, el cual es registrado en la computadora y nos indica el espesor de la misma. El error experimental en la medición es menor al 10% para películas con espesores mayores a 0.1 μm .

II.2.4 Tratamientos térmicos post-depósito

Se realizaron dos tipos de tratamientos térmicos post-depósito en las películas delgadas de SnS; el primero de ellos se realizó mediante el horneado de las películas en atmósfera de nitrógeno, en un horno de vacío (*T-M High Vacuum Products*), que puede alcanzar una temperatura máxima de 400 °C. En este tratamiento, primero se introducen las muestras en el horno, y después se lleva la cámara a una presión de 20 mTorr; posteriormente se introduce el nitrógeno y se mantiene a una presión de 300 mTorr. Una vez estabilizada la presión, se comienza a calentar el horno a la temperatura deseada. Las temperaturas empleadas fueron de 300 y 350 °C.

El segundo tipo de tratamiento térmico aplicado, fue el horneado de las muestras de SnS en aire, para lo cual se empleó una mufla (*Sola Basic, Lindberg*), la cual puede llegar a más de 800 °C. Las muestras se introducen en la mufla, se enciende y se selecciona la temperatura de horneado; al cabo del tiempo deseado, se deja enfriar la mufla y se retiran las muestras. Para este tratamiento las temperaturas fueron de 300, 400, 500 y 550 °C.

II.2.5 Caracterización de las películas

Para la caracterización óptica de las películas delgadas, un lado de la película fue removido utilizando un pedazo de algodón sumergido en ácido clorhídrico diluido, lavando con agua, y secando las muestras para medir su transmitancia (T%) y reflectancia especular

(R%), en un espectrofotómetro *Shimadzu 3101 PC*, en el intervalo de longitudes de onda de 250–2500 nm, ó un espectrofotómetro *Shimadzu UV-1601* cuyo intervalo es de 200–1100 nm. En las mediciones de transmitancia, se utilizó como referencia aire, mientras que para la reflectancia especular, la referencia fueron espejos con recubrimiento de aluminio.

La caracterización estructural (los patrones de difracción de rayos-X (XRD) de las películas) se realizó mediante un difractor de rayos-X *Rigaku D/MAX-2000*, en el modo estándar, y en el modo de haz en ángulo rasante, utilizando ángulos de incidencia desde 0.2°, hasta 3°, y radiación $\text{CuK}\alpha$.

La caracterización eléctrica de las muestras se llevó a cabo mediante el uso de una fuente de voltaje programable *Keithley 230*, y un pico-amperímetro *Keithley 619*. Se utilizaron electrodos de pintura de plata, y electrodos de plata evaporados sobre la superficie de las muestras de SnS de ambos baños (baño 1 y baño 2). Para la medición de la fotocorriente, las muestras se colocan en oscuridad, en una caja cerrada. Se aplica un voltaje a las muestras y se espera un tiempo para que la corriente en oscuridad se estabilice. Una vez estabilizada, se comienza la medición de la corriente en oscuridad durante 20 s, posteriormente se enciende una lámpara y se mide la corriente fotogenerada por 20 s, y al cabo de este tiempo, se apaga la lámpara y se mide nuevamente la corriente de oscuridad. La iluminación se realizó con una lámpara de tungsteno-halógeno.

Se realizaron mediciones de conductividad a bajas temperaturas, mediante un equipo con sistema de refrigeración de ciclo cerrado *Janis CCS400/202N*, con una presión de aprox. 10^{-3} Pa, en un intervalo de temperatura de 27°C hasta -263 °C (300-10 K). Las muestras se cortaron en cuadros de 1x1 cm y se evaporaron contactos de Ag ó Al en las cuatro esquinas de las muestras para poder realizar las mediciones. Las mediciones de efecto Hall se realizaron a temperatura ambiente utilizando un equipo *MMR Technologies H-50*, permitiendo determinar el tipo de portadores de carga en las películas delgadas.

II.3 Resultados y discusión

II.3.1 Propiedades estructurales de las películas

La figura II.1 muestra los patrones de XRD, de las películas delgadas de sulfuro de estaño obtenidas por depósito químico. En la figura II.1 a), se tienen los patrones de XRD para muestras con espesores de 450 nm obtenidas del baño 2, los cuales coinciden con la carta PDF 39-0354, del mineral *herzenbergite*, que corresponde al SnS con una estructura cristalina ortorrómbica, reportada previamente [95]. En las figuras II.1 b) y II.1 c), se tienen los patrones de XRD de películas de SnS obtenidas mediante depósitos sucesivos del baño 1, con espesores de 400-450 nm, sin tratamiento térmico (c), y después de un tratamiento térmico de 1 h en nitrógeno, a una temperatura de 350 °C (b). Los picos principales de los patrones de difracción de b) y c), no coinciden con los patrones estándar para el SnS ortorrómbico (PDF 39-0354 para *herzenbergite*, y PDF 32-1361), como en el caso de la figura II.1 a). Sin embargo, coinciden con patrones de XRD para nanocristales de SnS, con estructura cristalina de zinc-blenda reportados recientemente [104].

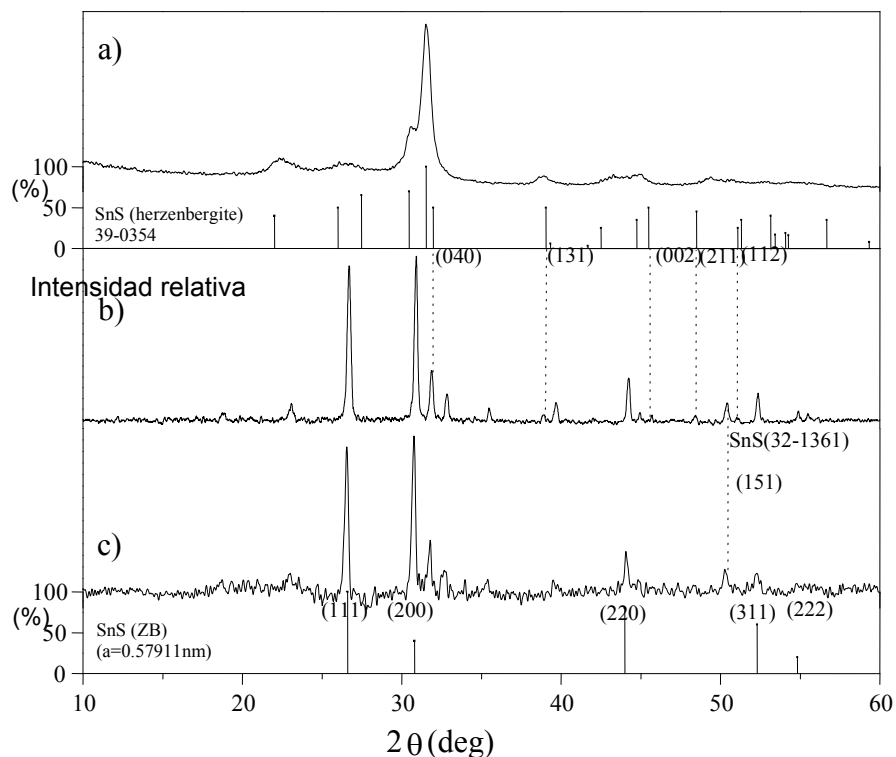


Figura II. 1. Patrones de difracción de rayos-X para muestras de sulfuro de estaño obtenidas del baño 1 - c) antes de hornear, b) después de hornear en 350 °C a 300 mTorr

N₂; y a) del baño 2 sin tratamiento térmico, mostrando la carta PDF 39-0354, y el patrón generado para zinc-blenda.

Se tomó la posición del primer pico con mayor intensidad en $2\theta = 26.64^\circ$, y le fueron asignados los planos (111). Utilizando la ley de Bragg,

$$2 d \operatorname{sen} \theta = n \lambda, \quad (\text{II.2})$$

(donde: d , es la distancia entre los planos de la red cristalina; θ , el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de difracción; n , es un número entero, y λ , la longitud de onda de los rayos-X, para $\text{CuK}\alpha = 0.15406 \text{ nm}$), se determinó la constante de red (a) la cual resultó de $0.5783 \pm 0.0050 \text{ nm}$. Con este valor, se calcularon las posiciones de los siguientes planos (200), (220) y (311), los cuales coinciden con los picos principales de las estructuras de SnS sin tratamiento térmico y horneada (figuras II.1 b, y II.1 c), respectivamente. Las intensidades relativas de los picos fueron asignadas como sigue: (111), 100%; (200), 40%; (220), 80%; (311), 60%; y (222), 20%. Esto fue asignado considerando que el factor de estructura del SnS ($Z_{\text{Sn}} = 50; Z_{\text{S}} = 16$), es muy cercano al de CdS ($Z_{\text{Cd}} = 48; Z_{\text{S}} = 16$), disponible en la carta PDF 10-454. Las intensidades de los picos que se predicen por el factor de estructura, no se cumplen estrictamente en estos patrones de difracción ni en los nanocristales de SnS. En el caso de las películas delgadas, esto se explica por la orientación preferencial de los planos. El tamaño de grano del cristal se calculó utilizando la fórmula de Scherrer [107]:

$$D = \frac{(0.9 \lambda)}{\beta \cos \theta}, \quad (\text{II.3})$$

donde D es el diámetro, λ es la longitud de onda de los rayos-X, (0.15406 nm); β el ancho del pico en radianes, a la mitad de su altura. El tamaño de grano promedio para las películas de SnS del baño 1, fue de 30-40 nm. La constante de red para el SnS reportado en [104], $a = 0.5728 \text{ nm}$, es un valor dentro del intervalo de $0.5783 \pm 0.0050 \text{ nm}$ que se obtiene en este trabajo, por lo tanto, concluimos que las muestras de SnS depositadas del baño 1, contienen una estructura cristalina de zinc-blenda.

Algunos de los picos adicionales de intensidades menores, presentes en el patrón de XRD de las películas de SnS del baño 1, como en $2\theta = 32.05^\circ$ etc, pueden ser atribuidos a las reflexiones de los planos (040), (131), (002), (211), y (112) del SnS ortorrómbico (PDF 39-0354). El pico en $2\theta = 50.05^\circ$ puede ser de la fase ortorrómbica que corresponde a los planos (151), reportado en la carta PDF(32-1361) también para SnS, cuyo tamaño de grano evaluado de los planos (040) perteneciente a la fase ortorrómbica de menor composición, resultó de 13 nm. Los parámetros de red, $a = 0.434$ nm, $b = 1.116$ nm, y $c = 0.398$ nm, también fueron evaluados de la componente ortorrómbica en ésta película. Estos valores son cercanos a los evaluados de las películas delgadas de SnS con estructura ortorrómbica, obtenidas del baño 2 (figura II.1 a), los cuales resultaron ser: $a = 0.42$ nm, $b = 1.165$ nm, y $c = 0.406$ nm. Estos valores concuerdan con los reportados en la carta del mineral *herzenbergite*, y con películas delgadas de SnS reportadas por otros grupos de investigación [108,109].

La existencia de fases múltiples cúbica y ortorrómbica ó el fenómeno polimórfico, ha sido reportada previamente en el crecimiento epitaxial de películas delgadas de sulfuros y seleniuros de plomo y estaño, dependiendo de las condiciones del depósito [103]. A presión atmosférica y temperatura ambiente, el sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de estaño (SnS) poseen estructuras cúbica (*rock salt*) y ortorrómbica, respectivamente. En altas presiones, el PbS se transforma de la estructura *rock salt*, a ortorrómbica, con parámetros de red muy similares a los de SnS(OR). De manera similar, las películas de SnS depositadas sobre sustratos con estructuras *rock salt*, con una temperatura de sustrato de 150 °C, presentaron estructura *rock salt* con una constante de red de $a = 0.600$ nm, valor muy cercano al de $a = 0.5929$ nm, para el PbS con la misma estructura cristalina. Estas semejanzas en los parámetros de red de SnS y PbS con la misma estructura cristalina (*rock salt*), sugieren que compuestos de los grupos IV-VI, y sus películas delgadas, pueden existir con diferentes estructuras cristalinas, por lo tanto, asignar al SnS(ZB) como fase cristalina mayoritaria y SnS(OR) la fase minoritaria, en las muestras de SnS obtenidas del baño 1, esta respaldado por las observaciones previas.

Existen aún, en los patrones II.1 b) y II.1 c), picos que no han sido identificados, a pesar de que se buscó una posible fase hexagonal, ó *rock salt*. Sin embargo, se debe remarcar el hecho de que los patrones de las figuras II.1 b) y II.1 c), son muy similares a los del SnS nanocristalino [104], preparados de una forma completamente distinta. Por lo tanto, en adelante denominaremos a las películas obtenidas del baño 1, como SnS(ZB), debido a que la fase cristalina dominante es zinc blenda, y a las películas obtenidas del baño 2, como SnS(OR), de estructura ortorrómbica.

II.3.2 Caracterización óptica

En la figura II.2 a), se presentan los espectros ópticos de transmitancia (T%) y reflectancia especular (R%), medidos en películas delgadas de SnS(ZB) y SnS(OR), de espesores de 300 y 500 nm, respectivamente. Los coeficientes de absorción óptica (α), se estiman utilizando la teoría de múltiples reflexiones en películas delgadas, [110,111]:

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

El comportamiento de α en función de la energía ($h\nu$), presentado en la figura II.2 b), nos proporciona información del tipo de transiciones ópticas que presentan las películas. En el caso de SnS(ZB), los valores de α disminuyen drásticamente conforme la energía decae, lo cual sugiere que se tienen transiciones directas. Para el caso de SnS(OR), la disminución de los valores de α no es tan drástica, lo cual sugiere que se presentan transiciones indirectas.

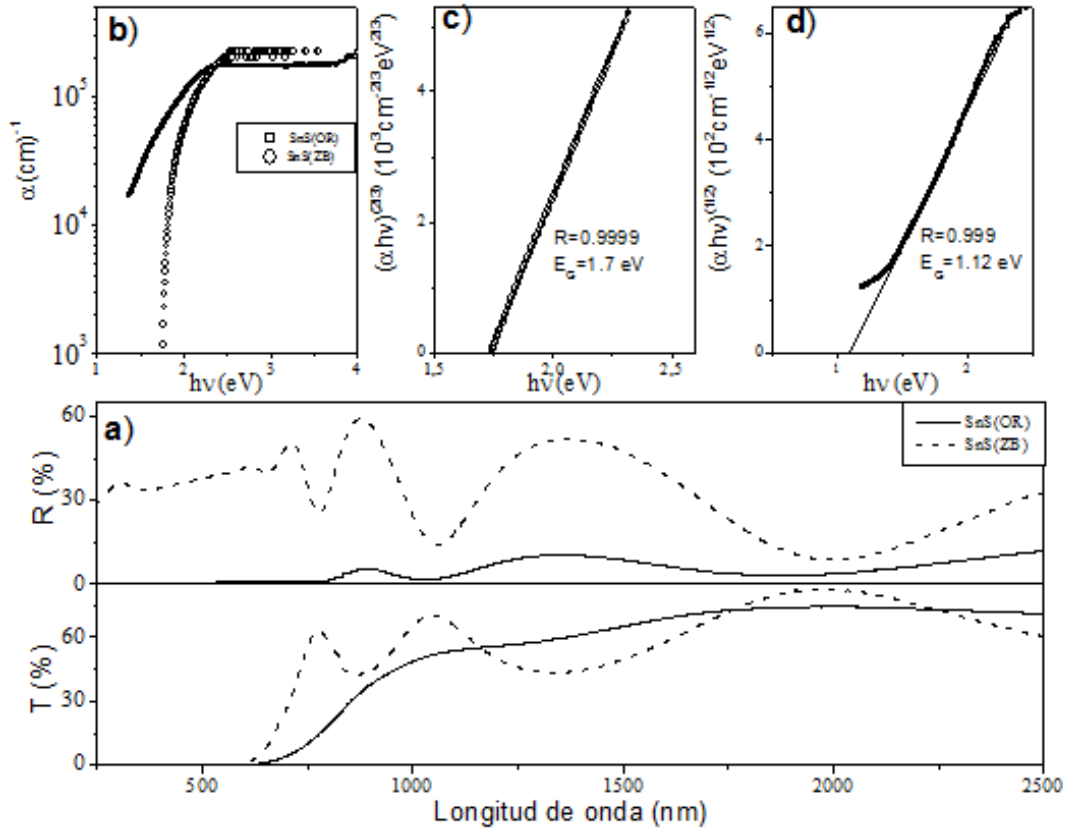


Figura II. 2. Características ópticas de películas delgadas de SnS: a) espectros de transmitancia (T%), y reflectancia (R%); b) coeficientes de absorción óptica, α , y análisis de brechas de energía, c) para películas delgadas de SnS(ZB); d) SnS(OR).

De acuerdo a [112], para determinar el tipo de brechas de energía en películas delgadas, se utiliza la ecuación:

$$\alpha = A \left(\frac{(h\nu - E_g)^m}{h\nu} \right), \quad (II.5)$$

donde $m = 1/2$ y $3/2$ para transiciones directas permitidas y prohibidas, respectivamente, y $m = 2$ y 3 para transiciones indirectas permitidas y prohibidas; A es una constante y E_g es la brecha de energía del semiconductor. Graficando $(\alpha h\nu)^{2/3}$ contra $h\nu$ (figura II.2 c), se determina que las películas de SnS(ZB) tienen una brecha de energía de 1.7 eV, con transiciones directas prohibidas. A pesar de que mediante el análisis estructural se determinó que las películas de SnS(ZB) tienen una fase ortorrómbica minoritaria, su contribución óptica no se ve reflejada en éste análisis. Las películas de SnS(OR) presentan

brechas de energía de 1.1 eV, con transiciones indirectas (figura II.2 d). El factor de correlación, R, de la regresión lineal es >0.999 para un intervalo de $h\nu$ mayor de 0.5 eV. Por lo tanto, los valores de E_g son confiables.

II.3.3 Caracterización eléctrica

a) Fotorrespuesta: Se aplicó una diferencia de potencial de 100 y 10 V entre pares de electrodos de pintura de plata de 5 mm de longitud, separados una distancia de 5 mm, pintados sobre las películas de SnS(ZB) y SnS(OR), respectivamente con el fin de medir la corriente fotogenerada al hacer incidir luz sobre las películas delgadas. Se utilizaron películas de SnS(ZB) de 300 nm de espesor sin tratamiento, y con tratamientos térmicos en N_2 a temperaturas de 300 °C, presentadas en la figura II.3 a). Presentan conductividades en oscuridad (σ_d) de $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}cm^{-1}$, mientras que en iluminación (σ_L) aumentó a un valor de $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$. Se observó que el tratamiento térmico no produce ningún cambio en las conductividades. En el caso de las películas de SnS(OR), el espesor fue de 500 nm, y también se emplearon películas sin tratamiento térmico, y con tratamientos térmicos en N_2 a 300 °C, mostrados en la figura II.3 b). Las muestras sin tratamiento, presentan σ_d de $1.4 \times 10^{-6} \Omega^{-1}cm^{-1}$, y σ_L de $2 \times 10^{-4} \Omega^{-1}cm^{-1}$. En las muestras con tratamiento térmico, σ_d es de $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$, y σ_L de $6 \times 10^{-3} \Omega^{-1}cm^{-1}$.

Una razón del aumento en la conductividad de las películas de SnS(OR) después del tratamiento, es la posible formación de una capa superficial delgada de SnS_2 , para el cual se han reportado conductividades del orden de $10^{-2} \Omega^{-1}cm^{-1}$ [79]. Sin embargo, mediante el análisis de XRD no fue posible detectar dicha capa.

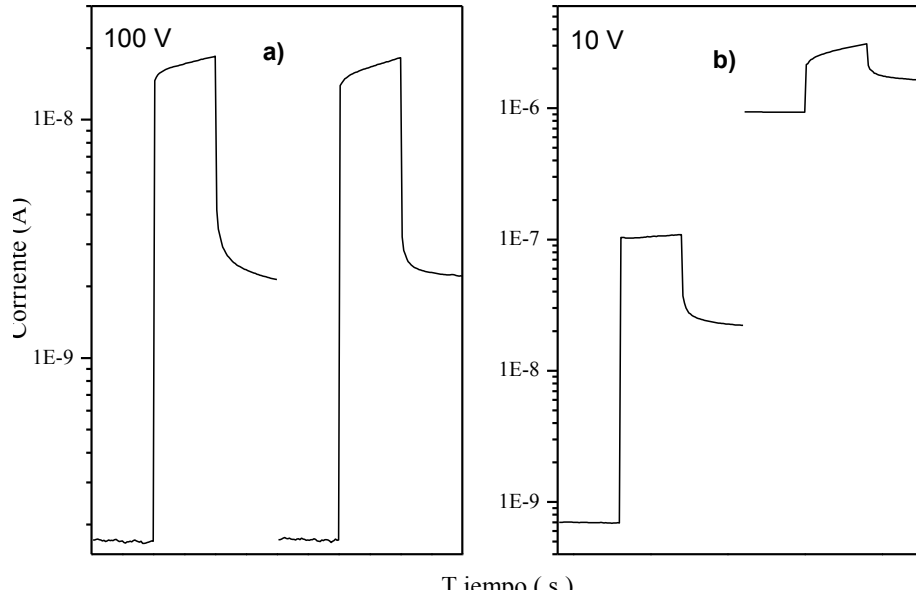


Figura II. 3. Respuesta de fotocorriente en películas delgadas de sulfuro de estaño; a) SnS(ZB): sin hornear (izq.) y horneada a 300 °C en N₂ (der.); y b) SnS(OR): sin hornear (izq.) y horneada a 300 °C en N₂ (der.).

b) Efecto Hall, y conductividad contra temperatura: La medición de efecto Hall en las películas delgadas de SnS(ZB) y SnS(OR), a temperatura ambiente, reveló que ambas poseen conductividades tipo-p, con movilidades de huecos de 2.5×10^4 y $90 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y concentración de portadores de carga de 10^9 y 10^{11} cm^{-3} respectivamente. La movilidad de huecos en películas delgadas de SnS(OR), coincide con el valor reportado en [87]. Se realizó una estimación de la concentración de portadores de carga intrínseca, para materiales semiconductores con brechas de energía de 1.1 eV, (SnS(OR)), y de 1.7 eV, (SnS(ZB)), utilizando la expresión [113]:

$$n (\text{cm}^{-3}) \approx 10^{18} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (\text{II.6})$$

donde k_B , es la constante de *Boltzmann*, y $T = 300 \text{ K}$, dando concentraciones del orden de 10^9 y 10^4 cm^{-3} , respectivamente. En las películas delgadas de SnS(ZB), la concentración de huecos es típicamente mayor por 5 ordenes de magnitud, comparado con el nivel intrínseco; una explicación para este comportamiento son los sitios de las vacancias de metal (Sn).

La variación de la conductividad eléctrica con la temperatura para películas de SnS(ZB) y SnS(OR), sin tratamiento térmico medidas con contactos evaporados de Al, se muestra en las figuras II.4 y II.5, respectivamente. A partir de estas gráficas, y tomando en cuenta la ecuación para la conductividad eléctrica [114]:

$$\sigma = \sigma_1 \exp\left(-\frac{Ea}{k_B T}\right), \quad (II.7)$$

donde, σ_1 , es un factor pre-exponencial, proporcional al tamaño de grano; k_B es la constante de Boltzmann, y T es la temperatura en Kelvin (K). A partir de esta ecuación, y con los datos de las figuras II.4 y II.5, podemos obtener las energías de activación en diferentes intervalos de temperatura. En términos de logaritmos, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_1 - \frac{Ea}{k_B T}. \quad (II.8)$$

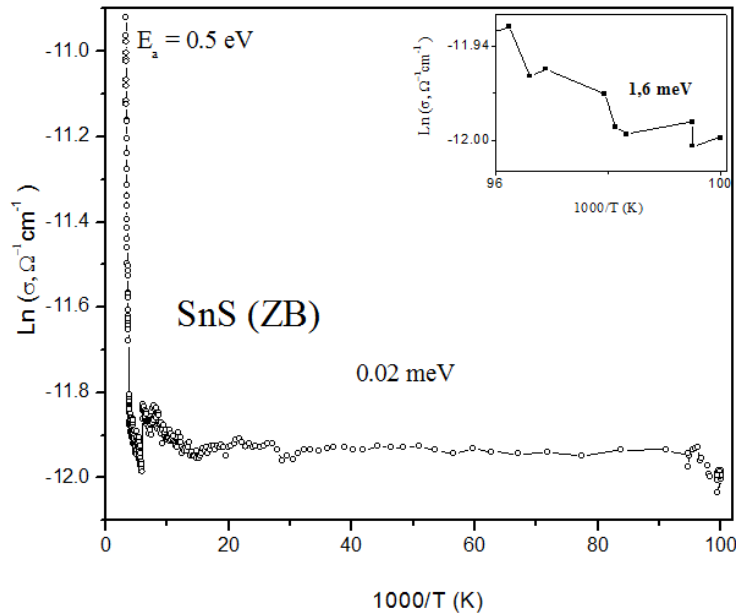


Figura II. 4. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, para muestras de SnS(ZB).

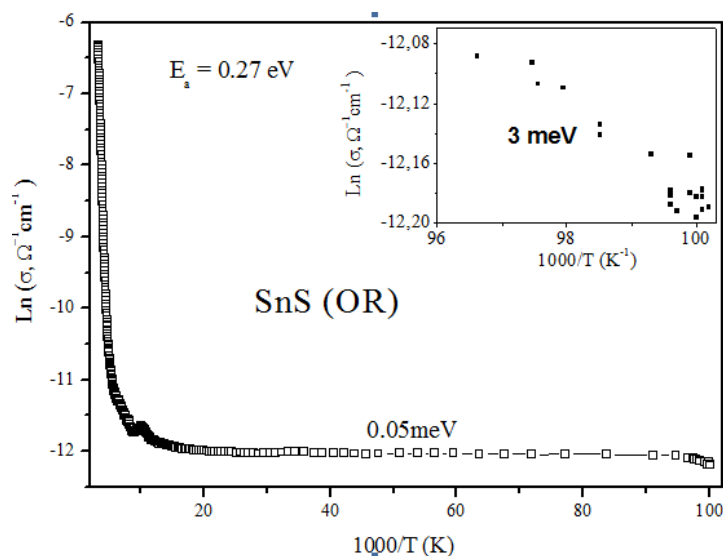


Figura II. 5. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, para muestras de SnS(OR).

Calculando las pendientes en las curvas, podemos obtener las energías de activación de la película, para diferentes intervalos de temperatura. Aplicando esto a las curvas de las figuras II.4 y II.5, podemos distinguir el comportamiento típico del semiconductor extrínseco, en el cual la conductividad decrece rápidamente en la región cercana al estado intrínseco, marcando la pendiente más pronunciada de las gráficas. De ésta pendiente, se obtienen energías de activación de 0.5, 0.27 eV, para SnS(ZB) y SnS(OR) respectivamente. La segunda región ó pendiente, corresponde a la generación de portadores minoritarios a temperaturas cercanas a los 10 K, ampliada en el recuadro de ambas gráficas. En esta región las energías de activación se reducen a 1.6 y 3 meV, para SnS(ZB) y SnS(OR), respectivamente.

II.4 Conversiones de películas de SnS mediante el horneado en aire

II.4.1 Caracterización estructural

Al hornear películas de SnS (ZB) en aire a diferentes temperaturas, se observan cambios en la estructura de las mismas, que corresponden a cambios de fase parciales y completos. La figura II.6 a), presenta los patrones de XRD para películas horneadas en aire, 30 min. a 300 °C. Los picos que se presentan son muy semejantes a los de la película sin hornear, lo cual sugiere que no se presentan cambios de fase en la muestra. Para el caso de

las películas horneadas a 400 °C, 30 min. (figura II.6 b), se observa el crecimiento de un nuevo pico en $2\theta = 15^\circ$, el cual corresponde al pico principal de la carta PDF 23-0677, del SnS_2 , mientras que los demás picos presentes corresponden al SnS (ZB).

En el recuadro de la figura II.6 b), se muestra una comparación entre el pico principal en $2\theta = 26.64^\circ$, el cual corresponde a la reflexión de los planos (111) del SnS (ZB) (300 °C), y un pico muy cercano correspondiente a la muestra horneada a 400 °C. Éste último pico tiene un ligero desplazamiento hacia la izquierda, lo cual sugiere que a temperaturas de 400 °C, se tiene una formación superficial de SnO_2 , cuyo pico principal (110) se encuentra en $2\theta = 26.61^\circ$.

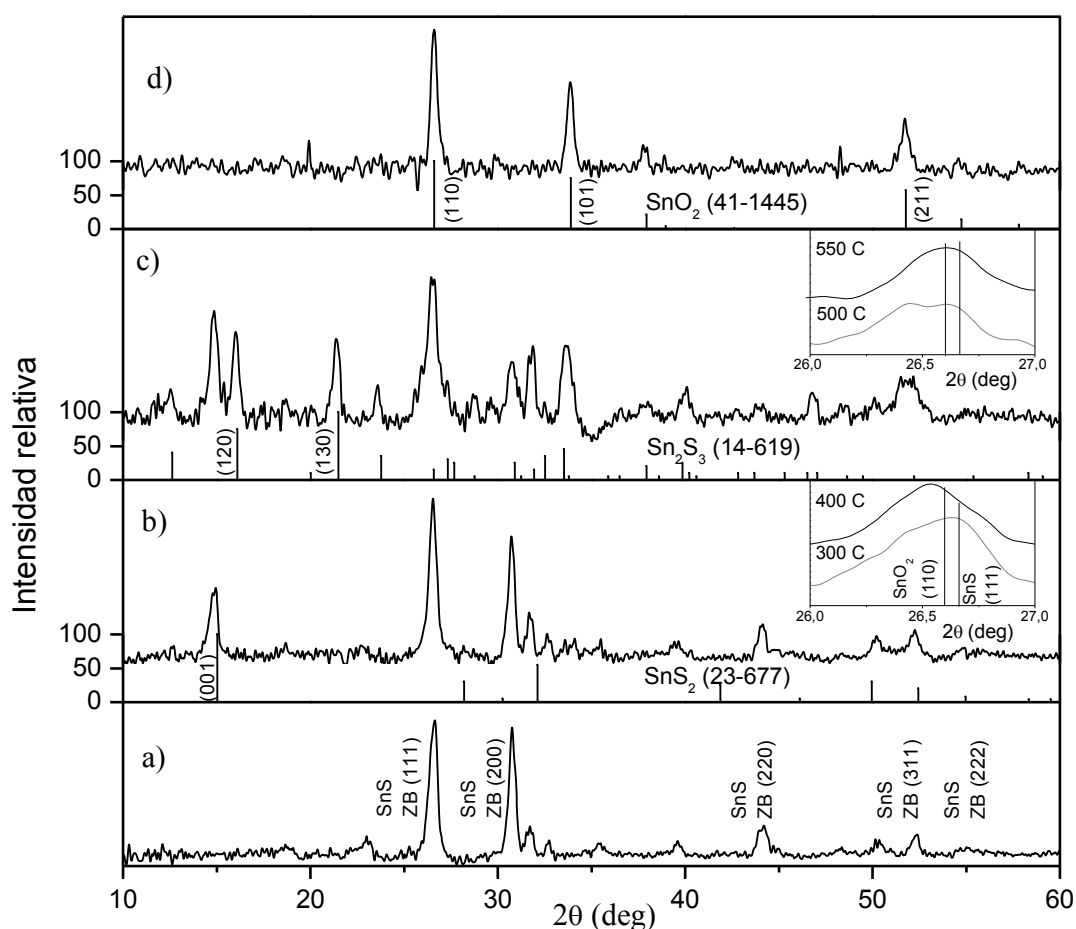
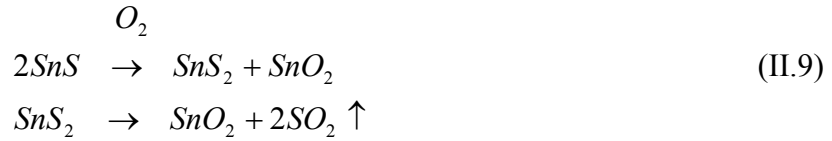


Figura II. 6. Patrones de difracción de rayos-X, mostrando la conversión de SnS (ZB) mediante el horneado en aire a diferentes temperaturas: a) 300 °C, 30 min.; b) 400 °C 30 min.; c) 500 °C 30 min.; y d) 2h 30 min. a 550 °C; junto con las cartas de SnS_2 , Sn_2S_3 , y SnO_2 .

La transformación de una parte de SnS(ZB), debido al horneado en aire, se espera que siga las reacciones de oxidación:



Las transformaciones químicas mediante el horneado del SnS en aire, son posibles debido a que las entalpías de formación del SnS son de -100 kJ/mol, mientras que para el SnO₂ y SnS₂, son de -581 y -167 kJ/mol, respectivamente.

En el patrón de XRD para muestras horneadas en aire a 500 °C, se puede observar que persiste el SnS₂, identificado por el pico en $2\theta = 15^\circ$, mientras que los picos pertenecientes a la carta de SnO₂ (*cassiterite*), se hacen más dominantes. Sin embargo, la continua oxidación de Sn(II) resulta en la formación de Sn₂S₃ de la siguiente forma:



Esto se comprueba debido a que los picos que aparecen en la figura II.6 c), en las posiciones $2\theta = 12.6, 16.1, 21.5, 23.7$ y 33.5° , coinciden con los reportados en la carta PDF 14-0619 (*ottemannite*) para Sn₂S₃. En el recuadro de la figura II.6 c), se muestra que el pico principal de SnS(ZB) perteneciente a los planos (111), en $2\theta = 26.64^\circ$, así como los planos (200) y (220) son muy débiles, dominando el SnO₂. Esto indica que en esta temperatura de horneado en aire, se tiene una mezcla de distintos materiales: SnS/Sn₂S₃/SnS₂/SnO₂. La figura II.6 d) muestra que cuando se utilizan temperaturas de 550 °C, y tiempos de horneado de 2h 30 min., la conversión a SnO₂ es completa. Esto se ilustra en el recuadro de la figura II.6 c), donde el pico principal ahora pertenece solo a las reflexiones de los planos (110) del SnO₂, al igual que en la figura II.6 d), donde todos los picos que se observan coinciden en posiciones e intensidades, con la carta PDF 41-1445 (*cassiterite*), del SnO₂.

Estudios de perfiles de profundidad mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (XPS) para películas de SnS(OR) con tratamientos térmicos en aire, a 400 °C, 1 h,

reportados en la literatura [95], muestran que en la conversión SnS-SnS₂/SnO₂, el pico O 1s, domina en la capa superficial junto con Sn 3d_{3/2,5/2}, estando presente también un pico muy débil de S 2p_{3/2}. Conforme la reacción procede, con mayor tiempo del tratamiento térmico, el pico O 1s se consolida en la profundidad de la muestra, y el pico S 2p_{3/2} se hace más débil. Sin embargo, existe rastro de cantidades de S, detectadas en la capa superficial, aún después de tiempos prolongados de tratamiento térmico (3 h), para el caso reportado.

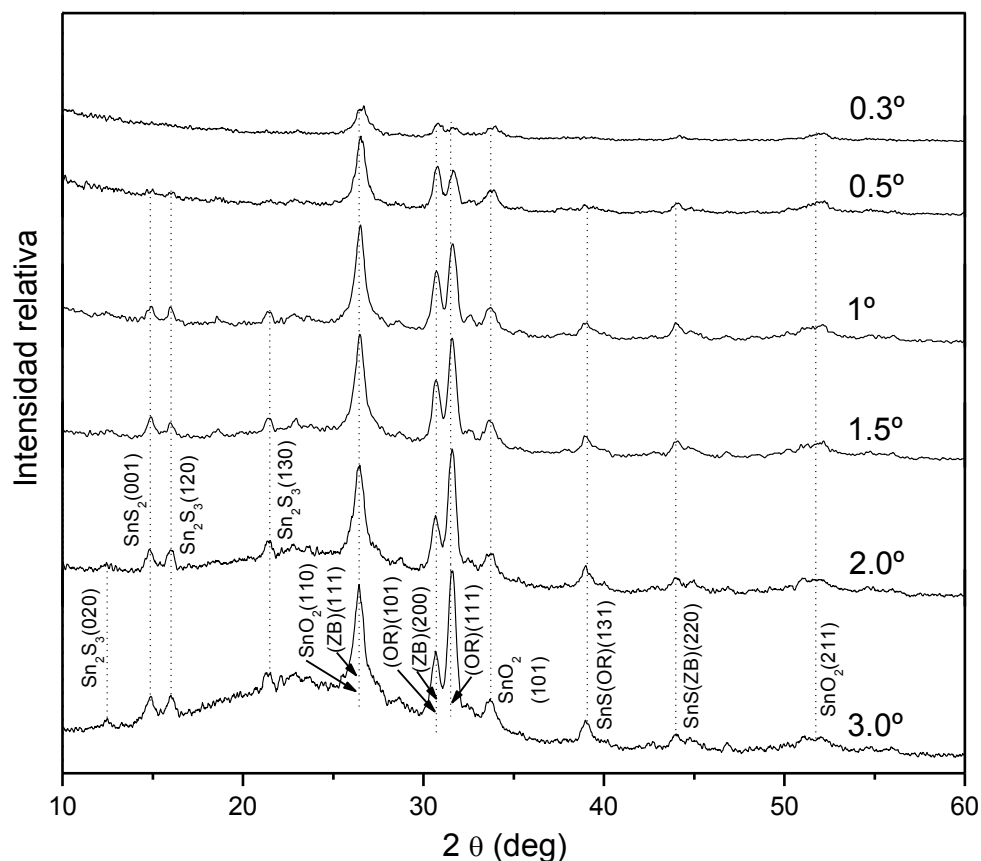


Figura II. 7. Patrones de difracción de rayos X, para películas de SnS(ZB), de 450 nm de espesor, sometidas a tratamiento térmico en aire, 500 °C, 30 min., utilizando medición en ángulo rasante, de 0.3° a 3°. Los diferentes materiales componentes son asignados a los picos.

Para analizar la composición de los materiales formados en la película de SnS(ZB), cuya superficie esta parcialmente oxidada, se utilizaron muestras de SnS(ZB) de 450 nm de espesor calentadas por 30 min. a 500 °C, para medir sus patrones de XRD, en ángulo rasante, a 0.3°, 0.5°, 1°, 1.5°, 2° y 3°, presentados en la figura II.7, mientras que en la figura II.8, se muestran los datos de 0.5° y 2°, de la figura anterior, en el intervalo $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$,

para un mejor análisis. De los coeficientes de absorción de energía másica para longitudes de onda de rayos-X de 0.15406 nm (0.008 MeV), de los elementos Sn, S y O, el inverso de los coeficientes lineales de absorción másica para SnS₂, Sn₂S₃ y SnO₂, fueron estimados, como se describe en [115,116]. Esto nos da la profundidad de penetración (P.P.), a la cual la intensidad de los rayos-X se reduce a 1/(2.73) de su valor inicial. Para SnS, SnS₂, Sn₂S₃ y SnO₂, estas profundidades son: 8.9, 11.2, 10.2, y 7.2 μm, respectivamente. En el modo de ángulo rasante (δ), las profundidades de muestreo (P.M.=P.P. sen δ), para los anteriores compuestos son: 78, 100, 89 y 63 nm con $\delta = 0.5^\circ$; y de 310, 398, 356 y 251 nm con $\delta = 1.5^\circ$, en el mismo orden.

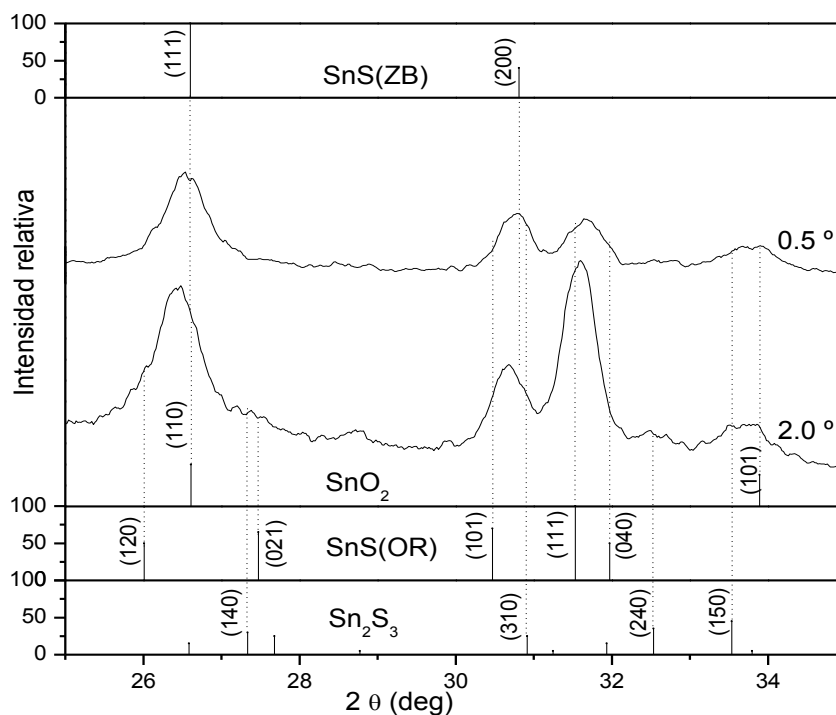


Figura II. 8. Ampliación de los patrones de difracción de 0.5° y 2° , presentados en la figura II.7, graficados en el intervalo $2\theta = 25^\circ - 35^\circ$, para observar detalles.

Analizando las anteriores figuras, en el patrón de difracción a 0.3° los picos (110) de SnO₂, y (111) de SnS(ZB) están muy cercanos en $2\theta = 26.6^\circ$ (medición en 0.5°). El pico (101) de SnO₂, cercano a 34° , aparece junto con picos en la región de $2\theta = 30^\circ - 32^\circ$, asignados como (200) de SnS(ZB), y (111) de SnS(OR). Los picos de esta última región, crecen en intensidad conforme el ángulo rasante de rayos-X aumenta, de $\delta = 0.3^\circ$ a 3° , con lo cual, la penetración del haz se incrementa de 40 nm (SnO₂), hasta 465 nm (SnS). La intensidad del

pico (101) de SnO₂, no tiene un incremento significativo en los patrones de $\delta = 0.5^\circ$ a 2° . Esto sugiere que la capa de SnO₂ se forma superficialmente sobre la película de SnS, la cual domina el espesor.

Para los ángulos de $\delta = 0.5^\circ$ a 3° , aparecen picos debidos a SnS₂ (001) y Sn₂S₃, en la región de $2\theta = 15^\circ - 16^\circ$. La intensidad relativa de estos picos en los patrones obtenidos con δ en el intervalo de $1^\circ - 3^\circ$, permanece constante y comparable al pico (101) de SnO₂. La ausencia de los picos correspondientes al SnS₂ y Sn₂S₃, con en el patrón de $\delta = 0.3^\circ$ (con una profundidad del haz de 40 nm), y el hecho de que no se incrementa la intensidad de éstos picos hacia el interior de la muestra, sugiere que los componentes SnS₂/Sn₂S₃, constituyen una delgada capa situada inmediatamente después de la capa de SnO₂, formada en la superficie.

En el patrón de difracción de $\delta = 2^\circ$, en la figura II.8, la intensidad relativa dominante es la del pico (111) de SnS(OR). Las intensidades de los picos (111)SnS(ZB)/(110)SnO₂, cercano a 26.6° y (200)SnS(ZB) cercano a 30.8° , permanecen constantes conforme se incrementa el ángulo rasante. En la medición de $\delta = 3^\circ$ se comienza a ver la forma característica del vidrio, indicando que se ha llegado hasta el sustrato. Esto se esperaba debido a que la penetración en la muestra correspondiente a un ángulo de $\delta = 3^\circ$, es de 465 nm, mientras que el espesor de SnS es de $\sim 400-450$ nm. De acuerdo con estos resultados, parte de la película de SnS(ZB) que está cercana al sustrato se convierte a SnS(OR) durante el tratamiento térmico de la película en aire (500°C , 30 min.), y ésta última se vuelve la fase cristalina dominante.

II.4.2 Caracterización óptica

En la figura II.9 a), se muestran los espectros de transmitancia y reflectancia para muestras de SnS(ZB) de 250 nm de espesor, con tratamientos térmicos en aire, a 400 y 550 $^\circ\text{C}$ cada una, por un tiempo de 30 min.; así como de una muestra de 100 nm de SnS(ZB) horneada en aire a 550 $^\circ\text{C}$ durante 2:30 h para asegurar una conversión completa a SnO₂.

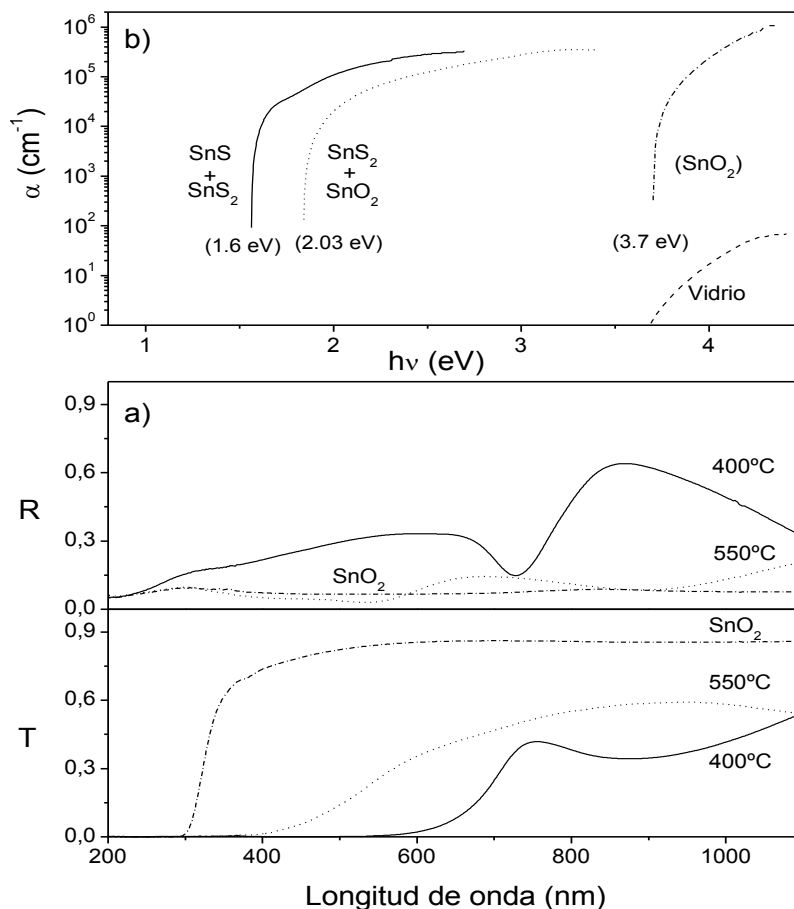


Figura II. 9. Propiedades ópticas para muestras de SnS(ZB), horneadas en aire a diferentes temperaturas (400 y 550 °C durante 30 min., y 550 °C por 2h 30 min.): a) espectros de T y R; b) variación de α con las energías de fotón.

En la figura II.9 b), se grafican los valores de α (evaluados de los datos obtenidos de la figura II.9 a) contra ($h\nu$). Los datos de la gráfica marcados como SnS+SnS₂, pertenecen a las muestras con tratamientos térmicos en aire a 400 °C, cuya composición, en base a los análisis de XRD, es: SnS+SnS₂+SnO₂. La absorción óptica se ve dominada por los primeros dos componentes, iniciando en aprox. 1.6 eV. Los datos de la gráfica marcados como SnS₂+SnO₂, pertenecen a las muestras con tratamientos térmicos en aire a 500 °C, 30 min. La absorción óptica en estas muestras comienza en aprox. 2.03 eV, cercano a 2.29 eV que es la brecha de energía de SnS₂ [117]. Cuando se tiene una conversión completa de SnS(ZB) a SnO₂, la absorción óptica comienza cerca de 3.7 eV (figura II.9 b). Este valor está en el intervalo (3.4-3.7 eV) de E_g para SnO₂ [117]. En la gráfica se incluyó el cálculo

de α para un sustrato de vidrio de 1 mm de espesor, para mostrar que la absorción de fotones en el vidrio se encuentra en el mismo intervalo de longitud de onda que la absorción debida al SnO₂, por lo cual existe inexactitud en la estimación de α para éste material.

II.4.3 Caracterización eléctrica

a) Fotorrespuesta: Las figuras II.10 a) y b), muestran la respuesta de fotocorriente para las muestras de SnS(ZB) con tratamientos térmicos en aire a 400 °C (a), y 500 °C (b), de las cuales se analizaron los patrones de XRD (figuras II.6, II.7 y II.8), sugiriendo una estratificación de capas de la forma: vidrio/SnS/SnS₂/SnO₂. En esta caracterización eléctrica de fotorrespuesta, se observa un comportamiento peculiar: cuando se ilumina la muestra, la corriente en iluminación (I_{ilu}) es menor a la corriente en la oscuridad (I_{osc}); cuando se quita la iluminación, la corriente regresa a su nivel de oscuridad. Los electrodos de pintura de plata están en la superficie de la muestra, en la capa de SnO₂ formada por el horneado en aire, la cual es más conductiva que la capa de SnS(ZB) ubicada en la parte inferior.

En el caso de la figura II.10 a), se tiene una estratificación de capas, la cual podría considerarse como una heterounión de la forma: vidrio/(p)SnS/(n)SnS₂/(n)SnO₂. Al iluminar dicha estructura, el voltaje generado a través de las capas causa un campo eléctrico transversal al campo externo aplicado, dirigido de la capa (p)SnS en la parte baja, hasta la capa de SnO₂ en la superficie, lo cual genera una resistencia longitudinal. El valor de Δ ($\Delta = (I_{osc} - I_{ilu})/I_{osc}$), se incrementa con la intensidad de iluminación.

Cuando la temperatura de horneado es de 500 °C (figura II.10 b), se tiene una capa intermediaria de SnS₂/Sn₂S₃. La capa de SnO₂ formada en la superficie aumenta su espesor debido a la continua oxidación de las capas, incrementando la fotocorriente en la oscuridad para estas muestras. En este caso el valor de Δ es de un orden de magnitud menor, debido a la reducción del espesor del material tipo-p (SnS) en la estructura. Debido a que la estructura fotovoltaica está sobre un sustrato de vidrio que no es conductivo, no se pueden tener contactos en la capa del material tipo-p (SnS).

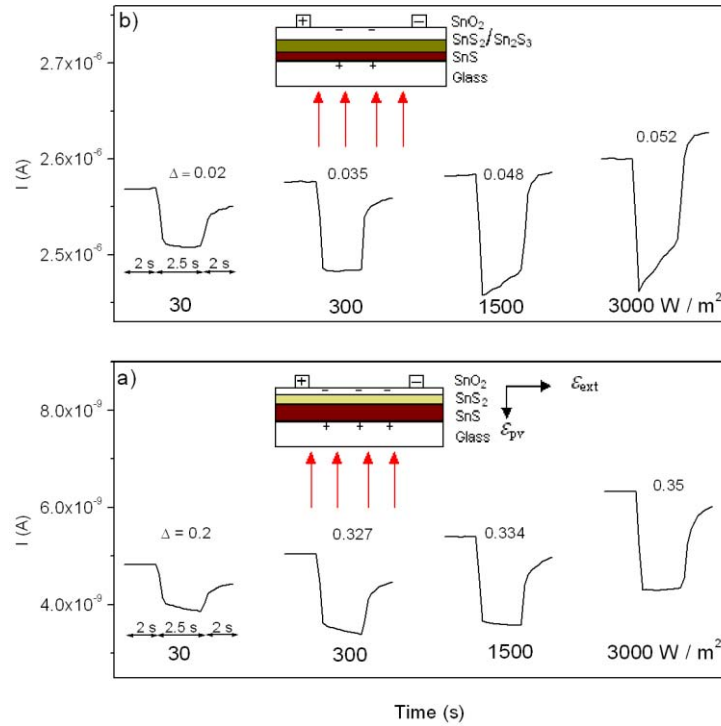


Figura II. 10. Respuesta de fotocorriente con 2 s en oscuridad, 2.5 s bajo iluminación de diferentes intensidades, y los últimos 2 s en oscuridad, para muestras de SnS(ZB) con tratamiento térmico en aire, a temperaturas de: a) 400 °C; y b) 500 °C. El parámetro $\Delta = (I_{osc} - I_{ilu}) / I_{osc}$.

Las muestras de SnS(ZB) convertidas a SnO₂ mediante tratamientos térmicos en aire a 550 °C 2:30 h presentan una respuesta de fotocorriente, la cual se observa en la figura II.11, donde se utilizaron electrodos de pintura de plata sobre la muestra, y se hizo incidir iluminación sobre ésta, midiendo 20 s en oscuridad, 20 s en iluminación, y finalizando con 20 s en oscuridad para estabilizar la muestra. La conductividad de éstas películas es de aprox. 0.1 (Ωcm)⁻¹.

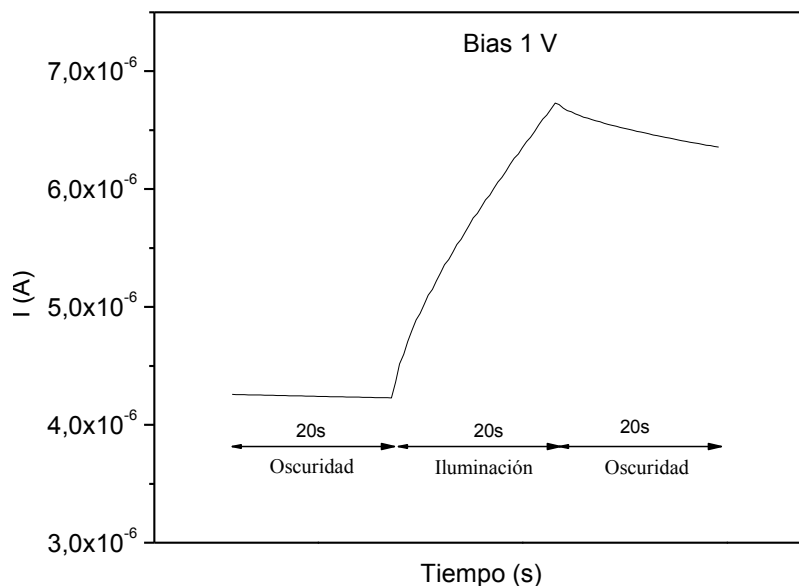


Figura II. 11. Respuesta de corriente para muestras de SnO₂ obtenidas de películas de SnS(ZB) de 450 nm, con tratamiento térmico en aire, 550 °C, 2:30 h.

b) Efecto Hall, y conductividad contra temperatura: Con las mediciones de efecto Hall en muestras de SnO₂, se estimaron las movilidades de los electrones en $10 \text{ cm}^2 (\text{V s})^{-1}$, dando concentraciones de portadores de carga del orden de 10^{17} cm^{-3} . Con la brecha de energía E_g , de 3.7 eV, el nivel intrínseco de portadores de carga en SnO₂ es del orden de 10^{13} cm^{-3} . La alta concentración extrínseca de portadores de carga, da lugar a una película de conductividad tipo-n.

En la figura II.12 se presenta la dependencia de la conductividad con la temperatura para muestras de SnO₂ (SnS(ZB), 550 °C, 2:30 h). Al igual que los casos anteriores para SnS(ZB) y SnS(OR), se calculan las energías de activación mediante la evaluación de las pendientes en los datos cercanos a temperatura ambiente (T_{amb}), y para temperaturas cercanas a 10 K. A partir de la figura, se tienen energías de activación de 18 meV a T_{amb} , y 0.9 meV para temperaturas alrededor de 10 K.

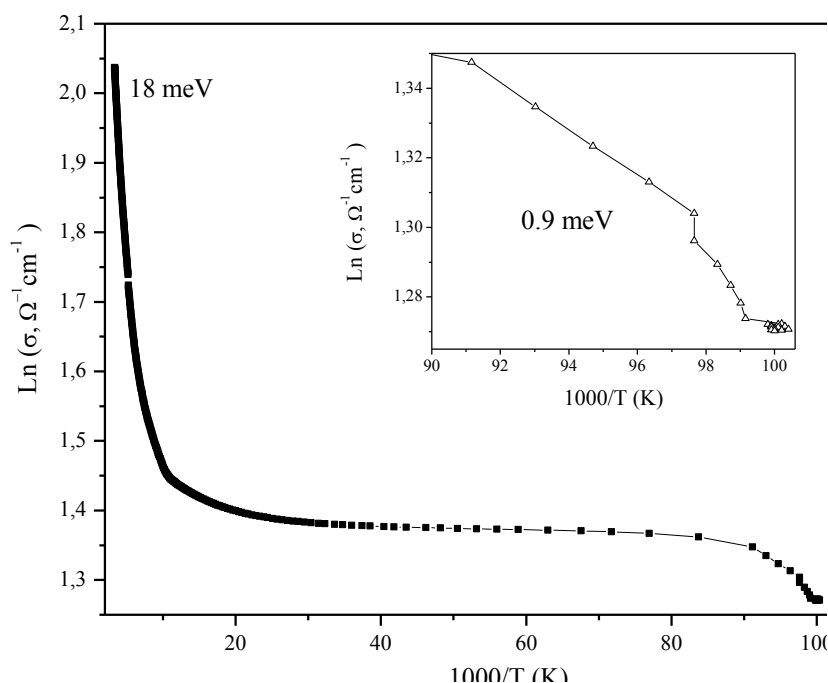


Figura II. 12. Dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura, para muestras de SnO₂.

II.5 Conclusiones

Esta parte de la tesis muestra los resultados que se obtuvieron en el desarrollo de películas delgadas de SnS, mediante dos formulaciones diferentes. Se logró identificar la estructura cristalina de ambas películas, resultando una de ellas de estructura cristalina ortorrómbica, SnS(OR), la cual ya había sido reportada en trabajos anteriores, con brechas de energía indirecta de 1.1 eV; conductividades en oscuridad del orden de $10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, y de $10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en iluminación. Estas conductividades se ven afectadas por los tratamientos térmicos de las películas, en atmósfera de nitrógeno, llegando a $2 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ en oscuridad, y $6 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ bajo iluminación. Se obtuvieron energías de activación de 0.27 eV, a T_{amb} , y de 3 meV, para temperaturas cercanas a 10 K.

La otra formulación del baño químico resulta en la formación de películas delgadas de SnS con estructura cristalina polimorfa, predominantemente zinc-blenda, SnS(ZB), con una constante de red calculada de $a = 0.5783 \text{ nm}$, además de tener presentes en los patrones de

XRD reflexiones de planos pertenecientes a cartas de SnS ortorrómbico (040), (131), (002), (211), y (112). La brecha de energía para éstas películas es de 1.7 eV, con transiciones directas prohibidas. Mediciones eléctricas muestran que dichas películas son fotosensibles, presentando conductividades en oscuridad de $6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y bajo iluminación de $6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Estos valores de conductividad no se ven afectados por los tratamientos térmicos. Las energías de activación para éstas películas, son de 0.5 eV para temperatura ambiente, y de 1.6 meV para temperaturas cercanas a 10 K.

Mediante XRD se analizaron las transformaciones estructurales que presentan las películas de SnS(ZB), al someterlas a tratamientos térmicos en aire, a temperaturas de 400-500 °C, durante 30 min., obteniendo una estratificación de capas de las formas: vidrio/SnS/SnS₂/SnO₂, y vidrio/(p)SnS/(n)SnS₂/(n)Sn₂S₃/(n)SnO₂, respectivamente. Dicha estratificación de capas forma heterouniones, pero debido a que no se tienen contactos en la parte inferior de la estructura, no fue posible realizar una caracterización *I-V* amplia. Cuando se utilizan temperaturas de 550 °C y tiempos de horneado superiores a 2 h, se obtiene la transformación completa de SnS(ZB) a SnO₂, con brechas de energía de 3.7 eV, y energías de activación de 18 meV a temperatura ambiente, y de 0.9 meV para temperaturas cercanas a los 10 K.

Ambas películas de SnS desarrolladas en este capítulo, presentan buenas propiedades para ser utilizadas como absorbedores en celdas solares. Además de que se pueden utilizar para la formación de compuestos ternarios con otros materiales, como cobre, para mejorar algunas de sus características, como la conductividad.

CAPÍTULO III: FORMACIÓN DE PELÍCULAS TERNARIAS Cu_2SnS_3 - Cu_4SnS_4

III.1 Introducción

El campo de los materiales semiconductores absorbedores en celdas solares policristalinas de película delgada, a la fecha, está dominado principalmente por: Silicio en película delgada, $CuInSe_2$ (CIS), $CuInGaSe_2$ (CIGS) y $CdTe$, alcanzando eficiencias record cercanas al 20% para el caso de $Cu(Ga,In)Se_2$, y 16.5% para el $CdTe$, como se ha presentado en el primer capítulo. Sin embargo, la poca disponibilidad de los elementos In y Te en la corteza terrestre, y por consiguiente el alto costo en la fabricación de celdas solares, sugiere el desarrollo, investigación e incorporación de nuevos materiales absorbedores cuyos elementos constituyentes sean abundantes en la corteza terrestre.

Considerando la abundancia del indio sobre la corteza terrestre (0.049 ppm), y comparándola con las 2.2 ppm para el estaño [68,118], se considera que los materiales que forman parte del sistema ternario Cu-Sn-S, podrían ser una buena opción como absorbedores en celdas solares. Los primeros estudios sobre el sistema Cu-Sn-S se reportan en 1974, y muestran tres materiales ternarios en dicho sistema: Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 y $Cu_2Sn_3S_7$ [119], éstos se ubican en la línea de unión del diagrama de fases de Cu_2S - SnS_2 , del sistema Cu-Sn-S a 500 °C, reportado en [120]. Algunos años más tarde (1977) se

confirman los materiales: Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 , además de uno nuevo de composición $Cu_2Sn_{3.5}S_8$, [121]. En investigaciones más recientes, [122], se muestra un diagrama de fases para el sistema Cu-Sn-S, en el cual se resumen 18 fases conocidas para dicho sistema, siendo las más conocidas: Cu_4SnS_4 y Cu_2SnS_3 .

El material ternario Cu_2SnS_3 se ha reportado por métodos de reacción en estado sólido convencional, por la reacción directa de los elementos: Cu (0.381 g), Sn (0.356 g) y S (0.289 g), a temperaturas de 1050 °C por 48 h, para después enfriarlos a 700 °C, y mantenerlos por 48 h más [123]. Otros grupos reportan el mismo método de preparación, solo que en vez de los elementos Cu, Sn y S, hacen reaccionar: Cu_2S (0.796 g) y SnS_2 (0.914 g), a temperaturas de 850 °C por 48 h, bajando lentamente la temperatura hasta 600 °C, a la cual se mantiene por dos semanas [124]. Otro método muy similar, ha sido empleado para la obtención de este material, en el cual se introducen los materiales Cu, Sn y S (con un peso total de 3-5 g), en un tubo de cuarzo, a un vacío de 10^{-6} Torr, y se incrementa la temperatura lentamente durante 20 h, hasta alcanzar 950-975 °C, manteniendo ésta temperatura por 24 h más. Al cabo de este tiempo, se enfría eléctricamente de 6-10 °C/h, cuidando los gradientes de temperatura en el tubo de cuarzo [125].

Nanocristales de Cu_2SnS_3 , han sido reportados en [126,127]. Ambos trabajos emplean el mismo método de preparación: se sintetiza el compuesto ternario a partir de una mezcla estequiometrica de: S (0.481 g), $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (1.721 g), y estaño (0.58 g), en un autoclave de 100 ml, la cual se llena con “*anhydrous ethylenediamine*” al 90%, y se mantiene a temperaturas de 140-180 °C, por 15-20 h. Posteriormente el producto es filtrado y enjuagado varias veces con agua destilada y etanol. Finalmente, el precipitado es secado en vacío a 60 °C, por 4 h, obteniendo los nanocristales de Cu_2SnS_3 . La estructura cristalina del material es triclinica, y presenta E_g directa de 1.88 eV. El alto valor de E_g está asociado con el pequeño tamaño de grano (< 10 nm) que tienen las muestras.

El material Cu_4SnS_4 ha sido reportado por la técnica de reacción en estado sólido, en la cual se calientan, en proporción estequiometrica, laminas de cobre, partículas de estaño y polvo de azufre, a temperaturas superiores a los 1000 °C, por más de 60 h [128]. Recientes

estudios de capas SnS-CuS, han mostrado que se obtienen películas delgadas de Cu_4SnS_4 cuando las multicapas de SnS-CuS depositadas secuencialmente mediante depósito químico, son horneadas en atmósfera de nitrógeno, a 300 mTorr y 400 °C. Las películas muestran conductividades tipo-p del orden de $1 \Omega^{-1}cm^{-1}$, y E_g directa prohibida de ~ 1 eV [100]. También se ha reportado la formación de nanocristales de Cu_4SnS_4 , calentando polvos de cobre, estaño y azufre a temperaturas de 250-300 °C, con tiempos mayores a 10 h [129].

En la literatura reportada para los materiales Cu_4SnS_4 y Cu_2SnS_3 , existe muy poca información referente a las propiedades ópticas y eléctricas, debido a que la mayoría de los reportes se enfocan en el análisis estructural y de composición de las mismas. Para el caso del compuesto Cu_4SnS_4 reportado en [100], se utilizaron las películas delgadas de SnS(OR) por depósito químico, reportadas en la sección II.2.2 (i) de ésta tesis.

El estudio de ésta sección trata sobre el depósito de películas de sulfuro de cobre (CuS) sobre películas delgadas de SnS(ZB) desarrolladas en el capítulo anterior (II.2.2 (ii)). Estas capas de SnS-CuS fueron horneadas a diferentes temperaturas para obtener películas delgadas de calcogenuros de cobre-estaño. Los espesores de la capa de CuS, fueron de 200 nm, mientras que en el caso de SnS(ZB) se utilizaron espesores de 150, 180 y 210 nm. Los resultados de los análisis estructurales, ópticos y eléctricos de las películas obtenidas, se muestran en el presente capítulo.

III.2 Desarrollo experimental

III.2.1 Materiales empleados

i) *Reactivos:* Cloruro cúprico ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) [reactivo *Fermont*], trietanolamina ($TEA-N(CH_2CH_2OH)_3$), 30% amoníaco acuoso (NH_4OH), hidróxido de sodio ($NaOH$) [Reactivo *J.T.Baker*], y Tiourea (TU) (H_2NCONH_2) [reactivo analítico "*Monterrey*"]. Estos fueron utilizados en la preparación del baño de CuS. Los reactivos del baño SnS(ZB), son los mismos del capítulo II.2.1 (i).

ii) Sustratos: Las películas de CuS se depositaron sobre sustratos de vidrio tipo portaobjetos de la marca *Corning*, con dimensiones: 25 mm x 75 mm x 1 mm, en donde previamente se depositó la película de SnS(ZB).

III.2.2 Depósito de sulfuro de cobre (CuS)

Películas delgadas de SnS(ZB) fueron depositadas en vidrio *Corning*, mediante la formulación reportada en el capítulo anterior (II.2.2 (ii)), obteniendo películas con espesores de 150, 180 y 210 nm. Las películas de sulfuro de cobre se depositaron sobre éstos sustratos utilizando la composición del baño químico reportado en [130], como se describe a continuación: en un vaso de precipitados de 100 ml, se mezclaron con agitación continua, los siguientes compuestos: 5 ml de solución 1 M de cloruro de cobre ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$), 8 ml de trietanolamina (TEA) 3.7 M (50 %), 8 ml de amoníaco (NH_3 aq) ~ 15 M, 10 ml de hidróxido de sodio (NaOH) 1 M, y 6 ml de tiourea (TU) 1M, completando el volumen de 100 ml con agua destilada. Las películas delgadas de SnS(ZB) fueron introducidas 30 min. después de que es preparado el baño de CuS, con la finalidad de evitar la disolución de la capa de SnS(ZB). Una vez que se introdujeron las películas de SnS(ZB), se dejaron en el baño a una temperatura controlada de 30 °C durante 3 h. Después se sacaron y se enjuagaron con agua destilada. Los espesores de la capa de CuS, fueron de 200 nm.

Las capas de SnS-CuS obtenidas, fueron sometidas a tratamientos térmicos post-depósito, calentadas en una atmósfera de nitrógeno, con el propósito de facilitar la reacción entre ellas, y formar compuestos ternarios. El horno que se utilizó, así como el procedimiento de horneado de las películas que se presentan en éste capítulo, es el mismo que se detalla en la sección II.2.4, utilizando presiones de 300 mTorr de nitrógeno, temperaturas de 350 y 400 °C, y tiempos de horneado de 1h. Para la caracterización estructural, óptica y eléctrica que se realizó a las películas de SnS-CuS, se utilizaron los mismos equipos y técnicas de caracterización reportadas en la sección II.2.5 de ésta tesis.

III.3 Resultados y discusión

III.3.1 Formación de Cu_2SnS_3

En la figura III.1, se muestran los patrones de XRD, medidos en el modo de haz rasante, a diferentes ángulos (a) 0.2° , b) 0.5° , c) 1° y d) 2°), para películas delgadas de SnS(180 nm)-CuS(200 nm), horneadas durante 1 h, a temperatura de $350^\circ C$. En las mediciones tomadas a 0.2° , en la figura III.1 a), se observa el pico de mayor intensidad ubicado en $2\theta = 28.4^\circ$, seguido por otros dos de menor intensidad en $2\theta = 47.2^\circ$ y 56° , los cuales concuerdan con los picos principales del material Cu_2SnS_3 , presentes en la carta PDF# 27-0198 [131], y que corresponden a los planos cristalográficos: $(\bar{2}\bar{1}1)$, $(\bar{2}010)$ y $(\bar{3}\bar{2}10)$, respectivamente.

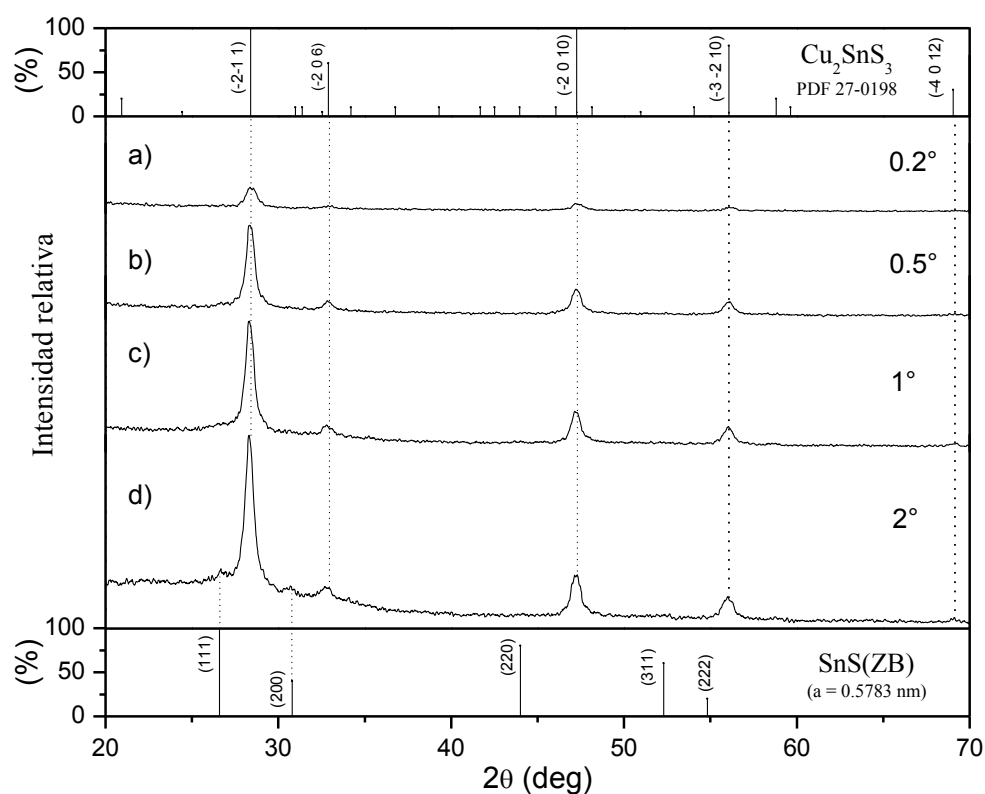


Figura III. 1. Patrones de XRD, obtenidos a diferentes ángulos rasantes: a) 0.2° , b) 0.5° , c) 1° y d) 2° , para películas delgadas de SnS(ZB)(180 nm)-CuS(200 nm) horneadas en nitrógeno, $350^\circ C$, 1 h. La carta PDF# 27-0198, para el Cu_2SnS_3 (arriba), así como el estándar generado para SnS(ZB) (abajo), están incluidos.

Las figuras III.1 b) y c), muestran los patrones de difracción tomados a 0.5° y 1° , respectivamente. En estos patrones, es claro que los picos mencionados anteriormente, incrementan su intensidad, debido a la mayor penetración del haz dentro de la película. Sin embargo, se observa en éstos ángulos, un pico de baja intensidad en $2\theta = 32.9^\circ$, el cual corresponde a los planos $(\bar{2} 06)$ del mismo material. Para la medición a 2° , cuyo patrón de difracción se muestra en la figura III.1 d), el haz de rayos-X ha alcanzado completamente el sustrato de vidrio en el cual están depositadas las capas SnS-CuS, debido a la forma que presenta, la cual es típica del vidrio, indicando que todo el espesor de la película ha sido analizado. Como era de esperar, todos los picos que se analizaron anteriormente están presentes en este patrón de difracción, en las mismas posiciones, y con una mejor definición debido a su mayor intensidad, pero un par de pequeños picos se observan en $2\theta = 26.6^\circ$ y 30.8° , los cuales corresponden a los planos (111) y (200), del SnS(ZB), indicando que está presente una capa de SnS(ZB) por debajo del material Cu_2SnS_3 obtenido. Estos picos se observan mejor en la figura III.2, la cual es la idéntica a III.1 d), solo que graficada en una mayor escala para poder apreciar estos picos.

Si consideramos la densidad para el SnS y CuS de 5.1 y 4.6 g/cm^3 , respectivamente, además del peso molecular de SnS (150.8 g/mol) y CuS (95.6 g/mol), podemos determinar que para el espesor de 200 nm de CuS utilizado, el espesor de SnS con el que reacciona para la formación de Cu_2SnS_3 , es de aprox. 140 nm. Por lo tanto, existe un espesor “sobrante” (~ 40 nm) de la película de SnS, el cual no está contribuyendo en la reacción. Obviamente, si el espesor de la capa de SnS se incrementa, manteniendo los 200 nm de CuS, aumenta la intensidad de los picos correspondientes al SnS, hasta convertirse en la fase predominante.

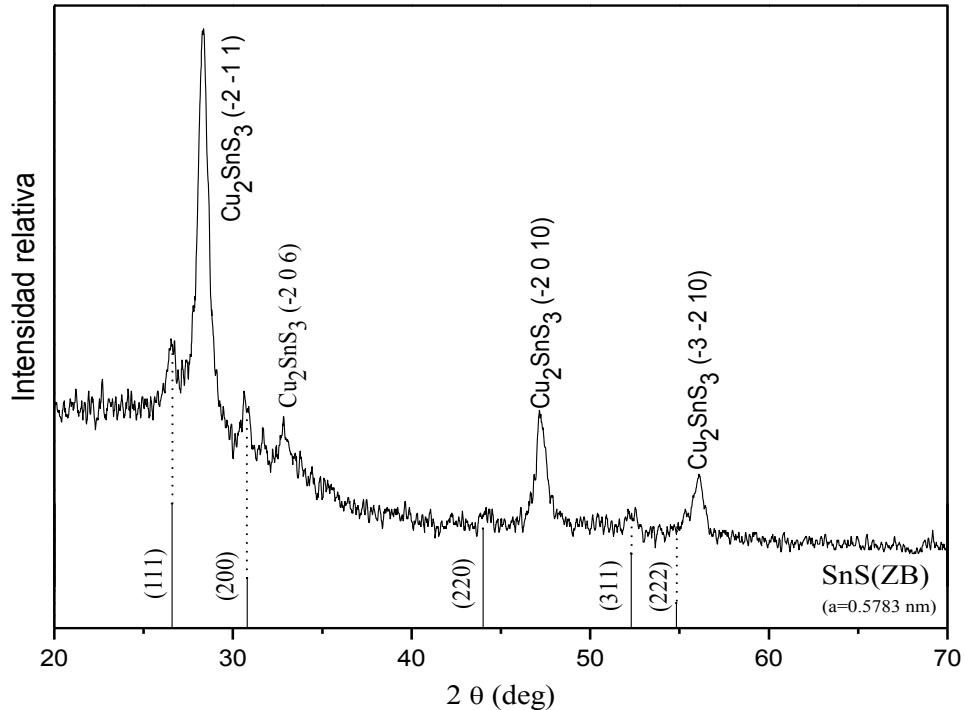


Figura III. 2. Patrón de difracción de rayos-X, para películas delgadas de SnS(180 nm)-CuS(200 nm) horneadas en nitrógeno, 350 °C, 1 h, a un ángulo de 2° (igual que la figura III.1 d), junto con el estándar para SnS(ZB).

En los patrones de XRD para las películas de SnS-CuS sin ningún tratamiento térmico, solo aparecen los picos correspondientes al SnS(ZB); esto es debido a que la película de CuS tal como depositada, es amorfa. De acuerdo a lo reportado en [100], películas de CuS por depósito químico horneadas a temperaturas por debajo de los 400 °C, presentan el compuesto Cu_8S_5 del mineral *geerite* con la carta PDF 33-0491. Por lo tanto, analizando las cartas del material ternario Cu_2SnS_3 (27-0198) y del Cu_8S_5 (33-0491), se observa que las posiciones de los picos en ambas cartas son muy similares: los picos principales de Cu_2SnS_3 se presentan en: $2\theta = 28.4^\circ, 32.9^\circ, 47.25^\circ, 56.06^\circ,$ y 58.8° , mientras que los picos principales de Cu_8S_5 están ubicados en: $2\theta = 28.51^\circ, 33^\circ, 47.35^\circ, 56.13^\circ$ y 58.51° . En la figura III.3, se muestran los patrones de XRD para muestras de SnS(150 nm)-CuS(200 nm), horneados bajo las mismas condiciones que las muestras anteriores (350 °C, 1 h), en los cuales se observa que solo aparecen los picos del material ternario indicando sus respectivos planos, además, se observa claramente un pico de poca intensidad cerca de $2\theta = 69^\circ$, el cual corresponde a los planos $(\bar{4} 0 12)$ del compuesto ternario. Éste último pico deja claro que el material que se forma es Cu_2SnS_3 , con una estructura cristalina *triclínica*, de parámetros de red: $a =$

0.664, $b = 1.151$ y $c = 1.993$ nm, y ángulos de: $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.75^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ (obtenidos de la carta PDF 27-0198), descartando la posibilidad de formación de Cu_8S_5 , debido a que éste último no presenta ningún pico cercano a $2\theta = 69^\circ$.

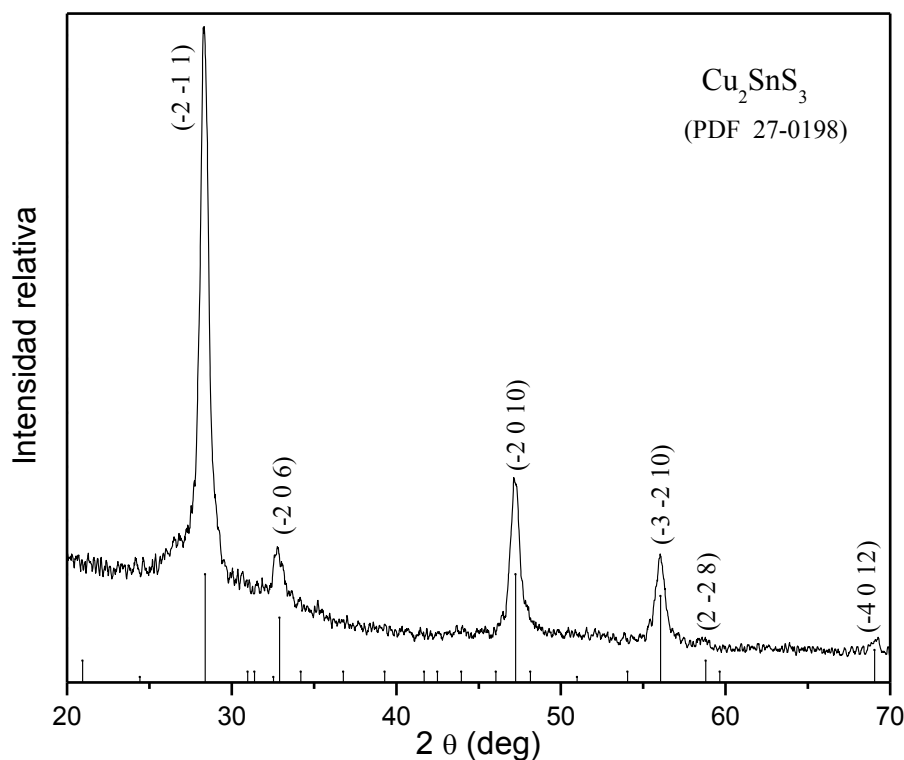


Figura III. 3. Patrón de XRD, para películas delgadas de SnS(ZB)(150 nm)-CuS(200 nm), 350 °C, 1 h, comparado con la carta PDF# 27-0198, del Cu_2SnS_3 .

III.3.2 Formación de Cu_4SnS_4

La figura III.4 muestra los patrones de XRD de las películas delgadas de SnS-CuS, horneadas a 400 °C en N_2 , a 300 mTorr durante 1 h. Los patrones corresponden a las mediciones realizadas en ángulos rasantes de 0.2° y 2° . Estos patrones de difracción no corresponden con ninguna de las cartas del Cu_2SnS_3 , sin embargo tienen una buena correspondencia con los picos de la carta PDF 27-0196, del material Cu_4SnS_4 , como se muestra en la figura III.4 b), lo cual coincide con lo reportado en [100], donde se reporta la formación de éste material a temperaturas de 400 °C, con SnS(OR).

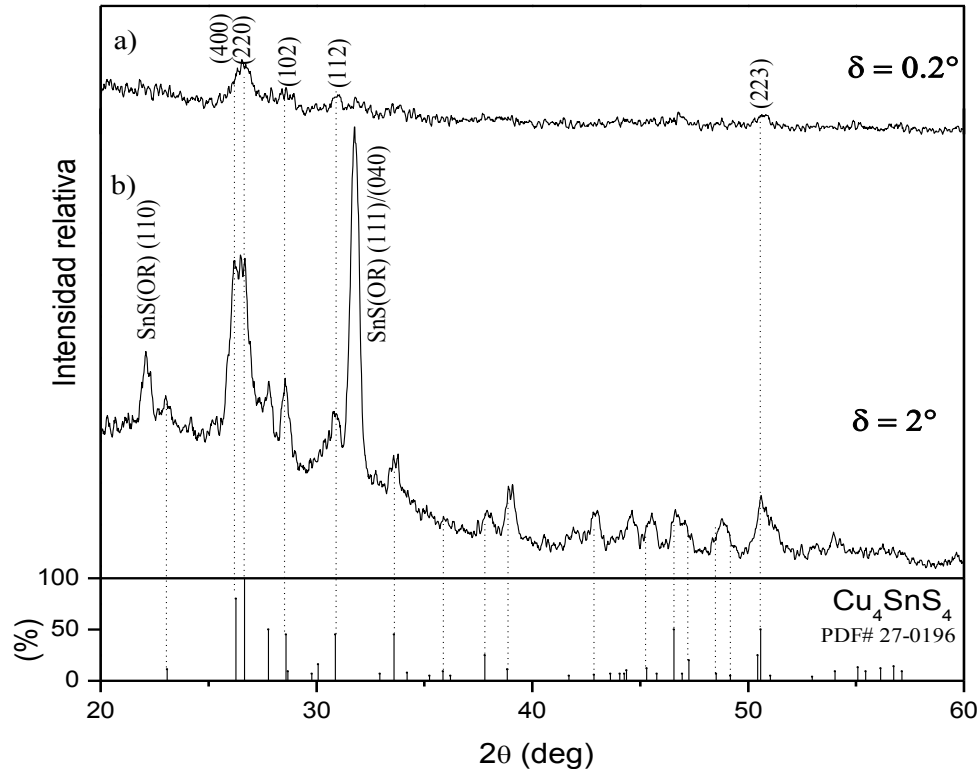


Figura III. 4. Patrón de XRD, para películas delgadas de SnS(ZB)(180 nm)-CuS(200 nm), 400 °C, 1 h, mostrando al Cu_4SnS_4 (PDF# 27-0196); los planos (110), (111) y (040) del SnS(OR) (PDF# 39-0354), están indicados.

El pico ubicado en $2\theta = 22^\circ$, corresponde a los planos (110) del SnS(OR), reportados en la carta del mineral *herzenbergite* (PDF 39-0354), al igual que el pico que aparece de mayor intensidad en $2\theta = 31.7^\circ$, el cual es un pico compuesto por los planos (111) y (040) ubicados en $2\theta = 31.5^\circ$ y 31.9° , respectivamente. Los picos principales del Cu_4SnS_4 , correspondientes a los planos (400), (220), (102), (112), y (223), están presentes en la figura III.4 a), mientras que en la figura III.4 b) se observa la correspondencia de todos los picos con la carta 27-0196. Debido a los anteriores resultados y al hecho de que para obtener un mol de Cu_4SnS_4 se requiere que un mol de SnS reaccione con 4 moles de CuS, se obtiene que la capa de CuS de 200 nm solo reacciona con 70 nm de SnS, por lo cual, en la superficie se tiene al Cu_4SnS_4 de estructura cristalina *ortorrómbica* con parámetros de red: $a = 1.357$, $b = 0.769$ y $c = 0.642$ nm, pero debajo hay una película de SnS de aprox. 100 nm cuya estructura cristalina se ha convertido de zinc-blenda (ZB), a ortorrómbica (OR), de acuerdo al patrón XRD de la

figura III.4 b). La conversión de SnS(ZB) a SnS(OR) durante el horneado en altas temperaturas $> 400\text{ }^\circ\text{C}$ se ha mostrado en la figura II.7

Análisis de fluorescencia de rayos-X (XRF) realizados a las películas ternarias de Cu_2SnS_3 , muestran las mismas intensidades para picos de Sn que el caso de películas de SnS del mismo espesor. Esto sugiere que la cantidad de Sn presente en los compuestos ternarios, es la misma que en muestras de SnS antes de depositar la capa de CuS. Con esto se deduce que no se presenta disolución en la película de SnS(ZB) al introducirla en el baño de CuS.

III.3.3 Propiedades ópticas

Se realizaron mediciones de las características ópticas, transmitancia (T) y reflectancia (R), en películas de Cu_2SnS_3 , formadas a $350\text{ }^\circ\text{C}$, 1 h, utilizando espesores de 200 nm para CuS y SnS(ZB) de 150, 180 y 210 nm. Los resultados se muestran en las figuras III.5 a) y b), respectivamente. Las ondulaciones ó picos que presentan los patrones de reflectancia y transmitancia, son debidos a fenómenos de interferencia en las películas. Un máximo en el patrón de la transmitancia está compensado con un mínimo en la reflectancia y viceversa.

Si se toman en cuenta las pérdidas por reflectancia que se tienen en la caracterización, se obtiene la transmitancia óptica corregida T_c , mediante la cual se eliminan los picos de interferencia en los patrones de T y R , resultando más fácil visualizar la longitud de onda en la cual empieza la absorción del material. En ésta transmitancia corregida se asume que la reflectancia dominante ocurre en la interfase aire-película, lo cual da la siguiente relación:

$$T_c = \left(\frac{T}{1 - R} \right). \quad (\text{III.1})$$

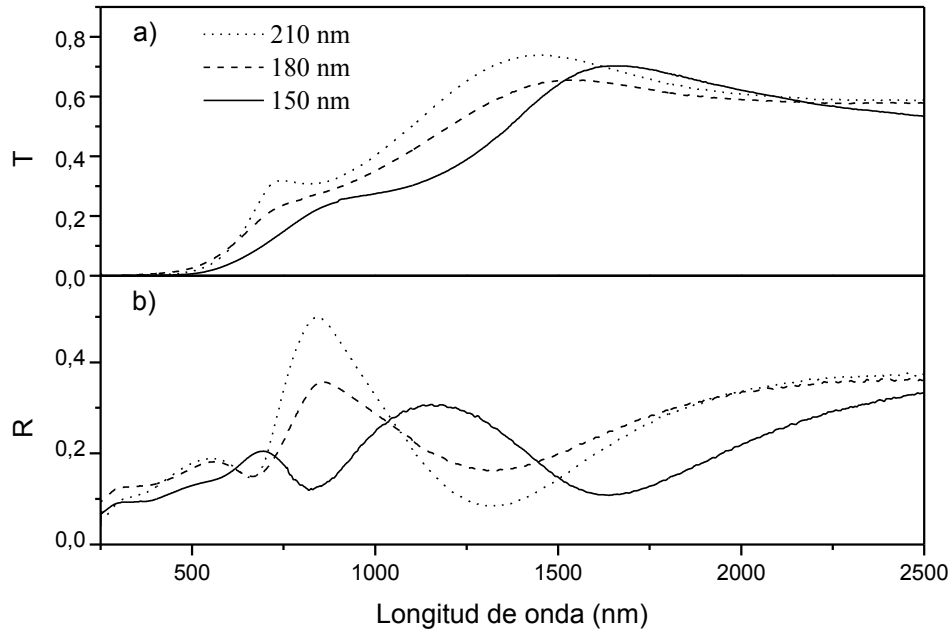


Figura III. 5. Propiedades ópticas: a) transmitancia (T), y b) reflectancia (R), para películas delgadas de SnS-CuS, con 3 diferentes espesores de la capa SnS(ZB) (150, 180 y 210 nm).

En la figura III.6 se muestran los valores de T_c calculados con los datos de transmitancia (T), y reflectancia (R), presentados en la figura III.5. Las tres curvas de la figura III.6 muestran caídas pronunciadas en sus valores para longitudes de onda cercanas a 1400 nm. En la curva correspondiente al espesor de 210 nm de SnS, se observa otra caída en longitudes de onda cercanas a 730-740 nm, la cual también es visible en las curvas de 180 nm de espesor de SnS, mientras que en las películas de menor espesor, SnS(150 nm), ya no se observa ésta caída. Esto se explica tomando en cuenta el análisis estructural realizado anteriormente: un espesor de 200 nm de CuS requiere 140 nm de SnS para la conversión completa al material Cu_2SnS_3 . Con espesores mayores para SnS se obtiene una mezcla de materiales Cu_2SnS_3 /SnS(ZB). El último componente presenta una E_g de 1.7 eV, que corresponde a una longitud de onda cercana a 730 nm, lugar donde se observa el pico en las muestras con 180 y 210 nm de espesor de SnS(ZB) indicando la presencia de dicho componente.

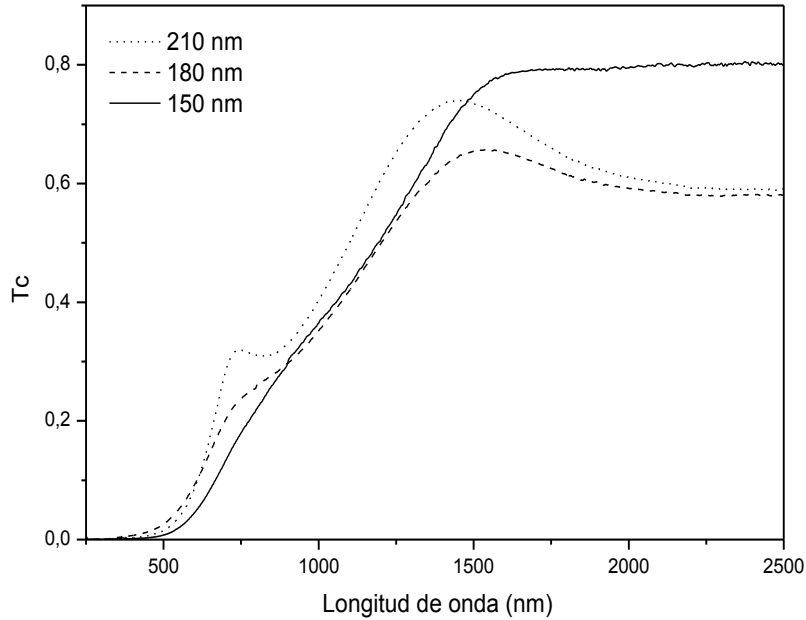


Figura III. 6. Transmitancia óptica corregida (T_c), para muestras de SnS-CuS, con diferentes espesores de SnS(ZB)(150, 180 y 210 nm), y 200 nm de CuS.

En la figura III.7, se muestran las características ópticas de transmitancia, (T), reflectancia, (R), y transmitancia óptica corregida, (T_c), para películas de Cu_4SnS_4 obtenidas del horneado en nitrógeno a 400 °C de capas SnS-CuS, analizadas en la sección anterior. En la curva correspondiente a T_c , se observa la caída más pronunciada en longitudes de onda cercanas a 1100 nm. En el análisis de XRD para muestras de SnS-CuS horneadas en nitrógeno a 400 °C, 1h (figura III.4), se determinó que 200 nm de CuS reaccionan con 70 nm de SnS para la formación del Cu_4SnS_4 ; la parte sobrante de SnS (aprox. 100 nm) se ha convertido a una estructura cristalina *ortorrómbica* (SnS(OR)), la cual presenta una E_g de 1.1-1.2 eV correspondiente a longitudes de onda cercanas a 1100 nm.

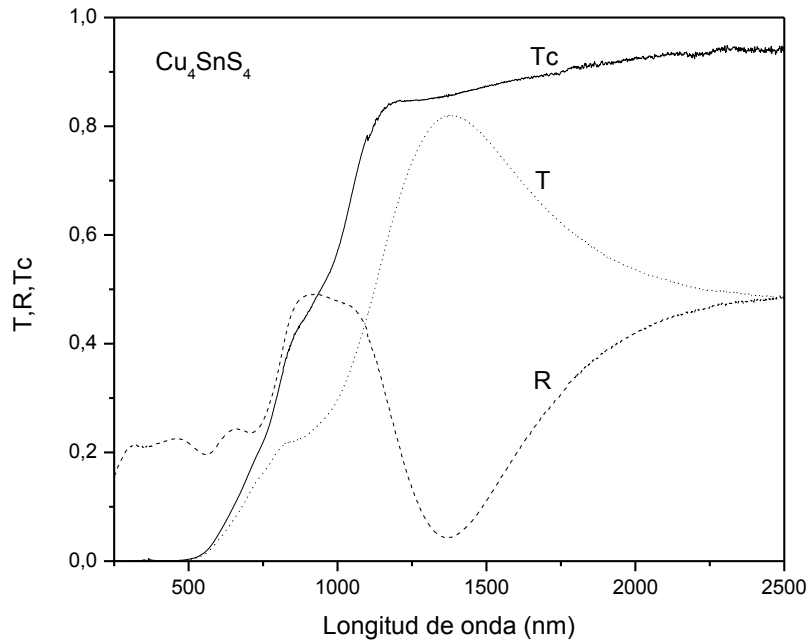


Figura III. 7. Transmitancia, reflectancia y transmitancia corregida para películas delgadas de Cu_4SnS_4 , obtenidas del horneado en N_2 , de capas $SnS(ZB)$ - CuS a $400\text{ }^\circ C$.

A partir de los datos medidos de T y R para cada una de las muestras, podemos calcular el coeficiente de absorción óptica (α) mediante la ecuación II.4 del capítulo anterior (múltiples reflexiones). En la figura III.8 a), se muestran los coeficientes de absorción con valores de 10^4 cm^{-1} para películas de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 . La caída abrupta de α para energías cercanas a 1 eV sugiere que el tipo de transiciones ópticas que presentan ambas películas, es directo. Esto queda claro al graficar $(\alpha h\nu)^2$ contra $h\nu$ en la figura III.8 b) que corresponde a brechas con transiciones directas permitidas. Al interpolar los valores de la curva correspondiente a las películas de Cu_2SnS_3 con el eje de la energía, se obtienen valores de 0.9 eV que corresponden a la brecha de energía de éste material. Este valor coincide con las brechas de 0.93 y 0.91 eV reportadas para Cu_2SnS_3 [122] y [117], respectivamente, y difiere de los valores de 1.88 eV reportados en [129] para nanocristales de Cu_2SnS_3 , debido al confinamiento cuántico que ocurre en nanocristales, lo cual incrementa la brecha de energía. Para el caso del Cu_4SnS_4 se realiza la misma interpolación, con la cual se obtienen brechas de energía de 1.2 eV , comparables al valor de 1.05 eV reportado en [100] para el mismo material.

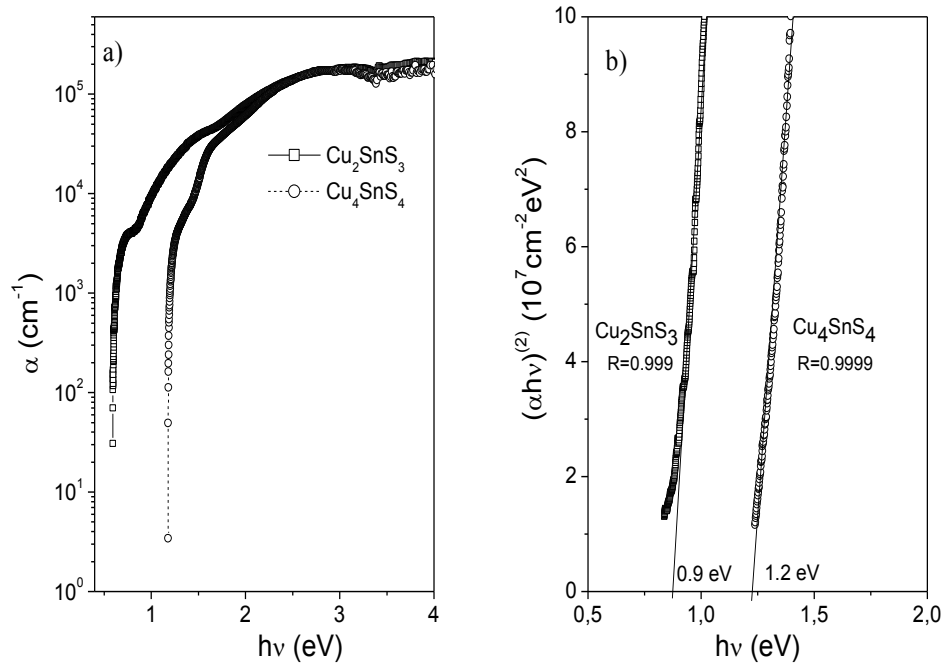


Figura III. 8. a) Gráficas de los coeficientes de absorción óptica; b) brechas de energía para películas delgadas de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 .

III.3.4 Propiedades eléctricas

Dentro de las caracterizaciones eléctricas que se realizaron a las películas de composición ternaria aquí presentadas, se tiene la medición de efecto Hall a temperatura ambiente, en la cual se incluye la medición de la conductividad por el método de las cuatro puntas. En el caso de las muestras Cu_2SnS_3 se determinó que es un semiconductor tipo-p, mientras que la conductividad (σ) a temperatura ambiente que presentan es del orden de $10 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, con movilidades de $\sim 80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y densidad de portadores de carga del orden de 10^{18} cm^{-3} . La conductividad de éstas muestras es muy cercana al valor de $3.43 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ reportado en [132], mientras que en [133] se reportan conductividades de $0.6 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ para el mismo compuesto. Para las muestras de composición ternaria Cu_4SnS_4 también se encontró que la conductividad es dominada por los huecos, presentando valores de conductividad a temperatura ambiente de $0.1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, con movilidades de $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y densidad de portadores de carga de 10^{17} cm^{-3} . La conductividad que se ha reportado para este compuesto es del orden de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [100], la cual es comparable con el valor determinado en este trabajo.

Se realizaron mediciones de fotorrespuesta en las películas de composición ternaria. Para esto, se aplica un voltaje de 0.1 V al par de electrodos de pintura de plata de 5 mm de longitud, separados 5 mm, colocados sobre en la superficie de las muestras, y se mide la corriente en la oscuridad. Se hace incidir una iluminación (1000 W/m^2) con una lámpara de tungsteno-halógeno sobre la muestra y se mide el cambio que se presenta en la corriente, aplicando el procedimiento detallado en la sección II.2.5 de caracterización. En el caso de las mediciones en las películas de composición Cu_2SnS_3 , mostradas en la figura III.9, no se observa un incremento en la corriente al hacer incidir la luz, obteniendo una corriente de oscuridad igual a la corriente bajo iluminación.

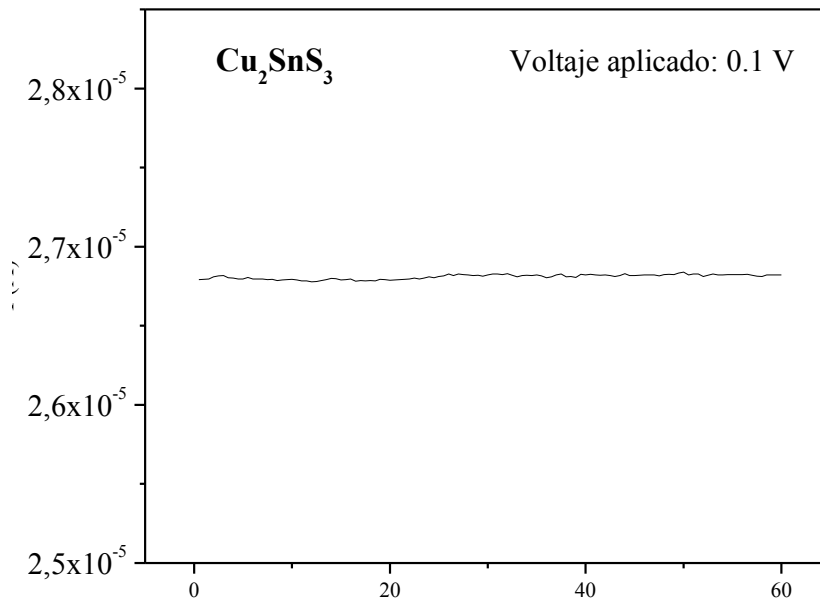


Figura III. 9. Fotorrespuesta para películas delgadas de composición ternaria Cu_2SnS_3 .

En las películas de composición Cu_4SnS_4 se realizó la misma medición de fotorrespuesta que en las muestras anteriores, aplicando el mismo voltaje de 0.1 y registrando el cambio en la corriente, lo cual se muestra en la figura III.10. La conductividad en la oscuridad es de $0.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, mientras que al momento de iluminarla (20 segundos), ésta se incrementa hasta $0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

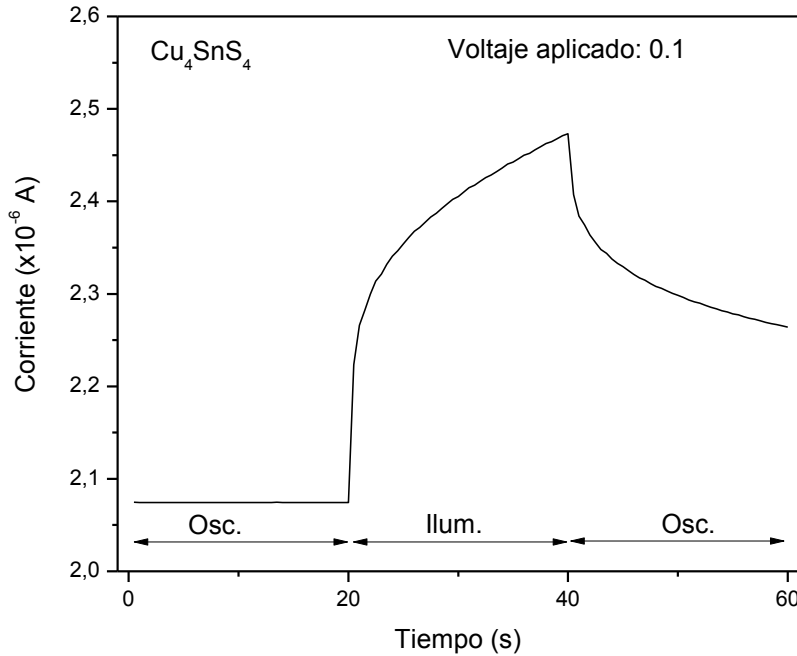


Figura III. 10. Fotorrespuesta de películas delgadas de Cu_4SnS_4 , con un voltaje de 0.1 V.

Se realizaron mediciones de la variación de la conductividad como función de la temperatura, para las muestras de composición ternaria Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 , lo cual se representa en la figura III.11, donde se grafica el logaritmo natural de la conductividad ($\ln \sigma$) contra el inverso de la temperatura ($1000/T$) en Kelvin. El intervalo de temperatura que se empleó en la medición fue de 313 K (40 °C), hasta 10 K (-263 °C).

En ambas muestras se observa el comportamiento típico de un semiconductor extrínseco: la conductividad decrece de manera más rápida en la región cercana al estado intrínseco, conforme se reduce la temperatura, debido a que se reduce la energía térmica de los portadores de carga en el semiconductor. En ambas curvas de la figura III.11, se pueden apreciar principalmente dos regiones: la primera de ellas, donde los valores de la conductividad disminuyen drásticamente conforme se reduce la temperatura; la segunda, donde los valores de conductividad parecen mantenerse constantes con la disminución en la temperatura correspondiente a la generación de portadores de carga mayoritarios, con una energía de activación mucho menor que la correspondiente a la región intrínseca ($E_g/2$, 0.5 eV en este caso). Se esperaría otra región cercana a los 10 K, mostrando una tercera pendiente ó región, como en el caso de los semiconductores presentados en el capítulo II, sin

embargo, para éstos compuestos ternarios es necesario bajar la temperatura a más de 10 K poder observar ésta región.

A partir de estos datos es posible estimar las energías de activación para estos dos materiales ternarios, tal como se realizó para SnS(ZB) y (OR) en el capítulo anterior. En el caso de Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 se observan energías de activación, a temperaturas cercanas a T_{amb} , del orden de 0.45 eV, y 0.1 eV, mientras que a temperaturas cercanas a 20 K, las energías de activación son de 4 meV y 5.5 meV, respectivamente. El comportamiento de la conductividad con la temperatura, para el caso del compuesto Cu_2SnS_3 , concuerda con lo reportado en [128]. Sin embargo en dicho reporte no se observan las pendientes ó regiones aquí mencionadas, además de que no se proporciona información acerca de las energías de activación.

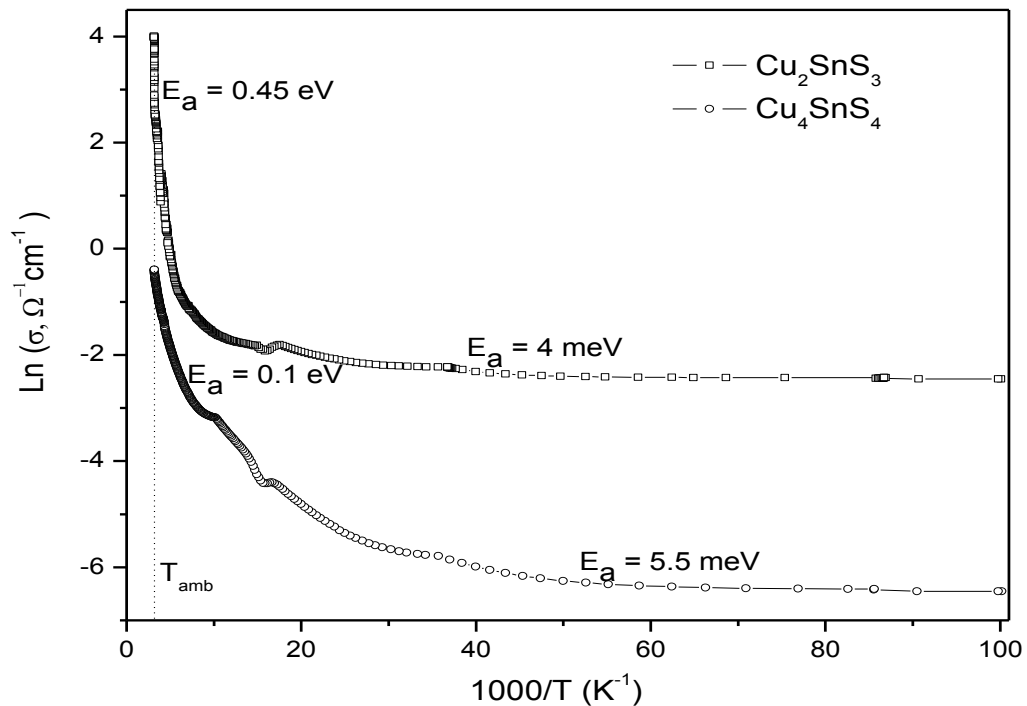


Figura III. 11. Variación de la conductividad con la temperatura, para las películas de composición ternaria Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 .

III.4 Conclusiones

En este capítulo, se presentó la metodología y el desarrollo que se llevó a cabo para la formación de películas ternarias del sistema Cu-Sn-S, mediante la técnica del depósito químico, obteniendo películas delgadas de CuS de espesores de 200 nm, sobre películas delgadas de SnS(ZB) con 180 nm, reportadas en el capítulo anterior. Cuando las películas de SnS-CuS se someten a tratamientos térmicos post-depósito en atmósfera de nitrógeno, a temperaturas de 350 °C durante 1 h, las capas reaccionan para formar el compuesto ternario Cu_2SnS_3 , cuyos picos concuerdan con los planos de la carta PDF 27-0198, perteneciente al material Cu_2SnS_3 . Para este compuesto se encontró una E_g directa de 0.9 eV, y mediante mediciones de efecto Hall se determinó que las películas son tipo-p, y presentan conductividades de $12 \Omega^{-1}cm^{-1}$, movilidades de $80 cm^2/Vs$, y densidad de portadores de carga de $10^{18} cm^{-3}$, a temperatura ambiente.

Cuando la temperatura del tratamiento post-depósito se eleva a 400 °C manteniendo los parámetros de presión y tiempo, se obtiene el material Cu_4SnS_4 además de la conversión de SnS(ZB) a SnS(OR), lo cual se verifica mediante análisis de XRD identificando los picos de ésta muestra con los planos de la carta PDF 27-0196, para Cu_4SnS_4 , y la carta PDF 39-0354, perteneciente a la *herzenbergita* SnS(OR). De acuerdo a lo analizado, éstas películas presentan una E_g de 1.2 eV, con transiciones directas permitidas; conductividades tipo-p de $0.5 \Omega^{-1}cm^{-1}$ a temperatura ambiente; movilidades de $10 cm^2/Vs$, y densidad de portadores de carga del orden de $10^{17} cm^{-3}$.

Ambos compuestos ternarios Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 presentan el comportamiento típico de la disminución en la conductividad cuando se baja la temperatura, con energías de activación del orden de 0.45 eV y 0.1 eV, a temperatura ambiente, mientras que alrededor de 20 K se tienen 4 y 5.5 meV para Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 , respectivamente.

Los materiales Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 desarrollados en este capítulo, así como el SnS(OR) y SnS(ZB) reportados en el anterior capítulo, fueron incorporados en distintas estructuras fotovoltaicas como materiales absorbedores, lo cual se presenta en el siguiente capítulo.

CAPÍTULO IV: CELDAS SOLARES

IV.1 Introducción

Las películas delgadas de SnS y los compuestos ternarios que forman con CuS, presentan características adecuadas para ser utilizados como componentes absorbedores en celdas solares de película delgada. En el presente capítulo se estudian diversos tipos de estructuras, incorporando sulfuro de cadmio (CdS) por depósito químico, y los compuestos de SnS, SnS-CuS obtenidos por el mismo método, como se presenta en los capítulos II y III. La película de CdS que se obtiene por depósito químico con estructura hexagonal, muestra una brecha de energía de 2.6 eV, con una transmitancia óptica superior al 80 % y conductividad eléctrica en la oscuridad (σ_d) del orden de $10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Se ha reportado que σ puede ser modificada con la aplicación de un tratamiento con HgCl y horneado en aire, para obtener σ_d de $0.05 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y fotoconductividad de $1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [134]. Los resultados y discusiones sobre las distintas heterouniones desarrolladas en este trabajo, se presentan en esta sección.

IV.2 Aspectos teóricos sobre celdas solares

IV.2.1 Ecuación de corriente-voltaje

La ecuación que describe el comportamiento de una celda solar ideal, se puede escribir como [1]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - I_L, \quad (IV.1)$$

donde I_0 , I_L , son la corriente de saturación y la corriente fotogenerada, respectivamente, A es el factor de idealidad, k_B es la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K), q es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C), y T la temperatura, en Kelvin. Esta ecuación se aplica para el caso ideal de una celda solar, donde los efectos de las resistencias en serie (R_S) y paralelo (R_P), no son tomados en cuenta, ya que en el caso ideal se considera que $R_S = 0$, y $R_P = \infty$. Sin embargo, en las celdas solares de película delgada, ésta consideración no es válida y se deben considerar tales efectos. Analizando el circuito equivalente de la celda solar presentado en la figura IV.1, y considerando que la curva $I-V$ se obtiene aplicando un potencial con una fuente externa, llegamos a la siguiente expresión:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV - IR_S}{Ak_B T}\right) - 1 \right] + \frac{(V - IR_S)}{R_P} - I_L \quad (IV.2)$$

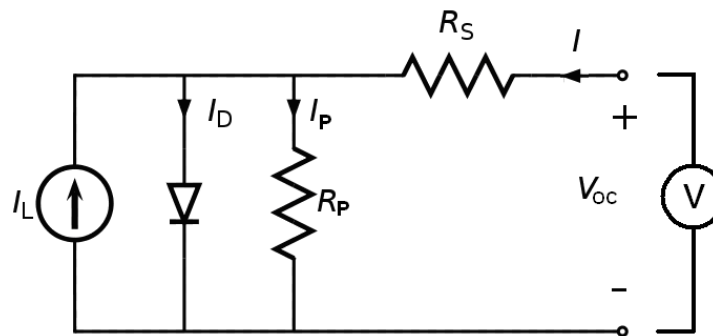


Figura IV. 1. Circuito equivalente de una celda solar.

En las celdas solares de película delgada, los parámetros como R_S , R_P , I_L y A , son dependientes del voltaje y/o de la luz incidente en la celda, y estas dependencias de las variables ocasionan una mayor complicación en el análisis de las celdas. Sin embargo, se ha

publicado información acerca de la simulación de curvas $I-V$ [135-137], donde se incluyen éstos parámetros, utilizando una función conocida como: *Lambert-W*.

- La función *Lambert-W* es definida por la solución de ecuaciones de la forma $W \exp(W) = x$
- Las soluciones basadas en la función *Lambert-W*, son exactas y explícitas.
- La función se originó de un trabajo de *J.H. Lambert*, en una ecuación trinomial que publicó en 1759, y fue discutida por *Euler* en 1779.
- Se ha publicado suficiente trabajo y algoritmos para calcular dicha función.
- Algunos lenguajes de programación como *Matlab*, incluyen librerías con dicha función.

Aplicando la función *Lambert-W*, a la ecuación (2) de la celda solar, nos queda la siguiente ecuación [136]:

$$I = -\frac{V}{R_S + R_P} - \frac{\text{Lambert-W} \left(\frac{R_S I_O R_P \exp \left(\frac{R_P (R_S I_P + R_S I_O + V)}{A V_T (R_S + R_P)} \right)}{A V_T (R_S + R_P)} \right) A V_T}{R_S} + \frac{R_P (I_O + I_P)}{R_S + R_P}, \quad (\text{IV.3})$$

donde V_T se refiere al voltaje térmico (a 300 K, $V_T = 25.86$ mV). Utilizando un programa computacional ó un lenguaje de programación, como *Matlab*, podemos modelar curvas $I-V$ de celdas solares, variando los parámetros: R_S , R_P , I_O , A , y determinar cuanto afectan al comportamiento en las curvas $I-V$.

a) Variación de la resistencia paralelo, R_P

En la figura IV.2 se observa el comportamiento en una celda solar, al mantener fijo el valor de $R_S = 0$ y haciendo variar R_P desde $1 \times 10^8 \Omega$ ó $100 \text{ M} \Omega$ (que se podría considerar como ideal, $R_P = \infty$), hasta valores muy bajos (20Ω). Se observa que conforme disminuyen estos valores, se degrada el factor de forma de la celda solar, FF , desde 0.82 para $R_P = \infty$, hasta 0.25 para $R_P = 20 \Omega$, además de reducirse de manera considerable el voltaje de circuito abierto, V_{OC} . Para comprender este efecto, observamos el circuito equivalente de la celda

solar mostrado en la figura IV.1, y teniendo en cuenta la ley de Ohm ($I = V/R$), el voltaje que se tiene a la salida, V_{OC} , depende directamente del voltaje presente en la resistencia R_P , y dado que ésta disminuye, la caída de voltaje en dicha resistencia también disminuye, reflejándose en la caída del V_{OC} .

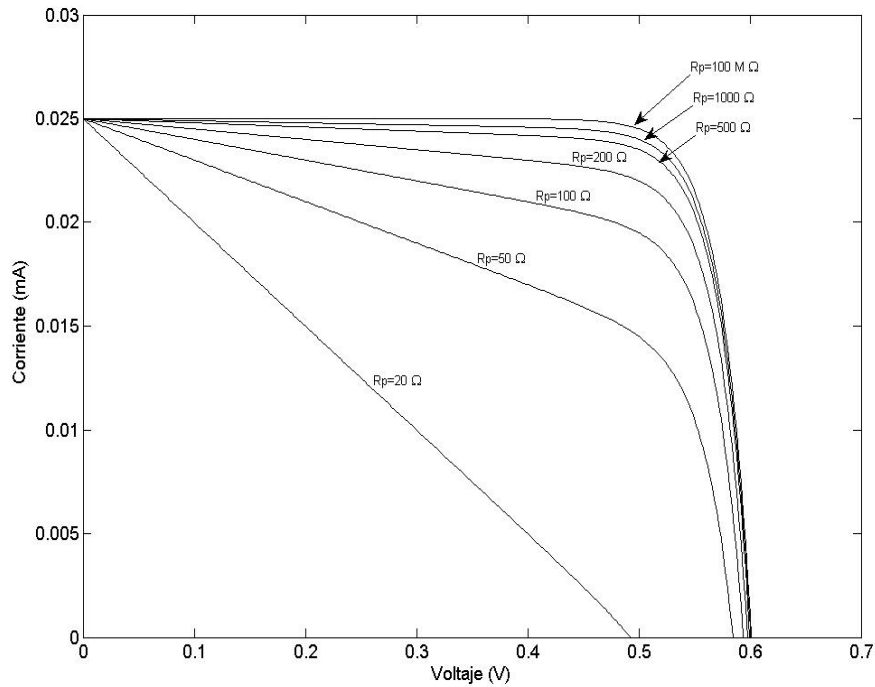


Figura IV. 2. Efecto de la variación de R_P en una celda solar

b) Variación de la resistencia en serie, R_S

La figura IV.3 presenta el comportamiento de la celda solar cuando se mantiene constante $R_P = \infty$, haciendo variar R_S . El incremento en la resistencia en serie de la celda, R_S , afecta directamente al factor de forma, FF , obteniendo valores semejantes al caso anterior: 0.82 para valores de $R_S = 0$, degradándose hasta 0.25 para $R_S = 30 \Omega$. Los valores de I_{SC} se ven afectados ya que de acuerdo con la ley de Ohm, cuando disminuye el valor de R_P , se limita la corriente de salida en la celda solar (figura IV.1).

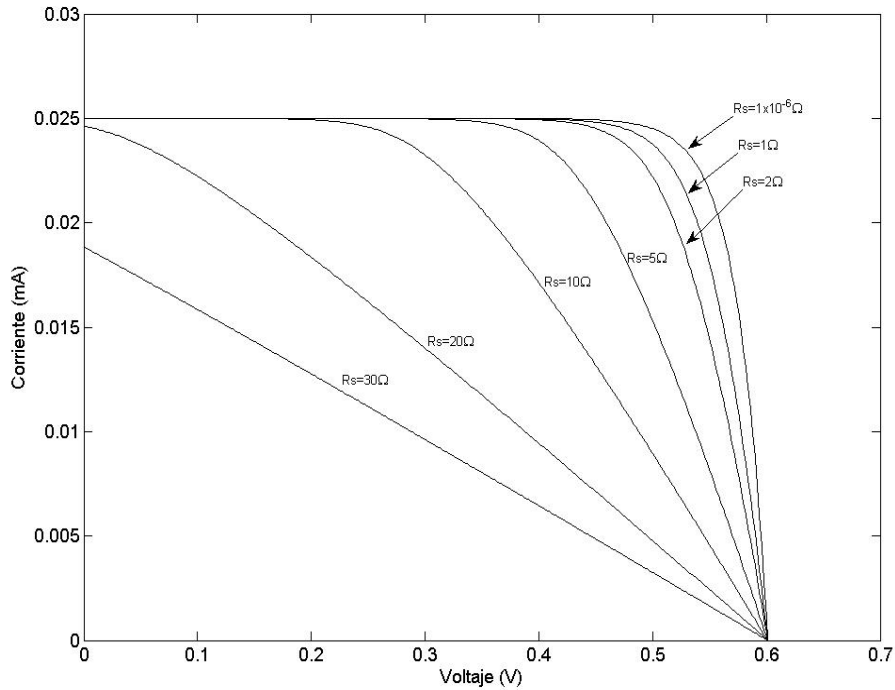


Figura IV. 3. Efecto de la variación de R_S en una celda solar

c) Variación de la corriente de saturación, I_O

La figura IV.4 muestra el efecto que tiene la variación de la corriente de saturación, I_O , en la curva $I-V$ de una celda solar. Suponiendo un valor infinito para R_P , y considerando que cuando $V = V_{OC}$, $I = 0$, entonces, de la ecuación (2) despejamos V_{OC} , y tenemos:

$$V_{OC} = \frac{Ak_B T}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_O} + 1\right), \tag{IV.4}$$

La anterior ecuación explica la razón por la cual, al disminuir la corriente de saturación, se incrementan los valores de V_{OC} , aproximadamente de manera logarítmica al inverso de I_O . Además, la corriente de saturación depende de los siguientes parámetros [113]:

$$I_O = q \left(\frac{p_n D_p}{L_p} + \frac{n_p D_n}{L_n} \right), \tag{IV.5}$$

donde p_n, n_p son los portadores de carga minoritarios (electrones en tipo-p, huecos en tipo-n), D_p, D_n , longitudes de difusión de huecos y electrones L_p, L_n , longitudes de difusión de huecos y electrones, y q la carga electrónica.

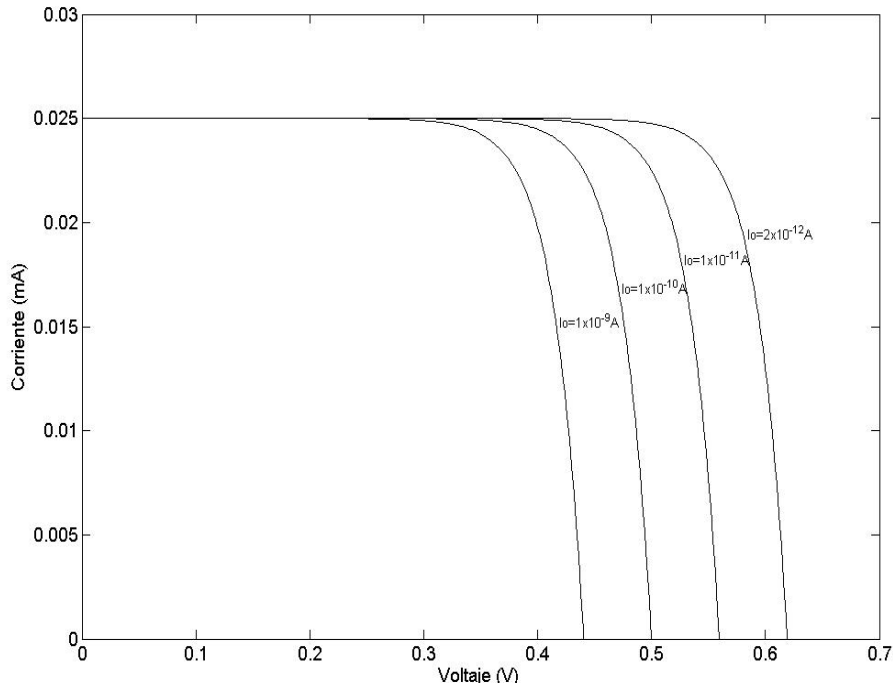


Figura IV. 4. Efecto de la variación de I_0 en una celda solar.

IV.2.2 Cálculos del comportamiento fotovoltaico con SnS como absorbedor

Para realizar una estimación de la eficiencia de conversión óptica del SnS como material absorbedor, empleamos la distribución espectral del flujo de fotones (AM1.5), cuya intensidad es de 1000 W/m^2 . El número total de fotones disponibles de la radiación solar es de $\sim 4.62 \times 10^{21} \text{ (N}_{ph} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-2})$, el cual se obtiene al integrar el espectro AM1.5. Considerando un semiconductor con $E_g = 1.24/\lambda(\mu m)$, podemos calcular la energía utilizada para la generación de pares electrón-hueco que contribuyen en la generación de la potencia eléctrica:

$$E_g \int_0^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) d\lambda. \tag{IV.6}$$

La eficiencia de conversión óptica de la radiación AM1.5 a pares electrón-hueco, se determina mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{optica} = \frac{E_g (eV) * 1.602 \times 10^{-19} \left(\frac{J}{eV}\right) \int_0^{\lambda_g} N_{ph}(\lambda) d\lambda}{1000 \frac{W}{m^2}}. \quad (IV.7)$$

Para estimar la densidad de corriente en función del espesor del material semiconductor absorbedor, se utiliza la ecuación:

$$E_g \int N_{ph}(\lambda) (1 - \exp^{-\alpha d}) (d\lambda), \quad (IV.8)$$

donde: d es el espesor del semiconductor absorbedor en cm, y α es el coeficiente de absorción óptica en función de la longitud de onda (cm^{-1}).

En base a las anteriores estas ecuaciones, y con los resultados de la caracterización óptica para el SnS(ZB) y SnS(OR), podemos hacer una estimación de la máxima corriente que se presentará en celdas solares con este compuesto como absorbedor. Utilizamos los datos del coeficiente de absorción óptica (α) en función de la longitud de onda (λ), ó de la energía de fotones ($h\nu$), para cada material absorbedor. Conociendo la irradiancia espectral de la radiación solar AM1.5, y el número de fotones para cada longitud de onda, podemos estimar la densidad de corriente, considerando que el semiconductor absorbe fotones con energía $\geq E_g$, a una eficiencia cuántica unitaria (un fotón absorbido produce un par electrón-hueco), y las pérdidas por recombinación son nulas. En base a lo anterior, y con la ecuación IV.8, podemos variar el espesor del absorbedor y ver el efecto que esto representa en la densidad de corriente.

En las figuras IV.5 a y b), se observa el espectro AM1.5, donde se marca la absorción para los materiales SnS(ZB) y SnS(OR), con base a sus brechas de energía (1.7 y 1.1 eV, respectivamente) y considerando espesores infinitos. Al integrar éstas áreas, podemos conocer el número total de fotones que se absorben en cada semiconductor, con lo cual se calcula el número de portadores de carga, y con ello, la corriente máxima (óptica) que se

puede generar en las celdas con estos absorbedores, (figura IV.5 c). Para el caso del SnS(ZB) puede obtenerse una densidad de corriente máxima de $\sim 21 \text{ mA/cm}^2$, mientras que para SnS(OR) ésta puede ser de hasta $\sim 44 \text{ mA/cm}^2$. En la figura IV.5 d) se muestra la curva de eficiencia óptica en función de la brecha de energía; para el caso de SnS (ZB) y (OR) como absorbedores, las eficiencias ópticas son de 36 y 45 %, respectivamente.

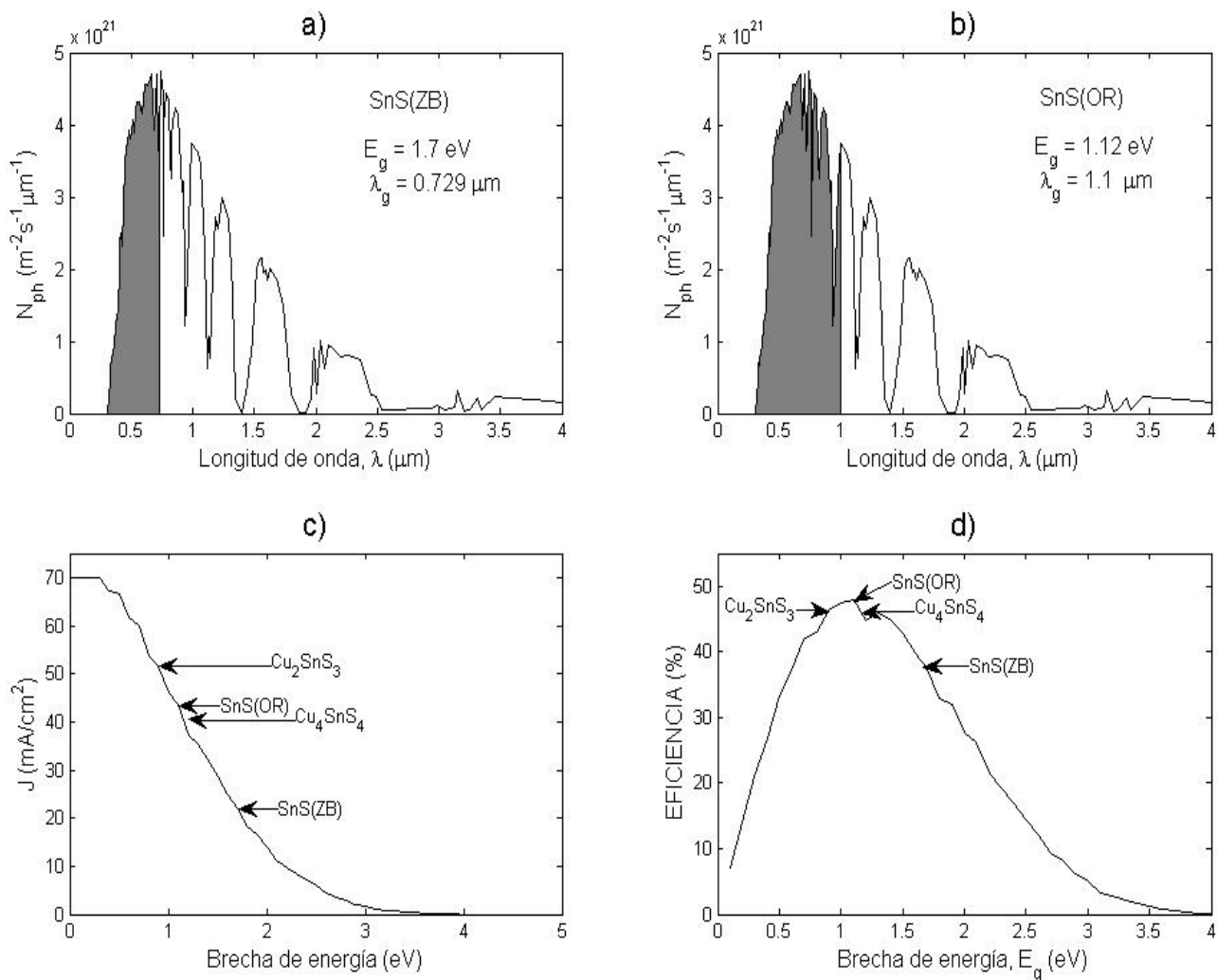


Figura IV. 5. Absorción de la radiación solar AM1.5, para SnS(ZB), a); para SnS(OR), b); cálculo de densidad de corriente en función de la brecha de energía, c); eficiencia óptica, en función de la brecha de energía, d).

IV.2.3 Diagramas de bandas planas

Utilizando los valores de las conductividades y las densidades de los portadores de carga para los materiales reportados en los capítulos II y III, SnS(ZB), SnS(OR) y Cu₂SnS₃, se realiza una estimación del diagrama de bandas planas para estructuras formadas con CdS como material tipo-n ó ventana. Este tipo de diagramas es importante en el desarrollo de estructuras fotovoltaicas, ya que permite visualizar el comportamiento de dichas estructuras. Por medio de este diagrama, se permite obtener el V_{OC} máximo que se puede esperar de la celda, el cual está limitado por el voltaje interno de la unión V_{bi} . Para estos cálculos se emplearon las formulas para la densidad de estados (m^{-3}) en función de la energía, para la banda de conducción (N_C), la banda de valencia (N_V), y las energías de Fermi de los materiales tipo-p (E_{Fp}) y tipo-n (E_{Fn}) [113]:

$$N_C = 2 \left(\frac{m_e^* k_B T}{2 \pi \hbar} \right)^{3/2}, \quad (IV.9)$$

$$N_V = 2 \left(\frac{m_h^* k_B T}{2 \pi \hbar} \right)^{3/2}, \quad (IV.10)$$

$$E_{Fp} = \frac{E_g}{2} - \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right), \quad (IV.11)$$

$$E_{Fn} = \frac{E_g}{2} + \frac{k_B T}{q} \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right), \quad (IV.12)$$

donde m_e^*, m_h^* son las masas efectivas de los electrones y huecos del semiconductor; k_B es la constante de *Boltzmann*, \hbar es la constante reducida de *Planck* (1.055×10^{-34} Js); p_p es la densidad de portadores de carga mayoritarios del semiconductor tipo-p; n_n densidad de portadores de carga mayoritarios del semiconductor tipo-n; n_i densidad de portadores de carga intrínsecos del semiconductor; q es la carga electrónica (1.602×10^{-19} C). Para calcular n_i , se utiliza la siguiente fórmula:

$$n_i = \sqrt{N_V N_C} \exp \left(- \frac{E_g}{2 k_B T} \right). \quad (IV.13)$$

En el caso de los semiconductores SnS(ZB) y SnS(OR), se pueden calcular las densidades de estados en la banda de valencia y en la banda de conducción, ya que se han reportado las masas efectivas de los electrones y huecos para SnS monocristalino [75], los cuales pueden utilizarse para ésta estimación. Dichos valores para m_e^*, m_h^* , reportados en [88] son de 1.62×10^{-32} y 19.5×10^{-30} kg., respectivamente. Para los semiconductores Cu_2SnS_3 y CdS, se puede utilizar la aproximación de:

$$n_i \approx 1 \times 10^{24} \exp\left(-\frac{E_g q}{2 k_B T}\right). \quad (IV.14)$$

La afinidad electrónica (AE) se define como la cantidad de energía liberada por un ión con carga negativa, con lo cual se convierte en un átomo eléctricamente neutro, lo cual se puede representar por la siguiente ecuación:



La energía de ionización (EI) es la cantidad de energía que se requiere para separar el electrón menos fuertemente unido de un átomo neutro en su estado fundamental (estado energético más bajo), mientras que la electronegatividad (EN), es la capacidad de un átomo de un elemento de atraer hacia sí los electrones compartidos de su enlace covalente con un átomo de otro elemento. La electronegatividad de un átomo se puede calcular con:

$$EN = \frac{1}{2}(EI + AE). \quad (IV.16)$$

Para calcular la electronegatividad de un compuesto ($A_x B_y$), se realiza el promedio geométrico de los átomos que forman el compuesto, mediante la formula [138]:

$$EN_{Comp} = \left[(EN)_A^x (EN)_B^y \right]^{1/(x+y)}. \quad (IV.17)$$

Conociendo la electronegatividad del compuesto semiconductor (ecuación IV.17), y tomando en cuenta que en semiconductores la electronegatividad corresponde al nivel de

Fermi intrínseco ($E_g/2$), es posible calcular la afinidad electrónica (χ) del semiconductor, mediante la ecuación:

$$\chi = EN_{Comp} - \frac{E_g}{2}. \quad (IV.18)$$

La afinidad electrónica de un semiconductor, es una energía referida desde el nivel de vacío hasta la banda de conducción del material. Calculando el nivel de Fermi del semiconductor (ecuaciones IV.11 ó IV.12), se puede obtener la función de trabajo (Φ) del semiconductor, la cual es la energía referida al nivel de vacío y al nivel de Fermi del material semiconductor:

$$\Phi = \chi + (E_g - E_F). \quad (IV.19)$$

En la tabla IV.1 se muestran los parámetros de afinidades electrónicas (χ), brechas de energía (E_g), niveles de Fermi (E_F), y las funciones de trabajo (Φ) de los semiconductores involucrados en la formación de estructuras fotovoltaicas.

Tabla IV.1. Propiedades de los semiconductores, para los diagramas de bandas

Semiconductor	χ (eV)	E_g (eV)	E_F (eV)	Φ (eV)
<i>SnS(ZB)</i>	4.28	1.7	0.59	5.39
<i>SnS(OR)</i>	4.57	1.12	0.193	5.49
<i>CdS</i>	4.8	2.5	2.29	5.01
<i>Cu₂SnS₃</i>	4.78	0.9	0.0065	5.673
<i>Ag</i>				4.73

Con los datos de la tabla IV.1, es posible hacer una estimación de los diagramas de bandas para las diferentes estructuras fotovoltaicas. En la figura IV.6, se muestran dichos diagramas para estructuras del tipo: CdS-SnS(ZB)-Ag; CdS-SnS(OR)-Ag; CdS-SnS(ZB)-SnS(OR)-Ag; y CdS-SnS(ZB)-Cu₂SnS₃-Ag. De acuerdo a los diagramas, en las estructuras se esperan valores de V_{bi} en el intervalo de 280 a 650 mV.

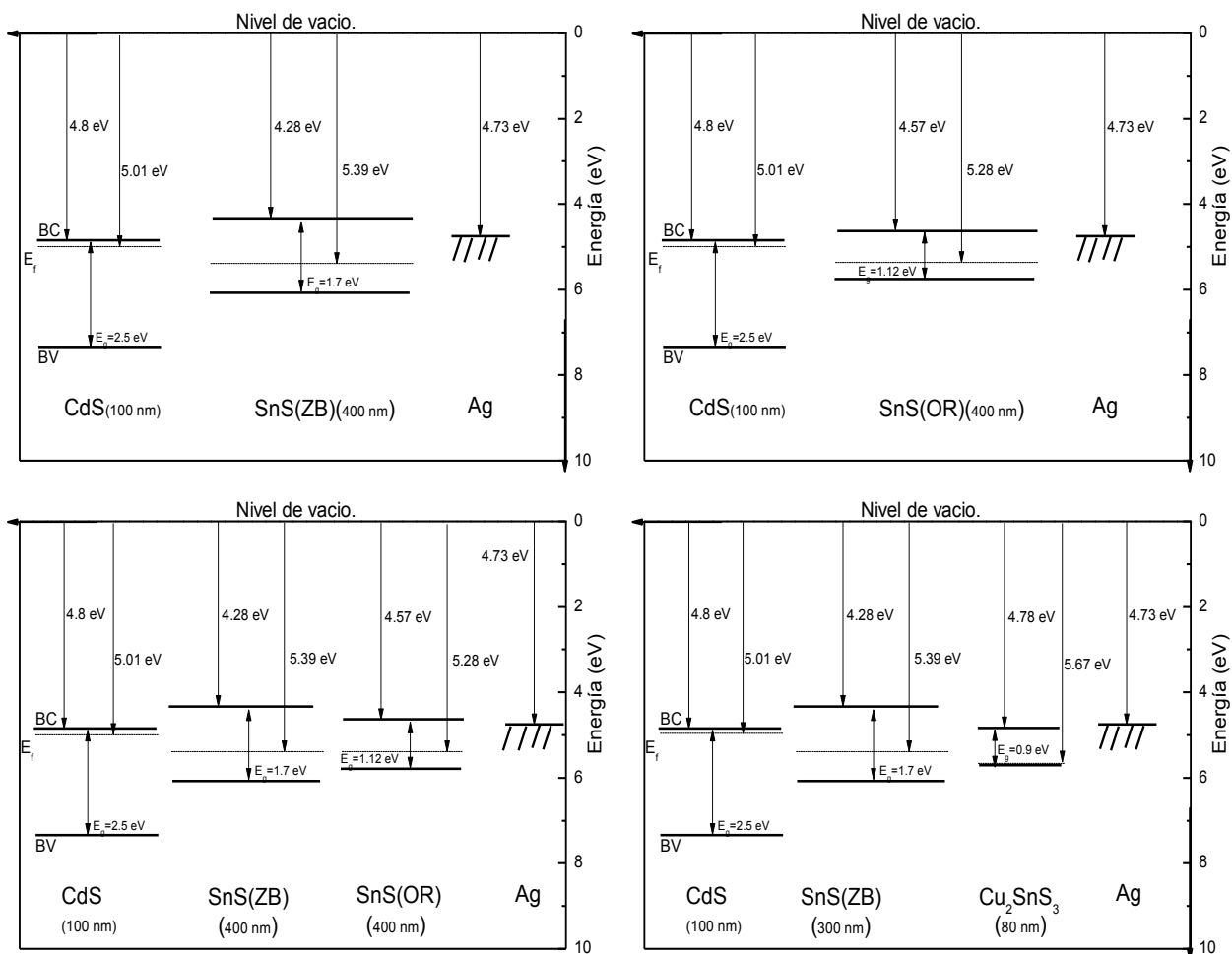


Figura IV. 6. Diagramas de bandas planas para las diferentes estructuras realizadas en este trabajo.

VI.3 Desarrollo de celdas solares

En todas las celdas se depositaron películas delgadas de CdS (~ 100 nm), sobre los sustratos de vidrio con recubrimiento conductor de SnO₂:F (TEC-15). Posteriormente fueron depositadas las capas de los materiales absorbentes SnS(ZB) y SnS(OR), reportados en el capítulo II, para formar estructuras de los tipos: SnO₂:F-CdS-SnS(ZB)-Ag; SnO₂:F-CdS-SnS(OR)-Ag; SnO₂:F-CdS-SnS(ZB)-SnS(OR)-Ag.

Estructuras con capas de CuS (capítulo III) sobre las películas de SnS(ZB), y con tratamientos térmicos en aire y nitrógeno; además de estructuras con sulfuro de plomo,

depositado sobre SnS(OR), son incluidas: $SnO_2:F-CdS-SnS(ZB)-Cu_2SnS_3-Ag$; $SnO_2:F-CdS-SnS(ZB)-PbS-Ag$; $SnO_2:F-CdS-SnS(OR)-PbS-Ag$.

VI.3.1 Materiales empleados

i) Reactivos: Acetato de cadmio [Reactivo *J.T.Baker*], citrato de sodio [Reactivo *J.T.Baker*], tiourea (TU) (H_2NCONH_2), y 30% amoniaco acuoso (NH_4OH),

ii) Sustratos: Se utilizó como sustrato de depósito vidrio comercial TEC-15, el cual tiene un recubrimiento transparente de oxido conductor ($SnO_2:F$), con una resistencia de cuadro de 15-20 Ω (suministrados por *Pilkington, Toledo*). Estos fueron cortados en piezas de 2.5 cm. x 7.5 cm., se lavaron con agua y detergente, y se enjuagaron con agua destilada. Posteriormente se secaron con una pistola de aire, y se introdujeron a los baños correspondientes.

VI.3.2 Depósito de heteroestructuras

i) Películas de CdS: Se utilizaron los sustratos de vidrio con recubrimiento conductor, TCO, mencionados anteriormente, los cuales se introducen en el baño químico de CdS, el cual consiste en los siguientes componentes [134,139]: 30 ml de ~ 0.1 M acetato de cadmio, 10 ml de ~ 1 M citrato de sodio, 10 ml de ~ 15 M amoniaco (aq), 8 ml de ~ 1 M tiourea y por último agua para completar el volumen de 100 ml. El baño se mantiene a una temperatura de 80 °C, por un tiempo de ~ 2 h, con lo cual se obtienen películas de CdS con espesores de aprox. 0.1 μm .

ii) Películas de SnS(ZB): Los sustratos de vidrio conductor con la capa de CdS, fueron transferidos al baño que contiene cloruro de estaño di-hidratado ($SnCl_2 \cdot 2H_2O$), disuelto en una solución de ácido acético y ácido clorhídrico, y el baño se completo con trietanolamina, amoniaco y tioacetamida, para obtener películas de SnS(ZB), como se describe en el capítulo II. La temperatura de este baño se mantuvo a 23 °C, por un tiempo de 6 h, ó 20 °C, 10 h, alcanzando en ambas condiciones, espesores máximos de ~ 0.1 μm de SnS(ZB) sobre la capa de CdS.

iii) Películas de SnS(OR): Debido a la brecha de energía de 1.1 eV que presenta el SnS(OR), se utilizó en una estructura que combina como absorbedores los materiales SnS(ZB)/SnS(OR). Con esto se espera incrementar la densidad de corriente de la estructura, debido a que se tiene una mayor absorción del espectro de radiación. Para este depósito se utilizaron sustratos de vidrio conductor con la capa de CdS, para formar estructuras con SnS(OR) como absorbedor, al igual que en el caso de las celdas con SnS(ZB)/SnS(OR), con una capa de CdS y SnS(ZB) previamente depositadas, ambas con espesores de 100 nm. Ambas estructuras fueron introducidas al baño reportado en el capítulo II: sal de SnCl₂·2H₂O disuelta en acetona, trietanolamina, tioacetamida y amoníaco. Las temperaturas de depósito fueron de 40 °C para espesores de la capa de SnS(OR) de ~ 0.25, 0.35 y 0.5 μm, con tiempos de depósito de 8, 12 y 22 h, respectivamente. Se puede elevar la temperatura hasta 60 °C, durante 6 h, para obtener espesores de ~ 500 nm.

iv) Películas de CuS: Para formar una capa del material ternario Cu₂SnS₃ en las estructuras, se utilizaron sustratos de vidrio conductor, donde previamente se realizaron depósitos sucesivos de SnS(ZB), con espesores de ~ 400 nm. Estos sustratos fueron introducidos al baño de CuS que contiene: cloruro de cobre, trietanolamina, amoníaco, hidróxido de sodio y tiourea. Se realizaron depósitos de 50 min. obteniendo espesores de ~ 100 nm de CuS. La estructura fue horneada en nitrógeno, a una temperatura de 315 °C, para la formación del compuesto ternario.

v) Películas de PbS: Se utilizó la película de sulfuro de plomo en las estructuras, en lugar de la capa de CuS, ya que debido a la brecha de energía que presenta el plomo, la cual es menor de 0.7 eV, se tiene una mayor absorción del espectro, y por lo tanto, se podría obtener una mayor densidad de corriente. Para el depósito de la película de PbS, se utilizaron sustratos de vidrio conductor con capas de CdS (100 nm), y SnS(ZB-100 nm), depositadas previamente, para la estructura con SnS(ZB)/PbS como absorbedor. También, se utilizaron sustratos con CdS (100 nm), y SnS(OR-300 nm), para la estructura con SnS(OR)/PbS como absorbedor. Ambos sustratos, se introdujeron al baño de PbS, reportado en [99], el cual contiene nitrato de plomo, hidróxido de sodio, tiourea y trietanolamina. El

baño se mantuvo a una temperatura controlada de 40 °C, durante 2 h, obteniendo espesores de ~ 300 nm.

VI.3.3 Electrodo

Los electrodos utilizados en las estructuras fotovoltaicas, fueron de pintura de plata (Ag), de la marca *Dupont*, y también en algunos casos, se emplearon electrodos evaporados de diferentes metales: In (99.999%), Sn (99.999%), y Ag (99.99%), todos estos de la marca *Aldrich*, como contactos frontales. En algunos casos se realizó la evaporación de Ag sobre una capa de pintura de carbón. Mientras que, en todos los casos, el contacto posterior se realizó con el vidrio conductor (TCO) utilizado como sustrato. La evaporación fue realizada en vacío de $1-2 \times 10^{-5}$ mTorr utilizando una malla metálica con perforaciones, de modo que el área de los electrodos en la estructura fotovoltaica es de 4 mm^2 .

VI.3.4 Caracterización

La característica corriente-voltaje de las estructuras, fue medida utilizando una fuente de voltaje programable *Keithley 230*, con la cual se aplicó un barrido de voltaje a las estructuras fotovoltaicas, desde -0.4 V, hasta 0.7 V, en pasos de 20 mV, y mediante un electrómetro marca *Keithley 619*, se midió la corriente para cada voltaje aplicado. Las mediciones se realizaron en la oscuridad y bajo la iluminación de una lámpara de tungsteno-halógeno, de 3 kW/m^2 de intensidad, utilizando filtros de la marca *Oriel* para controlar la intensidad de iluminación. Así se obtienen las mediciones de curvas $I-V$, con las condiciones cercanas al estándar para este tipo de mediciones (AM1.5, 25°C, 100 mW/cm^2).

VI.4 Resultados de las estructuras

a) $\text{SnO}_2:\text{F}-\text{CdS}-\text{SnS}(\text{ZB})-\text{Ag}$

En la figura IV.7, muestra la curva $I-V$ de la estructura con SnS(ZB) con espesores de 400 nm, y contactos de pintura de plata para un área de 2 mm^2 . La estructura no se sometió a ningún tratamiento térmico. Presenta valores de $V_{OC} = 380 \text{ mV}$ e $I_{SC} = 5 \times 10^{-7} \text{ A}$ ($J_{SC} = 0.025 \text{ mA/cm}^2$), debido a la alta resistencia que presenta la capa de SnS(ZB).

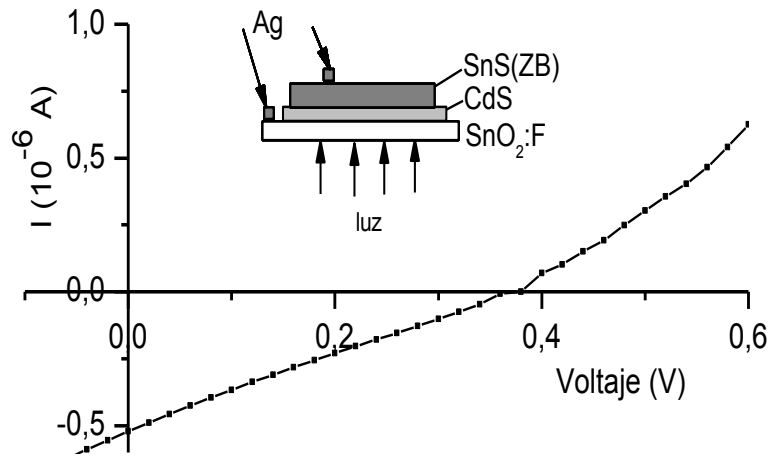


Figura IV. 7. Curvas I - V bajo iluminación de las estructuras fotovoltaicas utilizando el SnS(ZB), sin ningún tratamiento térmico.

b) SnO₂:F-CdS-SnS(OR)-Ag

En la figura IV.8 se muestran las curvas I - V en oscuridad é iluminación de la estructura fotovoltaica sin hornear, y horneara en nitrógeno, a 300 °C. La capa de SnS(OR) tiene un espesor de ~ 400 nm, contactos de pintura de plata (2 mm²). El efecto del horneado se observa en el incremento que se tiene en I_{SC} , llegando hasta 5×10^{-6} A (0.25 mA/cm²), debido al aumento en la conductividad de la película de SnS(OR), mientras que el V_{OC} en ambas estructuras es de aprox. 370 mV. Los factores de forma FF , en ambas curvas se ven muy bajos, del orden de 0.25, debido al alto valor de R_S ocasionado por los contactos.

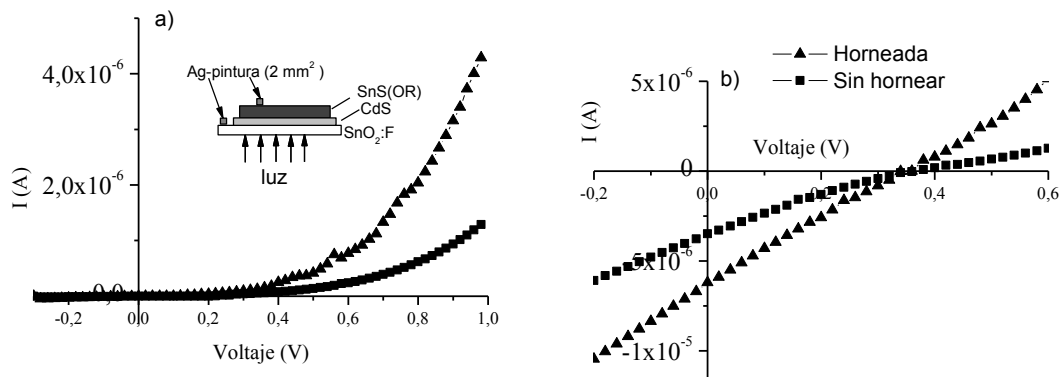


Figura IV. 8. Curvas I - V de la estructura fotovoltaica SnO₂:F-CdS-SnS(OR) antes y después de hornear en N₂: a) en oscuridad; y b) bajo iluminación.

c) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/metal}$

La combinación de los dos tipos de sulfuros de estaño, SnS(ZB) y SnS(OR), como absorbedores, es con la finalidad de mejorar la densidad de corriente, debido a que se absorbe una mayor región del espectro de irradiancia. Cuando se utiliza pintura de plata como electrodo de metal en este tipo de estructuras, las curvas $J-V$ bajo iluminación muestran un $V_{OC} = 560$ mV, y valores muy bajos de $J_{SC} = 0.016$ mA/cm² (figura IV.9 a), además de que la forma de la curva en la oscuridad (figura IV.9 b) indica una mala rectificación. El V_{OC} observado inicialmente, decae hasta 380 mV, mientras que la corriente permanece baja, lo cual sugiere que existe una degradación de la capa superior de SnS(OR) y el electrodo de pintura de plata.

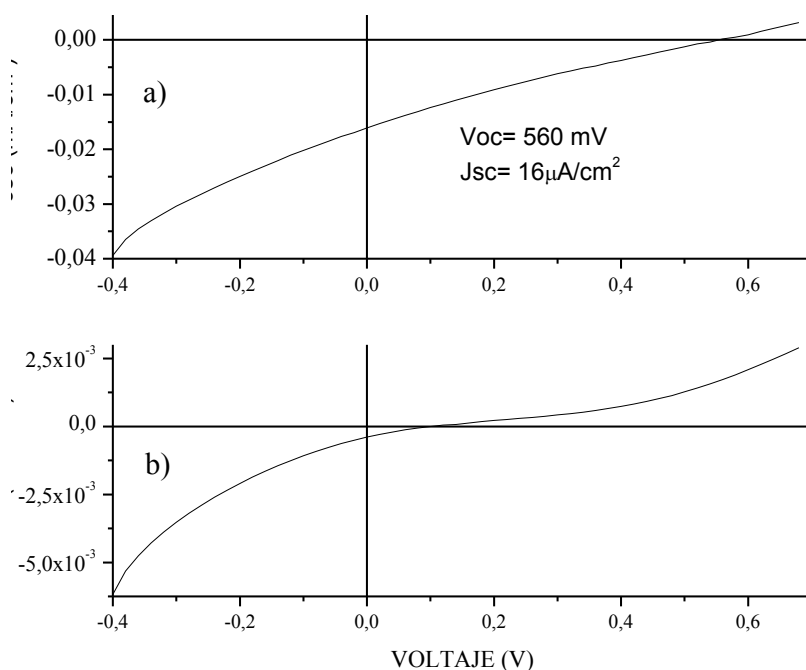


Figura IV. 9. Curvas $J-V$ de estructuras del tipo: TCO-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/Ag, con pintura de plata como electrodo, en iluminación, a) y oscuridad, b).

Para solucionar el problema con la pintura de plata, se evaporaron diferentes metales: In, Sn y Ag, sobre la capa superior SnS(OR), como contactos frontales, evaporando en todos los casos 35 mg del metal. Los resultados de las curvas $J-V$ en oscuridad, figura IV.10 a), muestran una mejor rectificación con la utilización de estos electrodos, en lugar de la pintura de plata, mientras que para el caso de las curvas bajo iluminación de la figura IV.10 b), los resultados son: para electrodos de Sn, se tiene $V_{OC} = 380$ mV, $J_{SC} = 0.8$ mA/cm² y

$FF = 0.35$. Con electrodos de In: $V_{OC} = 360$ mV, $J_{SC} = 0.6$ mA/cm² y $FF = 0.34$; finalmente con Ag se tiene: $V_{OC} = 370$ mV, $J_{SC} = 0.7$ mA/cm² y $FF = 0.46$.

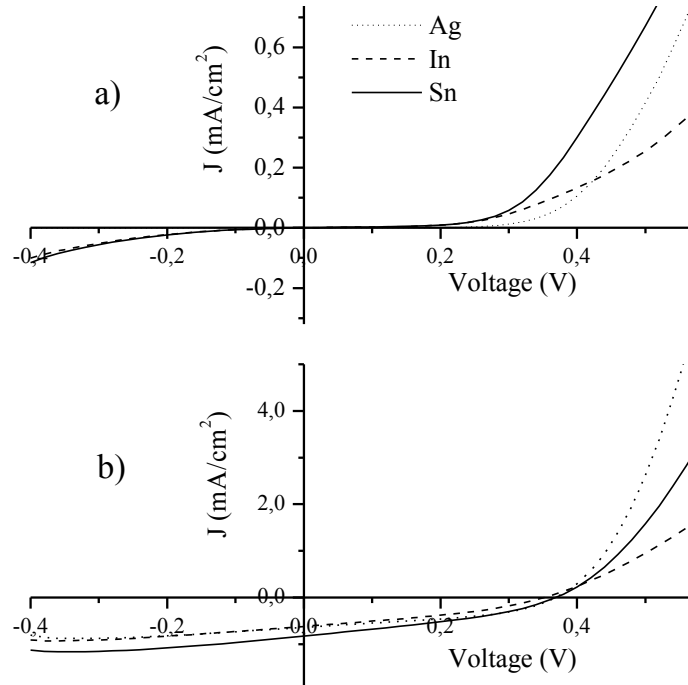


Figura IV. 10. Curvas J - V para estructuras fotovoltaicas TCO-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/metal, con diferentes electrodos evaporados de metales: In, Sn y Ag.

De la figura anterior, se puede observar que los valores de J_{SC} y V_{OC} de las estructuras con diferentes electrodos son muy similares. La resistencia en serie R_S , es diferente para cada uno de los casos, ya que tiene una fuerte dependencia de los electrodos. Siguiendo la metodología reportada en [140], al graficar dV/dJ contra $(J+J_{SC})^{-1}$, de acuerdo a la ecuación:

$$\frac{dV}{dJ} = R_S + \frac{Ak_B T}{q} (J + J_L)^{-1}, \quad (IV.20)$$

el intercepto indica el valor de R_S , mientras que de la pendiente, podemos obtener el factor de idealidad de la estructura. Los resultados se comparan con los obtenidos de la simulación con la función *Lambert-W* (ecuación 3). Las resistencias en serie debidas a los diferentes electrodos, son: con In- $24 \Omega \text{ cm}^2$, Sn- $8 \Omega \text{ cm}^2$ y Ag- $3.4 \Omega \text{ cm}^2$. Estos resultados y los valores de factor de llenado (FF), que se tienen con los diferentes electrodos, sugieren que

las estructuras fotovoltaicas con contactos de plata evaporada presentan las mejores características. En la tabla IV.2, se resumen las propiedades para los diferentes electrodos.

Tabla IV.2. Parámetros de las estructuras con diferentes electrodos metálicos evaporados.

Parámetros	Metal		
	Sn	In	Ag
V_{oc} (mV)	380	360	370
J_{sc} (mA/cm ²)	0.8	0.6	0.7
R_s (Ωcm^2)	8	24	3.4
FF	0.35	0.34	0.46
η (%)	0.106	0.073	0.119

Para mejorar la densidad de corriente en las estructuras desarrolladas, incrementando el espesor del material absorbedor SnS(OR), se realizó un análisis teórico de cómo se afecta la densidad de corriente conforme cambian los espesores de los materiales presentes en la estructura. Esta simulación se realizó en *Matlab* utilizando la ecuación IV.7, y es semejante a la presentada en la figura IV.5 c), pero ahora se toman en cuenta dos absorbedores con diferentes brechas de energía, diferentes coeficientes de absorción óptica, y espesores limitados, SnS(ZB), y SnS(OR). Debido a que la película de SnS(OR) tiene brecha de energía de ~ 1.1 eV, y se pueden obtener espesores de hasta 500 nm en un solo depósito, se optó por dejar fijo el espesor de SnS(ZB) en valores de 50, 100 y 200 nm, y variar el espesor de SnS(OR) desde 0.05 μm hasta 0.5 μm . En esta simulación no se considera la absorción de la capa CdS ya que es el material tipo-n, ó ventana, y puede considerarse despreciable su absorción óptica, comparada con la del SnS.

Se estimó el valor máximo para J_{sc} que se podría alcanzar en la estructura, suponiendo una eficiencia cuántica unitaria, y que cada electrón generado, participará en la generación de

corriente. Se utilizó el espectro de radiación solar AM1.5 (1 kW/m^2), y se calculó el número de fotones que se absorben en el material SnS(ZB). Los fotones que no son absorbidos por el SnS(ZB), entran al segundo semiconductor SnS(OR), y se realiza nuevamente el cálculo de los fotones que ahí se absorben. Los resultados se muestran en la figura IV.11.

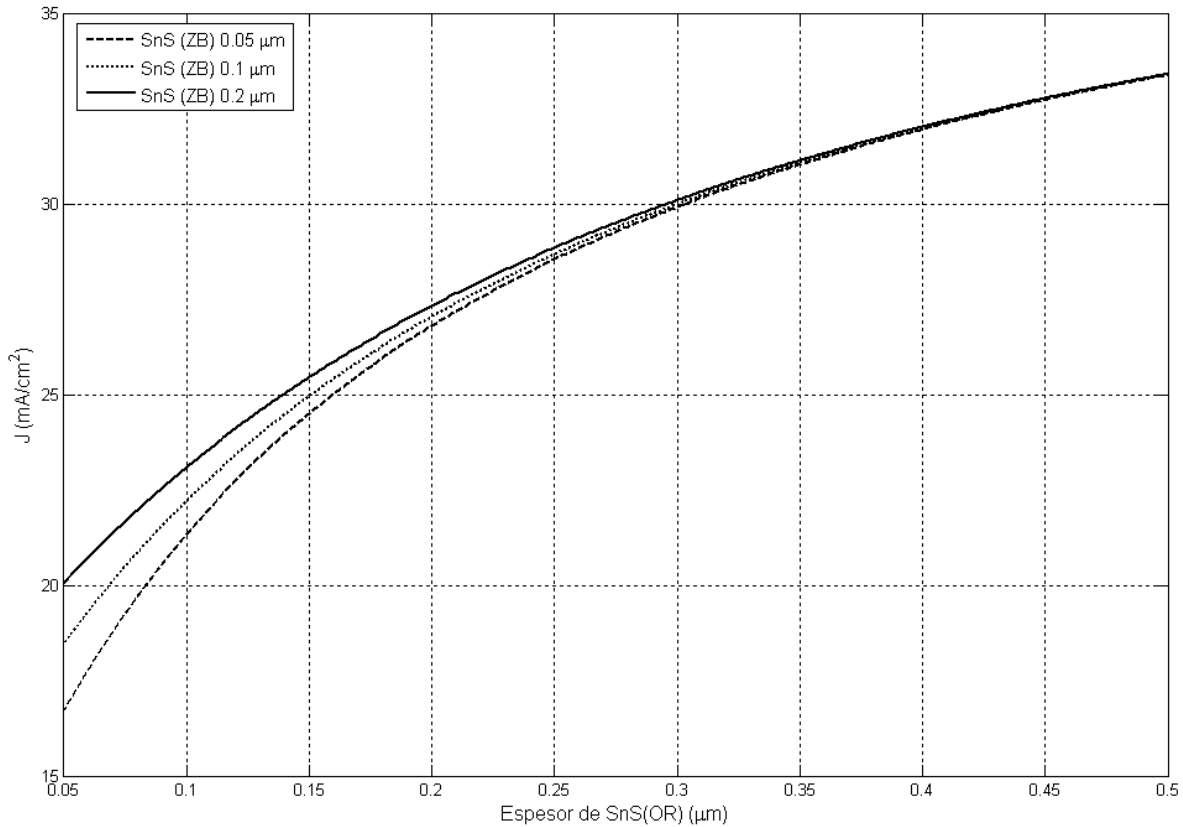


Figura IV. 11. Análisis teórico de la densidad de corriente esperada en la estructura TCO-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/Ag, como función del espesor de los materiales SnS(OR) y SnS(ZB).

Estos resultados muestran que en la combinación de los dos absorbedores, cuando el espesor de la capa de SnS(OR) es de $0.25 \mu\text{m}$ ó mayor, el efecto del espesor de la capa SnS(ZB), es despreciable. Esto se debe a que la brecha de energía de la capa de SnS(OR) es de $E_g \sim 1.1 \text{ eV}$, por lo cual, tiene un mayor dominio en la absorción de fotones que el SnS(ZB), cuya brecha es de $\sim 1.7 \text{ eV}$. La mayor parte de los portadores de carga son generados en el SnS(OR), sin embargo, cuando en las estructuras desarrolladas no se tiene la capa de SnS(ZB), los resultados no son buenos, lo cual sugiere que la capa de SnS(ZB) además de apoyar en la absorción, hace un buen acople entre la capa de SnS(OR) y el CdS, mejorando las densidades de corriente de la estructura.

En base a los análisis anteriores, se prepararon estructuras fotovoltaicas con SnS(ZB)/SnS(OR) como absorbedores, dejando fijo un espesor de $0.1 \mu\text{m}$ para SnS(ZB), y variando los espesores de SnS(OR), con 0.25 , 0.35 y $0.5 \mu\text{m}$. Las características J - V en la oscuridad muestran una excelente rectificación para los tres espesores utilizados, como se observa en la figura IV.12 a). Para las curvas bajo iluminación de la figura IV.12 b), se observan buenas formas de las curvas con valores de V_{OC} muy semejantes. Las densidades de corriente en las estructuras se incrementan conforme aumenta el espesor de SnS(OR), de acuerdo a lo esperado, obteniendo valores semejantes de 0.76 y 0.81 mA/cm^2 , para los espesores de 0.25 y $0.35 \mu\text{m}$ respectivamente, mientras que para el espesor de $0.5 \mu\text{m}$ de SnS(OR), se obtiene la máxima densidad de corriente de 1.23 mA/cm^2 . En esta última muestra, la resistencia en serie R_S , es mayor que en los dos casos anteriores debido al aumento del espesor en el absorbedor.

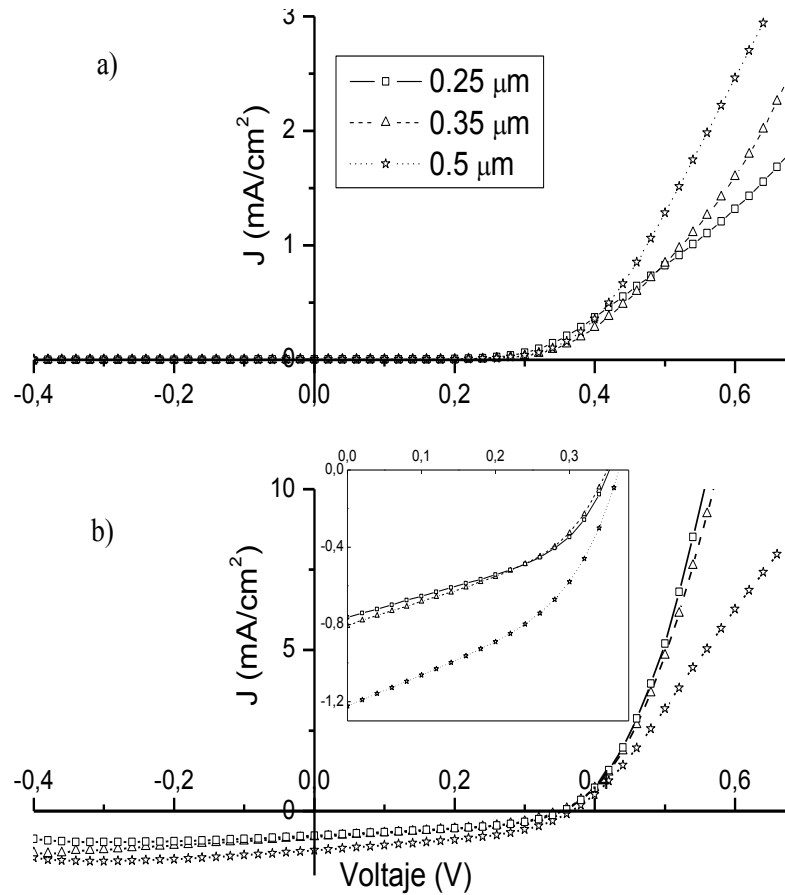


Figura IV. 12. Curvas J - V , para estructuras TCO-CdS-SnS(ZB)/SnS(OR)/Ag-evaporado, con diferentes espesores de SnS(OR), en oscuridad, a), y bajo iluminación (1 kW/m^2), b).

Los principales parámetros de estas estructuras, evaluados con los procedimientos reportados en [140], y mediante la función *Lambert-W*, están colocados en la tabla IV.3:

Tabla IV.3. Principales parámetros de las estructuras fotovoltaicas con espesor de SnS(OR) variable, y contactos evaporados de Ag.

Parámetros	Espesor de SnS(OR)		
	0.25 μm	0.35 μm	0.5 μm
V_{OC} (mV)	350	350	370
J_{SC} (mA/cm ²)	0.76	0.81	1.23
R_S (Ωcm^2)	5.6	6.6	20
R_P (Ωcm^2)	1,120	800	720
J_0 (A/cm ²)	6×10^{-7}	3.5×10^{-7}	5×10^{-7}
FF	0.44	0.42	0.44
η (%)	0.11	.12	0.2

Mediante depósitos sucesivos, se incrementó el espesor del SnS(OR) obteniendo un espesor de $\sim 1.7 \mu\text{m}$. Se completó la estructura manteniendo los espesores de $0.1 \mu\text{m}$ para CdS y SnS(ZB), finalizando con electrodos evaporados de plata de 40 nm de espesor. Para este tipo de estructuras se observó una degradación de los contactos de plata evaporada: recién colocados presentan una resistencia menor a 1Ω (en área de 0.04 cm^2), y la tonalidad típica de la plata. Un par de días después de haberlos evaporado, su resistencia aumenta (del orden de $\text{k}\Omega$) y se tornan de un color gris opaco. Lo anterior sugiere la formación de Ag_2S entre la plata evaporada y la película de SnS, ocasionando una pérdida en la densidad de corriente y en el voltaje de circuito abierto de la estructura. Para evitar este problema se colocó una capa de pintura de carbón sobre la película de SnS, sobre ésta se evaporaron los contactos de plata, evitando el contacto directo entre Ag – SnS, y resultando en los mismos valores de J_{SC} , V_{OC} y FF de la estructura fotovoltaica.

Se observó también, que al hornear las estructuras en atmósfera de N_2 a temperaturas de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min. - 1 h , resulta en un aumento en la densidad de corriente de la celda

debido al incremento en la conductividad de la capa SnS(OR), pero el V_{OC} de la estructura se ve reducido. Esto sugiere que a 350 °C se tiene la formación de una capa superficial muy delgada de SnS₂, el cual es un material semiconductor tipo-n [79], resultando en una estructura: n-CdS/p-SnS(ZB)/p-SnS(OR)/n-SnS₂, la cual explica la disminución del V_{OC} . La formación de dicho material (SnS₂) se debe a la contaminación del horno de vacío (en el cual se aplican los tratamientos térmicos a las estructuras), con residuos de azufre que a éstas temperaturas se incorporan formando dicha fase. Cuando la estructura no es horneada en N₂, la densidad de corriente es muy baja y el factor de forma esta por debajo de 0.35, pero el V_{OC} es superior a 400 mV.

En la figura IV.13 se muestra la característica $J-V$ y los parámetros de la mejor estructura obtenida, utilizando la pintura de carbón y Ag evaporada, con una eficiencia de 0.4 % utilizando solamente SnS como material absorbedor.

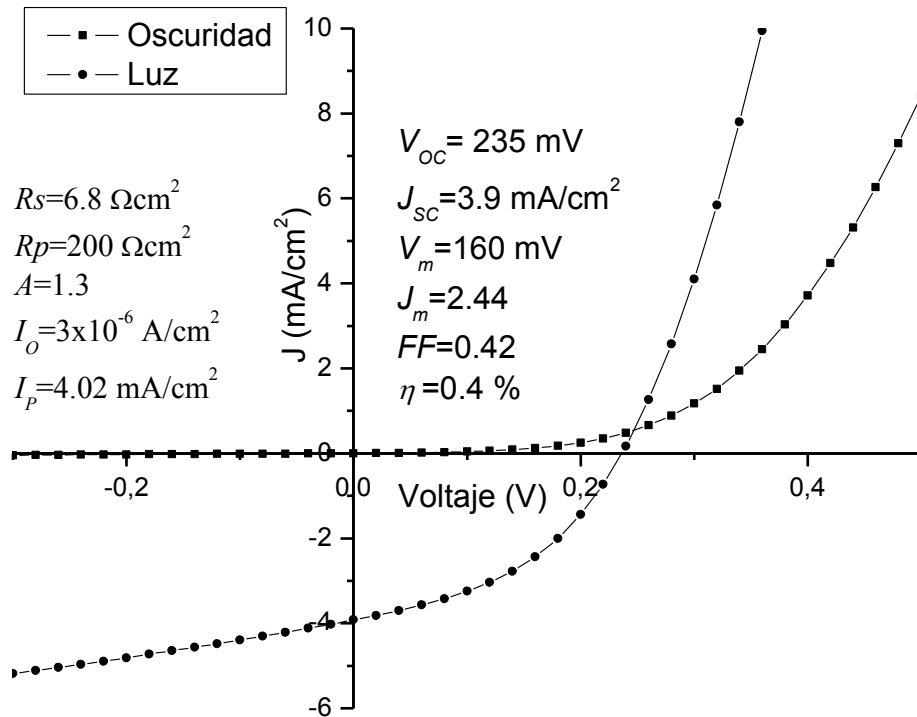


Figura IV. 13. Curva $J-V$ de la mejor estructura obtenida con SnS(ZB)-0.1 μm , y SnS(OR)-1.7 μm , como absorbedores, con todos sus parámetros.

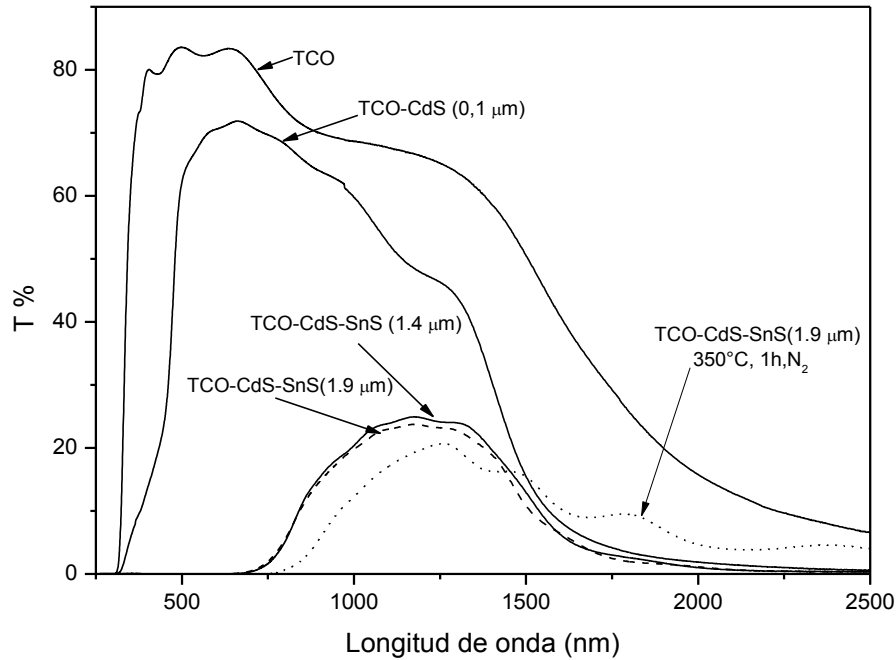


Figura IV. 14. Transmitancia de la estructura fotovoltaica con las mejores características.

La figura IV.14, muestra la transmitancia de todas las capas de la celda anterior, desde el vidrio con recubrimiento conductor (TCO), el cual se ve que reduce un 20 % de la transmitancia en la región visible del espectro, seguida por la capa de CdS que reduce otro 10 %, y después las capas del material absorbedor, en las cuales se observa que prácticamente todo el espectro visible ha sido absorbido en estas capas.

d) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-Cu}_2\text{SnS}_3\text{-Ag}$

La figura IV.15 muestra las curvas J - V en iluminación y oscuridad, para estructuras con la capa del material ternario Cu_2SnS_3 . La estructura se completó con contactos de pintura de plata con un área de 0.02 cm^2 , con las siguientes características: $V_{OC} = 340 \text{ mV}$, $J_{SC} \sim 6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.36$, y $\eta \sim 0.87 \%$.

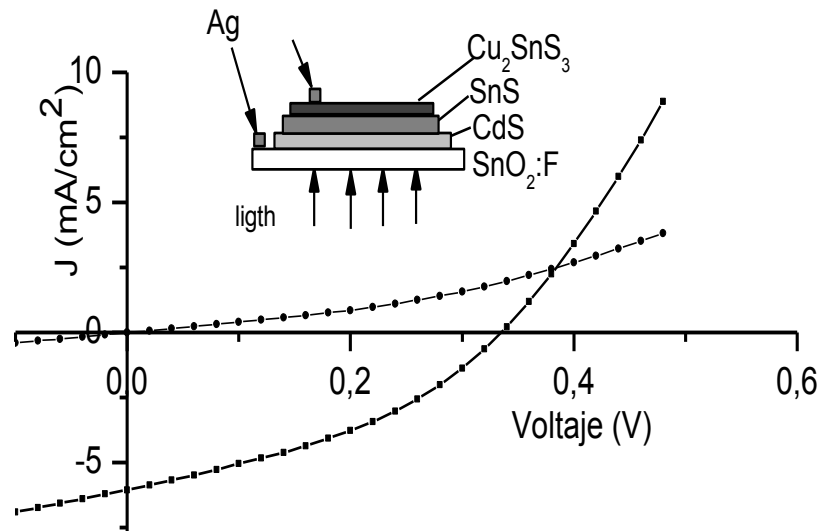


Figura IV. 15. Curva J - V en iluminación y oscuridad, de la estructura con SnS(ZB)- Cu_2SnS_3 .

En la anterior estructura, una parte superficial de la película de SnS(ZB) reacciona con el CuS, formando en la superficie el material de composición ternaria Cu_2SnS_3 . Esto se demuestra con un análisis de difracción de rayos-X en ángulo rasante de 0.5° , mostrado en la figura IV.16, donde se muestra la correspondencia con la carta PDF# 27-0198, del material Cu_2SnS_3 . El espesor de CuS ~ 100 nm, requiere de aprox. 70 nm de SnS(ZB) para la formación del material ternario. Debido a que el espesor de SnS(ZB) es de ~ 400 nm, después de reaccionar con el CuS, quedan cerca de 300 nm de SnS(ZB). Es por esto que en el patrón de XRD de la estructura, se observan los picos de SnS(ZB) aún cuando el ángulo rasante utilizado en la medición de XRD, es de 0.5° .

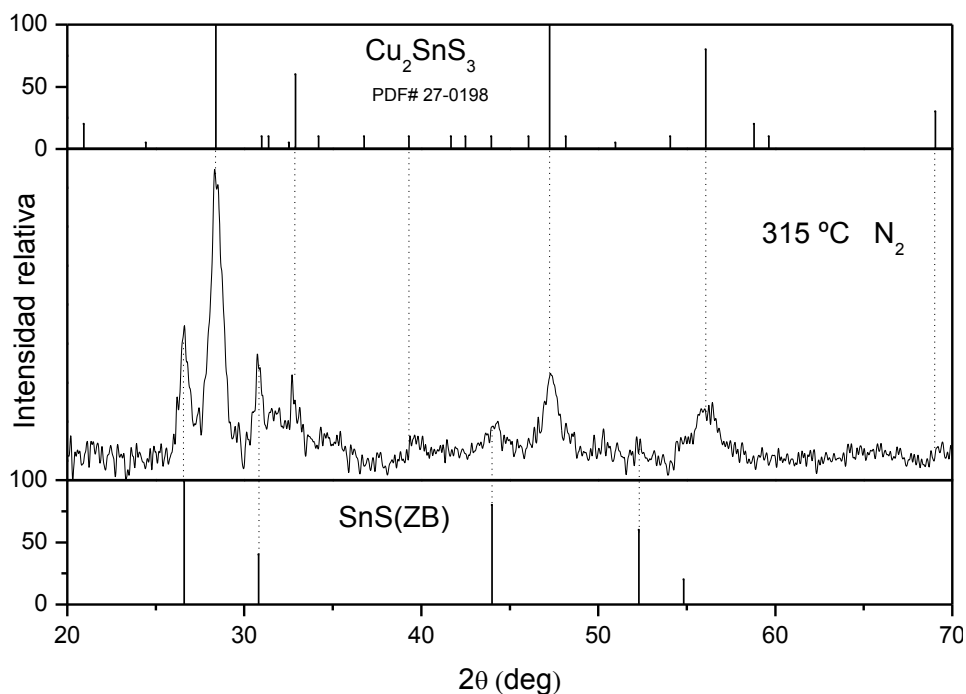


Figura IV. 16. Mediciones de XRD en ángulo razante, a 0.5° , para las estructuras: $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-CuS}$, horneadas en nitrógeno, a $315\text{ }^\circ\text{C}$, mostrando la formación del material ternario Cu_2SnS_3 .

e) $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(ZB)-PbS-Ag}$, y $\text{SnO}_2\text{:F-CdS-SnS(OR)-PbS-Ag}$

Las figuras IV.17 y IV.18, muestran las curvas $I-V$ para estructuras que incorporan como materiales absorbedores, SnS(ZB)/PbS , y SnS(OR)/PbS , respectivamente. Los contactos se realizaron con pintura de plata, con un área de 0.01 cm^2 . En las tablas junto a las figuras, se muestran todos los parámetros de cada estructura, calculados utilizando la función *Lambert-W*. En general, los resultados no son muy satisfactorios, debido a que no se optimizó el espesor de la capa de PbS , ya que ocurre una degradación muy rápida del V_{OC} en dichas estructuras, obteniendo eficiencias menores a 0.1% en ambos casos.

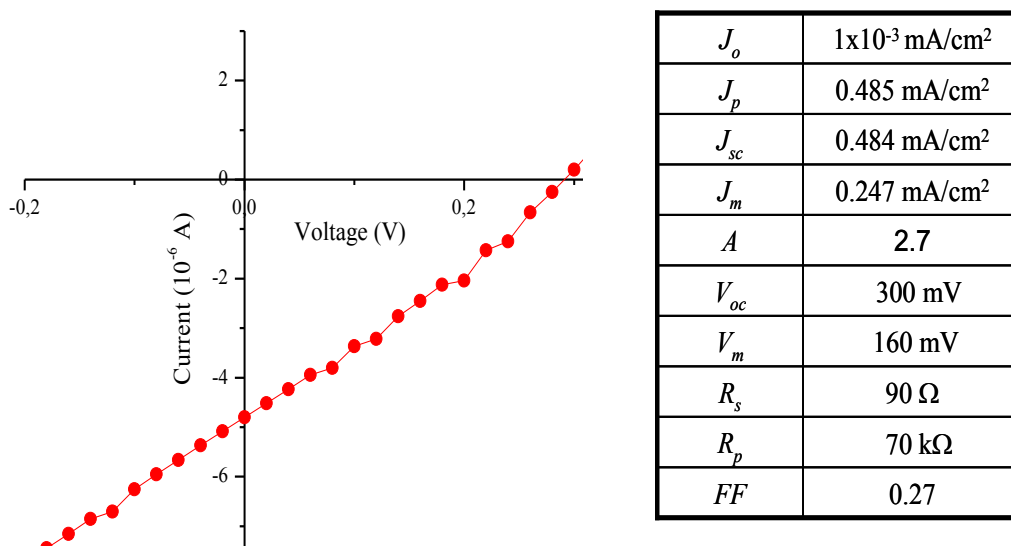


Figura IV. 17. Características de las estructuras SnO₂:F-CdS- SnS(ZB)-PbS-Ag, con sus parámetros calculados a partir de las curvas I - V , utilizando la función *Lambert-W*.

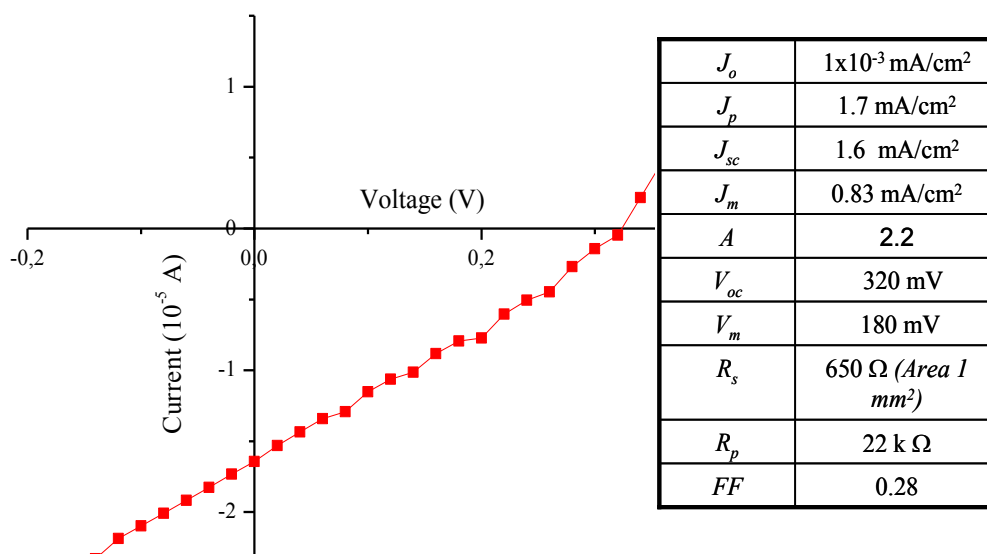


Figura IV. 18. Características de las estructuras SnO₂:F-CdS- SnS(OR)-PbS-Ag, con sus parámetros calculados a partir de las curvas I - V , utilizando la función *Lambert-W*.

Los patrones de XRD de las estructuras anteriores, se muestran en la figura IV.19, con un ángulo rasante de 1° , en el caso de la estructura con SnS(OR) (figura IV.19 a), y ángulos rasantes de 0.5° , 1° y 1.5° , con SnS(ZB) (figura IV.19 b). Los patrones muestran una

estratificación de las capas en las estructuras. Los picos debidos al PbS son los dominantes en la medición de 1° , y se observa ligeramente el pico correspondiente al SnS(OR), planos (111).

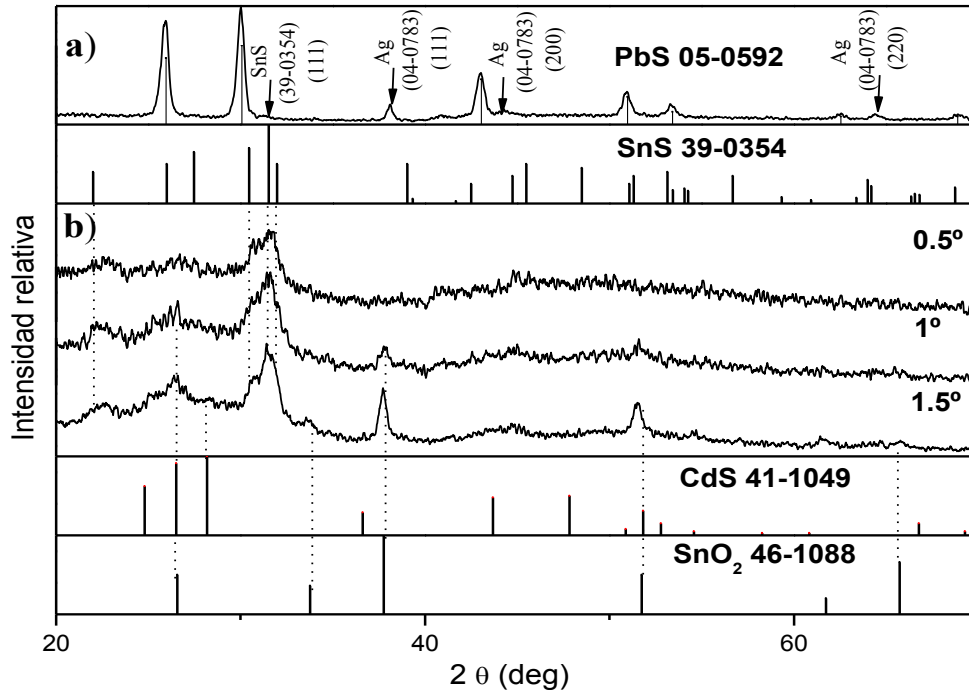


Figura IV. 19. Patrones de XRD, en modo de ángulo rasante, de las estructuras con películas de SnS-PbS: a) SnO₂:F-CdS- SnS(OR)-PbS-Ag medidas utilizando 1° ; b) SnO₂:F-CdS- SnS(ZB) con diferentes ángulos.

III.5 Conclusiones

En este capítulo se desarrollaron estructuras fotovoltaicas que incorporan las dos formulaciones para SnS(ZB) y SnS(OR) (obtenidas en el capítulo II), en una misma estructura. Se realizaron cálculos teóricos de las densidades de corriente y eficiencia esperadas en la estructura con estos absorbedores. Se determinó que los electrodos evaporados de plata son la mejor opción para utilizar en este tipo de estructuras, reduciendo la resistencia en serie hasta valores de $3-5 \Omega\text{cm}^2$, logrando factores de llenado de hasta 0.46, los cuales han sido los mejores factores de forma del presente proyecto.

Se observó en las estructuras, que los contactos evaporados de plata reaccionaban con la capa de SnS formando sulfuro de plata, Ag_2S , lo cual degrada dichos contactos, y es necesario evaporar nuevos. Sin embargo, este problema se solucionó colocando pintura de carbón sobre la capa de SnS(OR), y sobre ésta, evaporando el electrodo de plata, y al no tener contacto directo con el azufre del SnS, no presenta la formación de Ag_2S . La capa de pintura de carbón no afecta las propiedades de la celda. La eficiencia que presentan estas celdas es del orden de 0.4%, comparables con los reportes de otros grupos de investigación que trabajan también con estructuras de SnS preparado por otras técnicas de depósito, donde la más alta eficiencia es $\sim 1\%$. Dichas celdas presentan buena reproducibilidad, ya que se midieron distintas celdas con las mismas condiciones, resultando en valores muy semejantes. Es posible incrementar las eficiencias mejorando las conductividades de los absorbedores SnS(ZB y OR).

La mejor celda obtenida, es con la combinación de SnS(ZB)- Cu_2SnS_3 , con características: $V_{OC} = 340 \text{ mV}$, $J_{SC} \sim 6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.36$, y eficiencias de $\sim 0.87 \%$. Sin embargo, se presentaron problemas en la reproducibilidad de dichas estructuras, ya que al hornear a temperaturas superiores a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, el cobre se difunde hasta la capa de CdS.

CONCLUSIONES GENERALES Y TRABAJO FUTURO

En la primera parte de esta tesis, se expuso una amplia revisión del estado del arte de las celdas solares de película delgada que atraen mayor atención a la fecha, (CIS, CIGS, CdTe, CZTS, a-Si:H, p-Si, etc.), además de proponer al sulfuro de estaño (SnS) como material absorbedor, en base a las propiedades ópticas y eléctricas que presenta. Se utilizaron dos formulaciones para el depósito químico del SnS, con las que se obtienen dos películas de SnS con diferentes propiedades:

- SnS(OR) de estructura cristalina ortorrómbica, con $E_g = 1.1$ eV, con transiciones indirectas; $\sigma_d = 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y $\sigma_L = 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Los tratamientos térmicos en N_2 modifican las conductividades a $\sigma_d = 2 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y $\sigma_L = 6 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Las energías de activación fueron de: $E_a = 0.27$ eV, a T_{amb} , $E_a = 3$ meV para $T \sim 50$ K. La densidad de portadores de carga p_p , del orden de 10^{11}cm^{-3} .
- SnS(ZB) con estructura cristalina polimorfica, predominantemente zinc-blenda, con una constante de red de $a = 0.5783$ nm, $E_g = 1.7$ eV (directas prohibidas). Las conductividades son de $\sigma_d = 6 \times 10^{-8} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, y $\sigma_L = 6 \times 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, las cuales no se ven afectadas por tratamientos térmicos. Las energías de activación son de 0.5 eV y 1.6 meV, para temperatura ambiente y cercana a 10 K, respectivamente.

Se determinaron los materiales SnS_2 , Sn_2S_3 , y SnO_2 , que se presentan al someter a tratamientos térmicos en aire películas de SnS(ZB), a temperaturas entre 400-550 °C, 30 min.-2:30 h, obteniendo una estratificación de capas de la forma: vidrio/SnS/SnS₂/SnO₂; vidrio/(p)SnS/(n)SnS₂/(n)Sn₂S₃/(n)SnO₂. La conversión completa de SnS(ZB) a SnO₂, ocurre a 550 °C, 2:30 min. Éste último material presenta E_g de 3.7 eV, y energías de activación de 18 meV, a temperatura ambiente, y de 0.9 meV para temperaturas cercanas a los 10 K.

Películas delgadas de composición ternaria Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 , fueron obtenidas mediante el depósito secuencial de capas SnS(ZB)-CuS, y tratamientos térmicos en N_2 a temperaturas de 350-400 °C. El compuesto ternario Cu_2SnS_3 se identificó con la carta PDF 27-0198. Éste presenta E_g directa de 0.9 eV. Por mediciones de efecto Hall se determinó que las películas

son tipo-p, y muestran conductividades de $12 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, movilidades de $80 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y densidad de portadores de carga de 10^{18} cm^{-3} .

El material Cu_4SnS_4 obtenido concuerda con el material con los picos de la carta PDF 27-0196. Éste presenta brecha de energía directa de 1.2 eV. La conductividad es tipo-p, con valores de $0.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, movilidades de $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, y densidad de portadores de carga del orden de 10^{17} cm^{-3} . Ambos materiales presentan una disminución de la conductividad con la temperatura, el cual es el comportamiento clásico de los semiconductores. Las energías de activación fueron para Cu_2SnS_3 y Cu_4SnS_4 de 0.45 eV, y 0.1 eV, a temperatura ambiente, mientras que a temperaturas alrededor de 20 K, las energías de activación son: 4 y 5.5 meV, respectivamente.

Los materiales desarrollados fueron incorporados en diversas estructuras fotovoltaicas, haciendo una estimación de los parámetros, como la afinidad electrónica (χ) y función de trabajo (Φ) de los semiconductores involucrados. Con estos datos fue posible realizar una estimación del diagrama de bandas para algunas de las estructuras fotovoltaicas presentadas. Se realizaron cálculos teóricos de las eficiencias ópticas y las densidades de corriente esperadas, con el uso de SnS como material absorbedor en celdas solares, en base a su coeficiente de absorción óptica y brecha de energía. Se encontró que los contactos de plata evaporada tienen un efecto positivo en las celdas de TCO-CdS-SnS(ZB)-SnS(OR). Dichos contactos se deben colocar sobre una capa de pintura de carbón para evitar el contacto directo con el SnS, y la degradación del contacto, debida a la formación del material Ag_2S . Con los contactos de C-Ag, no se ven afectados los parámetros de la estructura y se alcanzan factores de forma de hasta 0.44.

Utilizando la combinación de SnS(ZB)- Cu_2SnS_3 , en estructura fotovoltaica, se obtuvieron las siguientes características: $V_{OC} = 340 \text{ mV}$, $J_{SC} \sim 6 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.36$, y $\eta \sim 0.87 \%$. En estas estructuras se presentaron problemas en la reproducibilidad, ya que la difusión del cobre hacia la capa de CdS no se ha podido controlar.

Los mejores resultados de estructuras utilizando SnS como absorbedor, presentan los siguientes parámetros: $V_{OC} = 235$ mV, $J_{SC} = 3.9$ mA/cm², $FF = 0.42$, y $\eta = 0.4$ %. Tales resultados superan los trabajos anteriores realizados con el mismo material, ya que las eficiencias de conversión reportadas anteriormente estaban por debajo de estos valores. El valor de $\eta = 0.4$ % obtenido en éste trabajo representa un buen resultado, considerando que el mejor valor reportado para estructuras similares es de 1.3 %, utilizando técnicas de depósito más sofisticadas.

Dentro del trabajo a futuro que se recomienda seguir, se encuentra:

- La modificación de la conductividad del sulfuro de estaño de ambas estructuras (ZB y OR), ya que con esto se tendrá una mejoría en los voltajes de circuito abierto.
- Un punto más a considerar, es hacer un estudio de cómo varía la resistencia de la capa de carbón que se utiliza como contacto. Si se logra bajar esta resistencia a valores por debajo de los actuales (~ 1 k Ω), se incrementaría la densidad de corriente en las estructuras.
- Se recomiendan más estudios sobre los diagramas de bandas de las estructuras fotovoltaicas, ya que un análisis detallado de dichos diagramas, es de importancia para mejorar los parámetros de las estructuras fotovoltaicas.
- Se requieren más estudios en las estructuras que incorporan cobre (Cu₂SnS₃), ya que se presentan mayores voltajes de circuito abierto y mejores densidades de corriente. Sin embargo, se necesita modificar la estructura (depositar primero el absorbedor) para evitar la difusión del cobre debido al horneado a temperaturas de 300-350 °C.

PUBLICACIONES Y CONGRESOS

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación doctoral, fueron parcialmente publicados en:

PUBLICACIONES EN REVISTAS INTERNACIONALES

- David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, “Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells” *Thin Solid Films* **515** (2007) 5771–5776.
- David Avellaneda, M.T.S. Nair and P.K. Nair, “Polymorphic Tin Sulfide Thin Films of Zinc Blende and Orthorhombic Structures by Chemical Deposition”, *Journal of the Electrochemical Society*, **155** (7) (2008), p.517-525.
- D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, “Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films”, *Thin Solid Films* **517** (2009) p2500.

PUBLICACIONES EN MEMORIAS DE CONGRESOS

- David Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “SnS Thin Films in Chemically Deposited Solar Cell Structures”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **1012**, (2007).
- M.T.S. Nair, David Avellaneda, Sarah Messina, and P. K. Nair, “Characteristics of Chemically Deposited Thin Film Solar Cells using SnS and Sb₂S₃ Absorbers”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. **974**, (2007).

TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS INTERNACIONALES

- Mayo 2006, “*European Materials Research Society*”. **Nice, Francia**, David Avellaneda, Guadalupe Delgado, M.T.S. Nair, P.K. Nair, “Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells”.
- Abril 2007: “*Materials Research Society, Spring Meeting*”. **San Francisco, CA.** , David Avellaneda, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, “SnS Thin Films in Chemically Deposited Solar Cell Structures”.

- Mayo 2008: “*European Materials Research Society*”. **Estrasburgo, Francia**, David Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, “Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films”.
- Agosto 2008 “*XVII International Materials Research Congress*”. **Cancún, México**, David Avellaneda, Jose Campos, M.T.S. Nair, P.K. Nair, “Steps toward improving thin film photovoltaic structures using SnS absorbers”.

REFERENCIAS

- [1] Alan L. Farhenbruch, "Fundamentals of Solar Cells", Academic Press, 1983, p. 210.
- [2] M.A. Green, *Solar Energy* **76** (2004), p. 3.
- [3] D.C. Reynolds, G. Leies, L.L. Antes, R.E. Marburger, *Phys. Rev.* **96** (1954), p. 533.
- [4] L. L. Kazmerski, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **150** (2006), p. 105.
- [5] M.A. Green, *J. Mater Sci: Mater Electron*, **18** (2007), p15.
- [6] C. R. Wronski, *World Climate & Energy Event*, January 6-11, 2002
- [7] C.R. Osterwald, R. Hammond, G. Zerlaut, R. D'Aiello, *Proceedings of the 24th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, IEEE*, New York, 1995, p. 885.
- [8] D. Fischer, S. Dubail, J.A. Anna Selvan, N. Pilaton Vaucher, R. Platz, Ch. Hof, U. Kroll, J. Meier, P. Torres, H. Keppner, N. Wyrsh, M. Goetz, A. Shah, K.-D. Ufert, *Proceedings of the IEEE Photovoltaics Specialists Conference, IEEE*, NY, 1996, p. 1053.
- [9] K. Yamamoto, M. Yoshimi, T. Suzuki, T. Nakata, T. Sawada, A. Nakajima, K. Hayashi, *Proceedings of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference-Anchorage, IEEE*, New York, 2000, p. 1428.
- [10] P.A. Basore, *Proceedings of the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, WIP, Munich (2004), p. 455.
- [11] A. G. Aberle, *Journal of Crystal Growth*, **287** (2006), p 386.
- [12] A.N. Tiwari, D.K. Pandya and K.L. Chopra. *Solar Cells* **22** (1987), p. 263.
- [13] R. P. Wijesundera and W. Siripala, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81** (2004), p 147.
- [14] Klaer, J. Bruns, R. Henninger, K. Siemer, R. Klenk, K. Ellmer and D. Braunig. *Semicond. Sci. Technol* **13** (1998), p. 1456.
- [15] K. Siemer et al, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **67** (2001), p. 159.
- [16] R. W. Birkmire and Erten Eser, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, (1997), **27**, p.625.
- [17] S. Isomura, S. Shirakata and T. Abe. *Solar Energy Mater.* **22** (1991), p. 223.
- [18] N. Kavcar, M.J. Carter and R. Hill. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **27** (1992), p. 13.
- [19] O.P. Agnihotri, P. Rajaram, R. Thangaraj, and A. Raturi. *Thin Solid Films* **102** (1983), p. 291.

- [20] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **81** (2004), p. 379.
- [21] C.J. Huang, T.H. Meen, M.Y. Lai and W.R. Chen, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **82** (2004), p. 553.
- [22] T. Yamaguchi, J. Matsufusa and A. Yoshida, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **27** (1992), p. 25.
- [23] J.A.Thornton, T.C. Lommasson, H. Talieh and B. Tseng, *Solar Cells* **24** (1988), p. 1
- [24] A. Yoshida, N. Tanahashi, T. Tanaka, Y. Demizu, Y. Yamamoto and T. Yamaguchi, *Solar Energy Mater. Solar Cells* **50** (1998), p. 7.
- [25] M. Dhanam, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar, P. Gopalakrishnan and M.D. Kannan. *Phys. Stat. Sol. (a)* **191** (2002), p. 149.
- [26] A.A.S. Aki, A. Ashour, A. Ramdan and K. Abd El-Hady. *Vacuum* **62** (2000), p. 75.
- [27] S. Wagner, J.L. Shay, P. Migliorato, H.M. Kasper, *Appl. Phys Lett.* **25** (1974) 434.
- [28] L.L. Kazmerski, M.S. Ayyagari, G.A. Sanborn, F.R. White, *J. Vac. Sci. Technol.* **13** (1976) p. 139.
- [29] A. M. Hemann and L. Fabick, *Journal of Crystal Growth*, **61** (1983), p. 658.
- [30] J. A. M. AbuShama, S. Johnston, T. Moriarty, G. Teeter, K. Ramanathan, R. Noufi, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **12** (2004), p. 39.
- [31] H.W. Schock and R. Noufi, CIGS-based solar cells for the next millennium, *Prog. Photovoltaics* **8** (2000), p. 151.
- [32] H. W. Schock, *Appl. Surf. Sci.*, **92** (1996) p. 606.
- [33] P. Teherán, G. Cediél, L. M. Caicedo, L. Cota, H. Leal, J.A. Gordillo and G. Gordillo, *Journal of Crystal Growth*, **183** (1998) p. 352.
- [34] T.L. Chu, S.S. Chu, S.C. Lin and J. Yue, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **131** (1984) p. 2182.
- [35] S. Zweigart, D. Schmid, J. Kessler, H. Dittrich and H. W. Schock, *Journal of Crystal Growth*, **146** (1995) p. 233.
- [36] S. Nikki, P. Kurafuji, P.J. Fons, I. Kim, O. Hellman and A. Yamada, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **426** (1996) p. 233.
- [37] L. Thouin, S. Massaccesi, S. Sanchez and J. Vedel, *J. Electroanal. Chem.*, **374** (1994) p. 81.

- [38] J. Herrero and C. Guillén, *J. Appl. Phys.*, **69** (1991) p. 429.
- [39] M. C. Artaud, F. Ouchen, L. Martin and S. Duchemin, *Thin Solid Films*, **324** (1998) p. 115.
- [40] J. McAfee, P. O'Brien and D.J. Otway, *Chem. Vap. Deposition*, **4** (1998), p. 94.
- [41] A. M. Herman, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55** (1998), p. 75.
- [42] N. G. Dhere and Shantinath R. Ghongadi, *Materials Solar Research*, **668**, 2001.
- [43] M.A. Contreras, B. Egaas, K. Ramanathan, J. Hiltner, A. Swartzlander, F. Hasoon and R. Noufi. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **7** (1999), p. 311.
- [44] M. Contreras, K. Ramanathan, J.A. Abu Shama, F. Hasoon, D.L. Young, B. Eggas, R.Noufi, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **13** (2005), p. 209.
- [45] I. Repins et al, Characterization of 19.9%-efficient CIGS Absorbers. *IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record*, **33**, 2008.
- [46] D. Hariskos, S. Spiering, M. Powalla. *Thin Solid Films* **480-481** (2005), p.99.
- [47] M.A. Contreras, T. Nakada, M. Hongo, A.O. Pudov and J.R. Sites, *Proceedings 3rd World Conference of Photovoltaic Energy Conversion*, Osaka, Japan (2003), p. 570.
- [48] B. Dimmler, Rolf Wächter, *Thin Solid Films* **515** (2007), p. 5973.
- [49] M. Powalla et al, *Thin Solid Films* (2008), doi:10.1016/j.tsf.2008.10.126
- [50] H. Werner, J. Mattheis, Uwe Rau, *Thin Solid Films*, **480-481**, (2005), p. 399.
- [51] A. Feltrin, *Renewable Energy* **33** (2008), p.180.
- [52] H.S. Ullal, Conference paper (NREL), *19th European PV Solar Energy Conference and Exhibition Paris*, France June 7–11, 2004
- [53] C.S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D.L. Morel, *Solar Energy* **77** (2004), p. 823.
- [54] X. Wu, *Solar Energy* **77** (2004), p. 803.
- [55] R. W. Birkmire, 1997. *Proc. of 26th IEEE PVSC*, p. 295.
- [56] John D. Meakin, "Polycrystalline thin film solar cells", Institute of Energy Conversion, University of Delaware, (1985)
- [57] R. W. Birkmire. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **65**, Issues 1-4 (2001), p. 17.

- [58] K.Nakamura, M. Gotoh, T. Fujihara, T. Toyama and H. Okamoto, *Materials Solar Research*, **668**, 2001.
- [59] J. Britt, C. Ferekides, 1993. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Appl. Phys. Lett.* **62** (22), (1993) p. 2851.
- [60] S.H. Demtsu, D.S. Albin, J.W. Pankow, A. Davies, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) p. 2934.
- [61] K.D. Dobson, I. Visoly-Fisher, G. Hodes, D. Cahen, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62** (2000) p. 295.
- [62] S.S. Hegedus, B.E. McCandless, R.W. Birkmire, in: *Proceedings of the 28th IEEE PV Specialists Conference*, 2000, p. 535.
- [63] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, A. Podestá, *Solar Energy* **77** (2004), p. 795.
- [64] A. Morales-Acevedo, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90** (2006) p. 2213.
- [65] William W. *Inorganic Chemistry: a united approach*, Academic 1993 San Diego, p.9
- [66] N. Koteleswara Reddy, K.T. Ramakrishna Reddy, *Physica B* **368** (2005), p. 25.
- [67] H. Katagiri, Nobuyuki Sasaguchi, Shima Hando, Suguru Hoshino, Jiro Ohashi, Takaharu Yolota, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** (1997), p. 407.
- [68] H. Katagiri, *Thin Solid Films* **480-481** (2005), p. 426.
- [69] H. Katagiri, Nobuyuki Sasaguchi, Shima Hando, Suguru Hoshino, Jiro Ohashi, Takaharu Yolota, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** (1997), p. 407.
- [70] H. Katagiri, Kotoe Saitoh, Tsukasa Washio, Hiroyuki Shinohara, Tomomi Kurumadani, Shinsuke Miyajima, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65** (2001), p. 141.
- [71] H. Katagiri, K. Jimbo, K. Moriya, K. Tsuchida, *Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion*, Osaka, 2003, p. 2874.
- [72] K. Jimbo, Ryoichi Kimura, Tsuyoshi Kamimura, Satoru Yamada, Win Shwe Maw, Hideaki Araki, Koichiro Oishi, Hironori Katagiri, *Thin Solid Films* **515** (2007), p. 5997.
- [73] H. Katagiri, Kazuo Jimbo, Satoru Yamada, Tsuyoshi Kamimura, Win Shwe Maw, Tatsuo Fukano, Tadashi Ito, and Tomoyoshi Motohiro, *Applied Physics Express* **1** (2008).
- [74] William W. *Inorganic Chemistry: a united approach*, Academic 1993 San Diego, p. 9.

- [75] M.M. El-Nahass et al., *Optical Materials* **20** (2002), p. 159.
- [76] A. Tanusevski, D. Poelman, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **80** (2003) p. 297.
- [77] A Ortiz, J C Alonso, M. Garcia and J Toriz, *Semicond. Sci. Technol.* **11** (1996) p. 243.
- [78] K.T.Ramakrishna Reddy et al. *Optical Materials* **17** (2001), p. 295.
- [79] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz, *Journal of Electrochem. Soc.* **147** (10) (2000), p. 3708.
- [80] M.T.S. Nair, P.K.Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **6** (1991), p. 132.
- [81] A. Tanusevsky, *Semicond. Sci. Technol.* **18** (2003), p. 501.
- [82] P. Pramanik, P.K.Basu and S. Biswas, *Thin Solid Films* **150** (1987), p. 269.
- [83] J.B. Johnson et al., *Semicond.Sci.Technol.***14** (1999), p. 501.
- [84] M. Parenteau, Cosmo Carlone, *Phys. Rev. B*, **41** (1990), p. 5227.
- [85] A. Sanchez-Juarez and A. Ortiz, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002), p. 931.
- [86] H. Noguchi et al, *Solar Energy Materiasl and Solar Cells*, **35** (1994), p. 325.
- [87] N. Koteeswara Reddy, *Solid-State Electronics* **49** (2005), p. 902.
- [88] M.M. Nassary. *Journal of Alloys snd Compounds*, **398** (2005), p. 21.
- [89] M. Ristov, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **69** (2001), p. 17.
- [90] B. Subramanian, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79** (2003), p. 57.
- [91] K.T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy, R.W. Miles, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006), p. 3041.
- [92] N. Sato et al, *Solar Energy Materias and Solar Cells*, **85** (2005), p. 153.
- [93] S. Karadeniz et al, *Semicond. Sci. Technol.* **19** (2004), p. 1098.
- [94] M. Ristov et al, *Thin Solid Films* **173**, (1989), p.53.
- [95] P. K. Nair, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers, *Thin Solid Films* **239** (1994), p. 85.
- [96] K.L. Chopra, R.C. Kainthla, D.K. Pandya, A.P. Thakoor. in: *Physics of Thin Films*, **12**. Academic Press, New York and London, 1982, p. 167.
- [97] G. Hodes, “*Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*”, Marcel Dekker, Inc. 2003
- [98] S. G. Mokrushin and Yu. D. Tkachev: *Kolloidn. Zh.* **23** (1961), p. 438.

- [99] P. K. Nair et al, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **52** (1998), p. 313.
- [100] M. T. S. Nair, C. López-Mata, O. GomezDaza, P. K. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **18** (2003), p. 755.
- [101] M. T. S. Nair, P. K. Nair, José Campos, O Gómez-daza y A. Sánchez, 2003 *MRS Spring Meeting*, Abril 21-25, San Francisco, EUA
- [102] D. Avellaneda, “Estructuras fotovoltaicas con SnS-CuS como componente absorbedor,” Tesis de Maestría, Posgrado en Ingeniería, UNAM (2005).
- [103] A. N. Mariano and K. L. Chopra, *Appl. Phys. Lett.*, **10**, 282 (1967).
- [104] E. C. Greyson, J. E. Barton, and T. W. Odom, *Small*, **2**, 368 (2006).
- [105] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, *Thin Solid Films* **515** (2007), p. 5771.
- [106] D. Avellaneda, M.T.S. Nair, P.K. Nair, *Journal of Electrochem. Soc.* **155** (7) (2008), p. 517.
- [107] C. S. Barrette, T. M. Masalski, *Structure of Metals*, p.668, McGraw Hill, New York (1966).
- [108] N. K. Reddy, Y. B. Hahn, M. Devika, H. R. Sumana, and K. R. Gunasekhar, *J. Appl. Phys.*, **101**, 093522 (2007).
- [109] H. Nozaki, M. Onoda, M. Sekita, K. Kosuda, and T. Wada, *J. Solid State Chem.*, **178**, 245 (2005).
- [110] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York, 1971
- [111] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, p. 597, Wiley, New York (1990).
- [112] R. H. Misho and W. A. Murad, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **27**, (1992), p. 335.
- [113] S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, p. 19, Wiley, New York (1981)
- [114] R. Caballero, C. Guillén, *Thin Solid Films* **431–432** (2003) p. 200.
- [115] NIST website: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>
- [116] B. E. McCandless, *Glancing Incidence X-ray Diffraction of Polycrystalline Thin Films*, in *Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics -2005*, W. Shafarman,

- T. Gessert, S. Niki, S. Siebentritt, Editors, Volume 865, F4.1, p.75, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., Warrendale, PA (2005).
- [117] O. Madelung (Ed.), *Semiconductors...*(Springer-Verlag, Berlin) (1992), p. 45.
- [118] *Chemistry book on abundance*
- [119] G.H. Moh, Tin-containing mineral systems. Part I: The Sn–Fe–S–O system and mineral assemblages in ores, *Chemie der Erde* 33 (1974), p. 243.
- [120] W. Daqing, R. Charles, L. Y. Luke Chang, *Short Communications, Mineralogical Magazine*, **50** (1986), p. 323.
- [121] R.J.G. Sobott, G.H. Teh, *Neues Jahrb. Mineral Abh.* **131** (1977), p. 23.
- [122] S. Fiechter, M. Martinez, G. Schmidt, W. Henrion, Y. Tomm, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** (2003), p. 1859.
- [123] X. Chen, *Journal of Solid State Chemistry* **139** (1998), p. 144.
- [124] M. Onoda, *Materials Research Bulletin* **35** (2000), p. 1563.
- [125] H. Matsushita, Takashi Maeda, Akinori Katsui, Takeo Takizawa, *Journal of Crystal Growth* **208** (2000), p. 416.
- [126] B. Li, Yi Xie, *Journal of Solid State Chemistry* **153** (2000), p. 170.
- [127] Q. Li, Yi Ding, Xianming Liu, Yitai Qian, *Materials Research Bulletin* **36** (2001), p. 2649.
- [128] H. Masayuki, A. Takafusa, M. Takao, K. Shin-Ichiro, *Energy Conversion Manage.* **9** (1997), p. 855.
- [129] X. Chen, *Journal of Crystal Growth* **256** (2003), p. 368.
- [130] P.K. Nair, V.M. García, A.M. Fernández, H.S. Ruiz, M.T.S. Nair, *J. Phys. D* **24** (1991), p. 441.
- [131] Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Center for Diffraction Data, Swarthmore, PA, Card 27-0198.
- [132] C. Wu, Z. Hu, C. Wang, H. Sheng, Jinlong Yang, and Yi Xie, *Applied Phys. Lett.* **91**(2007) 143104-1.
- [133] A. Titilayo Kuku, A. Fakolujo, *Solar Energy Materials*, **16** (1987), p. 199.
- [134] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers *J. Appl. Phys.* **75** (1994), p. 1557.
- [135] T. C. Banwell, A. Jayakumar. *Electron. Lett* 2000; **36**(4):291-2.

- [136] A. Jain, A. Kapoor, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81**,(2004), p.269.
- [137] A. Ortiz-Conde, *Solid-State Electronics* **44** (2000), p. 1861.
- [138] M. A. Butler and D. S. Ginley, *J. Electrochem. Soc.:* (1978) **125**, No. 2, p.228.
- [139] A. Arias-Carbajal Reádigos, V. M. García, O. Gomezdaza, J Campos, M. T. S. Nair and P. K. Nair. *Semicond. Sci. Technol.* **15** (2000), p. 1022.
- [140] Steven S. Hegedus and William N. Shafarman, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* (2004); 12:155–176 (DOI: 10.1002/pip.518)