



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE INGENIERÍA

**ESTRUCTURAS FOTOVOLTAICAS DE PELÍCULAS
DELGADAS DE SELENUROS DE METALES POR
DEPÓSITO QUÍMICO**

TESIS

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

ENUE BARRIOS SALGADO

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.

Dedicatorias

A la memoria de mi abuelita

Juanita Millán Ocampo

Por todo el amor y sus valores inculcados, por ser una Gran Madre, gracias May gracias por todo lo que recibí de Ti, gracias por quererme tanto, siempre te llevaré en mi corazón...Mamá.

A mis padres

Facunda Salgado Millán

Víctor Barrios Millán

Por su amor y la confianza que siempre he recibido.

A mi esposo

Juan Pablo Pérez Orozco

Por todo su amor, apoyo y comprensión que me ha brindado.

Agradecimientos

Agradezco de una manera muy especial a mi asesora: **Dra. Santhamma Nair Maileppallil T.** por todo el apoyo y la paciencia que me brindó durante la realización de esta Tesis, sin su guía no hubiera sido posible la realización de ésta. También agradezco infinitamente al **Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan P.**, por sus enseñanzas académicas y sus valiosas sugerencias, por la paciencia y dedicación con que revisó mi trabajo. Así mismo, agradezco también a los demás miembros del jurado: **Dra. Mérida Sotelo Lerma, M.C. José Campos Álvarez** y **Dra. Ma. Elena Nicho Díaz**, por el tiempo dedicado durante la revisión de esta tesis, así como por sus valiosas sugerencias y comentarios permitiendo mejorar el trabajo presentado.

Agradezco al **Ing. Oscar Gómez-Daza** por el apoyo en el laboratorio químico y con el equipo de evaporación y a la **M. C. Ma. Luisa Ramón** por las mediciones de rayos-X.

A mis compañeros y amigos: **Sarah y David Avellaneda**, por sus enseñanzas y apoyo en el laboratorio. A **Harumi, Ana Rosa, David**, por el apoyo y tiempo compartido en el laboratorio. A **Tere, Sergio, Mauricio, Rodolfo, Dulce, Rosario, Mario**, por compartir momentos muy especiales.

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. A **Cristina Brito y Lourdes Araujo**, por el apoyo en los trámites administrativos. Al **CONACyT** por la beca de maestría, con número **212808** y la **DGAPA-UNAM**, por los apoyos otorgados mediante los proyectos **IN110906, IN113909** y a la **UNAM** por los apoyos para la asistencia a un congreso.

Resumen

La conversión de la luz solar a electricidad mediante celdas solares involucra la absorción de fotones ocasionando una excitación de los electrones a través de la brecha de energía de un semiconductor, seguido por la separación de pares electrón-hueco, y la colección de las cargas mediante electrodos externos. En la tecnología de celdas solares de películas delgadas, es común emplear uniones formadas por dos o más semiconductores diferentes con características ópticas y eléctricas distintas para lograr la separación de cargas y la conversión fotovoltaica. En la celda solar, el semiconductor con brecha de energía, E_g , mayor a 2.5 eV, llamado capa ventana, permite que la radiación solar entre al otro material semiconductor con E_g de 1 – 1.6 eV, llamado capa absorbidora, para la absorción y generación de pares electrón-hueco. La carga espacial de la unión (típicamente p-n) dirige los electrones y huecos en direcciones opuestas.

Los semiconductores de selenuros de metales muestran una gama amplia de características ópticas y eléctricas útiles para su uso en celdas solares como capa ventana (ZnSe con E_g de 2.8 eV) y capa absorbidora (Sb_2Se_3 con E_g de 1.1 eV, Cu_2Se con E_g de 1.0 – 1.1 eV). La brecha de energía y el coeficiente de absorción óptico del selenuro de antimonio depositado químicamente son similares a los del $CuIn(Ga)Se_2$ (CIGS) usado como material absorbedor en las celdas solares de película delgada con eficiencias de conversión altas, η , de 19-20%. Esto, así como la factibilidad para obtener películas delgadas uniformes en áreas grandes por depósito químico, impulsó la presente investigación sobre estructuras

fotovoltaicas de películas delgadas de selenuros de metales por depósito químico.

Baños químicos que contienen soluciones de Sb(III), selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3), e hidróxido de amonio, ($\text{NH}_3(\text{ac})$) en dos diferentes proporciones fueron usados para depositar películas delgadas que posteriormente se hornearon en presencia de Se a 300°C en N_2 , resultando películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 mostrando E_g de 1.1 – 1.3 eV. De la misma manera, se usaron soluciones que contienen complejos solubles de Cu(II), $\text{NH}_3(\text{ac})$, y Na_2SeSO_3 para obtener películas delgadas de selenuro de cobre, Cu_{2-x}Se con E_g de 1.45 eV (indirecta) y 2.2 eV (directa), y conductividades tipo-p del orden de $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, movilidad de huecos de $\sim 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, y concentración de portadores de carga del orden de 10^{21} cm^{-3} . Para el depósito de las películas delgadas de otro material absorbedor tipo-p utilizado en esta investigación, selenuro de plomo (PbSe), el compuesto orgánico que contiene selenio, N,N-dimetilselenourea fue empleado como fuente de Se en las soluciones que contienen nitrato de plomo, citrato de sodio y amonio. Estas películas muestran brechas de energía de 1.5 eV y conductividades de $\sim 10^{-1}(\Omega\cdot\text{cm})$.

En el presente proyecto, estas películas se emplearon con otras capas ventanas tradicionales en celdas solares, para establecer la factibilidad de preparar diversas estructuras de celdas solares por depósito químico, las cuales ofrecen diversas opciones para la selección en trabajos futuros basados en la facilidad de preparación y las características que ofrecen. Los sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO), disponibles comercialmente y que se emplean como contactos frontales, fueron utilizados como sustratos para depositar

películas delgadas de CdS (E_g) como capa ventana y las subsecuentes capas absorbedoras de diferentes baños químicos para producir las celdas solares. La estructura de la celda solar, $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/C-Ag}$ con selenuro de antimonio como único absorbedor, muestra un V_{oc} de 390 mV, con 0.25 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito. La adición del AgSbSe_2 , otro material absorbedor tipo-p el cual se forma al hornear capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{/Ag}_2\text{Se}$, depositadas por baño químico sobre la estructura $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$, en presencia de Se, mostró un V_{oc} de 420 mV, J_{sc} de 0.8 mA/cm^2 , y factor de forma (FF) de 0.4.

De la adición de capas de compuestos IV-VI sobre selenuro de antimonio, se obtienen estructuras mostrando V_{oc} de 630 mV con muy baja densidad de corriente de corto circuito en estructuras: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/SnS/C-Ag}$; V_{oc} de 360 con J_{sc} de 1.21 mA/cm^2 en estructuras del tipo $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/PbSe/C-Ag}$; y V_{oc} de 427 mV con J_{sc} de 1.48 mA/cm^2 en estructuras de $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/PbS/C-Ag}$. Estructuras similares en las que se incorporó el Cu_{2-x}Se no mostraron características fotovoltaicas. Esto puede ser debido a la difusión del cobre dañando la unión p-n.

Índice	Página
Resumen	v
Abstract	viii
Introducción	xxi

Capítulo 1 Antecedentes y conceptos básicos

1.1	Introducción.....	1
1.2	Efecto fotovoltaico y parámetros de celdas solares.....	2
1.3	Las tecnologías de celdas solares en película delgada.....	3
1.4	Depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales.....	7
1.5	Alcances del proyecto.....	10

Capítulo 2 Películas delgadas de selenuros de metales

2.1	Introducción.....	12
2.2	Selenuro de antimonio.....	13
	2.2.1 Características generales.....	13
	2.2.2 Detalles experimentales.....	14
	a) Materiales empleados.....	14
	b) Depósito químico de las películas.....	15
	c) Horneado de las películas.....	17
	d) Caracterización.....	18
	2.2.3 Resultados y discusión.....	21

a) Crecimiento de las películas de selenuro de antimonio.....	21
b) Caracterización estructural.....	23
c) Caracterización óptica.....	26
d) Caracterización eléctrica.....	28
e) Selenuro de antimonio con metales evaporados.....	31
f) Conclusión.....	34
2.3 Selenuro de cobre.....	34
2.3.1 Detalles experimentales.....	35
a) Materiales empleados.....	35
b) Depósito químico de las películas.....	35
c) Horneado de las películas.....	36
d) Caracterización.....	37
2.3.2 Resultados y discusión.....	37
a) Caracterización estructural.....	37
b) Caracterización óptica.....	38
c) Caracterización eléctrica.....	40
d) Conclusión.....	43
2.4 Selenuro de plomo.....	43
2.4.1 Introducción.....	43
2.4.2 Detalles experimentales.....	44
a) Materiales empleados.....	44
b) Depósito químico de las películas.....	44
c) Caracterización.....	44
2.4.3 Resultados y discusión.....	45
a) Caracterización estructural.....	45
b) Caracterización óptica.....	46
c) Caracterización eléctrica.....	47

d) Conclusión.....	48
--------------------	----

Capítulo 3 Estructuras fotovoltaicas

3.1 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb ₂ Se ₃ /SnS.....	49
3.2 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb ₂ Se ₃ /Cu _{2-x} Se.....	54
3.3 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb ₂ Se ₃ / Sb ₂ S ₃ /Ag ₂ Se.....	54
3.4 Estudio comparativo de CdS/Sb ₂ Se ₃ /PbSe o PbS.....	56
3.5 Desarrollo de un estudio comparativo de estructuras fotovoltaicas.....	62
3.6 Conclusión.....	70

Conclusiones generales y trabajos futuros.....	72
---	-----------

Anexo.....	76
-------------------	-----------

Bibliografía.....	81
--------------------------	-----------

Índice de Figuras

Figura No.	Descripción	Página
1.1	Estructura de una celda solar de película delgada policristalina [79].	2
1.2	Curva característica de una celda solar [2].	3
2.1	Patrones de DRX de las películas delgadas de selenuro de antimonio (300 nm) con patrón estándar de Sb_2Se_3 (PDF 150861): sin tratamiento térmico – a); con tratamiento térmico a 300 °C, 1 h – en atmósfera de 1000 mTorr N_2 , b); en presencia de polvo de Se - las películas del Baño I, c); y del Baño II, d).	24
2.2	Patrones de DRX de las películas delgadas depositadas del Baño II y horneadas a 300 °C, 1 h, en atmósfera de 1000 mTorr N_2 : i) en contacto con una película delgada de Se; ii) un depósito de película de Se (4 h) sobre película delgada de selenuro de antimonio; iii) con dos depósitos de 5 h cada uno depositada una película delgada de Se. Estándar PDF#15-0861 (Sb_2Se_3) es el patrón de referencia.	25
2.3	Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las muestras de películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas del Baño I: a) 2h (140 nm); b) 4 h (300 nm); Sb_2Se_3 formada por horneado de las películas en atmósfera de N_2 a 300°C y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de Se – c) de 140 nm y d) 300 nm.	26
2.4	Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las muestras de películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas del Baño II: a) 3h (100 nm); b) 5 h (300 nm); c) Sb_2Se_3 formada por horneado de las películas de 300 nm en atmósfera de N_2 a 300°C y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de Se.	27
2.5	Brecha de energía óptica (E_g) de la película de Sb_2Se_3 obtenida a partir del: a) Baño I, b) Baño II.	28

2.6	Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de antimonio obtenidas del Baño I, a) 2 h del depósito, b) 4 h de depósito antes del horneado; b) 4 h de depósito, c) 2 h del depósito después de hornear en atmósfera de N_2 a $300^\circ C$ y 1000 mTorr durante 1 h.	29
2.7	Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de antimonio del Baño II: a) 3 h depósito, b) 5 h de depósito antes del horneado; c) 3 h de depósito, d) 5 h de depósito después del tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a $300^\circ C$ y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de polvo de Se.	29
2.8	Patrones de DRX para los metales evaporados sobre la película de Sb_2Se_3 .	32
2.9	Espectros de transmitancia y reflectancia de la muestra de Sb_2Se_3 con estaño evaporado y tratamiento térmico en N_2 a $300^\circ C$ durante 1 h.	33
2.10	Brecha de energía óptica de la película de Sb_2Se_3 con Sn evaporado y horneada en N_2 a $300^\circ C$ durante 1 h.	33
2.11	Figura 2.11.- Patrones de difracción de rayos X, obtenidos a ángulo rasante 1.5° , de las películas delgadas de selenuro de cobre, tal como depositadas a) 6 h y b) 24 h; y horneada en aire c) y d) o en N_2 a $300^\circ C$ e) y f).	39
2.12	Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de selenuro de cobre.	39
2.13	Brecha de energía óptica directa y b) Brecha de energía óptica indirecta para la película delgada de $Cu_{2-x}Se$ con 24 h de depósito y horneada a $300^\circ C$ durante 1 h y 1000 mTorr en N_2 .	40
2.14	Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de cobre depositada durante 6 y 24 h, con tratamiento térmico en aire y en N_2 .	40
2.15	Energía de activación de $Cu_{2-x}Se$ de 6 h de depósito horneada en N_2 a $300^\circ C$, 1000 mTorr durante 1 h.	41
2.16	Patrones de DRX, obtenidos a ángulo rasante 1.5° , de las películas delgadas de PbSe de a) 2 y b) 3.4 h depositadas a temperatura	46

	ambiente.	
2.17	Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las películas delgadas PbSe de 2 h y 3.4 h crecidas a temperatura ambiente.	46
2.18	Brecha de energía óptica para el PbSe	47
2.19	Forrespuesta de las películas delgadas de PbSe a) 2 h y b) 3.4 h.	47
3.1	Curvas J-V, las celdas CdS/Sb ₂ Se ₃ :Sb ₂ O ₃ /SnS/C-Ag de los casos 1 a 4, en oscuridad y bajo iluminación, con todos sus parámetros.	53
3.2	Densidad de corriente contra voltaje de la celda CdS/Sb ₂ Se ₃ /Ag ₂ Se/C-Ag.	55
3.3	Espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de las celdas 1 y 2.	57
3.4	Espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de celdas 3 y 4.	57
3.5	Patrones de DRX de las celdas 1 y 2, obtenidos a ángulo rasante 0.5°.	58
3.6	Patrones de DRX de las celdas 3 y 4, obtenidos a ángulo rasante 0.5°.	58
3.7	Curvas J-V en oscuridad y bajo iluminación de las celdas 1-4 con electrodos de carbón en suspensión, con todos sus parámetros.	59
3.8	Curvas de densidad de corriente contra voltaje en oscuridad y bajo iluminación de las celdas 1,2 y 4 con electrodos pintura de plata sobre carbón en suspensión, con todos sus parámetros.	60
3.9	Diagrama de flujo para el desarrollo de las celdas solares de TCO/CdS/Sb ₂ Se ₃ /PbS utilizando diferentes formulaciones y duración de depósito. Para los casos Ia y IIa.	65

- 3.10 Diagrama de flujo para el desarrollo de las celdas solares de TCO/CdS/Sb₂Se₃/PbS utilizando diferentes formulaciones y duración de depósito. Para los casos Ib y IIb. 68
- 3.11 Curvas J-V de la mejor celda obtenida, en oscuridad y bajo iluminación con electrodo de carbón en suspensión y plata, con todos sus parámetros. 70

Índice de Tablas

Tabla No.	Descripción	Página
2.1	Composición Baño I para el depósito de la películas de selenuro de antimonio [47]	16
2.2	Composición Baño II para el depósito de la películas de selenuro de antimonio.	17
2.3	Duración de depósitos y espesores de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones de los Baño I y II.	22
2.4	Espesores de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones de los Baño I y II posterior al tratamiento térmico en N_2 durante 1h a $300^\circ C$ y 1000 mTorr en presencia en polvo de Se.	23
2.5	Conductividad en oscuridad y bajo iluminación de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones del Baño I y II con y sin tratamiento térmico.	30
2.6	Conductividades de películas delgadas de selenuro de antimonio con diversos metales evaporados.	31
2.7	Composición química del Baño químico para depositar $Cu_{2-x}Se$ [66]:	36
2.8	Espesores de las películas delgadas de selenuro de cobre antes y después de los tratamientos térmicos en aire y en N_2 .	37
2.9	Resultados obtenidos de la medición del efecto Hall para las muestras de $Cu_{2-x}Se$ con y sin tratamiento térmico en aire y en N_2 .	42
2.10	Composición química del Baño de PbSe	45
3.1	Formulación de baño químico para depositar CdS con citrato.	49
3.2	Composición química del baño para depositar SnS [31]	50
3.3	Estructuras fotovoltaicas CdS/ Sb_2Se_3 /SnS	50
3.4	Electrodos de carbón en suspensión sobre polímero	51

3.5	Electrodos de pintura de plata sobre carbón	51
3.6	Electrodos de plata evaporada sobre carbón	51
3.7	Composición química del baño para depositar Ag_2Se [23]	55
3.8	Estructuras de $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{PbSe}$ o PbS	56
3.9	Mediciones bajo radiación solar de las celdas solares 1 - 4 con electrodos de pintura de plata (Ag) sobre carbón en suspensión (C), área 0.12 cm^2 con Intensidad = 930 W/m^2 .	61
3.10	Mediciones bajo radiación solar de las celdas solares 1 a 4, con electrodos de pintura de plata (Ag) sobre carbón en suspensión (C), área 0.12 cm^2 con Intensidad = 975 W/m^2 .	61
3.11	Composición para el baño químico de CdS con trietanolamina (TEA) [29]	62
3.12	Composición del baño químico, para depositar PbS con tioacetamida (TA) [78].	63
3.13	Composición del baño químico, para depositar PbS con tiourea (TU) [29]	63
3.14	Medición de V_{oc} (mV) sobre la película de los casos I y II; intensidad 3 kW/m^2 (tungsteno-halógeno).	68
3.15	Medición de V_{oc} (mV) y calculo de J_{sc} (mA/cm^2) electrodo de pintura de plata sobre carbón en suspensión de los casos I y II; intensidad 3 kW/m^2 (tungsteno-halógeno).	69

Introducción

Si bien las celdas solares en películas delgadas de silicio amorfo hidrogenado, telurio de cadmio, selenuro de cobre indio galio están disponibles comercialmente, todavía sigue la búsqueda de materiales semiconductores que puedan complementar o sustituir éstos a largo plazo. Además, se buscan técnicas de depósito que sean factibles de producir en áreas grandes; con infraestructura a bajo costo, para que ofrezcan la posibilidad de producción masiva de celdas solares para aplicaciones terrestres. La técnica de depósito químico que se utiliza para la obtención de las películas delgadas con las que se fabrican las celdas solares que se presenta aquí cumple con este requisito.

Los semiconductores de selenuro de metales en general poseen movilidad de electrones así como coeficientes de absorción óptico (α) superiores comparados con los sulfuros de metales correspondientes. Considerando lo anterior, es que se plantearon los siguientes objetivos en el presente trabajo de tesis:

- (i) El desarrollo de películas delgadas de selenuro de metales (Sb, Cu, y Pb) utilizando selenosulfato de sodio o N,N-dimetil selenourea como fuente de selenuro y
- (ii) La modificación de las propiedades de las películas por horneado y el desarrollo de estructuras fotovoltaicas.

El material principal que se presenta en este trabajo es el selenuro de antimonio que servirá como absorbedor en estructuras fotovoltaicas de CdS/Sb₂Se₃/p⁺ en las cuales el p⁺ es un semiconductor con conductividad tipo-p relativamente alta comparada con la del Sb₂Se₃. Se presenta el caso de SnS, Cu_{2-x}Se, Ag₂Se, PbS y PbSe como capa p⁺ y la comparación de las características de las celdas.

Para el depósito químico de las películas delgadas de Sb₂Se₃, se utilizaron soluciones acuosas que contienen complejos solubles de Sb(III), NH₃ (ac) en dos diferentes proporciones, y selenosulfato de sodio. Se realizaron tratamientos post depósitos de las películas por horneado en diferentes condiciones tales como: solo; en presencia de selenio, con una capa superficial de metal – Sn, In, Ag, etc.; o de una película delgada de SnS o Sb₂S₃. Estos tratamientos modifican la composición química de la película, y a su vez la propiedad óptica y eléctrica que influyen en las características de las celdas desarrolladas.

En el Capítulo 1, Antecedentes y conceptos básicos, se presenta un resumen del estado actual de la tecnología fotovoltaica en película delgada; la técnica de depósito químico de películas delgadas de semiconductores de selenuro de metales; y los parámetros ópticos y eléctricos relevantes de los materiales semiconductores para las celdas solares.

En el Capítulo 2, Películas delgadas de selenuros de metales, se trata principalmente el caso de Sb₂Se₃ y los retos de eliminar la presencia de componentes adicionales co-depositados tales como Sb₂O₃ y NaSb(OH)₆. El depósito químico de otras películas delgadas útil para el desarrollo de

las celdas solares, los tratamientos térmicos de las películas y las modificaciones en las propiedades ópticas y eléctricas están discutidos.

Capítulo 3, Estructuras fotovoltaicas, contiene el efecto de varias características de las películas delgadas en los parámetros de las celdas solares. Se analiza la participación de la capa p^+ en la generación de portadores de carga en las celdas CdS/Sb₂Se₃/PbS o PbSe.

Al final, se incluyen los resultados más importantes, las conclusiones del trabajo y algunas perspectivas para un trabajo futuro.

Resumen

La conversión de la luz solar a electricidad mediante celdas solares involucra la absorción de fotones ocasionando una excitación de los electrones a través de la brecha de energía de un semiconductor, seguido por la separación de pares electrón-hueco, y la colección de las cargas mediante electrodos externos. En la tecnología de celdas solares de películas delgadas, es común emplear uniones formadas por dos o más semiconductores diferentes con características ópticas y eléctricas distintas para lograr la separación de cargas y la conversión fotovoltaica. En la celda solar, el semiconductor con brecha de energía, E_g , mayor a 2.5 eV, llamado capa ventana, permite que la radiación solar entre al otro material semiconductor con E_g de 1 – 1.6 eV, llamado capa absorbadora, para la absorción y generación de pares electrón-hueco. La carga espacial de la unión (típicamente p-n) dirige los electrones y huecos en direcciones opuestas.

Los semiconductores de selenuros de metales muestran una gama amplia de características ópticas y eléctricas útiles para su uso en celdas solares como capa ventana (ZnSe con E_g de 2.8 eV) y capa absorbadora (Sb_2Se_3 con E_g de 1.1 eV, Cu_2Se con E_g de 1.0 – 1.1 eV). La brecha de energía y el coeficiente de absorción óptico del selenuro de antimonio depositado químicamente son similares a los del $CuIn(Ga)Se_2$ (CIGS) usado como material absorbador en las celdas solares de película delgada con eficiencias de conversión altas, η , de 19-20%. Esto, así como la factibilidad para obtener películas delgadas uniformes en áreas grandes por depósito químico, impulsó la presente investigación sobre estructuras

fotovoltaicas de películas delgadas de selenuros de metales por depósito químico.

Baños químicos que contienen soluciones de Sb(III), selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3), e hidróxido de amonio, ($\text{NH}_3(\text{ac})$) en dos diferentes proporciones fueron usados para depositar películas delgadas que posteriormente se hornearon en presencia de Se a 300°C en N_2 , resultando películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 mostrando E_g de 1.1 – 1.3 eV. De la misma manera, se usaron soluciones que contienen complejos solubles de Cu(II), $\text{NH}_3(\text{ac})$, y Na_2SeSO_3 para obtener películas delgadas de selenuro de cobre, Cu_{2-x}Se con E_g de 1.45 eV (indirecta) y 2.2 eV (directa), y conductividades tipo-p del orden de $10^3 (\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$, movilidad de huecos de $\sim 20 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, y concentración de portadores de carga del orden de 10^{21} cm^{-3} . Para el depósito de las películas delgadas de otro material absorbedor tipo-p utilizado en esta investigación, selenuro de plomo (PbSe), el compuesto orgánico que contiene selenio, N,N-dimetilselenourea fue empleado como fuente de Se en las soluciones que contienen nitrato de plomo, citrato de sodio y amonio. Estas películas muestran brechas de energía de 1.5 eV y conductividades de $\sim 10^{-1}(\Omega\cdot\text{cm})$.

En el presente proyecto, estas películas se emplearon con otras capas ventanas tradicionales en celdas solares, para establecer la factibilidad de preparar diversas estructuras de celdas solares por depósito químico, las cuales ofrecen diversas opciones para la selección en trabajos futuros basados en la facilidad de preparación y las características que ofrecen. Los sustratos de vidrio con recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO), disponibles comercialmente y que se emplean como contactos frontales, fueron utilizados como sustratos para depositar

películas delgadas de CdS (E_g) como capa ventana y las subsecuentes capas absorbedoras de diferentes baños químicos para producir las celdas solares. La estructura de la celda solar, $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/C-Ag}$ con selenuro de antimonio como único absorbedor, muestra un V_{oc} de 390 mV, con 0.25 mA/cm^2 de densidad de corriente de corto circuito. La adición del AgSbSe_2 , otro material absorbedor tipo-p el cual se forma al hornear capas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{/Ag}_2\text{Se}$, depositadas por baño químico sobre la estructura $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3$, en presencia de Se, mostró un V_{oc} de 420 mV, J_{sc} de 0.8 mA/cm^2 , y factor de forma (FF) de 0.4.

De la adición de capas de compuestos IV-VI sobre selenuro de antimonio, se obtienen estructuras mostrando V_{oc} de 630 mV con muy baja densidad de corriente de corto circuito en estructuras: $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/SnS/C-Ag}$; V_{oc} de 360 con J_{sc} de 1.21 mA/cm^2 en estructuras del tipo $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/PbSe/C-Ag}$; y V_{oc} de 427 mV con J_{sc} de 1.48 mA/cm^2 en estructuras de $\text{SnO}_2\text{:F/CdS/Sb}_2\text{Se}_3\text{/PbS/C-Ag}$. Estructuras similares en las que se incorporó el Cu_{2-x}Se no mostraron características fotovoltaicas. Esto puede ser debido a la difusión del cobre dañando la unión p-n.

Capítulo 1.- Antecedentes y conceptos básicos

1.1 Introducción

Actualmente, el consumo energético mundial es de 13 TW-año aproximadamente, y para el 2050 se estima que se requerirá de 30 TW-año [1-3]. El incremento en las demandas de energía, como consecuencia de los avances tecnológicos, sumando el calentamiento global y la disminución de las fuentes de combustibles fósiles están impulsando la investigación y el desarrollo de formas alternativas de energía, con el objeto de reemplazar el uso de combustibles fósiles [4]. De las energías renovables, tales como la eólica, geotérmica, mareomotriz, entre otras, la energía solar es la de mayor proyección y más prometedora para el futuro. Actualmente el desarrollo del aprovechamiento de la energía solar atrae un mayor interés en la investigación. En promedio, la superficie de la Tierra recibe una potencia aproximada de 1.2×10^{17} W [1,2]. En tres cuartas partes de nuestro país se recibe una insolación media del orden de 5 kWh/m² al día. El desarrollo de tecnología de energía renovable como lo es la solar fotovoltaica, bien llamada la energía verde, ayudaría a reducir los gases de efecto invernadero que han provocado el calentamiento global ocasionado por el uso de combustibles fósiles.

Del requerimiento energético estimado para el 2050, 7 TW-año serán de energía eléctrica. Para que la concentración del CO₂ no rebase los 450 ppm en volumen en la atmósfera, se requiere el uso en gran escala de la energía solar para la generación de potencia eléctrica de hasta 60 TW_p de módulos fotovoltaicos instalados con un 10% de eficiencia de conversión promedio. Uno de los principales inconvenientes en su desarrollo comercial es el alto costo de inversión inicial para su uso en gran escala. Diversos grupos de investigación en todo el mundo están trabajando sobre el desarrollo de celdas solares con una mejor razón costo/desempeño a través de la aplicación de nuevos materiales con propiedades ópticas y eléctricas adecuadas basados en películas delgadas, utilizando técnicas de elaboración más sencillas, y/o aumentando su eficiencia de conversión.

1.2 Efecto fotovoltaico y parámetros de celdas solares

Cuando fotones de suficiente energía incide sobre la celda solar, el proceso de absorción óptica produce portadores de carga eléctrica, electrones y huecos. Algunos de estos portadores se difunden en el sólido y llegan a la zona de la unión en donde son separados por el campo eléctrico antes de que se recombinen. Los portadores separados son colectados por electrodos metálicos para estar en posición de generar un voltaje externo. Si se conecta una resistencia eléctrica en las terminales de la celda, se producirá una corriente eléctrica. El contacto superior se hace de manera que la luz penetre en la estructura y al mismo tiempo ofrece baja resistencia eléctrica. Normalmente se hace este electrodo superior en forma de rejilla, mientras que el contacto inferior cubre toda la celda. La capa anterior se cubre de una película antirreflectante para aumentar la energía absorbida por la celda como se observa en la Figura 1.1.

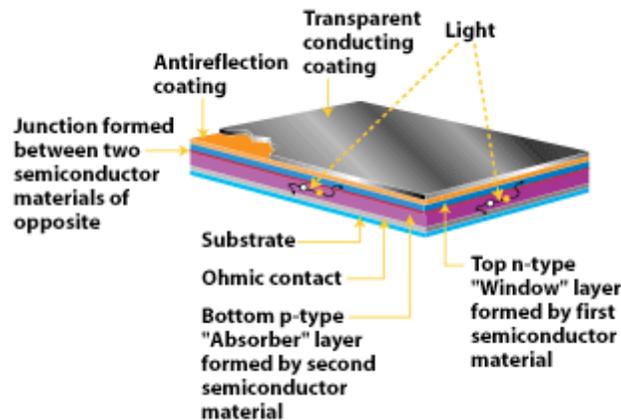


Figura 1.1. Estructura de una celda solar de película delgada policristalina [79].

Al analizar la curva corriente (I) contra voltaje (V) de una celda solar en iluminación, se pueden distinguir tres puntos básicos que definen el comportamiento eléctrico de la celda solar. Esta característica es la más importante para la caracterización de una celda solar. En la Figura 1.2 se muestra la curva característica de una celda solar.

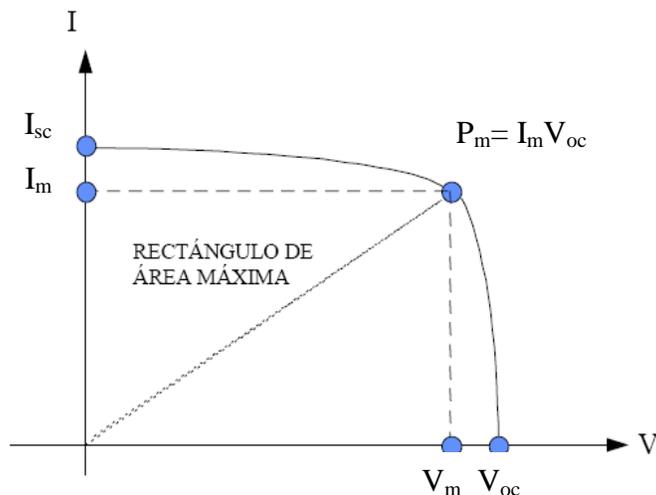


Figura 1.2. Curva característica de una celda solar [2].

Los parámetros de una celda solar que se obtienen a partir de la curva I vs V son los siguientes:

- 1) *Voltaje de circuito abierto* (V_{oc}): Este punto define el máximo voltaje que puede entregar la celda solar; es la intercepción de la curva con el eje de la abscisa, lo cual corresponde a una corriente igual a cero.
- 2) *Corriente de corto circuito* (I_{sc}): Este punto define la máxima corriente que entrega la celda y es el punto por donde la curva corta al eje de las ordenadas cuando el voltaje es igual a cero.
- 3) *Potencia máxima* (P_m): El punto para el cual el producto de V con I es máximo. Este punto define la máxima potencia generada por la celda solar y geoméricamente representa el área máxima del rectángulo inscrito en la curva. Si la potencia luminosa es la irradiancia solar y sobre la celda incide el valor máximo estándar de ésta ($1,000 \text{ W/m}^2$), la máxima potencia de la celda solar se le llama la potencia pico Watt-pico (W_p).
- 4) *Factor de forma o de llenado* (FF): El factor de forma de la curva I vs V , se define como la razón entre la potencia máxima generada por la celda y el producto de los valores de I_{sc} y V_{oc} . Este es un parámetro geométrico. En el caso de una celda ideal, su valor tiende a 1.

$$FF = \left(\frac{I_m \times V_m}{I_{sc} \times V_{oc}} \right) \quad (1.1)$$

- 5) *Eficiencia de conversión* (η): Se define como la razón entre la máxima potencia entregada (P_m) por la celda solar entre la potencia de la radiación incidente (P_i), dada en (W/m^2).

$$\eta_{(\%)} = \frac{P_m}{P_i} = \frac{I_m \times V_m}{area_{celda} \times P_i} \times 100 \% \quad (1.2)$$

Cuando se considera el caso de una celda solar ideal, la curva I - V puede ser representada por la ecuación [5]:

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{Ak_B T}\right) - 1 \right] - I_L \quad (1.3)$$

donde I_0 es la corriente de saturación, I_L es la corriente fotogenerada, A representa el factor de idealidad, idealmente $A = 1$, k_B es la constante de *Boltzmann* y es igual a 1.38×10^{-23} J/K; q es la carga electrónica (1.6023×10^{-19} C), y T la temperatura en (K). 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.

1.3 Las tecnologías de celdas solares en película delgada

El efecto fotovoltaico fue observado por primera vez en 1839 por E. Becquerel utilizando un dispositivo electrolítico. En 1977 G. Adams y R.E. Day reportaron la primera celda solar en estado sólido. Sin embargo, el inicio del desarrollo de dispositivos fotovoltaicos modernos se dio en 1954 en los Laboratorios Bell Telephone cuando Daryl Chaplin, Gerald Pearson y Calvin Fuller, descubrieron de manera accidental, que los

semiconductores de silicio dopado con ciertas impurezas eran sensibles a la luz [6]. En 1954 fue observado por primera vez el efecto fotovoltaico en dispositivos de CdS en película delgada por D.C. Reynolds. La eficiencia de esta celda fue considerablemente más baja que la del silicio cristalino, pero la fabricación fue mucho más sencilla y a bajo costo. En 1963 en un trabajo citado por D.A. Cusano reportó una celda de película delgada de CdTe con una eficiencia del 6% [2].

En 1975, se inició masivamente el desarrollo de celdas solares basada con tecnología de película delgada. En años posteriores se investigaron una cantidad considerable de materiales. Sin embargo sólo el CdTe, CuInSe₂ (CIS) y el silicio amorfo (a-Si) presentaron características propias para ser considerados como candidatos potencialmente importantes para la fabricación de celdas solares a bajo costo y alta eficiencia, de uso terrestre. En 1976, Kazmerski y colaboradores anunciaron la primera celda solar basada en CIS. La primera celda de a-Si fue reportada por C.R. Wronski y D.E. Carlson en el mismo año [7, 8].

La tecnología actual de elaboración de celdas solares está basada principalmente en materiales semiconductores cristalinos, policristalinos y amorfos. Hoy en día las celdas solares de silicio son las que ofrecen mejores eficiencias de conversión. Para los diferentes tipos de silicio en las celdas, se han reportado las siguientes eficiencias: el silicio amorfo, 12.7 %, el silicio cristalino, 24.7%; silicio policristalino, 19.8%; y para celdas de silicio policristalino en película delgada se tiene una eficiencia de 16.6% [9]. El inconveniente de estas celdas es su alto costo de elaboración.

En la tecnología de celdas solares de películas delgadas es común emplear uniones entre dos o más semiconductores diferentes con distintas características ópticas y eléctricas: la capa de un material con brecha de energía (E_g) > 2.5 eV llamada “ventana” permite la radiación solar a otra capa con brecha de energía con valores entre $1 \text{ eV} < E_g < 1.6 \text{ eV}$ para la absorción, llamado “absorbedor”. Las celdas solares de películas delgadas policristalinas de CuInGaSe₂ (CIGS), E_g , 1.1 eV y telurio de cadmio (CdTe), E_g , 1.45 eV, tienen una eficiencia de conversión en producción comercial de 7-13 % [6, 9, 10]. Éstas tienen un

costo menor con respecto a las celdas solares de silicio. Sin embargo, una de las principales desventajas de estas celdas es la escasez de los elementos que la componen (In y Te) en la corteza terrestre, por lo que la producción comercial se ve limitada por la imposibilidad sobre la no posibilidad de una producción masiva a largo plazo. De las investigaciones de disponibilidad de materiales en la corteza terrestre para cubrir un nivel de producción de módulos con potencia en TW, surge la necesidad de investigaciones en nuevos materiales semiconductores y desarrollo de celdas solares libres de In o Te y de otros elementos escasos para complementar las tecnologías fotovoltaicas actuales [11,12].

El límite teórico de eficiencia de conversión en celdas solares de unión p-n de semiconductores con absorbedores de brechas de energía de entre 1.1 a 1.5 eV es de 33 % [13]. Por su excelente acoplamiento de su red cristalina con estos materiales absorbedores, la disponibilidad de CdS como material ventana ha fortalecido hasta ahora el dominio de celdas solares en películas policristalinas de CdS/CuIn(Ga)Se₂ y CdS/CdTe [14]. A nivel de laboratorio se han alcanzado eficiencias cerca 20% en celdas solares de CdS/CIGS [15] y una eficiencia de conversión 16.5% para las celdas de CdS/CdTe [16]. Para aumentar la eficiencia de conversión en una celda, se requiere mejorar el V_{oc} , lo cual se puede lograr mediante el incremento de la concentración de huecos en el material absorbedor además del tiempo de vida de los portadores minoritarios sin afectar las propiedades eléctricas [17].

Un material relativamente nuevo que se está investigado y que además se ve bastante prometedor para la producción de módulos fotovoltaicos de área grande y a bajo costo, por los resultados obtenidos en cuanto a su eficiencia de conversión es el Cu₂ZnSnS₄ (CZTS). En el año 2008, Katagiri reportó una eficiencia del 6.7% para una celda solar de ZnO/CdS/Cu₂ZnSnS₄) [18]. Esta celda contiene elementos abundantes en la corteza terrestre comparado con los elementos de In y Te. En el 2005 el mismo grupo reportó una eficiencia de conversión de 5.45% [19] y en 1996 reportó una eficiencia del 0.66% [20, 21], quienes continúan realizando optimizaciones en sus procesos de fabricación. Y así el mejoramiento para el 2008 es notable.

El interés por nuestro grupo en el CIE-UNAM es encontrar nuevos materiales semiconductores para aplicaciones en celdas solares usando películas delgadas de calcogenuros obtenidas por la técnica de depósito químico. Se han obtenido estructuras fotovoltaicas incorporando como absorbedores los calcogenuros de antimonio [22-25] de composiciones binarias (Sb_2Se_3 , Sb_2S_3) y ternarias (AgSbSe_2) [23], sulfuro de estaño SnS [26,27], o sulfuro de plomo [28]. En todas estas estructuras, se utilizó como capa ventana el CdS que se obtiene también por la técnica de depósito químico [29]. Se han obtenido en algunas de las estructuras fotovoltaicas voltajes de circuito abierto mayor a 345 mV, y una densidad de corriente de 1 a 6 mA/cm^2 [22-27]. En cuatro celdas conectadas en serie de $\text{TCO/CdS(hex-100 nm)/Sb}_2\text{S}_3(100 \text{ nm)/PbS}(200 \text{ nm})$ se observaron, V_{oc} de 640 mV, J_{sc} de 3.73 mA/cm^2 , FF de 0.29 y una eficiencia de 0.7 % bajo radiación solar de 1000 W/m^2 (Messina et al [25]). En celdas solares de TCO/CdS/SnS , se obtuvieron V_{oc} de 370 mV, J_{sc} de 1.23 mA/cm^2 , FF de 0.44 y una eficiencia de 0.2% bajo una irradiancia de 1000 W/m^2 (Avellaneda et al, [27]). En la celda basada en AgSbSe_2 , $\text{TCO}/(n)\text{CdS:In}/(i)\text{Sb}_2\text{S}_3-(p)\text{AgSbSe}_2$, V_{oc} es de 550 mV, y J_{sc} de 2.3 mA/cm^2 bajo 1000 W/m^2 de iluminación (Bindu et al, [23]). Así, las características prometedoras presentadas por estas celdas solares muestran que el depósito químico es apto para utilizarse en la tecnología de celdas solares de películas delgadas.

1.4. Depósito químico de películas delgadas de calcogenuros de metales

El depósito químico es una técnica con la cual se puede producir películas delgadas uniformes sobre partes sólidas insolubles en agua en áreas grandes en cualquier forma o geometría. Es un proceso en el cual películas delgadas sólidas son depositadas sobre sustratos en contacto con soluciones acuosas que contengan reactivos adecuados para los iones metálicos y calcogenuros [29-31]. La aplicación de esta técnica dio inicio en 1835 y las primeras películas obtenidas fueron el PbSe y PbS [31]. La formación de la película delgada sobre un sustrato es un caso especial de precipitación de un sólido en una solución. Los principios involucrados y las características de varias películas delgadas de

sulfuros y selenuros de metales de composiciones binarias depositadas por el método son reportados en [29, 31].

Generalmente, se tienen seis pasos secuenciales para la obtención de películas delgadas de calcogenuros de metales: 1) los iones llegan a la superficie del sustrato y son absorbidos por ésta; 2) posteriormente se difunden a pequeñas distancias atómicas de la superficie del sustrato; 3) interacción de las especies iónicas adsorbidas entre sí mismas o con el sustrato para formar enlaces; 4) la fase de nucleación que propicia el inicio del crecimiento de la película; 5) desarrollo de la estructura cristalográfica y morfológica de la película; y 6) modificación de la estructura, composición morfológica e interacción con el sustrato durante el avance del proceso de crecimiento [32].

Reacciones en estado sólido de las películas delgadas de calcogenuros binarios I-VI (CuS, Ag₂Se) con las de IV-VI (SnS [29, 33]), y V-VI (Bi₂S₃, Sb₂S₃) depositadas por depósito químico secuenciales reportados en 1998 [29] resultaron películas delgadas absorbedoras de conductividad tipo-p de compuestos con composición ternaria: Cu₂SnS₃ [34], Cu₂SnS₄ [35], CuSbS₂ [36], Cu₃BiS₃ [29], y AgSbSe₂ [23]. Con coeficiente de absorción, α , mayor a 10^4 cm^{-1} , brechas de energía entre 1 y 1.5 eV y conductividades eléctricas entre 10^{-3} a $10^3 \text{ (ohm cm)}^{-1}$, por lo cual, éstas películas tienen buenas cualidades para usarse como absorbedores en celdas solares, como se describió en la sección anterior.

Entre los compuestos semiconductores de selenuros de metales, varios con composiciones binarias y sus aleaciones presentan brechas de energía, E_g , en el intervalo que permite su uso como capas ventanas (ZnSe, 2.8 eV) o absorbedoras (Sb₂Se₃, 1.1 eV, SnSe, 0.9 eV) [37] en celdas solares. Películas delgadas de varios de los selenuros de metales obtenidas por depósito químico de está reportado en [29, 31, 38 – 48]. Se han utilizado soluciones que contienen N,N-dimetilselenourea [29, 31, 38, 39], selenourea [31, 40], o selenosulfato de sodio [29, 31, 39, 41-46] como fuente de iones selenuro y complejos solubles de metales formados con tartrato [29,39,45,46], citrato [29, 38, 39, 40], trietanolamina [29, 31, 39, 41], NH₃ [29, 31, 40], hidróxido [31, 42, 43] iones o ácido etilendiaminatetraacético [44, 45] para obtener estas películas.

Generalmente, se necesitan tratamientos térmicos post-depósitos de las películas para aumentar los tamaños de los cristalitas y la conductividad eléctrica de éstas películas. Así mismo se ha encontrado que por el horneado, se disminuye la brecha de energía, E_g , en estas películas. Los valores de E_g , en las películas delgadas horneadas a diferentes temperaturas son 2.86 eV para ZnSe [41], 1.7-1.74 eV para CdSe [41], 0.7 [49]- 1 eV [41] para Bi_2Se_3 , 2.15 eV (transiciones directas) y 1.66 eV (transiciones indirectas) para CuSe, 2.1-2.3 eV (transiciones directas prohibidas) y 1.2-1.4eV (transiciones indirectas prohibidas) para Cu_{2-x}Se [39]. Las películas de éste último tal como preparadas y horneadas muestran conductividad tipo-p del orden de $(1-5) \times 10^3 (\Omega\text{cm})^{-1}$. La brecha de energía es de 1-1.2 eV para Sb_2Se_3 [47 – 49]; 0.52 eV y 1.39 eV [42] para PbSe; y 1.10 eV (indirecta) y 1.74 eV (directa) para SnS. Las películas delgadas de ZnSe, CdSe, y Bi_2Se_3 son reportadas como de conductividad tipo n, lo cual en las dos primeras pueden aumentarse al hornearse con una capa de In depositada sobre las películas por evaporación al vacío [41]. Las películas delgadas de selenuros de cobre, antimonio, estaño, y plomo son absorbedoras de conductividad tipo-p.

Las películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas con la técnica de depósito por baño químico (DBQ) son amorfas o no presentan picos característicos del Sb_2Se_3 en su patrón de difracción de rayos X (DRX) [46-49]. Se requiere de un tratamiento térmico en presencia de Se para convertir el Sb_2O_3 co-depositado a Sb_2Se_3 . Las películas delgadas policristalinas formadas así muestran picos que corresponden al Sb_2Se_3 en su patrón de difracción de rayos X, y fotoconductividad con producto $\mu\tau$ de movilidad (μ) y tiempo de vida (τ) de $4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$. Por otro lado, si se hornean las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$ con una película delgada de Sb_2S_3 depositada por depósito químico sobre la primera, se forma una solución sólida de tipo $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3$ con E_g de 1.34–1.58 eV, la cual también es fotoconductiva. Se han observado $V_{oc} = 540 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 0.67 \text{ mA/cm}^2$ en las celdas solares de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (TCO)/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbS}$, y $V_{oc} = 520 \text{ mV}$, $J_{sc} = 4.2 \text{ mA/cm}^2$, y eficiencia de conversión, η , de 0.66% en las de TCO/CdS/ $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbS}$. Además se ha demostrado que se pueden obtener celdas solares a gran escala mediante la técnica depósito

por baño químico. Esto se logró al fabricar cuatro celdas conectadas en serie de 1 cm^2 de área cada una, mostrando una corriente de corto circuito de 1.5 mA y un V_{oc} de 1.9 V bajo radiación solar [50].

1.5. Alcances del proyecto

Entre las películas delgadas de selenuros obtenidas por depósito químico, mencionadas arriba, las de cobre (CuSe, Cu_{2-x}Se , PbSe, y Sb_2Se_3) son absorbedoras con conductividades de tipo p, aunque es ligeramente en el caso de Sb_2Se_3 , formadas de metales relativamente más abundantes (Cu, 50 ppm [19]; Pb, 9 ppm; Sb, 0.2 ppm) de In, ~ 0.2 ppm y Te, 0.002 ppm, en la corteza terrestre [51]. Considerando la competencia para In en la industria electrónica, con una brecha de energía (E_g), 1.1-1.2 eV, semejante a las de Si y Cu(InGa)Se_2 , las películas delgadas de Sb_2Se_3 tienen perspectivas de ser un candidato excelente para aplicación en estructuras de celdas solares. Las características presentadas por las celdas solares $\text{TCO}/(n)\text{CdS}:\text{In}/(i)\text{Sb}_2\text{S}_3-(p)\text{AgSbSe}_2$, $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Ag}_2\text{Se}/\text{C}/\text{Ag}$, y $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}/\text{C}/\text{Ag}$ con $V_{oc} = 380 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 6.6 \text{ mA/cm}^2$ son resultados prometedores. Para mejorar las características de V_{oc} y J_{sc} de estas estructuras fotovoltaicas, se requiere mayor investigación en la optimización de los espesores de los componentes, tratamientos post-depositos para mejorar las conductividades eléctricas de las diferentes capas, propiedades de los sustratos, y buscar alternativas para las capas p^+ y n^+ así como para los contactos eléctricos. Además, las estructuras deben conservar su buena estabilidad.

En el presente trabajo se desarrollaron las películas delgadas de diferentes calcogenuros de metales (Sb_2Se_3 , Cu_{2-x}Se , PbSe, etc.), y estructuras fotovoltaicas por el método de depósito químico tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- (i) En el crecimiento de las películas delgadas de Sb_2Se_3 se ha observado la presencia de pequeños cristales, que probablemente pueden afectar las propiedades ópticas y eléctricas del material. En el presente trabajo se buscó

la forma de eliminar o bien atenuar el crecimiento de estos cristalitas mediante la modificación de la composición química del baño y tratamientos post depósitos. Para mejorar las propiedades eléctricas de las películas se realizaron tratamientos térmicos con capas de metales evaporados sobre las películas de $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$.

- (ii) Desarrollo de estructuras fotovoltaicas utilizando las películas delgadas de selenuro de antimonio como material absorbedor, formando heterouniones con películas delgadas de CdS obtenidas por depósito químico.
- (iii) Investigaciones en el efecto de agregar capas absorbedoras adicionales de calcogenuros de metales con conductividades tipo p, tales como: PbS, PbSe, AgSbSe₂ y SnS en las características de éstas estructuras.

Los resultados obtenidos de estos estudios se presentan y se discuten en los Capítulos 2 y 3 de esta tesis.

Capítulo 2.- Películas delgadas de selenuros de metales

2.1 Introducción

Como se ha planteado en el capítulo 1, se desarrollaron películas delgadas de selenuros de antimonio, cobre y plomo con el propósito de incorporarlas en celdas solares por depósito químico. Según la definición en [52], las películas delgadas son materiales delgados, formadas por la condensación de átomo por átomo, molécula por molécula, ión por ión, o cúmulo por cúmulo del material de interés. Los métodos y condiciones de formación de estas partículas afectan las micro-estructuras y, a su vez, las propiedades fisicoquímicas de las películas formadas. En este capítulo se trata las características de las películas delgadas de selenuros de Sb, Cu, y Pb obtenidas por el método de depósito químico.

En el caso de depósito químico de selenuros de metales, la inestabilidad de los compuestos orgánicos e inorgánicos de los cuales pueden proveer los selenuros con respecto a la oxidación a Se en soluciones acuosas limita la disponibilidad de la fuente de selenuro. El uso de N,N-dimetilselenourea ($C_3H_8N_2Se$) con la presencia del sulfito de sodio (Na_2SO_3) como antioxidante fue demostrado por Zingaro y Skovlin en 1964 [38] como una excelente fuente de selenuro en el depósito químico de películas delgadas de PbSe. En años recientes, el compuesto fue utilizado para obtener películas delgadas de buena calidad de CdSe, ZnSe, CuSe, y Bi_2Se_3 por depósito químico. Sin embargo, no se tuvo éxito en el depósito químico de películas delgadas de Sb_2Se_3 con esta fuente de selenuro [47-49]. El selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) es el reactivo más común reportado como fuente de selenuro para obtener la mayoría de las películas delgadas de selenuro de metales [29-31, 42, 46-49]. En este trabajo, se utilizaron soluciones que contienen complejos solubles de tartratos, trietanolamina, o de citrato de metales correspondientes y selenosulfato de sodio o dimetil selenourea para obtener películas delgadas de selenuros de antimonio, cobre, y plomo. Los detalles de los métodos experimentales en el depósito, tratamientos post-depósitos, y caracterización de las películas delgadas y los resultados se presentan en este capítulo.

2.2 Selenuro de antimonio

2.2.1 Características generales

El Sb_2Se_3 es un semiconductor que pertenece a la serie de compuestos V_2VI_3 (V y VI grupos de elementos de la tabla periódica). El selenuro de antimonio cristalino presenta la estructura ortorrómbica con parámetros de red: $a=11.62\text{\AA}$, $b=11.77\text{\AA}$ y $c= 3.962\text{\AA}$ y una brecha de energía prohibida indirecta entre 1.11 y 1.13 eV, con movilidad de electrones y huecos de 15 y 42 cm^2/Vs , respectivamente [37,48]. Se han reportado para este material diversas transiciones ópticas: L.R. Gilbert y colaboradores reportaron una brecha de energía indirecta permitida de 1.2 eV, y F. Kosek y A.F. Skubenko encontraron brechas de energía indirecta prohibida de 1.11 y 1.18 eV, respectivamente.

Se han obtenido películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 por métodos de evaporación al vacío [53] con brecha de energía de 1.23 eV; por rocío pirolítico [54,55], con brecha de energía de 1.26 eV y una resistividad de $10^7\ \Omega\ \text{cm}$; y por electrodeposición [56], con brecha de energía de 1.55 eV. Las películas obtenidas con la técnica de depósito por Baño químico (DBQ) son amorfas o no presentan picos característicos del Sb_2Se_3 en su patrón de difracción de rayos X (DRX) [46-49].

El Sb_2Se_3 presenta propiedades ópticas y eléctricas aptas para aplicación en celdas solares. Es un excelente candidato como material absorbedor, considerando también que los componentes de este material son de abundancia en la corteza terrestre [51]. Bhattacharya y Pramanik [57] estudiaron las propiedades de una celda fotoelectroquímica utilizando el Sb_2Se_3 obtenido por la técnica de depósito químico como material fotoactivo. Se obtuvieron la densidad corriente de corto circuito (J_{sc}) de $0.45\ \text{mA}/\text{cm}^2$, un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 370 mV, eficiencia de 0.06% y un factor de forma de 0.52. En los últimos años se ha tenido un interés especial por el Sb_2Se_3 policristalino debido a las propiedades ópticas y eléctricas que presenta este material. Ya que es un fuerte candidato para almacenamiento óptico de datos [58].

2.2.2.- Detalles experimentales

a) Materiales empleados

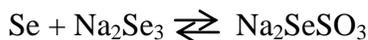
Reactivos químicos:

Para la preparación del selenuro de antimonio se empleó hidróxido de amonio (NH_4OH) al 30.0%, reactivo Baker (28.0-30.0% de pureza); tartrato de antimonio y potasio ($\text{C}_8\text{H}_4\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Sb}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), reactivo Monterrey (99.5% de pureza); trietanolamina (TEA), ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$), reactivo Baker (98.0% de pureza). Se preparó el selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3), en el laboratorio usando sulfito de sodio (Na_2SO_3), reactivo Monterrey (98.0% de pureza); y selenio, reactivo Aldrich (99.5% de pureza).

i) Preparación de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3):

Se agregaron 4 g de selenio (Se) a una solución de 12.5 g de sulfito de sodio (Na_2SO_3) disuelto en 100 ml de agua destilada en una matraz Erlenmeyer. La mezcla se mantuvo bajo agitación continua a una temperatura de aproximadamente 80°C durante 6 h. Se colocó sobre el matraz un sistema de reflujo con la finalidad de evitar la formación de selenio elemental previendo la evaporación durante el reflujo y consecuentemente la variación de la concentración de la solución. Finalmente se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente. Las partículas de selenio que no se disolvieron fueron separadas por filtración. La concentración de la solución de selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) fue de aproximadamente 0.4 M.

La formación de selenosulfato de sodio se lleva a cabo a través de la siguiente reacción:



Sustratos:

i) Sustratos de vidrio: Se utilizaron como sustratos de vidrio portaobjetos (marca Corning), con dimensiones de 25 mm x 75 mm x 1 mm. Los sustratos fueron sometidos a un proceso rígido de limpieza, utilizando algodón humedecido con una solución de detergente y

después enjuagando con agua corriente y agua destilada. Finalmente se secaron con aire caliente y se dejaron enfriar a temperatura ambiente.

ii) Sustratos con capas de películas delgadas de Se: Para obtener las películas delgadas de selenio se hizo un pre-tratamiento a los sustratos de vidrio, depositando una capa ligera de sulfuro de zinc, ZnS [31]. Los sustratos de vidrio fueron colocados verticalmente en 100 ml de una solución que contiene 5 ml de sulfato de zinc 1 M, 5.4 ml de trietanolamina de 3.7 M, 4.4 ml de solución de pH 10 (NH₃/NH₄Cl), 2 ml de tioacetamida 1 M y finalmente 83.2 ml de agua destilada y se mantuvo el proceso de depósito a temperatura ambiente durante 22 h. Transcurrido el tiempo, los sustratos fueron retirados de este Baño, lavados con agua destilada y secados. Posteriormente se hizo un tratamiento térmico de los sustratos en aire durante 15 minutos a 200°C, en un horno de mufla (Sola Basic, Lindberg).

Para depositar por baño químico las películas delgadas de selenio se siguió el procedimiento reportado por Bindu et al [59], a 40 ml de agua destilada fría (10°C) en un vaso de precipitado, se le agregaron con agitación, 2.5 ml de ~ 4.4 M ácido acético (ácido acético glacial de 99.9%, Reactivo Baker, de 17.47 M diluida al 25%) seguido por 10 ml de 0.1 M selenosulfato de sodio, y finalmente 30 ml de agua destilada fría. Los sustratos con capas de ZnS horneadas fueron colocados en esta solución y el Baño se mantuvo durante 4 h a 2°C en el refrigerador. Transcurrido el tiempo, los sustratos fueron retirados de este Baño, lavados con agua destilada y secados con aire caliente de una pistola de uso común. Las películas son de 250 nm de espesor; son especularmente reflectivas y de color anaranjado por la transmisión de la luz del día.

b) Depósito químico de las películas

Las películas de selenuro de antimonio se crecieron utilizando Baños químicos de dos composiciones diferentes: Baño I (Tabla 2.7), tal como reportado por Y. Rodríguez et al en [47] y Baño II con modificaciones en Baño I, como se presenta en la Tabla 2.2. En estos Baños se utiliza el tartrato de antimonio y potasio como fuente de antimonio. Además de que este reactivo por sí mismo es un complejo y se tiene otro agente acomplejante que es la

trietanolamina. En las películas delgadas obtenidas a partir del Baño I, se observa el crecimiento de pequeños cristales, la formación de éstos se le puede atribuir al exceso de hidróxido de sodio que proviene del selenosulfato de sodio utilizado en el Baño I.

La preparación de las mezclas se realizó en vasos de precipitados de 100 ml bajo agitación continua. Los sustratos previamente lavados o con capas de selenio fueron introducidos de forma vertical en la solución contra las paredes del vaso. Se colocaron estos vasos en un baño con control de temperatura a 30 °C. Los sustratos cubiertos con la película delgada fueron retirados de los baños después de diferentes duraciones de depósito: 2 y 4 h de crecimiento en el Baño I y 3 y 5 h en el Baño II. Estos sustratos fueron enjugados con agua corriente y posteriormente con agua destilada, pasándoles suavemente un algodón humedecido para eliminar precipitado adherido sobre la superficie. Finalmente se secaron las películas con aire caliente de una pistola de secado.

Tabla 2.1: Composición Baño I para el depósito de la películas de selenuro de antimonio [47]

Reactivo	Concentración	Volumen
Tartrato de antimonio y potasio: ($K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$)	0.1 M	15 ml
Trietanolamina: ($N(C_2H_4OH)_3$)	3.7 M	2.5 ml
Hidróxido de amonio: (NH_4OH)	28-30%	15 ml
Selenosulfato de sodio: (Na_2SeSO_3)	0.4 M	6.5 ml
Agua: (H_2O)	-	61 ml
Total		100 ml

Tabla 2.2: Composición Baño II para el depósito de la películas de selenuro de antimonio.

Reactivo	Concentración	Volumen
Tartrato de antimonio y potasio: ($K_2Sb_2C_8H_4O_{12} \cdot 3H_2O$)	0.1 M	15 ml
Trietanolamina: ($N(C_2H_4OH)_3$)	3.7 M	2.5 ml
Hidróxido de amonio: (NH_4OH)	28-30%	7.5 ml
Selenosulfato de sodio: (Na_2SeSO_3)	0.4 M	6.5 ml
Agua: (H_2O)	-	61 ml
Total		92.5 ml

c) Horneado de las películas

El tratamiento térmico de las películas se realizó en un horno al vacío de la marca T-M High Vacuum Products, Inc. A continuación se da una breve descripción de las cuatro modificaciones realizadas por horneado.

i) *Proceso de horneado en atmósfera de N_2 :*

Para hornear en nitrógeno, se prepararon las muestras de las películas en arreglos de forma de “sándwich” con sustrato-película- sustrato, poniendo un porta objeto limpio en contacto con la película y envueltas con cinta de teflón antes de introducirlas en el horno. Se colocaron el arreglo en una caja petri y se introdujeron al horno. Se llevó la cámara a una presión de 10 mTorr. Posteriormente se hizo pasar N_2 , manteniendo una presión de 1000 o 10 000 mTorr. Una vez que se estabilizó la presión, se inició el calentamiento a la temperatura deseada (en el intervalo de 200 – 400°C). Cuando se alcanzó la temperatura de horneado se bloqueó el flujo de N_2 y se apago la bomba de vacío. Se contabilizó el tiempo de horneado a partir del momento en el que el horno alcanzó la temperatura programada. Una vez que concluyó la duración de horneado de 30 min hasta 2 h, se procedió a enfriar el horno a 40°C aproximadamente. Finalmente cuando el horno se enfrió, se rompió el vacío y se sacaron las muestras.

ii) *Proceso de horneado en presencia de polvo de selenio:*

Se colocaron los arreglos de las películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas sobre sustratos de vidrio, como se mencionó en el párrafo anterior, en una caja petri, junto con 5 mg de polvo de selenio a la misma caja de petri. Se colocaron estos arreglos en el horno y se procedió a hornear la película como se indicó anteriormente para el horneado en N_2 sin polvo de Se.

iii) *En contacto con película de selenio:*

En este caso los arreglos de las muestras consistieron en las películas delgadas de selenuro de antimonio sobre sustratos de vidrio colocadas en contacto con una película delgada de selenio depositada sobre un vidrio Corning, como se indicó en la sección 2.2.2 a(ii). Se colocaron estos arreglos en una caja petri y se metieron al horno para iniciar el proceso de horneado, tal como se describió en 2.2.2. c(i).

iv) *Con película de selenio depositada previo al depósito de Sb_2Se_3 :*

El arreglo de la muestra consistió en películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas sobre sustratos de vidrio con la película delgada de Se, se colocó un porta objeto limpio en contacto con la película y se envolvieron con cinta de teflón. El procedimiento de horneado fue el mismo que en las secciones anteriores.

d) Caracterización

i) *Espesor*

Se midieron los espesores de las películas en un perfilómetro Alpha-step 100 (Tencor, CA) cuyo error de medición es del 10% para espesores mayores de $0.1 \mu m$ e incrementado éste a espesores menores. La metodología para realizar la medición es la siguiente: Con la punta de un palillo humedecido ligeramente con HCl diluido, se hizo una pequeña línea sobre la película, logrando la formación de un escalón vidrio-película. Para obtener el espesor de la película depositada, se tomó como referencia un estándar. La distancia recorrida por la aguja es de 3 mm a una velocidad de 0.1 mm/s.

ii) Caracterización estructural:

Los análisis de difracción de rayos X (DRX) se realizaron utilizando la radiación K_{α} del cobre ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) en un difractómetro Rigaku DMAX-2000, con una fuente de voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA. Para la identificación de fases cristalinas se hizo una búsqueda de las tarjetas de patrones estándares en los PDF (Powder Diffraction Files) con el programa Jade 6.5. A partir de éste programa se obtuvieron también los valores de tamaño de grano cristalino en las películas. Este programa calcula el tamaño de grano a partir de la posición y ancho de cada pico utilizando la fórmula de Debye Scherrer [60]:

$$D = \frac{(0,9 \lambda)}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

D = diámetro promedio del cristal,

λ = longitud de onda de los rayos-X, (1.5406 \AA)

β = ancho del pico en radianes, a la mitad de la altura máxima del pico

θ = ángulo de Bragg

El software del equipo para el cálculo del tamaño de cristal hace la corrección para la contribución de la radiación Cu- $K_{\alpha 2}$ al ancho del pico de DRX a un valor específico de la distancia interplanar $d_{(hkl)}$ del conjunto de planos correspondientes a los índices de Miller (hkl).

iii) Caracterización óptica:

El método de depósito por inmersión en la solución, comúnmente empleado en el Baño químico, produce películas sobre ambas caras del sustrato. El depósito en la cara cercana de la pared del vaso de precipitado es, generalmente, más uniforme y presenta reflexiones características de la película delgada. Para la medición de espectros ópticos se removió la película que crece de lado opuesto con un cotonete humedecido con HCl diluido. Los espectros de transmitancia y reflectancia fueron obtenidos en un espectrofotómetro Shimadzu

UV-3101PC UV-VIS-NIR, en el intervalo entre los 250 y 2500 nm. Para la transmitancia se utilizó aire como referencia y para la reflectancia un espejo aluminizado.

Los coeficientes de absorción óptica (α), se estiman de los datos transmitancia y reflectancia, utilizando la teoría de múltiples reflexiones en películas delgadas [61,62].

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + (2RT)^2}}{2T} \right] \quad (2.2)$$

Donde:

T es la transmitancia de la película

R es la reflectancia de la película

d es el espesor de la película

Para el cálculo de la brecha de energía de un semiconductor se busca la relación entre α y la energía del fotón $h\nu$ (h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación) [63]:

$$\alpha = A \left(\frac{(h\nu - E_g)^n}{h\nu} \right) \quad (2.3)$$

Para brechas de energía directas permitidas y prohibidas $n = 2$ y $2/3$, respectivamente, y para brechas de energía indirectas permitidas y prohibidas $n = 1/2$ y $1/3$, respectivamente; A es una constante. Para todos los cálculos de las brechas de energía (E_g) se obtuvo un valor del coeficiente de correlación (R) de 0.999.

iv) Caracterización eléctrica:

Para las mediciones eléctricas, se pintaron sobre la superficie de las muestras electrodos de plata, usando pintura de plata de la marca DuPont. El tamaño del electrodo es de 5 mm de largo por 5 mm de separación aproximadamente. Para asegurar que los contactos de cada muestra fueran óhmicos, se midió la curva característica de corriente (I) vs voltaje (V) en un intervalo de -1 a 1 V, obteniéndose para cada caso una línea recta, lo que garantiza que se

cumple la ley de Ohm. La corriente en oscuridad y bajo iluminación se midió en un sistema computarizado usando un electrómetro Keithley 619 y una fuente de voltaje programable Keithley 230. Todas las mediciones se realizaron manteniendo la muestra durante 20 s en oscuridad, seguidamente 20 s bajo iluminación y finalmente 20 s más en oscuridad. Las mediciones de fotocorriente fueron realizadas a temperatura ambiente y presión atmosférica utilizando una lámpara de halógeno-tungsteno, que proporciona una intensidad de luz de 700 W/m^2 sobre la superficie de las muestras. La conductividad eléctrica se obtiene a partir de los valores medidos de corriente y voltaje.

2.2.3.-Resultados y discusión

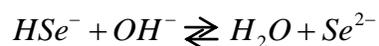
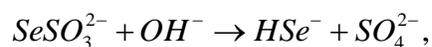
a) Crecimiento de las películas de selenuro de antimonio

Para la formación del Sb_2Se_3 se requiere de la existencia en el Baño químico de iones Sb^{3+} y Se^{2-} , los cuales propician el crecimiento ión por ión de la película delgada en toda la superficie que está en contacto con la solución. En la composición química para la obtención de la película de Sb_2Se_3 , se utiliza el tartrato de antimonio y potasio y trietanolamina. Los iones de Sb^{3+} son liberados de los iones complejos con la trietanolamina y/o el tartrato de la siguiente manera:



Por si mismo el tartrato de antimonio es un complejo, $\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2^{2-}$, del cual se pueden liberar los iones Sb^{3+} .

El proceso de liberación de los iones Se^{2-} a partir del Na_2SeSO_3 puede ocurrir a través de las siguientes reacciones de disociación:



Espesor de las películas

En la Tabla 2.3 se presentan la duración de los depósitos y los espesores obtenidos de las películas delgadas de selenuro de antimonio, crecidas a partir de las dos distintas composiciones usadas. Los espesores de las películas obtenidas a partir del Baño I, el cual contiene 15 ml de NH_4OH son de 140 y 300 nm para un tiempo de depósito a 30°C de 2 y 4 h respectivamente. Para las películas obtenidas con la formulación del Baño II que contiene 7.5 ml NH_4OH también se obtuvieron espesores de 100 y 300 nm, pero con tiempos de depósito de 3 y 5 h respectivamente a 30°C . Se requiere de un mayor tiempo de depósito para tener un espesor equivalente a las películas obtenidas con el Baño I, debido a la reducción de la cantidad de hidróxido de amonio en el Baño II. La formación de la película inicia a partir de 1 h y el tiempo máximo de depósito es de 4 h para la composición del Baño I, mientras que para la composición del Baño II, la formación de la película inicia a partir de 1.5 h y el tiempo máximo es de hasta 6 h. Posterior a los tiempos máximos de depósito, se inicia la formación de pequeños cristales; en algunos casos se observa también desprendimiento de la película.

Tabla 2.3: Duración de depósitos y espesores de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones de los Baño I y II.

Composición	Duración de depósito	Espesor (nm)
Baño I	2 h	140
Baño I	4 h	300
Baño II	3 h	100
Baño II	5 h	300

El proceso de crecimiento de la película por la técnica de DBQ se lleva en tres etapas principales, siendo la primera la correspondiente a la nucleación, seguida por la etapa de crecimiento, siendo ésta a partir de 1 h y 1.5 h para los Baños I y II respectivamente. Por lo tanto para la etapa de la nucleación se requiere un tiempo menor de 1 o 1.5 h para las respectivas composiciones. La tercera y última etapa es la obtención del espesor terminal de la

película, el que se logra a 4 h y 5 h para los Baños I y II respectivamente. El color de las películas de 300 nm de espesor es rojo oscuro por transmisión en luz del día para ambos casos.

Los espesores de las películas de Sb_2Se_3 posterior al tratamiento térmico en N_2 en presencia de polvo de Se a 300°C durante 1 h y 1000 mTorr, se presentan en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Espesores de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones de los Baño I y II posterior al tratamiento térmico en N_2 durante 1h a 300°C y 1000 mTorr en presencia en polvo de Se.

Composición	Duración de depósito/Tiempo de horneado	Espesor (nm)
Baño I	2 h/1 h	85
Baño I	4 h/ 1h	260
Baño II	3 h/1 h	80
Baño II	5 h/1 h	240

b) Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para las muestras de selenuro de antimonio que se obtuvieron por la técnica de DBQ están presentados en la Figura 2.1. Como se esperaba de los reportes anteriores [47-49], las películas, depositadas de ambos Baños, antes de tratamiento térmico (Fig. 2.1 a) no presentan ningún pico, sugiriendo que el material obtenido tal como es preparado es amorfo. Las películas horneadas en nitrógeno a 1000 mTorr a 300°C para 1 h muestran picos correspondientes a los compuestos Sb_2Se_3 y Sb_2O_3 en sus patrones de DRX (Figura 2.1 b). Así se designa para el presente trabajo la película formada como $\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3$.

En los estudios anteriores [47-49], se observaron que para convertir el material en cristalino es necesario hacer un tratamiento térmico en presencia de polvo de selenio para convertir el óxido a selenuro. En este trabajo se utilizaron tres métodos para este proceso de horneado de las películas en presencia de Se a 300°C en 1000 mTorr de nitrógeno para 1 h: (i) colocando 5 mg de polvo de Se cerca de las películas delgadas obtenidas de los Baños I y II;

(ii) poniendo una película delgada de selenuro de antimonio en contacto con una película de Se; y iii) depositando película delgada de selenio sobre la película de selenuro de antimonio o al revés, es decir, depositando selenio de antimonio sobre película delgada de Se. Los procesos de horneado están descritos en la sección 2.2.2 c. La Figura 2.1 c y d muestran los patrones de DRX de las películas con espesores de 300 nm horneadas en presencia de 5 mg de Se en polvo. La Figura 2.2 muestra los de las películas del Baño II horneadas con películas delgadas de Se. Se incluyen también los patrones estándar de Sb_2Se_3 (PDF #15-0861) y Sb_2O_3 (PDF #05-0534).

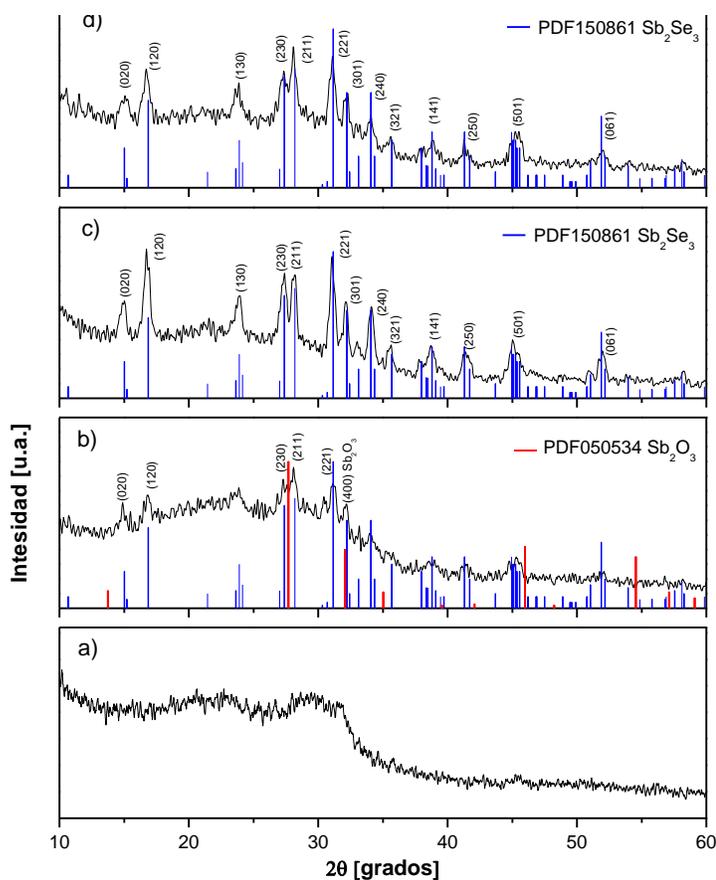


Figura 2.1.- Patrones de DRX de las películas delgadas de selenuro de antimonio (300 nm) con patrón estándar de Sb_2Se_3 (PDF 150861): sin tratamiento térmico – a); con tratamiento térmico a 300 °C, 1 h – en atmósfera de 1000 mTorr N_2 , b); en presencia de polvo de Se - las películas del Baño I, c); y del Baño II, d).

Los patrones 2.1 c y 2.1 d y de la Figura 2.2 muestran picos que corresponden a los del patrón estándar de Sb_2Se_3 (PDF #15-0861), lo que nos indica que las películas delgadas obtenidas del Baño químico modificado (Baño II) también es de la misma estructura cristalina. El tamaño de grano se calculó usando la formula de Scherrer [60] aplicada a los picos (120) y (221) ubicados en la posición 2θ 16.87° y 2θ 31.15° para las películas obtenidas con el Baño I y II, respectivamente. Se tomaron estos picos por ser los de mayor intensidad en ambos casos y por no haber traslape de picos. El tamaño de grano es de 22 y 20 nm para las muestras depositadas de los baños con composición I y II respectivamente. En el 2005 [47] Y. Rodríguez y colaboradores reportaron un tamaño de grano de 30 nm para una película con espesor de 400 nm.

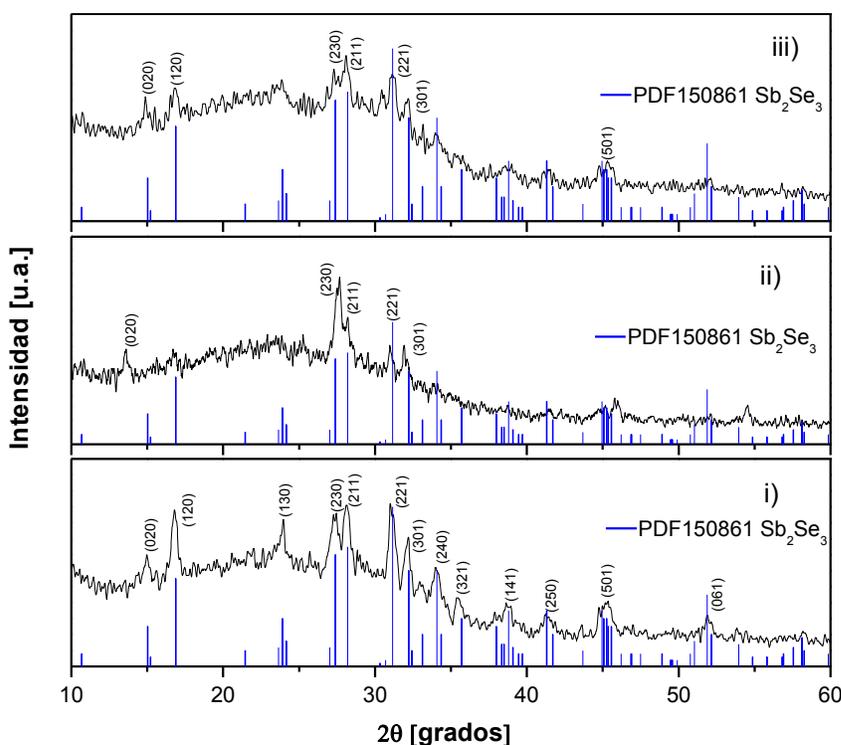


Figura 2.2.- Patrones de DRX de las películas delgadas depositadas del Baño II y horneadas a 300°C , 1 h, en atmósfera de 1000 mTorr N_2 : i) en contacto con una película delgada de Se; ii) un depósito de película de Se (4 h) sobre película delgada de selenuro de antimonio; iii) con dos depósitos de 5 h cada uno depositada una película delgada de Se. Estándar PDF#15-0861 (Sb_2Se_3) es el patrón de referencia.

En el caso de las películas obtenidas con largas duraciones de depósito (más de 4 y 6 h del Baño I Baño II, respectivamente), se observa crecimiento de algunas cristalitas, lo cual hace las películas rugosas. Los patrones de difracción de rayos X de la película crecida en el sustrato sobre la cara de mayor rugosidad mostraron picos que corresponden al compuesto, $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (Mopungite).

c) Caracterización óptica

En la Figura 2.3 se presentan los espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las películas de selenuro de antimonio, crecidas durante 2 y 4 h del Baño I, antes y después del horneado en presencia de 5 mg de Se en atmósfera de 1000 mTorr N_2 a 300°C durante 1 h. En la Figura 2.4 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de las películas de selenuro de antimonio, crecidas durante 3 y 5 h, antes y después del mismo tratamiento térmico.

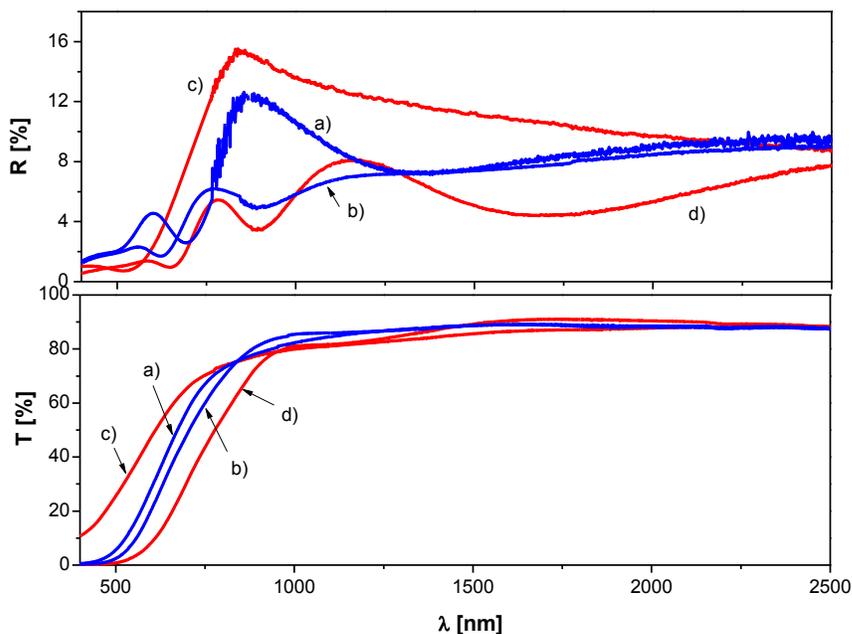


Figura 2.3. Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las muestras de películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas del Baño I: a) 2h (140 nm); b) 4 h (300 nm); Sb_2Se_3 formada por horneado de las películas en atmósfera de N_2 a 300°C y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de Se – c) de 140 nm y d) 300 nm.

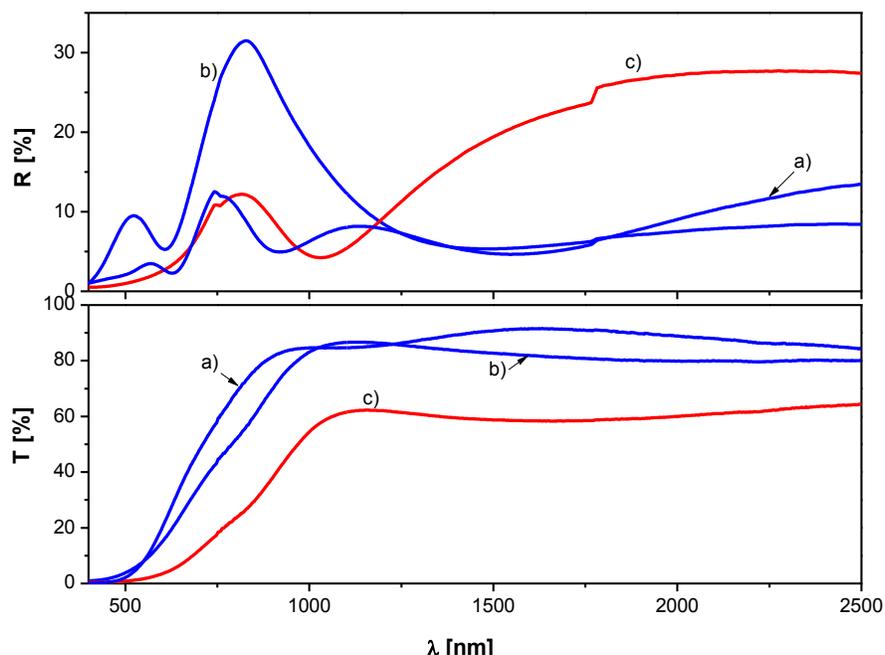


Figura 2.4. Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las muestras de películas delgadas de selenuro de antimonio depositadas del Baño II: a) 3h (100 nm); b) 5 h (300 nm); c) Sb_2Se_3 formada por horneado de las películas de 300 nm en atmósfera de N_2 a 300°C y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de Se.

En los cálculos para obtener el valor de la brecha de energía (E_g) de las películas, utilizando los datos de los espectros ópticos, se observaron que las gráficas de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ contra $h\nu$ presentan partes lineales. La Figura 2.5 muestra dichas gráficas obtenidas de los datos de la Figura 2.3 d y 2.4 c de las películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas de los Baños I y II, respectivamente. Estas curvas, presentan dos partes lineales que se extrapolan hacia el eje de las abscisas, siendo el promedio de éstas el valor de la brecha de energía del material. Las películas de selenuro de antimonio depositadas del Baño I presentan una brecha de energía de 1.16 eV (2.5 a), y de las películas obtenidas a partir del Baño II (2.5 b), una brecha de energía prohibida de 1.26 eV. Estos valores son semejantes a la de E_g de 1 - 1.2 eV reportado en la literatura para las películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 [47,49].

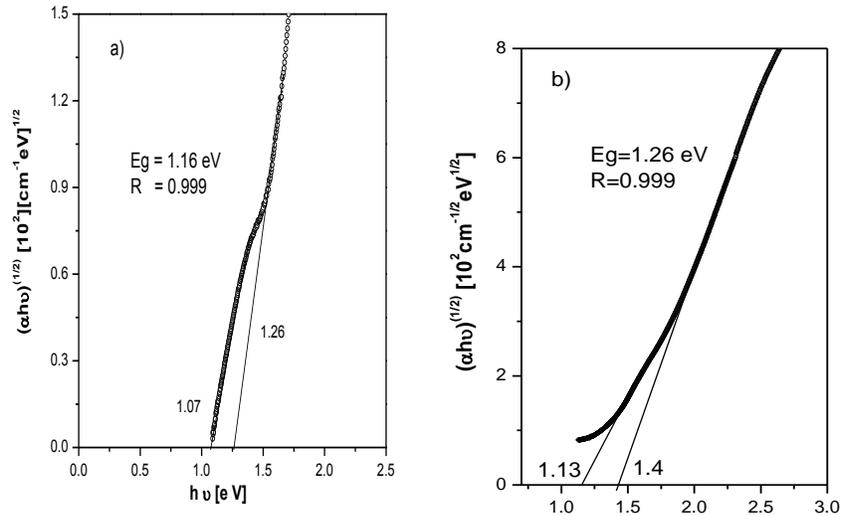


Figura 2.5.- Brecha de energía óptica (E_g) de la película de Sb_2Se_3 obtenida a partir del: a) Baño I, b) Baño II.

d) Caracterización eléctrica

En las Figuras 2.6 y 2.7 se muestran las gráficas de la fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de antimonio obtenidas de los Baños I y II, respectivamente. El voltaje aplicado fue de 50 V. Se calcularon las conductividades a partir de estos datos y mediante el uso de las siguientes ecuaciones:

$$R_{o,l} = \frac{V}{I_{o,l}} \quad , \quad \rho_{o,l} = \frac{R_{o,l} l d}{b} (\Omega \cdot m) \quad , \quad \sigma_{o,l} = \frac{1}{\rho_{o,l}} (\Omega \cdot m)^{-1} \quad (2.4, 2.5, 2.6);$$

donde, $\rho_{o,l}$ es la resistividad en la oscuridad o bajo iluminación, b es la distancia entre electrodos que se colocaron en la muestra; l es la longitud de los electrodos; d es el espesor de la película; V es el voltaje aplicado para la medición; I y σ son la corriente y conductividad, respectivamente. Se define la fotosensibilidad (S) del material como [63]:

$$S = \frac{\sigma_{iluminación}}{\sigma_{oscuridad}} - 1 \quad (2.7)$$

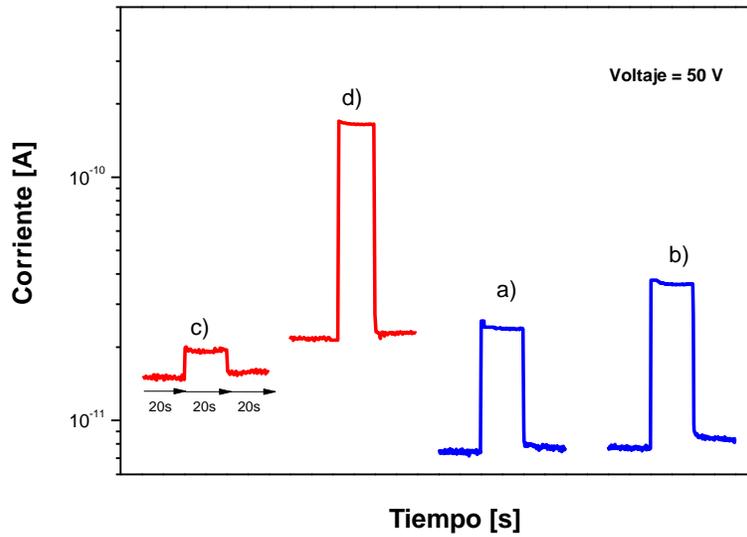


Figura 2.6.- Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de antimonio obtenidas del Baño I, a) 2 h del depósito, b) 4 h de depósito antes del horneado; b) 4 h de depósito, c) 2 h del depósito después de hornear en atmósfera de N_2 a $300^\circ C$ y 1000 mTorr durante 1 h.

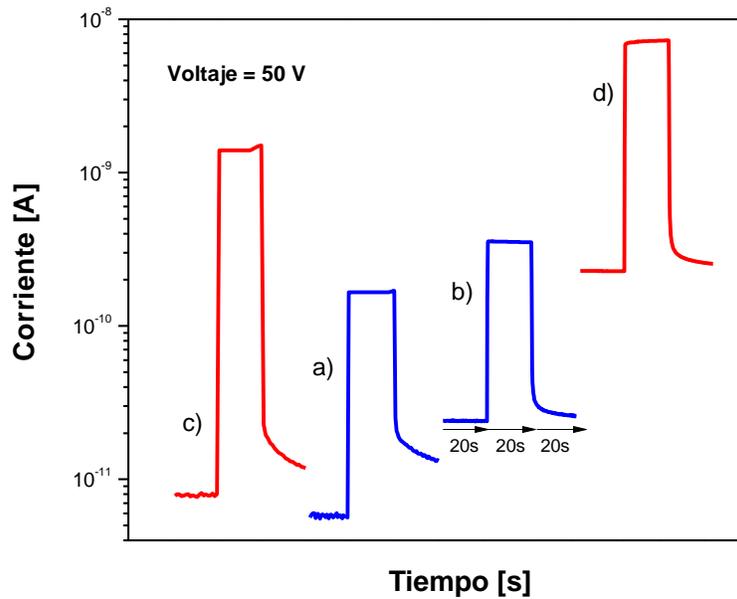


Figura 2.7.- Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de antimonio del Baño II: a) 3 h depósito, b) 5 h de depósito antes del horneado; c) 3 h de depósito, d) 5 h de depósito después del tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a $300^\circ C$ y 1000 mTorr durante 1 h en presencia de polvo de Se.

En la Tabla 2.5 se presenta un resumen de las conductividades en oscuridad y bajo iluminación de las películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas a partir de los Baños I y II. Además se incluye la fotosensibilidad (S). La fotosensibilidad es cero para muestras que no son sensibles a la luz, o bien tiende a cero para muestras muy conductivas.

Tabla 2.5: Conductividad en oscuridad y bajo iluminación de las películas delgadas de Sb_2Se_3 para las composiciones del Baño I y II con y sin tratamiento térmico.

Composición	Duración de depósito [h]	Tratamiento térmico en N_2	$\sigma_{\text{oscuridad}}$ [$\Omega \text{ cm}$] ⁻¹	$\sigma_{\text{iluminación}}$ [$\Omega \text{ cm}$] ⁻¹	$S = \frac{\sigma_{\text{iluminación}} - 1}{\sigma_{\text{oscuridad}}}$
Baño I	2	No	1.0×10^{-8}	3.4×10^{-8}	2.40×10^0
Baño I	4	No	5.1×10^{-9}	2.4×10^{-8}	0.47×10^1
Baño I	2	Si	1.9×10^{-8}	2.4×10^{-8}	1.26×10^0
Baño I	4	Si	1.6×10^{-8}	1.3×10^{-7}	0.81×10^1
Baño II	3	Si, en Se 5 mg	5.8×10^{-7}	1.8×10^{-5}	0.31×10^2
Baño II	3	-	4.8×10^{-8}	6.9×10^{-7}	1.43×10^1
Baño II	5	Si, en Se 5 mg	5.0×10^{-9}	1.3×10^{-6}	0.26×10^3
Baño II	5	-	3.8×10^{-9}	1.1×10^{-7}	2.89×10^2

Las Figuras 2.6 y 2.7 muestran que las películas delgadas de selenuro de antimonio obtenidas de ambos Baños tienen fotoconductividad. Las películas delgadas de Sb_2Se_3 producidas a partir del Baño II con 5 h de depósito muestran un incremento de más de dos órdenes de magnitud en la conductividad bajo iluminación, siendo éste del orden de 10^{-6}

$(\Omega \text{ cm})^{-1}$. Estos valores de conductividades en oscuridad y bajo iluminación y el orden de la fotosensibilidad son similares a los reportado en [47] para películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 .

e) Selenuro de antimonio con metales evaporados

En este trabajo se evaporaron metales tales como el In, Ag, Sn y Cu sobre las películas de selenuro de antimonio y se hornearon en atmósfera de N_2 a 300°C durante 1 h y 1000 mTorr. Esto se realizó para investigar las modificaciones en la conductividad de las películas de Sb_2Se_3 a través de la sustitución del Sb con átomos de elementos que contiene menos electrones en su capa de valencia en comparación con la de Sb. En el caso de películas delgadas de SnS se han reportado un aumento de conductividad tipo p a través de la sustitución de Sn por In [64]. En la Tabla 2.6 se resumen las conductividades de las películas horneadas de selenuro de antimonio del Baño II con 5 mg de diferentes metales evaporados.

Tabla 2.6: Conductividades de películas delgadas de selenuro de antimonio con diversos metales evaporados.

Muestra	$\sigma_{\text{oscuridad}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\sigma_{\text{iluminación}}$ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$S = \frac{\sigma_{\text{iluminación}}}{\sigma_{\text{oscuridad}}} - 1$
Sb_2Se_3 con Cu	1.1×10^{-8}	9.5×10^{-7}	85
Sb_2Se_3 con In	8.4×10^{-9}	6.8×10^{-7}	80
Sb_2Se_3 con Sn	7.8×10^{-6}	5.0×10^{-5}	5.4

En la Tabla 2.6 podemos observar que se obtuvo un mejor resultado para la película con Sn evaporado, en esta se tiene una conductividad del orden de 10^{-5} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) bajo iluminación, sin embargo, este valor de conductividad es del mismo orden, de 10^{-5} ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), que se ha observado para una película delgada de Sb_2Se_3 producido por horneado en presencia de Se para una película de 3 h de depósito del Baño II como se muestra en la Tabla 2.5. Lo anterior sugiere que la conductividad de las películas no se mejora con la presencia de átomos de metal en las condiciones que se aplicaron en este trabajo.

En la Figura 2.8, se presentan los patrones de DRX para las películas delgadas de selenuro de antimonio con metales evaporados. En la que se puede observar que los picos correspondientes a los metales dominan en los patrones de las películas horneadas con plata y cobre. En el caso de In evaporado las películas de selenuro de antimonio horneadas son casi amorfas. Una mejor cristalinidad se observa en el caso de películas de selenuro de antimonio con estaño evaporado. En los patrones de DRX se observan claramente los picos de Sn y Selenuro de antimonio.

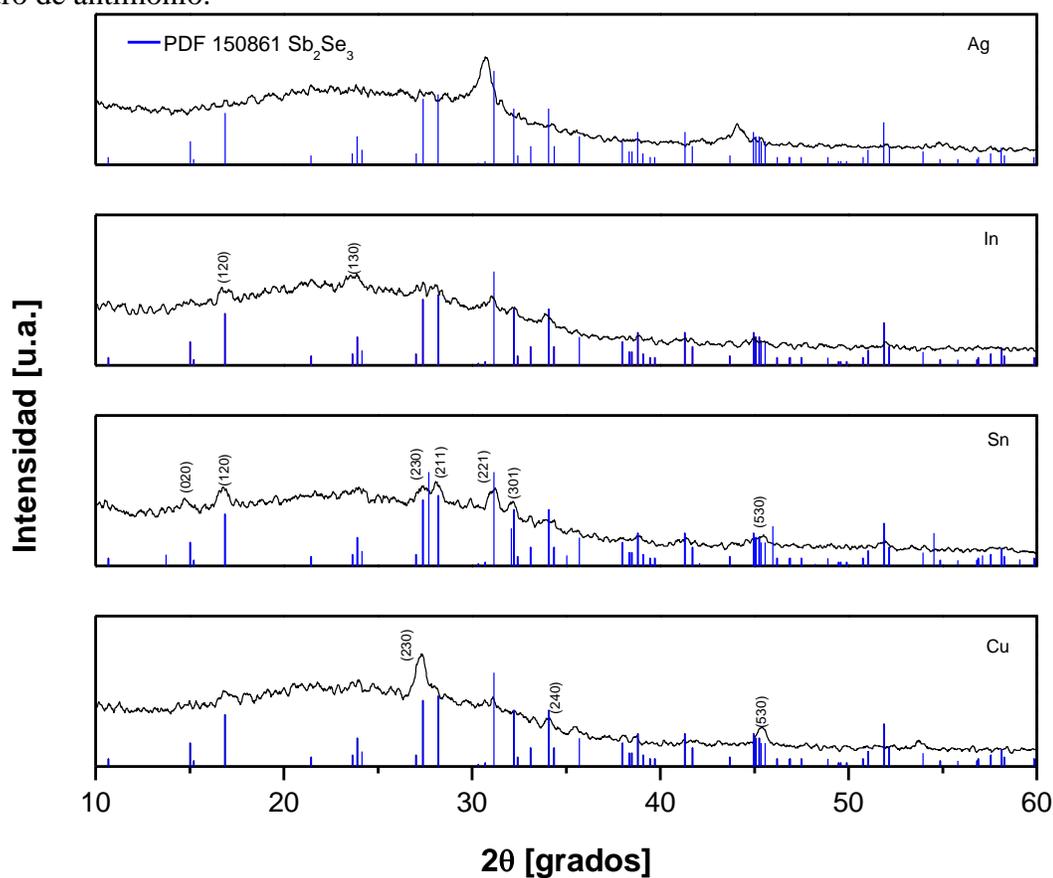


Figura 2.8.- Patrones de DRX para los metales evaporados sobre la película de Sb_2Se_3 .

Dado a que la mejor opción de los metales que se evaporaron fue la de Sn, se optó para investigar las propiedades ópticas de éste. La Figura 2.9 muestra estos espectros. La brecha de energía prohibida obtenida a partir de estos espectros es de 1.20 eV (Figura 2.10), valor similar a los de las películas de Sb_2Se_3 producidas de los Baños I y II.

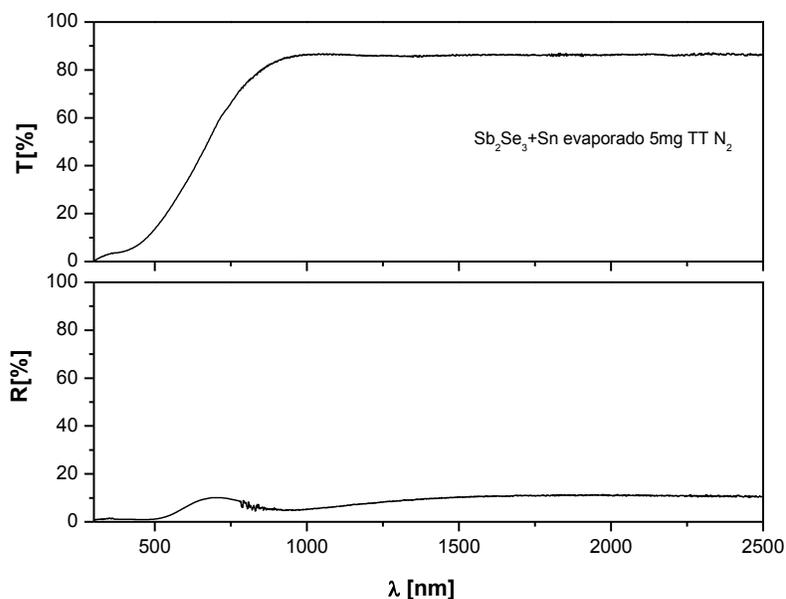


Figura 2.9.- Espectros de transmitancia y reflectancia de la muestra de Sb_2Se_3 con estaño evaporado y tratamiento térmico en N_2 a 300°C durante 1 h.

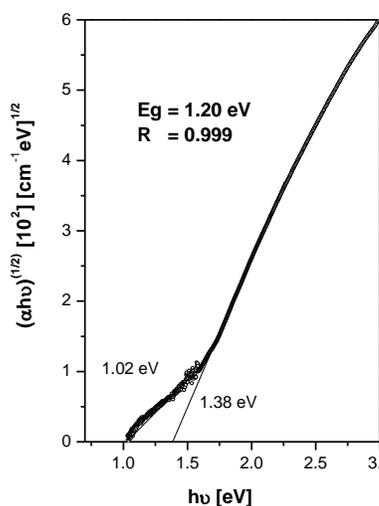


Figura 2.10.- Brecha de energía óptica de la película de Sb_2Se_3 con Sn evaporado y horneada en N_2 a 300°C durante 1 h.

f) Conclusión

Las películas de selenuro de antimonio obtenidas del Baño químico que contiene tartrato de antimonio, trietanolamina, hidróxido de amonio y selenosulfato requiere tratamientos post-depósito en presencia de Se para obtener películas delgadas policristalinas de Sb_2Se_3 . Las películas muestran brechas de energía de 1.1 a 1.2 eV y son fotosensibles. Los análisis estructurales, ópticos y eléctricos de las películas obtenidas muestran que los Baños químicos que contienen menos cantidad de hidróxido de amonio producen películas delgadas de selenuro de antimonio de buena calidad. La cristalinidad es mejor para las películas delgadas de Sb_2Se_3 obtenidas con tratamiento térmico en presencia de polvo de Se que las obtenidas con tratamiento térmico con película de Se. Los tratamientos con metales evaporados no mejoran las propiedades eléctricas de la película de Sb_2Se_3 .

2.3 Selenuro de cobre

El selenuro de cobre es un semiconductor de calcogenuros de metal con una amplia gama de composiciones estequiométricas ($\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$, Cu_3Se_2 , CuSe , and CuSe_2) y no estequiométrica (Cu_{2-x}Se) y también con varias formas cristalográficas para cada una de éstas [65,66] y presentan conductividad tipo-p. Con brechas de energía 2.2 eV y 1.4 eV para transiciones directa e indirecta, respectivamente. El Cu_{2-x}Se con $x = 0.2$ y coeficientes de absorción del orden de 10^5 cm^{-1} , tiene aplicaciones en celdas solares. La brecha de energía indirecta es cerca del valor óptimo para obtener eficiencia de conversión alta [67,68]. El valor de la brecha de energía indirecta (1.4 eV), es un valor óptimo para aplicaciones en celdas solares, lo que hace de este material de interés para su estudio.

Se han reportado diversos métodos para obtener películas delgadas de Cu_{2-x}Se , tales como: evaporación flash, evaporación al vacío, y electrodeposición [66], y depósito químico [66,69-73]. Chen y colaboradores [74] utilizaron el selenuro de cobre como capa absorbidora y reportaron una celda solar $\text{CdS}/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ con una eficiencia del 5.38%. Okimura [75] ha utilizado este material como capa ventana sobre n-Si y reportó una eficiencia de conversión de 8.8%.

En el presente trabajo se obtuvieron películas delgadas de selenuro de cobre, Cu_{2-x}Se , por depósito químico utilizando los Baños químicos reportados anteriormente en [66] y se investigaron sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas en temperaturas bajas con el propósito de utilizarlas como capa p+.

2.3.1.- Detalles experimentales

a) Materiales empleados

Reactivos químicos:

Para la obtención de la película se utilizaron los siguientes reactivos: Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (99.3% Baker), hidróxido de amonio (NH_4OH) (28.8 % Baker), y selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3) (preparado en el laboratorio tal como ya se ha descrito en la sección anterior).

Sustratos

Se utilizaron sustratos de vidrio tipo portaobjetos (marca Corning), con dimensiones de 25 mm x 75 mm x 1 mm. Los sustratos fueron sometidos a un proceso rígido de limpieza, como se ha indicado en la sección anterior.

b) Depósito químico de las películas

Se utilizó un Baño químico para depositar las películas delgadas de selenuro de cobre. Éste fue preparado siguiendo el procedimiento reportado en [66], cuya composición química esta dada en la Tabla 2.7. Se colocaron los sustratos de manera vertical en el vaso de precipitados que contiene la solución. La duración de los depósitos para estas películas fue de 6 y 24 h a temperatura ambiente. Transcurrido dicho tiempo los sustratos fueron retirados, enjuagados y secados.

Tabla 2.7: Composición química del Baño químico para depositar Cu_{2-x}Se [66]:

Reactivo	Concentración	Volumen
Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	0.5 M	10 ml
Hidróxido de amonio (NH_4OH)	15 M	1.5 ml
selenosulfato de sodio (Na_2SeSO_3)	0.4 M	12 ml
Agua (H_2O)	-	76.5 ml
Total		100 ml

c) Horneado de las películas

El tratamiento térmico en aire se realizó en un horno de mufla. El tratamiento térmico en N_2 se llevo a cabo en un horno de vacío marca T-M Vacuum Products, Inc. El procedimiento de horneado en N_2 fue el mismo que se describió anteriormente para las muestras de selenuro de antimonio, con las condiciones especificadas en la Tabla 2.8.

Proceso de horneado en aire

Se prepararon las películas de selenuro de cobre, se les colocó un vidrio Corning perfectamente limpio y seco. Posteriormente se envolvieron con cinta de teflón; se colocaron en una caja petri, y se metieron a la mufla cuya temperatura es la deseada para el tratamiento térmico. Se esperó unos minutos para que la temperatura fuera constante (300°C), posteriormente, se inició a tomar el tiempo de horneado y finalmente se dejó enfriar las muestras antes de sacarlas de la mufla.

Espesor de las películas

Se midieron los espesores de las películas en un perfilómetro Alpha-step 100 (Tencor,CA). La metodología aplicada es la misma que se describió anteriormente. Se midieron espesores antes y después de los tratamientos térmicos en aire y en N_2 . En la Tabla

2.8 se presentan los espesores obtenidos de las películas delgadas de selenuro de cobre en función de la duración del depósito.

Tabla 2.8: Espesores de las películas delgadas de selenuro de cobre antes y después de los tratamientos térmicos en aire y en N₂.

Muestra	Duración de depósito	Tratamiento térmico	Espesor (nm)
Cu _{2-x} Se	6 h	No	390
Cu _{2-x} Se	6 h	Aire, 300°C, 1 h	300
Cu _{2-x} Se	6 h	N ₂ , 300°C, 1000 mTorr, 1 h	370
Cu _{2-x} Se	24 h	No	500
Cu _{2-x} Se	24 h	Aire, 300°C, 1 h	430
Cu _{2-x} Se	24 h	N ₂ , 300°C, 1000 mTorr, 1 h	490

d) Caracterización

Los métodos y equipos utilizados para las caracterizaciones ópticas y eléctricas fueron los mismos que se utilizaron para las películas delgadas de selenuro de antimonio. Las mediciones de conductividad a bajas temperaturas, se realizaron en un equipo con sistema de refrigeración de ciclo cerrado *Janis CC400/202N*, con una presión de 10⁻³ Pa aproximadamente, en un intervalo de temperatura de 27°C a -263°C (300-10 K). Las mediciones de efecto Hall se realizaron a temperatura ambiente utilizando un equipo *MMR Technologies H-50*.

2.3.2 Resultados y discusión

a) Caracterización estructural

Los patrones de DRX obtenidos en ángulo de incidencia rasante de $\delta = 1.5^\circ$ de las películas delgadas de selenuro de cobre antes y después del tratamiento térmico en aire y en N₂ están dados en la Figura 2.11. Los picos observados en los patrones (2.11 a y b) de las películas tal como depositadas de 6 h y 24 h de crecimiento (390 nm y 500 nm espesor,

respectivamente) son atribuibles a los picos que corresponden a las fases Cu_3Se_2 (Umangite - PDF 47-1745) y Cu_{2-x}Se (Berzelianite - PDF 06-0680). El pico observado a $2\theta \sim 12.8^\circ$ en los patrones 2.11 a y b puede ser debido a la presencia de trazas de Cu_2Se (bellidoite - PDF 29-575). La presencia de la fase Cu_3Se_2 no fue observado en los patrones de DRX obtenidas con el modo estándar para las películas depositadas con el mismo método, que fue reportado anteriormente en [66]. Sin embargo esta fase fue la fase dominante en el precipitado que se obtuvo del mismo Baño (66). Los patrones de las películas horneadas muestran picos correspondientes a la fase Cu_{2-x}Se , sugiriendo la conversión de la parte de Cu (II) en Cu_3Se_2 a Cu_{2-x}Se . Los picos adicionales observados en los patrones Figura 2.11 c) y d) de las películas horneadas en aire a 300°C durante 1 h pueden ser debido a la presencia de oxoselenatos de cobre: $\text{Cu}_2(\text{SeO}_3)$ tarjeta (PDF 46-0793) y $\text{Cu}_4\text{O}(\text{SeO}_3)_3$ (PDF 46-0794). Con el tratamiento térmico de las películas en N_2 durante 1 h a 300°C y 1000 mTorr se obtuvo la conversión total de la Berzelianite (Cu_{2-x}Se), Figura 2.11 e) y f), teniendo picos bien definidos correspondientes a las tarjetas PDF 06-0680. Se obtuvieron tamaños de grano de 21 nm para las películas de 6 y 24 h de depósito horneadas en nitrógeno, lo cual es similar a lo que reportado para las películas antes de hornearse en el caso de [66].

b) Caracterización óptica

Los espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las películas se presentan en la Figura 2.12. Para el cálculo de la brecha de energía indirecta (E_g) de las películas delgadas de Cu_{2-x}Se , se graficó $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en función de la energía de los fotones. Esta curva, como se puede observar en la Figura 2.13 b) presenta una parte lineal que se extrapola hacia el eje de las abscisas. Así, el valor de E_g corresponde a 1.35 eV para la película delgada de Cu_{2-x}Se de 24 h de depósito y horneada a 300°C durante 1 h y 1000 mTorr. Para el cálculo de la brecha de energía directa Figura 2.13 b) se graficó $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía de fotones, encontrando una valor de 2.18 eV.

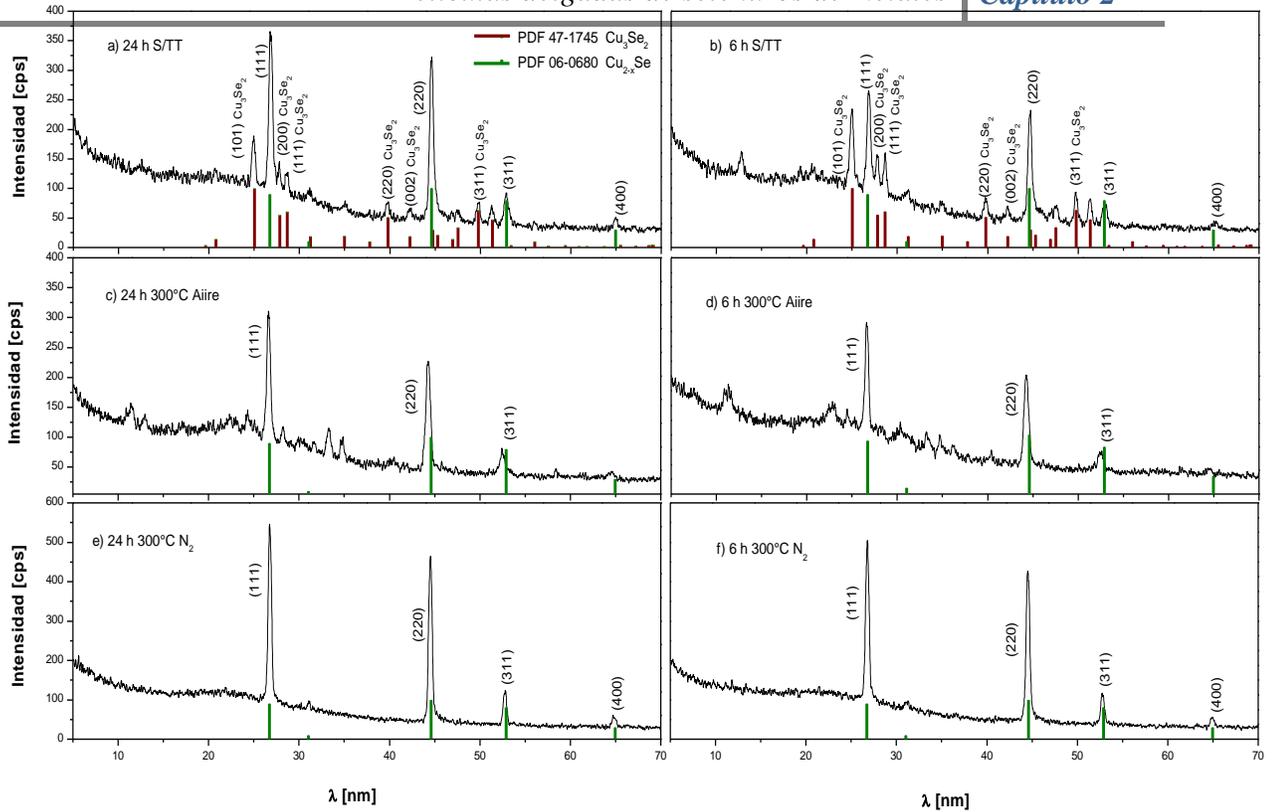


Figura 2.11.- Patrones de difracción de rayos X, obtenidos a ángulo rasante 1.5° , de las películas delgadas de selenuro de cobre, tal como depositadas a) 6 h y b) 24 h; y horneada en aire c) y d) o en N_2 a 300°C e) y f).

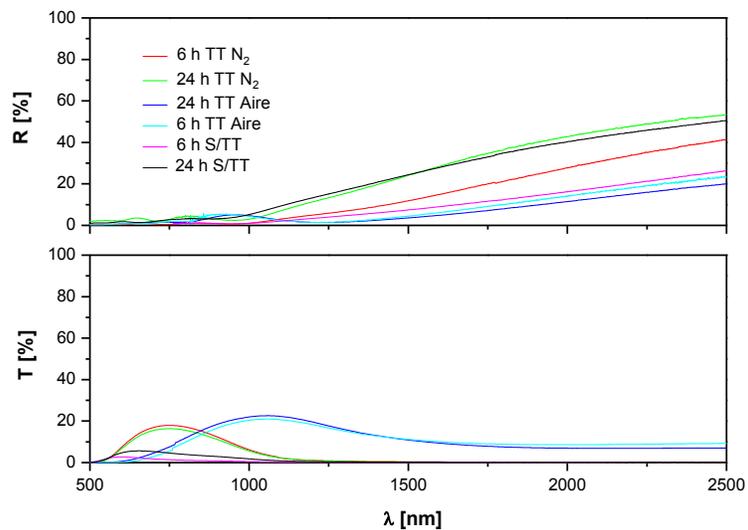


Figura 2.12.- Espectros de transmitancia y reflectancia de las películas delgadas de selenuro de cobre.

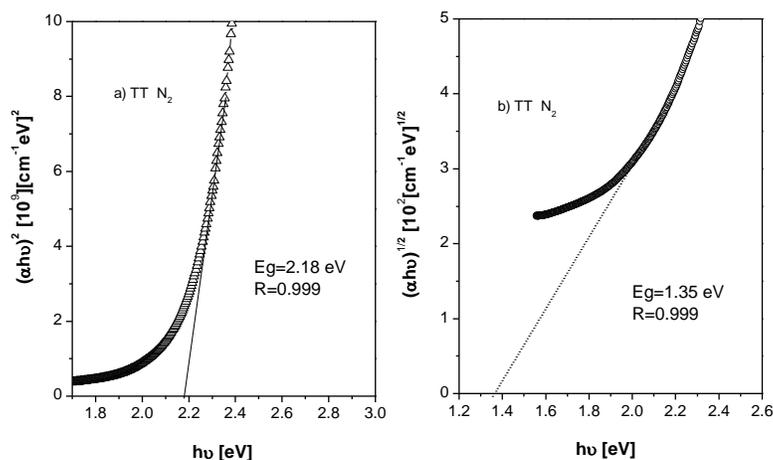


Figura 2.13.- a) Brecha de energía óptica directa y b) Brecha de energía óptica indirecta para la película delgada de Cu_{2-x}Se con 24 h de depósito y horneada a 300°C durante 1 h y 1000 mTorr en N₂.

c) Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica se pintaron electrodos de plata sobre las películas delgadas de selenuro de cobre para medir su fotorrespuesta. La metodología aplicada es la misma que se usó para las películas de Sb₂Se₃. En la Figura 2.14 se muestran las gráficas de la fotorrespuesta de las películas con tratamiento térmico en aire y en N₂. Para esta medición se aplicaron 0.1 V. A partir de esta medición se calcularon las conductividades para las muestra de Cu_{2-x}Se de 6 y 24 h de depósito con tratamiento térmico en aire y en N₂ encontrando σ (Ωcm)⁻¹ del orden de 10³ y 10², para las muestras horneadas en N₂ y aire, respectivamente.

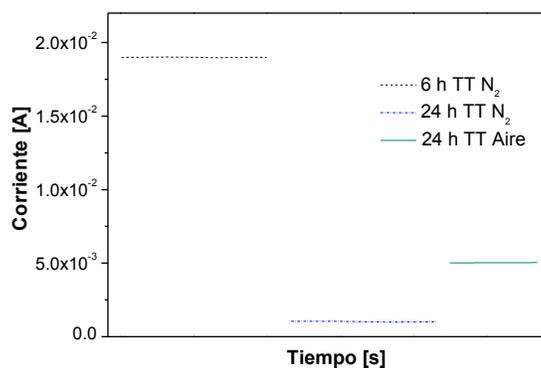


Figura 2.14.- Fotorrespuesta de las películas delgadas de selenuro de cobre depositada durante 6 y 24 h, con tratamiento térmico en aire y en N₂.

Efecto Hall, y energía de activación

Para realizar estas mediciones, las películas delgadas de selenuro de cobre fueron cortadas en cuadros de 7 x 7 mm y se pintaron electrodos de pintura de plata en las cuatro esquinas. Las películas delgadas de Cu_{2-x}Se a diferentes condiciones de depósito y tratamientos térmicos poseen conductividades tipo-p. Las movilidades de huecos son entre 8 y $170 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, y la concentración de portadores de carga es 0.5 a $3.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. En la Tabla 2.9 se presentan los resultados obtenidos para esta medición. También se realizaron mediciones del efecto de la temperatura a una película de Cu_{2-x}Se depositada durante 6 h y con tratamiento térmico en N_2 . Para ello se colocaron contactos de Ag en la muestra. En la Figura 2.15 se muestra la grafica de corriente (I) contra el inverso de la temperatura (T). De aquí se calculó la energía de activación (E_a) cuyo valor obtenido fue de 0.043 eV.

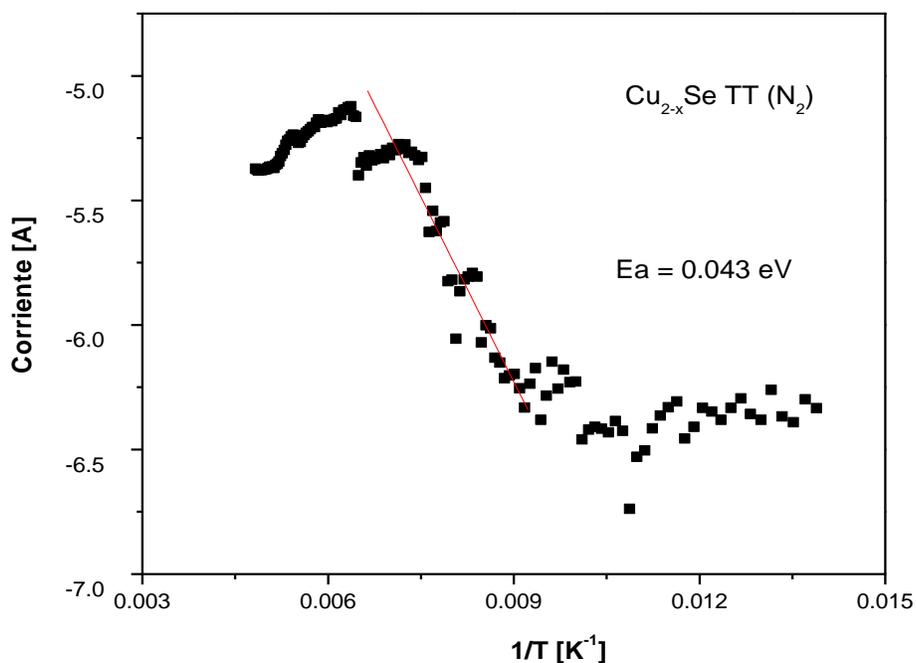


Figura 2.15.- Energía de activación de Cu_{2-x}Se de 6 h de depósito horneada en N_2 a 300°C , 1000 mTorr durante 1 h.

Tabla 2.9: Resultados obtenidos de la medición del efecto Hall para las muestras de Cu_{2-x}Se con y sin tratamiento térmico en aire y en N_2 .

<i>Efecto Hall</i>						
Cu_{2-x}Se						
Duración de depósito (h)	Tratamiento térmico	Espesor (μm)	Resistividad ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Conductividad ($\Omega\cdot\text{cm}$) ⁻¹	Movilidad (cm^2/Vs)	Concentración de huecos (10^{21}cm^{-3})
6	$\text{N}_2, 300^\circ\text{C}$	0.37	2.0×10^{-4}	5.0×10^3	22	1.9
24	$\text{N}_2, 300^\circ\text{C}$	0.49	2.1×10^{-4}	4.9×10^3	19	1.6
24	Aire, 300°C	0.43	2.4×10^{-3}	4.2×10^2	19	0.26
6	Aire, 300°C	0.3	6.4×10^{-4}	1.6×10^3	32	0.51
6	S/T	0.39	2.4×10^{-4}	4.2×10^3	8	3.6
24	S/T	0.50	2.7×10^{-3}	3.8×10^2	170	1.6

d) Conclusión

Las películas delgadas de selenuro de cobre obtenidas a partir del Baño químico que contiene complejos de Cu con NH_3 y selenosulfato de sodio consisten de las fases Cu_3Se_2 y Cu_{2-x}Se . La presencia de la fase Cu_3Se_2 no fue detectada en las películas obtenidas de la misma manera que se reportó anteriormente en [66]. Al hornearse la película en N_2 a 300°C , la fase de Cu_3Se_2 también se convierte a Cu_{2-x}Se la cual tiene estructura cúbica similar al del mineral Berzelianite. El tamaño de grano de la película horneada es aprox. de 20 nm. Las películas muestran brechas de energía de transiciones directas e indirectas con valores de ~ 2.2 eV y ~ 1.5 eV, respectivamente. Las películas son de conductividad tipo-p, con movilidad de ~ 20 cm^2/Vs y densidad de portadores (huecos) del orden 10^{21} cm^{-3} y conductividad del orden 10^3 ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$. La energía de activación de conductividad es de 0.043 eV a bajas temperaturas.

2.4 Selenuro de plomo

2.4.1 Introducción

En 1964 fue reportado por Zingaro y Skovlin [38]. El depósito químico de selenuro de plomo, PbSe , utilizando soluciones con citrato complejo de plomo y N, N-dimetilselenourea. El enfoque principal en dicho trabajo es sobre las soluciones químicas y condiciones óptimas para obtener películas delgadas de buena calidad. También, están reportados los resultados de una investigación preliminar sobre la resistividad eléctrica de las películas de selenuro de plomo. Recientemente se han reportado películas nanocristalinas depositadas por el método de depósito químico utilizando Baños que contienen selenosulfato de sodio como fuente de selenuro e hidróxido complejo de plomo [42]. También se han reportado métodos de evaporación al vacío [74], depósito por laser pulsado [75], y electroquímico [76].

El PbSe presenta estructura cristalina cúbica, similar a la del rock Salt (NaCl), y brechas de energía (E_g) de transiciones directas de 1.4 eV correspondiente a tamaños de granos de ~ 26 nm y de 0.5 eV para tamaños de granos de ~ 110 nm [42].

Para el presente trabajo se depositaron películas delgadas de PbSe utilizando el Baño químico reportado en [38] con el fin de analizar sus características estructurales, ópticas y eléctricas. Dichas películas se utilizaron en estructuras fotovoltaicas como capa p+, como se presenta en el siguiente capítulo.

2.4.2- Detalles experimentales

a) Materiales empleados

Reactivos químicos:

Para el depósito de PbSe se utilizaron los reactivos: citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), hidróxido de amonio (NH_4OH) y sulfito de sodio (Na_2SO_3), de calidad Reactivo Baker, y N,N-dimetilselenourea preparado en el laboratorio siguiendo en el método reportado en [77].

b) Depósito químico de las películas

Se preparó un Baño químico mezclando con agitación continua los reactivos indicados en la Tabla 2.10 en un vaso de precipitado de 100 ml. El depósito de estas películas se realizó sobre sustratos de vidrio Corning de 10 cm x 2.5 cm x 2mm lavados, tal como se ha indicado en las secciones anteriores. Los sustratos fueron colocados en el Baño de forma vertical apoyados en las paredes del vaso de precipitados. Las duraciones de los depósitos fueron 2 h y 3.40 h a temperatura ambiente. Transcurrido éste tiempo, los sustratos fueron retirados del Baño, se lavaron con agua corriente y luego con agua destilada. Se secaron con aire caliente.

c) Caracterización

Los equipos y métodos utilizados para la caracterización de las propiedades estructural, ópticas, e eléctricas de las películas delgadas obtenidas fueron los mismos que se han mencionado anteriormente en los casos de selenuro de antimonio y cobre.

Los espesores, fueron 227 nm y 272 nm para las películas depositadas por 2 h y 3 h 40 min, respectivamente.

Tabla 2.10: Composición química del Baño de PbSe

Reactivo	Concentración	Volumen
Citrato de sodio: ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	0.4 M	7 ml
Nitrato de plomo: ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)	0.1 M	10 ml
Hidróxido de amonio: (NH_4OH)	50%	0.8 ml
N,N-Dimetilselenourea	1.5 g	-
Sulfito de sodio: (Na_2SO_3)	0.01 M	40 ml
Agua (H_2O)	-	42.2 ml
Total		100 ml

2.4.3 Resultados y discusión

a) Caracterización estructural

Figura 2.16 muestran los patrones de DRX de las películas delgadas de PbSe que se obtuvieron con los diferentes tiempos de depósito. Los picos en los patrones coinciden con el patrón estándar reportado para el mineral Clausthalite (PDF 06-0354), teniendo picos de mayor intensidad en la película depositada durante 3 h 40 min. Se obtuvieron tamaños de grano de 14 y 17 nm, para las películas delgadas obtenidas con duraciones depósitos de 2 h y 3 h 40 min., respectivamente. Se observa que el patrón estándar de PbSe, intensidad del pico (200) es menor al de (111). Sin embargo en la película depositada por 2 h con espesor de 227 nm las intensidades de estos picos son semejantes y en la película depositada durante 3 h 40 min con espesor de 272 nm, la intensidad del pico (111) es casi el doble de la del pico (200). Esto sugiere un alto grado de orientación preferencial con los planos (111) paralelo al sustrato con aumento de espesor de la película.

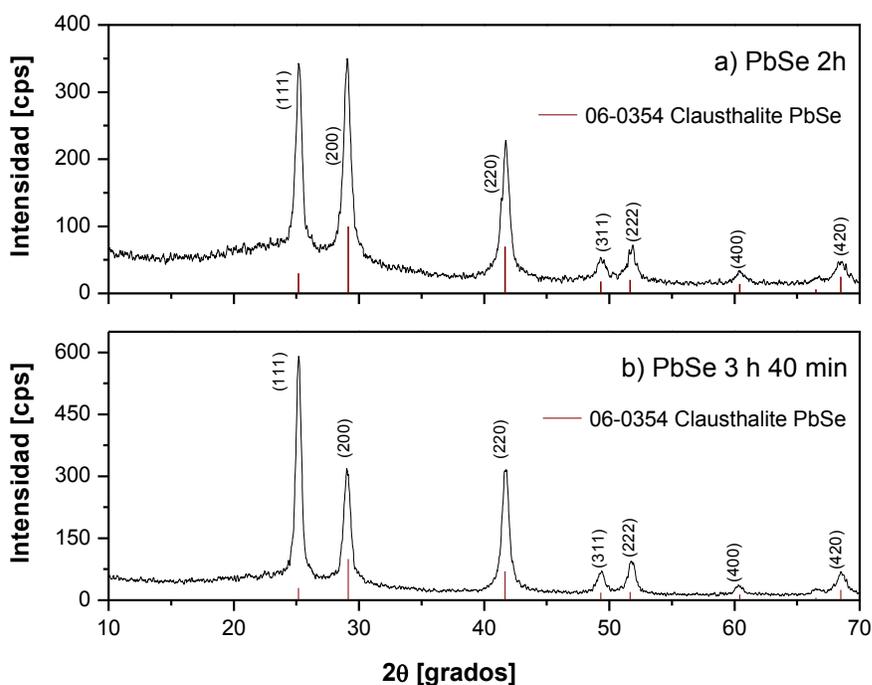


Figura 2.16.- Patrones de DRX, obtenidos a ángulo rasante 1.5° , de las películas delgadas de PbSe de a) 2 y b) 3.4 h depositadas a temperatura ambiente.

b) Caracterización óptica

A partir de los espectros ópticos de las películas delgadas de PbSe (Fig. 2.17) se calculó las brechas de energía. Para el cálculo de la brecha de energía directa en la Figura 2.18 se graficó $(\alpha h\nu)^{2/3}$ para transiciones prohibidas en función de la energía de fotones. Se observa el valor para E_g de 1.56 eV.

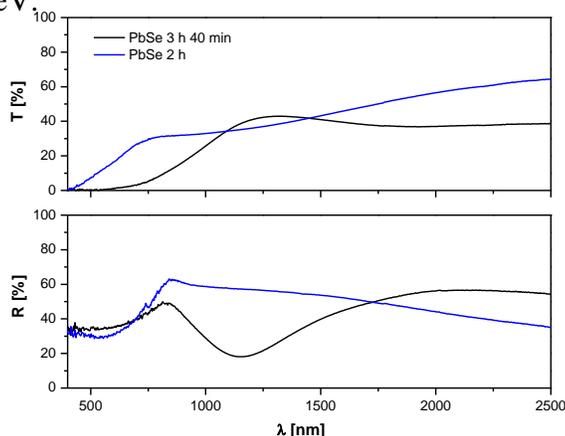


Figura 2.17.- Espectros de transmitancia (T%) y reflectancia (R%) de las películas delgadas PbSe de 2 h y 3.4 h crecidas a temperatura ambiente.

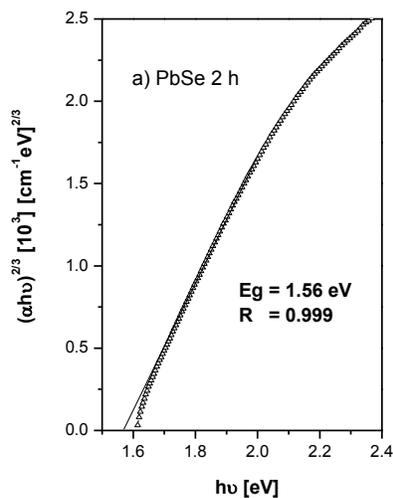


Figura 2.18. Brecha de energía óptica para el PbSe.

c) Caracterización eléctrica

Para la caracterización eléctrica se pintaron electrodos de pintura de plata sobre las películas delgadas de PbSe para medir su fotorrespuesta. En la Figura 2.19, se muestran las gráficas de la fotorrespuesta de las películas para los distintos tiempos de depósito. Para esta medición se aplicó 1 V. A partir de esta medición se calcularon las conductividades, encontrando una $\sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$ del orden de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Mediante la técnica de la punta caliente se determinó que la conductividad de las películas es de tipo-p.

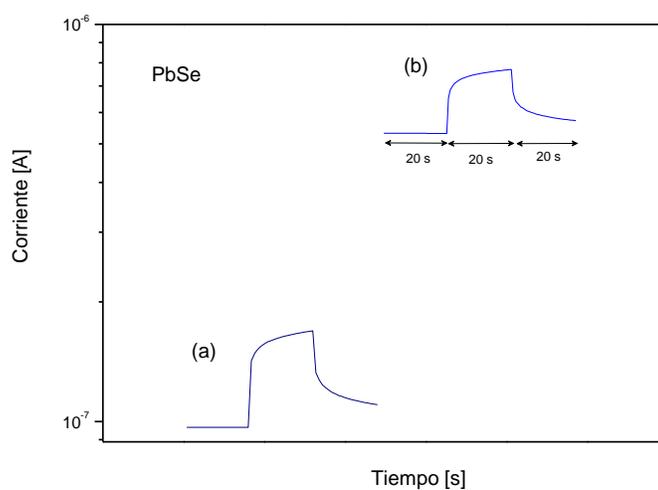


Figura 2.19.- Forrespuesta de las películas delgadas de PbSe a) 2 h y b) 3.4 h

d) Conclusión

Las películas delgadas de PbSe obtenidas por el método de depósito químico utilizando los Baños químicos que contienen N, N-dimetilselenourea como fuente de selenuro son de estructura cristalina semejante a la del mineral Clausthalite. Las películas muestran brecha de energía de transiciones directa prohibida de ~ 1.5 eV y conductividades de tipo-p del orden $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Estas propiedades sugieren su uso como capa absorbadora de conductividad tipo-p en celdas solares.

Capítulo 3.- Estructuras fotovoltaicas

En este capítulo se presentan las estructuras fotovoltaicas obtenidas de la heterounión de las películas delgadas de selenuro de antimonio elaboradas con las composiciones del Baño I y II presentadas en las Tablas 2.1 y 2.2. Como material ventana para estas estructuras se depositó por DBQ película delgada de CdS cuya composición se describe en la Tabla 3.1, obteniendo un espesor de 80 nm para 1 h de depósito a 80°C. El depósito de estas películas es sobre vidrio con recubrimiento de óxido conductor transparente (TCO) de SnO₂:F disponible comercialmente como TEC-15 (Transparent Electric Conductor de Resistencia de cuadro, R_□=15 Ω). La técnica de depósito aplicada fue el DBQ. Es importante resaltar que en todas las estructuras fotovoltaicas que se fabricaron se utilizó el CdS como capa ventana.

3.1 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb₂Se₃/SnS

Se analizaron cuatro casos diferentes para esta estructura fotovoltaica. Sobre el CdS se depositó el selenuro de antimonio usando la composición del Baño I y II a 30°C. Finalmente se depositó la película delgada de SnS con estructura cristalina ortorrómbica, usando la fórmula reportada en [29]. La composición química de cada compuesto que constituye el baño se describe en la Tabla 3.2.

Tabla 3.1: Formulación de baño químico para depositar CdS con citrato

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de cadmio: (Cd(NO ₃) ₂)	0.1 M	25 ml
Citrato de sodio: (Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇)	1 M	15 ml
Hidróxido de amonio: (NH ₄ OH)	28-30%	2 ml
Tiourea ((NH ₂) ₂ CS)	0.1 M	5 ml
Agua (H ₂ O)	-	53 ml
Total		100 ml

Tabla 3.2: Composición química del baño para depositar SnS [31]

Reactivo	Concentración	Volumen
Cloruro de estaño: (SnCl ₂ ·2H ₂ O)	1 g	-
Acetona: (CH ₃ COCH ₃)	-	5 ml
Trietanolamina: (N(C ₂ H ₄ OH) ₃)	3.7 M	12 ml
Agua (H ₂ O)	-	65 ml
Tioacetamida (H ₃ C·C(S)NH ₂)	1 M	8 ml
Hidróxido de amonio: (NH ₄ OH)	4 M	8 ml
Total		100 ml

A continuación se da una breve descripción de los cuatro casos que se desarrollaron para las estructuras de CdS/Sb₂Se₃/SnS. La capa de selenuro de antimonio se depositó a 30°C para diferentes tiempos y composiciones. El SnS se depositó durante 19 h a temperatura ambiente. En la Tabla 3.3 se presentan las diferentes condiciones de depósito de selenuro de antimonio para las estructuras.

Tabla 3.3: Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb₂Se₃/SnS

Caso	Estructura fotovoltaica
1	CdS(1h)/Sb ₂ Se ₃ (5h Baño II)/SnS(19h)
2	CdS(1h)/Sb ₂ Se ₃ (5h Baño I)/SnS(19h)
3	CdS(1h)/Sb ₂ Se ₃ (4h Baño I)/SnS(19h)
4	CdS(1h)/Sb ₂ Se ₃ (4h Baño II)/SnS(19h)

Se realizaron mediciones de corriente de corto circuito (I_{sc}) y voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de las estructuras obtenidas. Para llevar a cabo dichas mediciones se colocaron a las celdas tres tipos de electrodos: i) Carbón en suspensión (SPI-CHEM) sobre polímero (ácido poliacrílico (-CH₂CH(CO₂H-))_n) - Aldrich), ii) Pintura de plata (DuPont) sobre carbón

en suspensión y iii) Carbón en suspensión más plata evaporada. El área de los electrodos fue de 0.12 cm^2 para todos los casos. La intensidad de luz utilizada para las mediciones fue de 3 kW/m^2 (tungsteno-halógeno). Los resultados de las mediciones de voltaje de circuito abierto, V_{oc} ; corriente de corto circuito (I_{sc}); y la densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) calculada se presentan en las Tablas 3.4, 3.5 y 3.6.

Tabla 3.4: Electrodo de carbón en suspensión sobre polímero

Caso	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	J_{sc} , mA/cm^2
1	634	6	0.05
2	453	6	0.05
3	591	3	0.025
4	655	3	0.025

Tabla 3.5: Electrodo de pintura de plata sobre carbón

Caso	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	J_{sc} , mA/cm^2
1	333	18	0.14
2	335	20	0.16
3	390	30	0.25
4	308	10	0.08

Tabla 3.6: Electrodo de plata evaporada sobre carbón

Caso	V_{oc} , mV	I_{sc} , μA	J_{sc} , mA/cm^2
1	415	9	0.07
2	380	12	0.10
3	324	17	0.14
4	306	11	0.09

Se observa en la Tabla 3.4, de celdas con electrodos de polímero/carbón en suspensión, V_{oc} mayor a 650 mV. La mejor estructura es el caso 1 en el cual se utiliza la composición del baño II (menor cantidad de NH_3), desarrollado en el presente trabajo. En este caso el V_{oc} es de 634 mV y J_{sc} de 0.05 mA/cm^2 bajo una iluminación de 3 kW/m^2 (tungsteno-halógeno).

Cuando se utiliza la pintura de plata sobre carbón en suspensión, evitando la primera capa de polímero, se aumenta en general el valor de J_{sc} . Los mejores resultados se observan para el caso 3 con V_{oc} de 390 mV; J_{sc} de 0.25 mA/cm^2 .

Para el caso de las celdas con electrodos de plata evaporada sobre carbón en suspensión la mejor celda es el caso 3 con V_{oc} de 324 mV; J_{sc} de 0.14 mA/cm^2 . El caso 1 (Tabla 3.6) presenta un V_{oc} de 415 mV, pero debido a su baja J_{sc} de 0.075 mA/cm^2 la eficiencia es menor. Se realizaron mediciones de las curvas características de las celdas desarrolladas, usando electrodos de carbón y pintura de plata de 0.12 cm^2 , bajo iluminación de 3 kW/m^2 (tungsteno-halógeno), debido a los resultados observados en las Tablas 3.4-3.6. En la Figura 3.1 se muestran las curvas de densidad de corriente (J) contra voltaje en oscuridad y bajo iluminación, de las celdas de los cuatro casos de las celdas desarrolladas. En esta Figura se muestran también todos sus parámetros correspondientes.

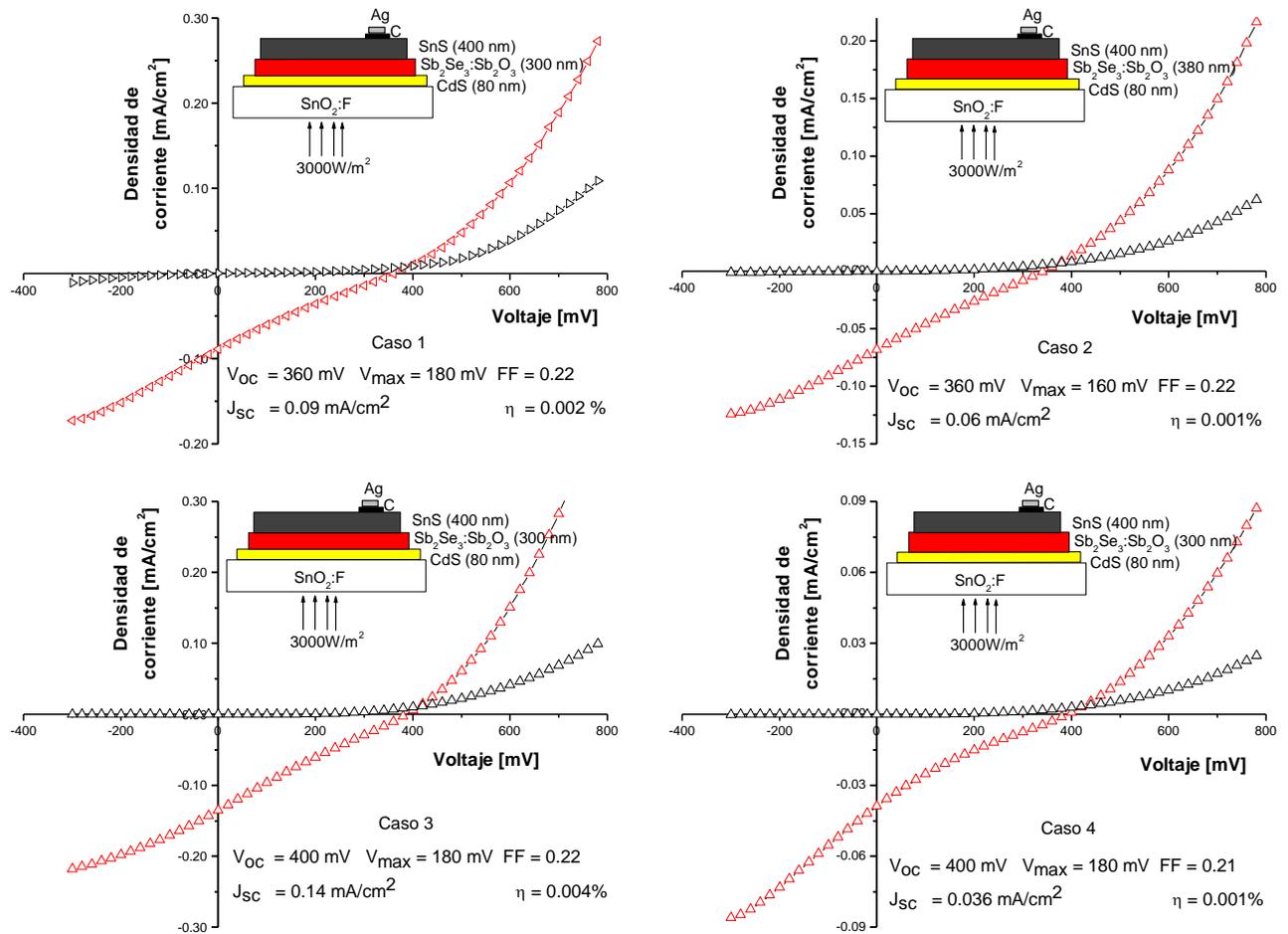


Figura 3.1: Curvas J-V, las celdas CdS/Sb₂Se₃:Sb₂O₃/SnS/C-Ag de los casos 1 a 4, en oscuridad y bajo iluminación, con todos sus parámetros.

En la Figura 3.1 podemos observar que debido a la baja densidad de corriente que se obtuvieron en estas celdas, el factor de forma se muy pequeño y obteniendo así eficiencias de 0.004%, a pesar de los voltajes obtenidos.

3.2 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb₂Se₃/Cu_{2-x}Se

Para la formación de esta estructura se depositó sobre el TCO una película delgada de CdS (80 nm), y posteriormente se depositó la película de selenuro de antimonio (Baño II 5 h). Se procedió a realizar un tratamiento térmico en atmósfera de N₂ a 300°C y 10 mil mTorr durante 1 h en presencia de polvo de Se. A esta estructura se colocó un electrodo de carbón y pintura de plata. Se midió la corriente y voltaje, teniendo V_{oc} 390 mV y I_{sc} de 49 μA. También se tomó lectura directamente en la película y se obtuvo un voltaje de 540 mV. Posteriormente se depositó la película delgada de Cu_{2-x}Se durante 5 y 10 minutos, cuyos resultados no fueron satisfactorios. El Cu_{2-x}Se fácilmente se difunde hacia el CdS convirtiendo este a película tipo-p, afectando la unión p-n. Por lo anterior se requiere de una mayor investigación ya sea para encontrar espesores adecuados o bien los tratamientos post-depósitos.

3.3 Estructuras fotovoltaicas CdS/Sb₂Se₃/Sb₂S₃/Ag₂Se

Para la obtención de esta estructura se depositó sobre TCO una película delgada de CdS (80 nm); posteriormente se depositó la película de Sb₂Se₃ (300 nm), seguido de una película delgada de Sb₂S₃ (300 nm) [29]. Finalmente se depositó la película de Ag₂Se (150 nm). A esta estructura de multicapas se le realizó un tratamiento térmico en nitrógeno a 200°C y 10 000 mTorr en presencia de selenio durante 2 h. Posteriormente se horneó en aire durante 5 min a 300°C. Resultó la formación de la película AgSbSe₂ de conductividad tipo-p, como se ha reportado en [23].

Las películas de selenuro de plata se depositaron utilizando la composición del baño químico que se muestra en la Tabla 3.7. La preparación de la mezcla se realizó bajo agitación continua. El tiempo de depósito para el crecimiento de la película fue de 30 minutos a 2°C.

Tabla 3.7: Composición química del baño para depositar Ag_2Se [23]

Reactivo	Concentración	Volumen
Agua fría: (H_2O)	-	10 ml
Nitrato de plata: (AgNO_3)	100 mg	-
Agua fría: (H_2O)	-	2 ml
Hidróxido de amonio: (NH_4OH)	15 M	2 ml
Agua fría: (H_2O)	-	81 ml
Selenosulfato se sodio: (Na_2SeSO_3)	0.1 M	5 ml
Total		100 ml

Se realizó la medición de la curva I vs V de la celda. Para esto se colocaron en la estructura electrodos de carbón en suspensión seguido de pintura de plata. En la Figura 3.2 se ilustra la curva de densidad de corriente (J_{sc}) vs voltaje (V) para esta estructura y sus parámetros. Se obtuvo para la celda un V_{oc} de 420 mV y J_{sc} de 0.8 mA/cm^2 con un factor de forma (FF) de 0.4 y eficiencia de 0.04%.

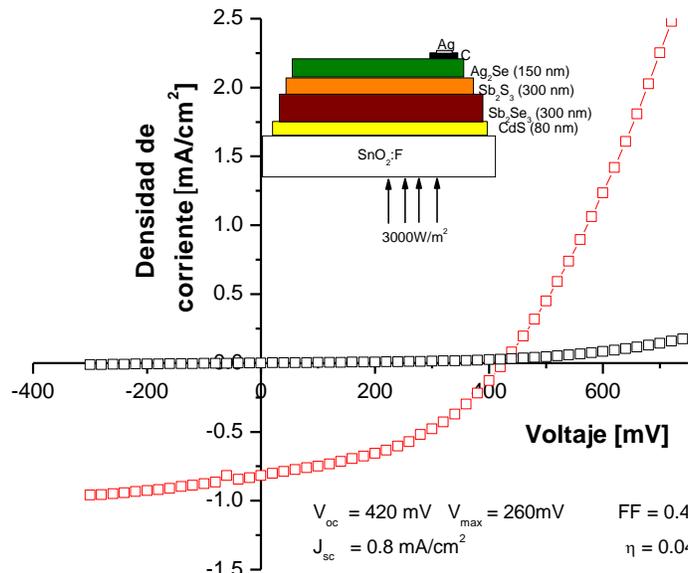


Figura 3.2: Densidad de corriente contra voltaje de la celda $\text{CdS/Sb}_2\text{Se}_3/\text{Ag}_2\text{Se/C-Ag}$.

3.4 Estudio comparativo de CdS/Sb₂Se₃/PbSe o PbS

Se realizó un estudio en el que se combinaron multicapas de selenuro de antimonio con sulfuro y selenuro de plomo, todas obtenidas por DBQ, utilizando las fórmulaciones ya descritas en secciones anteriores y reportadas en [29,78]. Se hizo un estudio variando los espesores relativos del PbS y PbSe. Se estableció la formación de selenuro de antimonio tipo-p con una brecha de energía de 1.2 eV y una conductividad eléctrica de $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Se desarrollaron estructuras fotovoltaicas utilizando PbS y PbSe como material absorbedor. La estructura es CdS/Sb₂Se₃/PbS o PbSe, en las cuales todas las capas fueron crecidas por DBQ. En la Tabla 3.8 se describen las estructuras obtenidas y tiempos de depósito que se realizaron en el presente trabajo.

Tabla 3.8: Estructuras de CdS/Sb₂Se₃/PbSe o PbS

Celda	Estructura fotovoltaica
1	CdS(1 h)/Sb ₂ Se ₃ (5 h)/PbS(1.15 h)
2	CdS(1 h)/Sb ₂ Se ₃ (5 h)/PbS(2.15 h)
3	CdS(1 h)/Sb ₂ Se ₃ (5 h)/PbSe(2 h)
4	CdS(1 h)/Sb ₂ Se ₃ (5 h)/PbSe(3.4 h)

Se realizó un análisis óptico y estructural para estas celdas. En las Figuras 3.3 y 3.4 se presentan los espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de las celdas 1,2 y 3,4, respectivamente. Considerando que la radiación absorbida es $A = 100 - (T+R)$ en la región visible, $A > 70 \%$. En esta parte se contiene casi el 50 % de la energía de la radiación solar AM 1.5. Similar es el caso de las celdas 3 y 4 en el cual $A \sim 60 \%$. Las mediciones de R se realizaron por incidencia del lado de la película. En la Figura 3.5 y 3.6 se ilustran los patrones de DRX para las cuatro celdas.

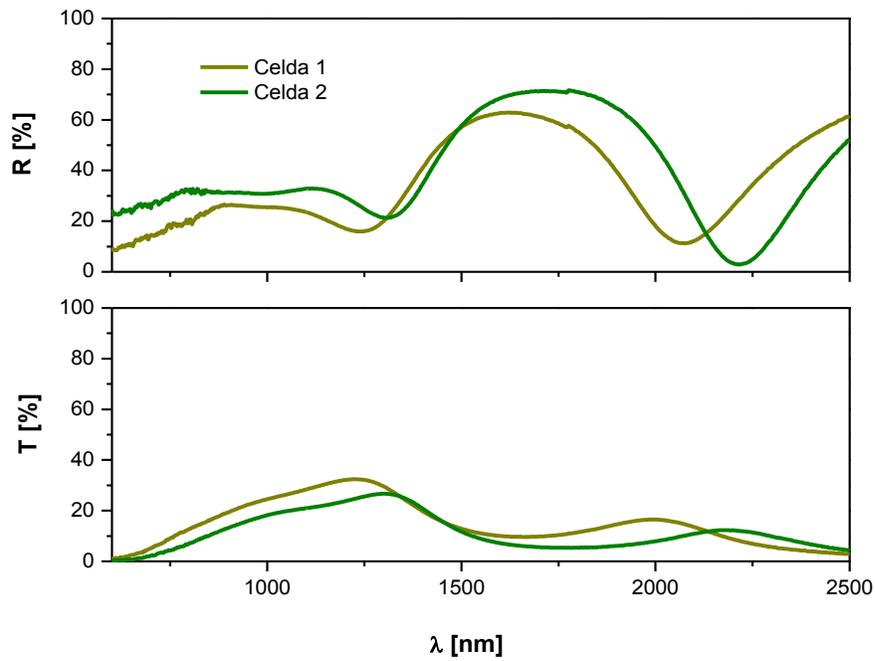


Figura 3.3.- Espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de las celdas 1 y 2.

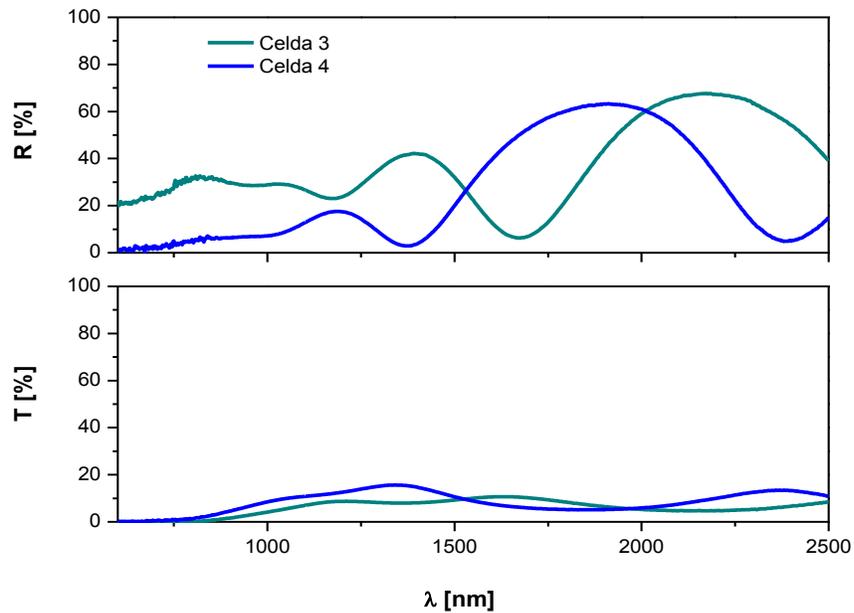


Figura 3.4.- Espectros de transmitancia y reflectancia de las estructuras de celdas 3 y 4.

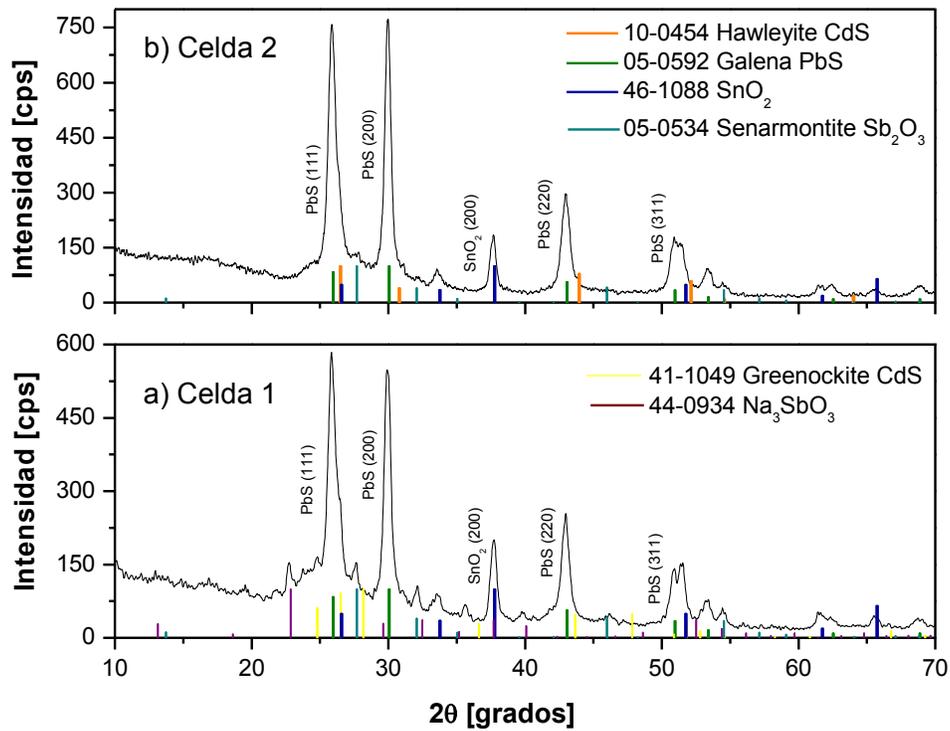


Figura 3.5.- Patrones de DRX de las celdas 1 y 2, obtenidos a ángulo rasante 0.5°.

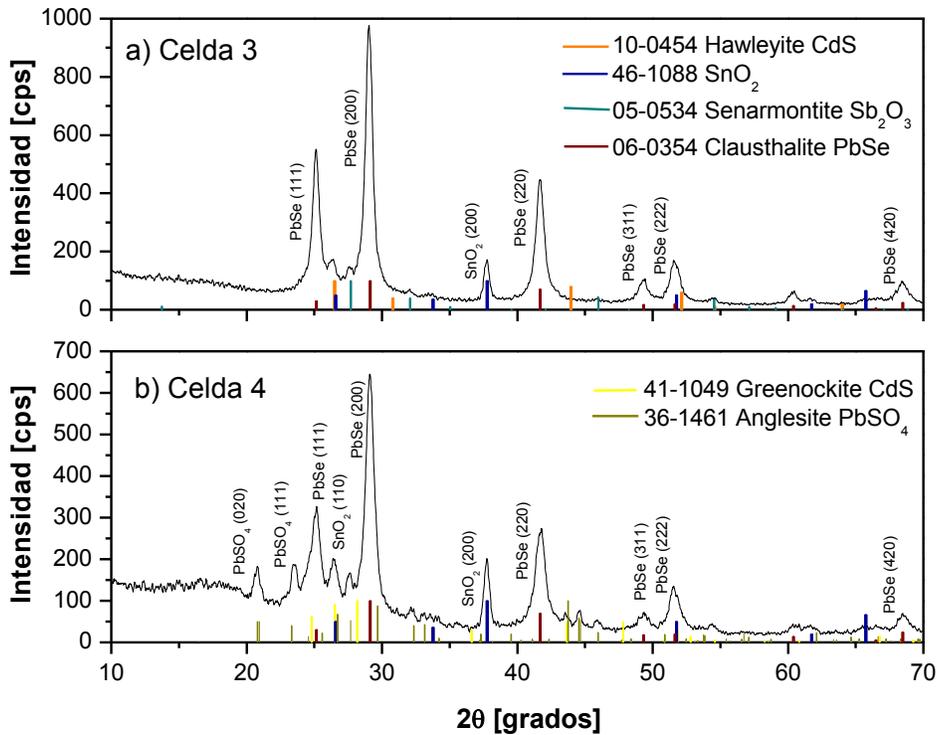


Figura 3.6.- Patrones de DRX de las celdas 3 y 4, obtenidos a ángulo rasante 0.5°.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se observan los patrones de los materiales componentes de las celdas. Ha sido detectada la presencia de óxido como Sb_2O_3 , Na_3SbO_3 así como $PbSO_4$. Se requiere de mayor investigación para asegurar la presencia de estos compuestos en las películas delgadas.

Se midieron curvas característica I vs V para las celdas desarrolladas, utilizando dos diferentes tipos de electrodos: i) carbón en suspensión y ii) pintura de plata sobre carbón en suspensión. En la Figura 3.7 se muestran las curvas características de J vs V de las cuatro celdas desarrolladas con electrodos de carbón en suspensión. En la Figura 3.8 se ilustran las curvas da J vs V para las celdas 1,2 y 4. Medidas con electrodos de carbón y pintura de plata.

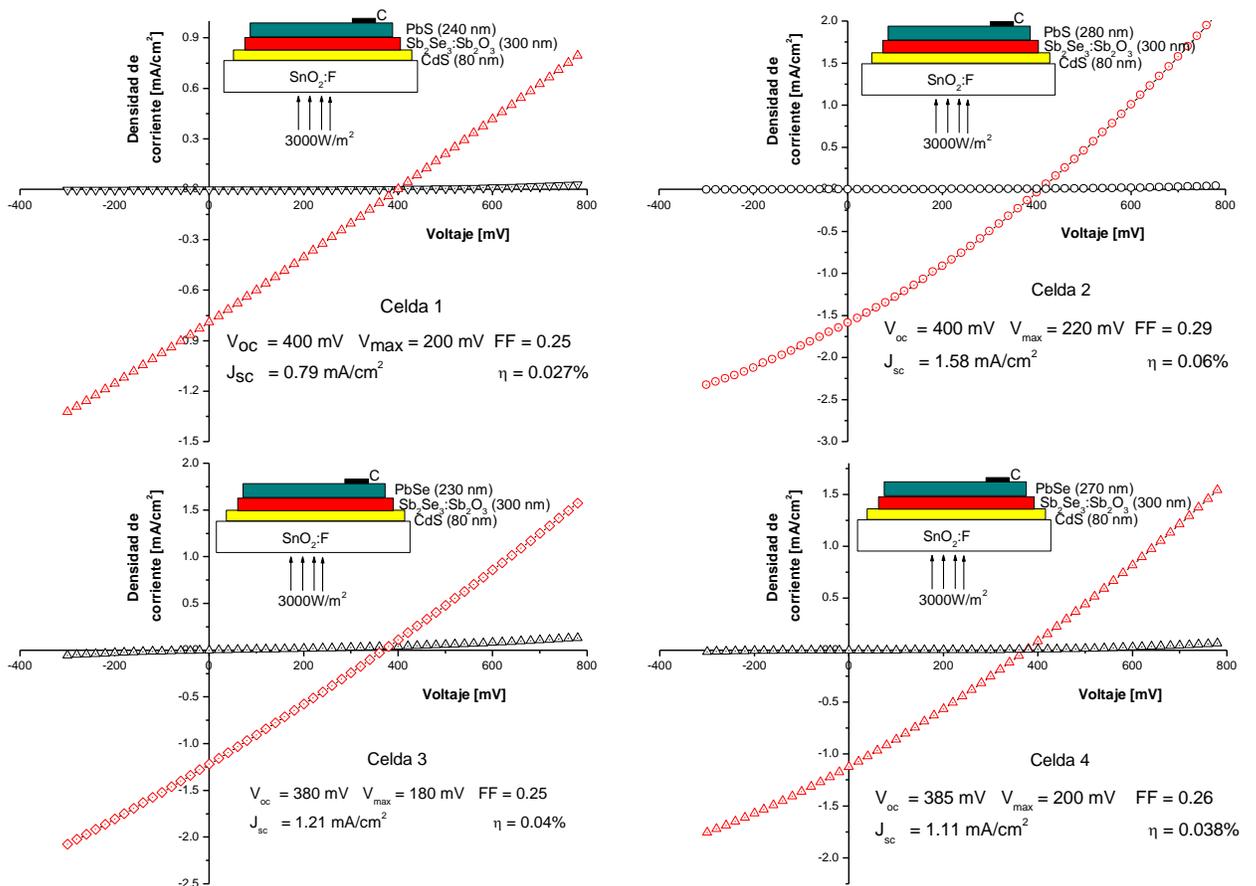
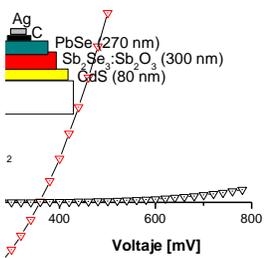
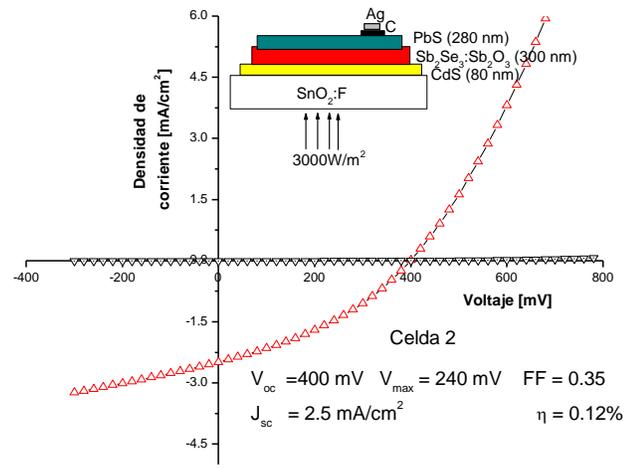


Figura 3.7.- Curvas J-V en oscuridad y bajo iluminación de las celdas 1-4 con electrodos de carbón en suspensión, con todos sus parámetros.



Celda 4

$V_{oc} = 220 \text{ mV}$ $FF = 0.37$
 $J_{sc} = 1 \text{ mA/cm}^2$ $\eta = 0.1\%$

Figura 3.8.- Curvas de densidad de corriente contra voltaje en oscuridad y bajo iluminación de las celdas 1,2 y 4 con electrodos pintura de plata sobre carbón en suspensión, con todos sus parámetros.

Se observa que J_{sc} de las celdas con electrodos de carbón en suspensión sin la pintura de plata son inferiores comparados con los electrodos de la pintura de plata. Es debido a la alta resistencia en serie en el caso anterior. De estos resultados podemos observar que las celdas 1 y 2 de la Figura 3.8. Presentaron relativamente mejores parámetros, V_{oc} es de 400 mV y $J_{sc} \sim$

2.5 mA/cm² bajo la iluminación de 3 kW/m² (tungsteno - halógeno) comparados con la celda 4.

Sobre los electrodos de C-Ag que se usaron para la medición de la curva I vs V. Se midieron los valores de V_{oc} y I_{sc} de las celdas bajo radiación solar de 930 W/m². Se calculó la densidad de corriente con los datos obtenidos a partir de la medición. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Mediciones bajo radiación solar de las celdas solares 1 - 4 con electrodos de pintura de plata (Ag) sobre carbón en suspensión (C), área 0.12 cm² con Intensidad = 930 W/m².

Muestra	V_{oc} , mV Sin electrodo	V_{oc} , mV Electrodo C+Ag	I_{sc} , μ A	J_{sc} , mA/cm ²
1	317	395	233	1.94
2	375	400	209	1.74
3	350	377	370	3.08
4	390	373	237	1.98

Se dio un seguimiento sobre los electrodos de estas celdas. Después de una semana se midieron nuevamente bajo radiación solar con una intensidad de 975 W/m². Los valores observados se muestran en la Tabla 3.10. Estas mediciones se realizaron con el objetivo de verificar la estabilidad de los electrodos y de la estructura misma de la celda.

Tabla 3.10 Mediciones bajo radiación solar de las celdas solares 1 a 4, con electrodos de pintura de plata (Ag) sobre carbón en suspensión (C), área 0.12 cm² con Intensidad = 975 W/m².

Muestra	V_{oc} , mV	I_{sc} , μ A	J_{sc} , mA/cm ²
1	400	240	2.00
2	390	240	2.00
3	400	320	2.66
4	380	215	1.79

Como se puede observar en la Tabla 3.9, tanto el voltaje como la corriente muestran una estabilidad satisfactoria con los electrodos de carbón con pintura de plata aplicados sobre el PbS y PbSe y las estructuras mismas de CdS/Sb₂Se₃/PbS o PbSe son estables.

3.5 Desarrollo de un estudio comparativo de estructuras fotovoltaicas

En base a los resultados presentados sobre las celdas CdS/Sb₂Se₃/PbS, se planteó una evaluación detallada de las características de las celdas con diferentes opciones de depósito para:

- i) CdS que se deposita con la formulación de TEA o citrato como acomplejante para iones Cd^{2+} con dos distintas duraciones de depósito, usando la formulación descrita en la Tabla 3.1. La composición del baño químico para CdS con TEA se describe en la Tabla 3.11.
- ii) Selenuro de antimonio con 15 y 7.5 ml de hidróxido de amonio, correspondientes al baño I y II, respectivamente, descritos en el capítulo 2.
- iii) PbS con dos distintas fórmulaciones, utilizando tiourea o tioacetamida como fuentes de iones S^{2-} . Las composiciones de los baños químicos, están descritas en las Tablas 3.12 y 3.13. Estas formulaciones han sido reportadas en [28].

Tabla 3.11: Composición para el baño químico de CdS con trietanolamina (TEA) [29]

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de cadmio: $(\text{Cd}(\text{NO}_3)_2)$	0.1 M	5 ml
Trietanolamina: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	3.7 M	5 ml
Hidróxido de amonio: (NH_4OH)	28-30%	5 ml
Tiourea: $((\text{NH}_2)_2\text{CS})$	0.1 M	5 ml
Agua: (H_2O)	-	80 ml
Total		100 ml

Tabla 3.12: Composición del baño químico, para depositar PbS con tioacetamida (TA) [78].

Reactivo	Concentración	Volumen
Acetato de plomo:		3 ml
Trietanolamina: (HOCH ₂ CH ₂) ₃ N)	3.7 M	40 ml
Tioacetamida TA: (H ₃ C·C(S)NH ₂)	1 M	3 ml
Agua: (H ₂ O)	-	54 ml
Total		100 ml

Tabla 3.13: Composición del baño químico, para depositar PbS con tiourea (TU) [29]

Reactivo	Concentración	Volumen
Nitrato de plomo: (Pb(NO ₃) ₂)	1 M	5 ml
Hidróxido de sodio: (NaOH)	1 M	20 ml
Tiourea TU: ((NH ₂) ₂ CS)	1 M	6 ml
Trietanolamina TEA: (N(C ₂ H ₄ OH) ₃)	1 M	4 ml
Agua: (H ₂ O)	-	65 ml
Total		100 ml

El esquema del desarrollo de las celdas solares se presenta en los diagramas que se muestran en las Figuras 3.9 y 3.10. En todos los casos se utilizaron el TCO de TEC-15.

A continuación se describe el procedimiento aplicado. Los electrodos que se aplicaron en las estructuras desarrolladas, fueron de pintura de plata sobre carbón en suspensión, de 0.12 cm² de área.

Caso Ia y Ib. Para estos casos se obtuvieron ocho estructuras diferentes. Clasificadas como se indica en i) y ii).

i)

- 1.- Se depositó sobre cuatro sustratos una película delgada de CdS de la formulación de citrato (cit); el crecimiento de la película se realizó durante 1 h, a una temperatura de 80°C.
- 2.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS, se depositó una película de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 15 ml de NH₄OH (baño I) durante 2.5 h a 30°C.
- 3.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Se obtuvo así, la estructura de la celda TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TU), denominada Caso Ia2.
- 4.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. Así se formó, la estructura TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TA), denominada como Caso Ia4.
- 5.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS (cit), se depositó una película delgada de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 7.5 ml de NH₄OH (baño II) durante 4 h a 30°C.
- 6.- Sobre un sustrato del paso 5, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Se obtuvo así, la estructura de la celda TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TU), denominada Caso Ib3.
- 7.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. Formando así, la estructura TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TA), denominada como Caso Ib2.

ii)

- 1.- Se depositó sobre cuatro sustratos una película delgada de CdS de la formulación de citrato (cit); el crecimiento de la película se realizó durante 2 h, a una temperatura de 80°C.
- 2.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS, se depositó una película de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 15 ml de NH₄OH (baño I) durante 2.5 h a 30°C.

3.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Se formó así, la estructura de la celda TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TU), denominada Caso Ia1.

4.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. La estructura formada es: TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TA), denominada como Caso Ia3.

5.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS (cit), se depositó una película delgada de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 7.5 ml de NH₄OH (baño II) durante 4 h a 30°C.

6.- Sobre un sustrato del paso 5, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Es, la estructura TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TU), denominada Caso Ib4.

7.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. La estructura TCO/CdS(cit)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TA), denominada como Caso Ib1.

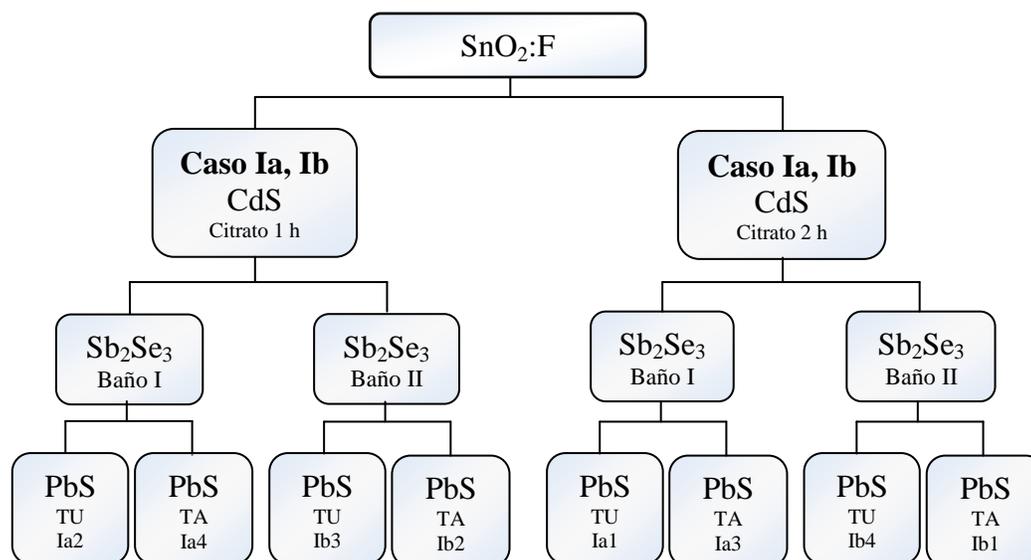


Figura 3.9.- Diagrama de flujo para el desarrollo de las celdas solares de TCO/CdS/Sb₂Se₃/PbS utilizando diferentes formulaciones y duración de depósito. Para los casos Ia y Ib.

Caso IIa y IIb. Para estos casos también se obtuvieron ocho estructuras diferentes. Clasificadas como celdas se indica en i) y ii).

i)

1.- Se depositó sobre cuatro sustratos una película delgada de CdS de la formulación que contiene trietanolamina (TEA). La duración del depósito fue de 1 h, a una temperatura de 80°C.

2.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS, se depositó una película de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 15 ml de NH₄OH (baño I) durante 2.5 h a 30°C.

3.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Es, la estructura de TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TU), denominada Caso IIb4.

4.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C, formando así, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TA), denominada como Caso IIa3.

5.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS (TEA), se depositó una película delgada de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 7.5 ml de NH₄OH (baño II) durante 4 h a 30°C.

6.- Sobre un sustrato del paso 5, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Se formó, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TU), denominada Caso IIb2.

7.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C, formando así, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TA), denominada como Caso IIa1.

ii)

- 1.- Se depositó sobre cuatro sustratos una película delgada de CdS de la formulación que contiene TEA; el crecimiento de la película se realizó durante 2 h a temperatura de 80°C.
- 2.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS, se depositó una película de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 15 ml de NH₄OH (baño I) durante 2.5 h a 30°C.
- 3.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C, obteniendo así, la estructura de la celda TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TU), denominada Caso Iib3.
- 4.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. Se forma así, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TA), denominada como Caso Iia4.
- 5.- Sobre dos sustratos obtenidos en el paso 1, con película delgada de CdS (TEA), se depositó una película delgada de selenuro de antimonio con la formulación que contiene 7.5 ml de NH₄OH (baño II) durante 4 h a 30°C.
- 6.- Sobre un sustrato del paso 5, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/), se depositó una película delgada de PbS de la formulación de TU, con 2 h de depósito a 40°C. Es, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TU), denominada Caso Iib1.
- 7.- Sobre un sustrato del paso 2, (TCO/CdS/Sb₂Se₃/). Se depositó una película delgada de PbS de la formulación con TA; de 4 h de depósito a 40°C. Se formó así, la estructura TCO/CdS(TEA)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TA), denominada como Caso Iia2.

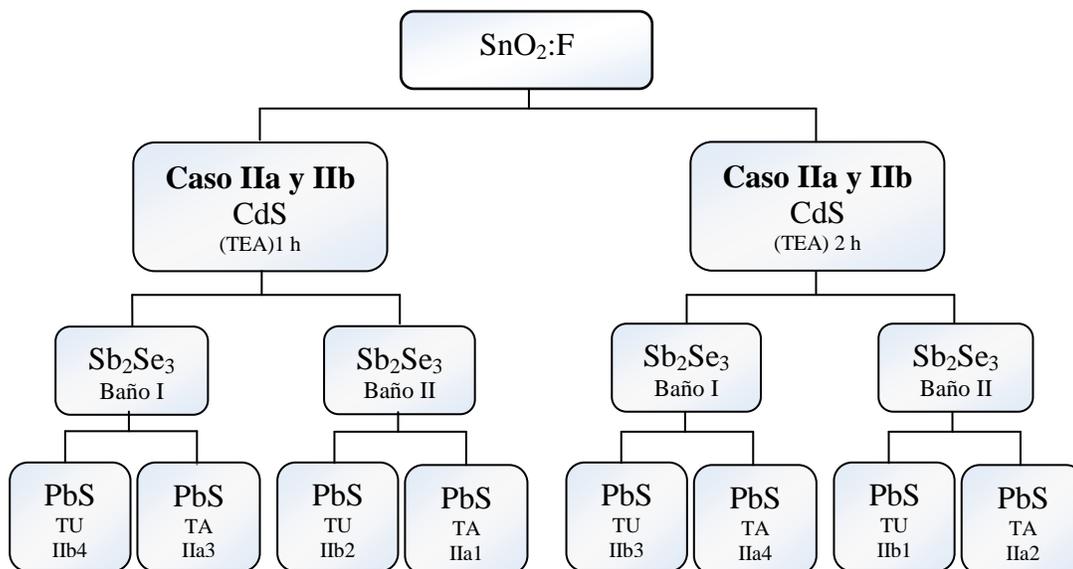


Figura 3.10.- Diagrama de flujo para el desarrollo de las celdas solares de TCO/CdS/Sb₂Se₃/PbS utilizando diferentes formulaciones y duración de depósito. Para los casos Ib y IIb.

Para los casos Ia y IIa se obtuvieron V_{oc} de 300 a 550 mV, y para el caso Ib y IIb se obtuvieron de 100 a 470 mV. En cuanto la corriente, se realizaron mediciones puntuales (con punta del multímetro) directamente en la película, así como con electrodos de pintura de plata sobre carbón en suspensión, con el propósito de evitar la degradación de V_{oc} por reacción química de PbS con material del electrodo. Estos resultados se presentan en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14: Medición de V_{oc} (mV) sobre la película de los casos I y II; intensidad 3 kW/m² (tungsteno-halógeno).

Muestra	Caso I a	Caso II a	Caso I b	Caso II b
1	520	447	324	322
2	200	200	115	250
3	292	367	546	484
4	287	187	240	200

Tabla 3.15: Medición de V_{oc} (mV) y calculo de J_{sc} (mA/cm²) electrodo de pintura de plata sobre carbón en suspensión de los casos I y II; intensidad 3 kW/m² (tungsteno-halógeno).

Muestra	Caso I a		Caso II a		Caso I b		Caso II b	
	V_{oc}	J_{sc}	V_{oc}	J_{sc}	V_{oc}	J_{sc}	V_{oc}	J_{sc}
1	427	1.48	128	0.31	120	0.96	320	1.08
2	320	1.26	90	0.36	339	1.16	73	1.2
3	422	0.58	41	0.71	502	0.92	217	1.88
4	122	3.22	49	0.85	446	2.23	173	2.02

De los resultados anteriores, se puede observar que al aplicar un electrodo, el V_{oc} de la muestra caso I a1 se disminuye de 520 mV (Tabla 3.14) a 427 mV (Tabla 3.15), y de 546 mV (Tabla 3.14) a 502 mV (Tabla 3.15) para la muestra del caso Ib3. Sin embargo en algunos casos, como en muestra Ia 2 y 3 se observa un incremento de V_{oc} de 300 y 297 mV (Tabla 3.14) a 320 y 422 mV (Tabla 3.15), respectivamente.

En la Tabla 3.15, como una de las mejores celdas obtenidas en el presente estudio, se tiene el caso Ia1 (TCO/CdS(cit2h)/Sb₂Se₃(bañoI)/PbS(TU)/C-Ag). Esta presenta un V_{oc} de 427 mV y J_{sc} de 1.48 mA/cm² (0.494 mA/cm² a 1 kW/m²) y eficiencia de conversión 0.05%.

Como la mejor celda se tuvo el caso Ib4, correspondiente a la estructura (TCO/CdS(cit2h)/Sb₂Se₃(bañoII)/PbS(TU)/C-Ag). Esta tiene V_{oc} de 446 mV y J_{sc} de 2.23 mA/cm² (0.74 mA/cm² a 1 kW/m²) y $\eta = 0.08\%$.

En la Figura 3.11 se muestra la característica J-V y los parámetros de la mejor estructura obtenida, utilizando la pintura de carbón y plata, con una eficiencia de 0.2% utilizando la composición del Baño I y PbS con la composición de tiourea.

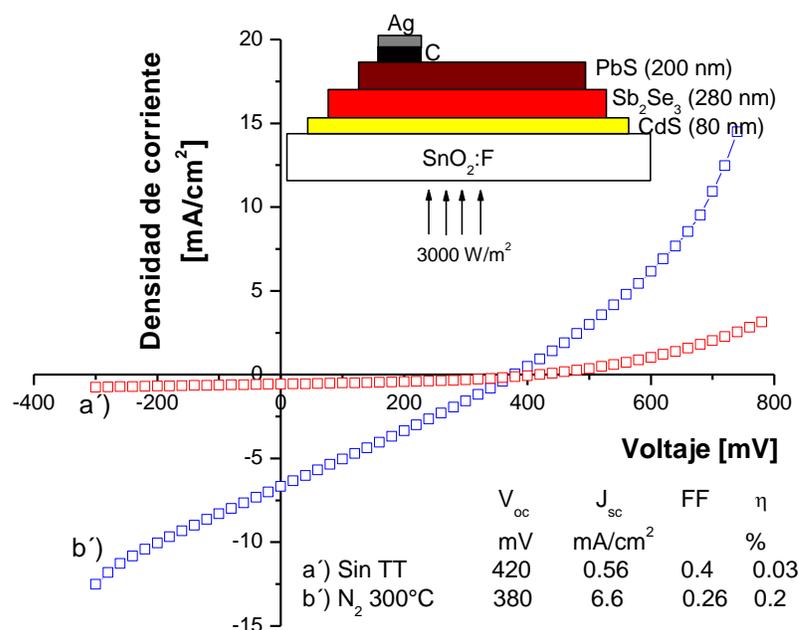


Figura 3.11.- Curvas J-V de la mejor celda obtenida, en oscuridad y bajo iluminación con electrodo de carbón en suspensión y plata, con todos sus parámetros.

3.6 Conclusión

Se confirmó la formación de estructuras fotovoltaicas por depósito químico secuencial. En las estructuras de celdas solares desarrolladas en este trabajo utilizando las capas de TCO/CdS/Sb₂Se₃ depositadas secuencialmente de los baños químicos correspondientes, se observaron V_{oc} 's superior a 350 mV con J_{sc} 's mayor o igual a 0.05 mA/cm^2 . Se observaron valores altos de V_{oc} 's (> 600 mV) al introducir una capa de ácido poliacrílico antes del carbón en suspensión para los electrodos y los valores de J_{sc} 's disminuyeron, esto es debido al incremento en la resistencia en serie en las estructuras. Así mismo, los electrodos de carbón y plata estabilizan más las estructuras, disminuyendo la reacción entre Ag y los calcogenuros de las películas. Las estructuras de TCO/CdS/Sb₂Se₃:Sb₂O₃/PbS o PbSe/C-Ag, producen V_{oc} 's de 400 mV y J_{sc} 's hasta 2.66 mA/cm^2 V bajo radiación solar de 975 W/m^2 . Similarmente fueron observados V_{oc} de 420 mV y J_{sc} de 0.8 mA/cm^2 en las estructuras de

TCO/CdS/Sb₂Se₃/Sb₂S₃/Ag₂Se(AgSbSe₂)/C-Ag, y V_{oc} de 390 mV y J_{sc} de 0.25 mA/cm² en TCO/CdS/Sb₂Se₃/SnS bajo una iluminación 3 kW/m², siendo éstos resultados prometedores. Sin embargo, la estructura de TCO/CdS/Sb₂Se₃/Cu_{2-x}Se no produjo voltaje ni corriente. Esto podría atribuirse a la generación de un corto circuito en la unión p-n por la difusión de Cu a la capa de CdS. La eficiencia de conversión de las celdas ha sido < 0.2%. El objetivo principal que se logró a través del presente trabajo es el comprobar el depósito químico secuencial de distintas películas delgadas en el desarrollo de estructuras de celdas solares.

Se requiere de la optimización de los parámetros ópticos, y eléctricos de cada película para mejorar las características fotovoltaicas de las celdas desarrolladas.

Conclusiones generales y trabajos futuros

Las películas delgadas de selenuro de antimonio obtenidas a partir de soluciones que contienen complejos de Sb(III), selenosulfato de sodio, y diferentes cantidades de $\text{NH}_3(\text{ac})$ requieren tratamientos térmicos en presencia de selenio a 300°C en nitrógeno para convertir el óxido co-depositado a selenuro para producir películas policristalinas de Sb_2Se_3 . La cantidad de $\text{NH}_3(\text{ac})$ reducida en uno de los baños químicos utilizados en el presente trabajo aunque no sirvió para evitar la formación del óxido completamente, se disminuyó la formación de cristalitas formados en la película. Los patrones de DRX de los cristales transparentes que forman conjunto con la película delgada muestran picos similares a los observados en el caso de $\text{NaSb}(\text{OH})_6$ (Mopungite). Sin embargo, no se detectó la presencia de este compuesto en las películas depositadas sobre el lado del sustrato colocado hacia las paredes del vaso de precipitados durante el depósito.

Las películas policristalinas de Sb_2Se_3 poseen conductividad eléctrica de $10^{-7}(\Omega \text{ cm})^{-1}$ y fotoconductividad de dos o tres órdenes mayor que ésta. Su brecha de energía es de 1.1-1.3 eV. La conductividad eléctrica en las películas es ligeramente tipo-p. La conductividad no se mejoró al hornear las películas con capas depositadas por evaporación de In, Sn, o Cu, que son metales con números de electrones de valencia menores a los electrones del Sb. En las celdas solares en las que se utilizaron las películas delgadas de Sb_2Se_3 , $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{C-Ag}$ (pintura), se observaron voltajes de circuito abierto, V_{oc} de 390 mV y densidad de corriente de corto circuito, J_{sc} , de $0.25 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Las películas delgadas de selenuro de cobre obtenidas de los baños químicos en los que se utilizan selenosulfato de sodio como fuente de selenuro, son policristalinas y consisten en Cu_3Se_2 (Umangite) y Cu_{2-x}Se (Berzelianite). El primer compuesto convierte al último al hornearse las películas a temperaturas de 300°C en nitrógeno durante 1 h. Las películas delgadas de Cu_{2-x}Se muestran brechas de energía (E_g) de 1.45 eV y 2.2 eV, debido a transiciones indirecta y directa, respectivamente. Las películas poseen conductividad tipo- p de $\sim 10^3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ con una concentración de portadores de carga (huecos) y movilidad de $\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y $\sim 20 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Dichas características hacen de la película un material candidato para ser utilizado como capa absorbidora en celdas solares de películas delgadas. Sin embargo, en las estructuras de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$, desarrolladas en el presente trabajo no se obtuvo un V_{oc} aceptable. Esto puede atribuirse al corto circuito de la unión p-n debido a la difusión del cobre a la capa de CdS a través de la capa de Sb_2Se_3 .

Las películas delgadas de PbSe depositadas utilizando N,N-dimetilselenourea en presencia de sulfito de sodio para evitar la oxidación de selenuro a selenio y complejos de plomo, son policristalinas con estructura cúbica similar a la del mineral clausthalite y no contienen la fase del óxido como en los casos de PbSe depositadas utilizando selenosulfato de sodio. Las películas con conductividades tipo-p de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y brecha de energía de $\sim 1.5 \text{ eV}$ fueron utilizadas en este trabajo como capas absorbidoras en estructuras de celdas solares. En celdas de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3:\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{PbSe}/\text{C-Ag}$, se han observado V_{oc} de 400 mV y J_{sc} de $2.66 \text{ mA}/\text{cm}^2$ bajo la radiación solar de $975 \text{ W}/\text{m}^2$. El último se

reduce a 1.21 mA/cm^2 en celdas medidas solo con el electrodo de carbón para el contacto trasero.

Características fotovoltaicas similares (V_{oc} , 420 mV; J_{sc} , 0.8 mA/cm^2 , factor de forma- FF, 0.4) a los anteriores también fueron obtenidas en estructuras de celdas solares fabricadas por depósitos químicos secuenciales de cada una de las capas para producir: CdS/Sb₂Se₃:Sb₂O₃/Sb₂S₃/Ag₂Se. La estructura depositada sobre la capa transparente de SnO₂:F de los sustratos de vidrio fue horneada en presencia de vapor de selenio, la cual convierte las capas de Sb₂S₃/Ag₂Se a AgSbSe₂ con conductividad tipo-p de $0.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, antes de colocar los contactos traseros de C-Ag (pintura). Utilizando PbS como capa absorbadora adicional en la estructura de la celda SnO₂:F/CdS/Sb₂Se₃:Sb₂O₃/PbS/C-Ag, se observaron V_{oc} , 427 mV y J_{sc} , 1.48 mA/cm^2 .

La eficiencia de conversión de las celdas fue de 0.04 – 0.2 % en los casos investigados en el presente trabajo. Sin embargo, a través del presente trabajo fue comprobado el depósito químico secuencial de distintas películas delgadas de selenuros de metales en el desarrollo de estructuras de celdas solares.

Se requiere la optimización de los parámetros ópticos, y eléctricos de cada película para mejorar las características fotovoltaicas de las celdas desarrolladas. Se proponen los siguientes aspectos para tomar en consideración en trabajos futuros:

- (i) La presencia de Sb₂O₃ se origina por la hidrólisis característica de los elementos del grupo V (de la Tabla periódica) lo cual puede incrementar por la presencia de

hidróxido proveniente del $\text{NH}_3(\text{ac})$ y el exceso de sulfito de sodio que se utiliza en la preparación del selenosulfato de sodio. Se necesitan investigaciones en diferentes complejos de antimonio que se puedan utilizar en los baños químicos para depositar películas delgadas de Sb_2Se_3 utilizando N,N-dimetilselenourea, en donde puede evitarse el exceso de selenosulfato de sodio y $\text{NH}_3(\text{ac})$.

- (ii) Investigaciones en métodos para aumentar la conductividad en las películas de selenuro de antimonio a través de impurificaciones con otros elementos durante o post-deposito o de formaciones de compuestos ternarios adecuados.
- (iii) El selenuro de zinc, ZnSe , tiene la brecha de energía de 2.8 eV. Se necesitan investigaciones sobre ZnSe para sustituir la capa de CdS como ventana en celdas solares con la posibilidad de evitar la difusión de cobre en estructuras que utilizan el compuesto de cobre como capa tipo-p.
- (iv) Investigaciones en otras capas conductoras transparentes, tales como estannatos de cadmio o zinc, y diferentes metales como electrodos de celdas solares.

Bibliografía

- [1] G. W. Crabtree y N. S. Lewis, Solar energy conversion, *Physics Today*, 60 (March) (2007) 37-42
- [2] G. G. Gordillo Gerardo, Conversión fotovoltaica de la energía solar. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 22 (83) (1998) 203-211
- [3] http://www.iea.org/textbase/papers/2006/renewable_factsheet.pdf, Renewable in Global Energy Supply, an IEA Fact Sheet January 2007.
- [4] <http://www.iea.org/Textbase/stats> (2008), International Energy Agency
- [5] L. Alan Farhenbruch, “Fundamentals of Solar Cells”, Academic Press, (1983) p. 210.
- [6] L. L. Kazmerski, Solar photovoltaics R & D at the tipping point, A 2005 technology overview, *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150 (2006) 105-135
- [7] L. Kazmerski, F.R. White y G. K. Morgan 1976. *Appl. Phys. Lett* 29:268
- [8] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. John Wiley y Sons, Inc. (1981) p. 12
- [9] M. A. Green, K. Emery, D. King, Y. Hishikawa y W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 15 (2007), 35-40
- [10] J. D. Beach y B. E. McCandless, Materials Challenges for CdTe and CuInSe₂ Photovoltaics, *MRS Bulletin*, 32 (2007) 225-229
- [11] A. Feltrin y A. Freundlich, *Renewable energy* 33 (2008) 180-185
- [12] B. A. Andersson y S. Jacobson, (2000) *Energy Policy* 28 1037-1049; B. A. Andersson, C. Azar, J. Holmberg, y S. Karlsson, *Energy*, 23 (1998) 407 – 411.
- [13] W. Shockley y H. J. Queisser, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 510-518.
- [14] J. J. Loferski, Theoretical Considerations Governing the Choice of the Optimum Semiconductor for Photovoltaic Solar Energy Conversion, *J. Appl. Phys* 27 (1956) 777-784; J. J. Loferski, J. Schewchun, B. Roessler, R. Beaulieu, J. Piekoszevski, M. Görska, y G. Chapman, *Proc. 13th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, (1997) p 341

- [15] K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane, y R. Noufi, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 499-502; M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShama, F. Hasoon, D. L. Young, B. Eggas, y R. Noufi, *Prog. Photovolt : Res. Appl.* 13 (2005) 209-216 ; I. Repins, et al, Characterization of 19.9% -efficient CIGS absorbers, 33rd IEEE Photovoltaic Specialists Conference Record, San Diego, California, U. S. A. May (2008) 11-16
- [16] X. Wu et al, NREL/CP-520-31025: Preprint NCPV Program Review Meeting, Lakewood, CO, Oct 2001; X. Wu, J. C. Keane, R. G. Dhere, C. DeHart, D. S. Albin, A. Duda, T. A. Gessert, S. Asher, D. H. Levi, P. Sheldon, *Proc. 17 European Photovoltaics Solar Energy Conference*, James and James, U. K., (225) 995-1000
- [17] J. H. Werner, J. Mattheis, and U. Rau, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 399-409
- [18] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, T. Kamimura, W. S. Maw, T. Fulkano, T. Ito, y T. Motohiro, *Applied Physics Express* 1 (2008); H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi: Development of CZTS-based thin film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455-2460
- [19] H. Katagiri: $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, *Thin Solid Films* 480-481 (2005) 426-432
- [20] T. Kobayashi, K. Jimbo, K. Tsuchida, S. Shinoda, T. Oyanagi, y H. Katagiri, *Jap. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 783-787
- [21] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi, y H. Katagiri, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5997-5999
- [22] Y. Rodríguez-Lazcano, M T S Nair, and P K Nair, Photovoltaic p-i-n structure of Sb_2S_3 and CuSbS_2 absorber films obtained via chemical bath deposition *J. Electrochem. Soc.*, 152 (8) (2005) G635-G638
- [23] K Bindu, M. T. S Nair, T. K. Das Roy, and P. K. Nair, Chemically deposited photovoltaic structure using antimony sulfide and silver antimony selenide absorber films, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006) G195-G199
- [24] Sarah Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin film photovoltaic cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5777-5782

- [25] Sarah Messina, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41 (2008) 095112; Sarah Messina, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, Solar cells with Sb_2S_3 absorber films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2503 – 2507
- [26] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 771 – 776; D. Avellaneda, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, SnS Thin Films in Chemically Deposited Solar Cell Structures, *Mat. Res. Symposium Proc.*, 1012 (2007) 437-443
- [27] David Avellaneda, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2500-2502
- [28] Harumi Moreno Garcia, O. Gómez-Daza, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K. Nair: Revisiting CdS-PbS solar cell structure, in *Thin-Film Compound Semiconductor Photovoltaics—2007*, edited by T. Gessert, S. Marsillac, T. Wada, K. Durose, C. Heske (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Volume 1012*, Warrendale, PA, 2007), 1012-Y12-31 (on line), 451-456
- [29] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. GomezDaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, y M. E. Rincón, Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy applications, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52 (1998) 313-344
- [30] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mat. Chem. Phys.*, 65 (2000) 1-31
- [31] Gary Hodes, *Chemical Solution Deposition of Semiconductor Films*, Marcel Dekker, Inc., New York (2003)
- [32] D.L. Smith, *Thin film deposition*, Mc Graw Hill, (1995) 119-200.
- [33] David Avellaneda, M. T. S. Nair, y P. K. Nair, Polymorphic tin sulfide thin films of zinc blende and orthorhombic structures by chemical deposition, *J. Electrochem. Soc.*, 155 (7) (2008) D517-D525

- [34] David Avellaneda Avellaneda: celdas solares por depósito químico utilizando sulfuro de estaño como capa absorbadora, Tesis Doctoral, Facultad de Ing., UNAM (2009)
- [35] M. T. S. Nair, C. López-Mata, O. GomezDaza, P. K. Nair: Copper tin sulfide semiconductor thin films produced by heating SnS-CuS layers deposited from chemical bath, *Semiconductor Science and Technology* 18 (2003) 755-759
- [36] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair and P. K. Nair: CuSbS₂ thin film formed through annealing chemically deposited Sb₂S₃-CuS thin films, *J. Crystal Growth* 223 (3) (2001) 399-406
- [37] O. Madelung (1992) *Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV and III-V Compounds*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
- [38] R. A. Zingaro y D. O. Skovlin, chemical deposition of thin films of lead selenide, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 42-47
- [39] V. M. García, P. K. Nair, y M. T. S. Nair: Copper selenide thin films by chemical bath deposition, *J. Cryst. Growth*, 203 (1999) 113-124
- [40] A. M. Chaparro, M. A. Martínez, C. Guillén, R. Bayón, M.T. Gutiérrez, J. Herrero, SnO₂ substrate effects on the morphology and composition of chemical bath deposited ZnSe thin films, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 177-182
- [41] V. M. García, Películas delgadas de selenuros metálicos (Bi, Cd, Cu y Zn) por depósito químico y tratamientos postdepósito para aplicaciones fotovoltaicas, Doctorado en Ciencias (Ciencia de Materiales), Facultad de Ciencias, UNAM (Julio 1998)
- [42] A. Bhardwaj, P. Srivastava, y H. K. Sehgal, Chemical deposited PbSe nanoparticle films variation in shape and size, *J. Electrochem. Soc.*, 154 (2007) K83-K86
- [43] B. Pejova, A. Tanusevski, e I. Grozdanov, Semiconducting thin films of zinc selenide quantum dots, *J. Solid State Chemistry*, 177 (2004) 4785-4799
- [44] B. Pejova e I. Grozdanov, chemical synthesis, structural and optical properties of quantum sized semiconducting tin (II) selenide in thin film form, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5203-5211

- [45] B. Pejava y A. Tanuševski, A study of photophysics, photoelectrical properties, and photoconductivity relaxation dynamics in the case of nanocrystalline tin (II) selenide thin films, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 3525-3537
- [46] P. Pramanik, R. N. Bhattacharya, Chemical method for the deposition of thin film of Sb_2Se_3 , *Solid State Chemistry*, 44 (1982) 425
- [47] Y. Rodríguez-Lazcano, Yolanda Peña, M. T. S. Nair, and P. K. Nair: Polycrystalline Thin Films of Antimony Selenide via Chemical Bath Deposition and Post Deposition Treatments, *Thin Solid Films* 493 (2005) 77-82
- [48] Y. Rodríguez Lazcano, Películas delgadas semiconductoras de tipos n, intrínsecas, p basadas en Sb_2S_3 y Sb_2Se_3 por depósito químico para aplicaciones en estructuras fotovoltaicas, Tesis doctoral, Postgrado en Ciencia y Ing. de Materiales, UNAM (2004)
- [49] Yolanda Peña Méndez: Películas delgadas semiconductoras de compuestos de los grupos V-VI por depósito químico para aplicaciones en celdas solares, Doctorado en Ingeniería (Energía – Fuentes Renovables), Facultad de Ing., UNAM (14 Marzo 2006).
- [50] Sarah Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair: Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells, *J. Electrochem Soc.*, 156 (2009) H327-H332.
- [51] William W. Porterfield, *Inorganic Chemistry: a united approach*, Academic 1993 San Diego, p. 9.
- [52] K. L. Chopra, S. R. Das, *Thin Film Solar Cells*, (1983) Plenum Press, New York.
- [53] H.T. El- Shair, A.M. Ibrahim, E. Abd El-Wahabb, M.A. Afty y F.Abd El-Salam, Optical properties of Sb_2Se_3 thin films, *Vacuum*, 42 (1991) 911-914
- [54] K.Y. Rajpure y C. H. Bhosale, Effect of Se source on properties of spray deposited Sb_2Se_3 thin films, *Materials Chemistry and Physics*, 62 (2000) 169-174
- [55] K.Y. Rajpure y C. H. Bhosale, Preparation and characterization of spray deposited photoactive Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 thin films using aqueous and non-aqueous media, *Materials Chemistry and Physics*, 73 (2002) 6-12
- [56] A. P. Torane, K. Y. Rajpure, C. H. Bhosale, Preparation and characterization of electrodeposited Sb_2Se_3 thin films, *Mater. Chem. Phys.* 61 (1999) 219-222

- [57] R. N. Bhattacharya y P. Pramanik, A photoelectrochemical cell base on chemically deposited Sb_2Se_3 thin film electrode and dependence of deposition on various parameters, *Solar Energy Materials*, 6 (1982) 317-322
- [58] S. Jayakumar, C. Balasubramanian, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj y C. P. Grija Vallabhan, *Thin Solid Films*, 266 (1995) 62
- [59] K. Bindu, M. Lakshmi, S. Bini, C. Sudha Kartha, K. P. Vijayakumar, T. Abe, and Y. Kashiwaba, *Semicond. Sci. Technol.*, 17 270 (2002).
- [60] C. S. Barrette, T. M. Masalski, *Structure of Metals*, p.668, McGraw Hill, New York (1966).
- [61] J. I. Pankove, *Optical processes in semiconductors*, Dover Publications, Inc. New York, 1971
- [62] D. K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, p. 597, Wiley, New York (1990).
- [63] R. H. Misho y W. A. Murad, *Solar Energy Mater. Sol. Cells*, 27 (1992) 335-
- [64] M. Devika, N. K. Reddy, K. Ramesh, K.R. Gunasekhar, E. S. R. Gopal, y K.T. Ramakrishna Reddy, Low resistive micrometer-thick SnS: Ag films for optoelectronic applications, *J. Electrochemical Soc.*, 153 (8) (2006) G727-G733
- [65] Santosh K. Haram, K.S.V. Santhanam, M. Neumann-Spallart, C. Lévy-Clément, Electroless deposition on copper substrates and characterization of thin films of copper (I) selenide, *MRS Bull.* 27 (1992) 1185-1191
- [66] V. M. Garcia, P. K. Nair, y M. T. S. Nair: Copper selenide thin films by chemical bath deposition, *J. Cryst. Growth*, 203 (1999) 113-124
- [67] A. M. Hermann, L. Fabick, *J. Crystal Growth* 61 (1983) 658
- [68] J. J. Lokerski, *J. Appl. Phys.* 27 (1956) 777.
- [69] I. Grozdanov, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1234
- [70] G. K. Padam, *Thin Solid Films* 150 (1987) L89.
- [71] A. Mondal, P. Pramanik, *J. Solid State Chem.* 55 (1984) 116

- [72] C. A. Estrada, P.K. Nair, M.T.S. Nair, R.A. Zingaro, E.A. Meyers, J. Electrochem. Soc. 141 (1994) 802
- [73] M. Lakshmi, K. Bindu, S. Bini, K.P. Vijayakumar, C. Sudha Karthaa, T. Abe, Y. Kashiwaba, Chemical bath deposition of different phases of copper selenide thin films by controlling bath parameters, Thin Solid Films 370 (2000) 89-95
- [74] S. Kumar, Z. H. Khan, M. A. Majeed Khan, M. Husain, Studies on thin films of lead chalcogenides Cuur. Appl. Phys., 5 (2005) 561-566
- [75] R. T. Rumianowski, R. S. Dygdala, W. Jung, W. Bala, Growth of PbSe thin films on Si substrates by pulsed laser deposition method, J. Cryst. Growth, 252 (2003) 230-235
- [76] R. Vaidyanathan, J. L. Stickney, U. Happek, Quantum confinement in PbSe thin films electrodeposited by electrochemical atomic layer epitaxy (EC-ALE) Electrochimica Acta, 49 (2004) 1321-1326
- [77] R.A. Zingaro, F.C. Bennett, Jr., y G.W. Hammar, Some selenoureas, selenazolones, and selenazoles, J. Org. Chem. 18 (1953) 292–296.
- [78] P. K. Basu, T. K. Chaughuri, K. C. Nandi y R. S. Saraswat, Preparation and characterization of chemical deposited lead sulphide thin films, Journal of Materials Science, 25 (1990) 4014-4017.
- [79] http://www1.eere.energy.gov/solar/tf_polycrystalline.html

Anexo A

Semiconductores:

Todas las sustancias de la naturaleza pueden ser divididas en tres grandes grupos según su capacidad de conducción: metales, semiconductores y aislantes. Los semiconductores son materiales cuya conductividad varía con la temperatura, pudiendo comportarse como conductores o como aislantes. A bajas temperaturas un semiconductor se comporta como un aislante ya que no tiene la energía necesaria para liberar un electrón. Una propiedad de los semiconductores, es que a mayor temperatura mayor es su conductividad, en el caso de un metal a mayores temperaturas menor es la conducción, esto se debe al incremento de vibraciones que entorpece el flujo continuo de electrones. Un aislante no tiene electrones libres suficientes tales que permitan la conducción. La resistividad de los metales oscila entre los 10^{-6} y $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, para los semiconductores oscila entre 10^{-4} y 10^{10} y por último para los aislantes la resistividad es mayor a 10^{10} . Los metales, en los que ambas bandas de energía se superponen, son conductores. Los aislantes, en los que la diferencia existente entre las bandas de energía, del orden de 6 eV impide, en condiciones normales el salto de los electrones. Los semiconductores, en los que el salto de energía es pequeño, del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad; pero además, su conductividad puede regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

Un semiconductor intrínseco se da en cristales puros, donde la densidad de carga es despreciable. Las bandas de conducción solo pueden ser ocupadas por electrones que abandonaron la banda de valencia, dejando un hueco. De esta manera la cantidad de cada tipo de portador esta siempre balanceada.

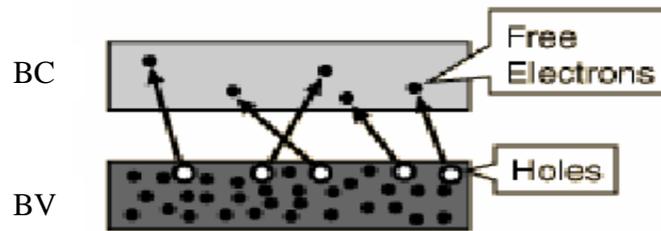


Figura 1.- Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor intrínseco.

El semiconductor extrínseco, por el contrario, tiene exceso ya sea de electrones o huecos. Esto se debe que el cristal puro se encuentra "contaminado" con un átomo de otro tipo que puede agregar un donador (electrón) o un aceptor (hueco), esto pasa cuando el átomo contaminante tiene una cantidad distinta de electrones en la capa de valencia a los de la red pura.

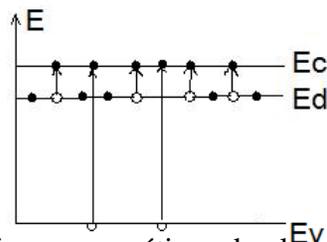


Figura 2.- Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor tipo-n.

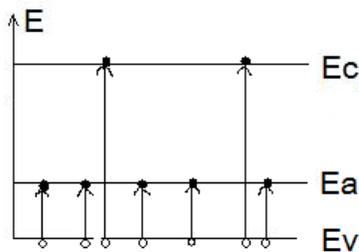


Figura 3.- Representación esquemática de las bandas de energía de un semiconductor tipo-p.

En un semiconductor la brecha de energía (E_g) es lo suficientemente pequeña como para que exista una probabilidad apreciable de que los electrones, que ocupan estados de

energía en la parte superior de la banda de valencia, adquieran la energía necesaria, para efectuar un salto (E_g) hasta llegar a ocupar estados energéticos vacíos en el fondo de la banda de conducción y de esta forma iniciar un proceso de conducción. En la Figura 4 se muestra un diagrama de bandas simplificado para el semiconductor silicio cuya brecha de energía es de 1.12 eV.

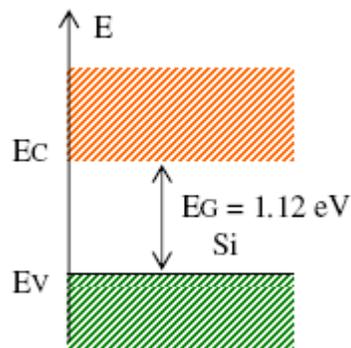


Figura 4.- Diagrama de bandas simplificado para el semiconductor Si [78].

En un semiconductor, las propiedades electrónicas son controladas por los electrones en la banda de valencia (en su nivel superior casi llena) y en la banda de conducción (en su nivel inferior casi vacío). En la Figura 5 se muestra la estructura de bandas de energía del germanio es 0.66 eV, del silicio es 1.12 eV y el arsenuro de galio 1.42 eV [8] a 300 K. Experimentalmente se ha demostrado que la brecha de energía de los semiconductores disminuye con el incremento de la temperatura.

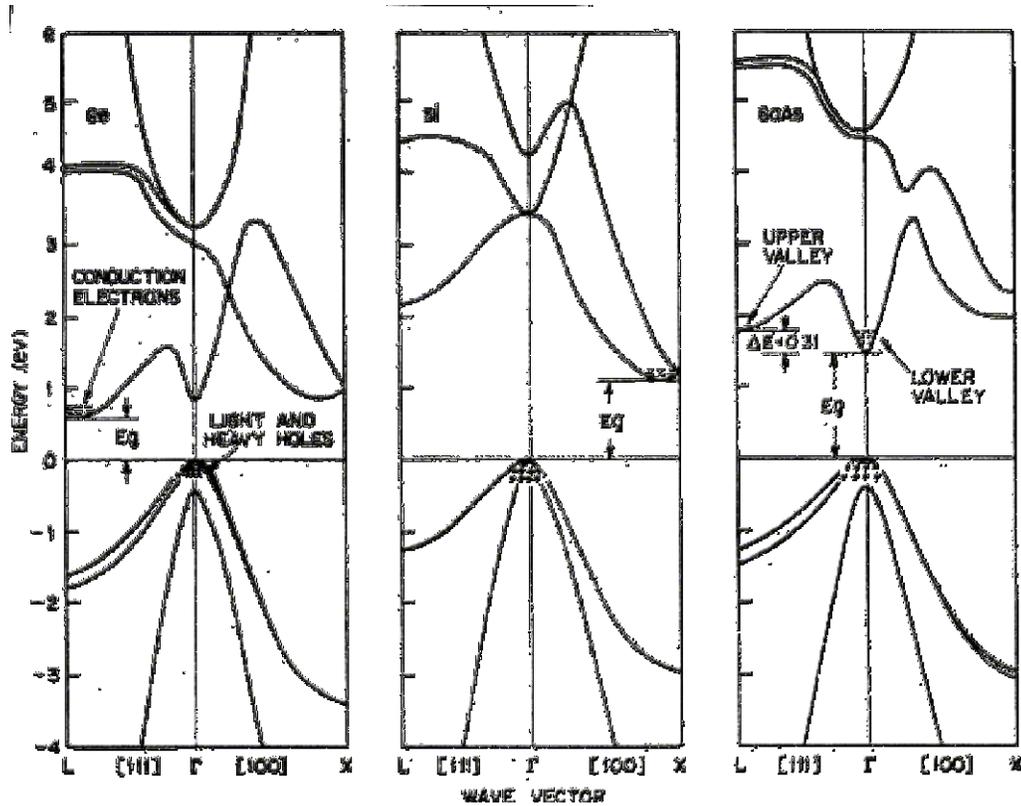


Figura 5-. Estructura de bandas de Ge, Si y GaAs, donde E_g es la brecha de energía [8].

En un semiconductor intrínseco la concentración de electrones n es igual a la concentración de huecos p :

$$n = p = n_i = p_i \quad (\text{A.1})$$

Tanto n_i como p_i dependen de la temperatura T , para cada temperatura se llega a un equilibrio para el cual se cumple que el producto $n \cdot p$ es una constante (ley de acción de masas).

$$n \cdot p = n_i^2 = p_i^2 = \text{constante} \quad (\text{A.2})$$

La cantidad de electrones en la banda de conducción está dada por:

$$n = N_c e^{-(E_c - E_F)/k_B T} \quad (\text{A.3})$$

donde N_c es definido para la banda de conducción por:

$$N_c = 2M_c \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{A.4})$$

M_c , es el de mínimos efectivos para la banda de conducción.

La cantidad de huecos en la banda de valencia queda determinada por una expresión similar:

$$p = N_v e^{(E_v - E_F)/kT} \quad (\text{A.5})$$

donde N_v es definido para la banda de valencia:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{A.6})$$

m_n^* y m_p^* son las masas efectivas de electrones y huecos.

Al aplicar un campo eléctrico ε al material semiconductor se produce la circulación de una corriente debida al movimiento tanto de los electrones como de los huecos. Se define la conductividad σ ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ de la muestra semiconductor intrínseca como:

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p = qn_i(\mu_n + \mu_p) \quad (\text{A.7})$$

μ_n y μ_p son la movilidades de electrones y huecos, definidas como la velocidad de arrastre promedio de los portadores por unidad de campo eléctrico.

La resistividad ρ ($\Omega \text{ cm}$) de la muestra se define como el inverso de la conductividad:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (\text{A.8})$$