



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería

FACULTAD DE INGENIERÍA

Celdas solares de películas delgadas de sulfuros
de bismuto y plomo por depósito químico

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTORA EN INGENIERÍA (ENERGÍA)

PRESENTA

HARUMI MORENO GARCÍA

TUTOR

DR. Karunakaran Nair Padmanabhan P.

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma
Secretario: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy
Vocal: Dr. Pankaj Sharma
1^{er} suplente: Dra. Hailin Zhao Hu
2^{do} suplente: Dra. María Elena Nicho Díaz

Lugar donde se realizó la tesis: Centro de Investigación en Energía
Temixco, Morelos, México.

TUTOR DE TESIS

Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy

FIRMA

DEDICATORIAS

*A mi esposo **José Antonio** por su amor, comprensión y apoyo.*

*A mis hijos **Luis Antonio** y **Zadkiel Tlacaelel** por ser mi inspiración en todo momento.*

*A mis padres **Inocencia** y **Rogelio** por su amor y entrega, son mi ejemplo a seguir. A mis hermanos **Sergio**, **Evelin**, **Maura** y **Rogelio** por su cariño.*

*A mi suegra **María Luisa**, agradezco su apoyo.*

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi tutor el Dr. Karunakaran Nair P. por todas las enseñanzas durante desarrollo del proyecto. El nivel de dedicación como profesional que siempre me demostró estará presente en mi desarrollo profesional. Así también agradezco a la Dra. Santhamma Nair M. por su asesoría e invaluable enseñanzas.

Agradezco a los miembros del jurado: Dra. Hailin Zhao Hu, Dra. María Elena Nicho Díaz y al Dr. Pankaj Sharma por el tiempo dedicado en la evaluación a lo largo del desarrollo del proyecto y a la revisión de la presente tesis.

Agradezco al **M. en C. José Campos Álvarez** por el apoyo técnico en la caracterización de los materiales y celdas; al **Técnico Académico Oscar Gómez – Daza** por su apoyo y asesoría durante el trabajo desarrollado en el laboratorio; a la **M. en C. María Luisa Ramón** por su apoyo y tiempo dedicado en la medición de XRD y asesoría en la caracterización estructural de los materiales.

Agradezco a mis compañeros **Sarah** y **David A.** que siempre dedicaron un tiempo para resolver mis dudas; gracias por su apoyo y amistad. Agradezco a **Lizbeth M., Ana Rosa A., Enue B., Manuela C., Diana G., Dalia M., Jesús C., Ángel**

B., Rogelio G. y David B. por su amistad y apoyo. gracias por hacer tan amena mi estancia en el CIE.

Agradezco a **CONACYT** por la beca otorgada para realizar mis estudios de doctorado, y por el apoyo otorgado para asistir a los congresos internacionales MRS San Francisco 2009 y EMRS Strasbourgo 2010. También agradezco a los proyectos de **CONACYT, PAPIIT y ICYTDF 307/2009** por el apoyo económico brindado.

CONTENIDO

	Pág.
Resumen	iv
Prefacio	xiii
Índice de figuras	xx
Índice de tablas	xxv
Lista de símbolos	xxvii
I: Antecedentes	
I.1 Introducción	1
I.2 Panorama del desarrollo de las celdas solares	2
I.3 Celdas solares de películas delgadas	6
I.3.1 Celdas solares de CuInSe_2 y $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$	6
I.3.2 Celdas solares de CdTe	9
I.3.3 Celdas solares multiunión	11
I.3.4 Materiales alternativos	12
I.3.5 Materiales alternativos propuestos	14
I.3.6 Bi_2S_3 como material en el desarrollo de celdas solares	15
I.3.7 PbS como material en el desarrollo de celdas solares	17
I.4 Caracterización de celdas solares	18
I.5 Análisis teórico de J_{sc} y η	21
I.6 Velocidad de recombinación	24
I.7 Alcance del proyecto	27
II: Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas	
II.1 Introducción	29

II.2 Detalles experimentales	30
II.2.1 Depósito de las películas delgadas	30
A) Película delgada de Bi_2S_3	30
B) Película delgada de PbS	31
C) Película delgada de CdS	32
D) Película delgada de ZnS	33
E) Película delgada de SnS	34
II.3 Caracterización	35
II.3.1 Estructural y morfológica	35
II.3.2 Caracterización óptica	36
II.3.3 Caracterización eléctrica	36
II.3.4 Tratamiento post depósito de las películas delgadas	37
II.4 Resultados y discusión	38
II.4.1 Película delgada de Bi_2S_3	38
II.4.1.1 Caracterización estructural y morfológica	38
II.4.1.2 Caracterización óptica	39
II.4.1.3 Caracterización eléctrica	41
II.4.2 Película delgada de PbS	43
II.4.2.1 Caracterización estructural y morfológica	43
II.4.2.2 Caracterización óptica	45
II.4.2.3 Caracterización eléctrica	46
II.4.3 Películas delgadas de CdS y ZnS	47
II.4.3.1 Caracterización estructural	47
II.4.3.2 Caracterización óptica	49
II.4.3.3 Caracterización eléctrica	49
II.4.4 Tratamiento pos depósito para la película de Bi_2S_3	51
II.4.4.1 Caracterización estructural y morfológica	52
II.4.4.2 Caracterización óptica	56
II.4.4.3 Caracterización eléctrica	59
II.5 Resumen de valores	63
III: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$	
III.1 Introducción	65
III.2 Análisis teórico	66
III.2.1 Eficiencia óptica y densidad de corriente de iluminación	66
III.2.2 Diagrama de bandas planas	67

III.3 Detalles experimentales	71
III.3.1 Caracterización estructural y óptica	72
III.3.2 Caracterización eléctrica	73
III.4 Resultados y discusión	73
III.4.1 Análisis teórico	73
III.4.2 Estructura cristalina	75
III.4.3 Caracterización eléctrica de las estructuras fotovoltaica	77
III.4.3.1 Metodología de aplicación de los electrodos	77
III.4.3.2 Estructuras fotovoltaicas TCO/(A, X)Bi ₂ S ₃ /PbS(B) y TCO(X)Bi ₂ S ₃ /PbS(A)	78
III.4.3.3 Estructuras fotovoltaicas TCO/(X)Bi ₂ S ₃ /PbS(B)/PbS(A) con variación del espesor de las películas de Bi ₂ S ₃ y PbS	80
III.4.3.4 Estructuras fotovoltaicas TCO/(X)Bi ₂ S ₃ /PbS(B)/PbS(A) variando el tratamiento térmico para la película de Bi ₂ S ₃	82
III.4.3.5 Medición de la eficiencia cuántica externa	85
III.4.3.6 Desarrollo de módulos	88
III.4.4 Discusión de resultados	89
IV: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de MX/Bi₂S₃/PbS	
IV.1 Introducción	97
IV.2 Análisis teórico	98
IV.2.1 Diagrama de bandas planas	98
IV.3 Detalles experimentales	99
IV.3.1 Caracterización	101
IV.4 Resultados y discusión	102
IV.4.1 Caracterización óptica	102
IV.4.2 Caracterización eléctrica	103
IV.4.2.1 Estructuras fotovoltaicas con CdS y CdS – CdO	103
IV.4.2.2 Estructuras fotovoltaicas con ZnS y ZnS – ZnO	106
IV.4.2.3 Medición de la eficiencia cuántica externa	108
IV.4.3.4 Desarrollo de módulos	110
Conclusiones generales	111
Trabajo futuro	115
Bibliografía	117

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
I: Antecedentes	
I.1 Registro de las mejores eficiencias para las celdas solares desde 1975 al 2010 [5].	3
I.2 Curva de voltaje (V) contra densidad de corriente (J) de una celda.	19
I.3 (a) Distribución espectral del flujo de fotones en la radiación AM 1.5 solar utilizado para la evaluación de la generación de densidad de corriente fotogenerada (J_L) en la heterounión $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ que se describe en el capítulo III. Recuadro: distribución de la intensidad de la radiación y flujo de fotones en la región espectral de UV, VIS, NIR. (b) Distribución espectral del flujo de fotones en la lámpara de tungsteno – halógeno utilizada para la caracterización de la heterounión. Recuadro: distribución de la intensidad de la radiación y flujo de fotones en la región espectral de UV, VIS, NIR.	22
I. 4 Eficiencia óptica (η_{opt}) y densidad corriente fotogenerada (J_L) para las películas delgadas de (a) Bi_2S_3 y (b) PbS para los espesores de 100 nm, 200 nm, 300 nm, 500nm y 1000 nm.	23
I.5 Esquema transversal de la heterounión del material tipo – n y tipo – p. Se indica x_1 como la zona de deserción en el material tipo – n, x_2 la zona de deserción en el material tipo – p; d es el espesor y d_t es el espesor total.	26
II: Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas	
II.1 Patrón de XRD de la película de (A) Bi_2S_3 (sin tratamiento térmico) y el	38

PDF 17 – 0320 correspondiente a Bi_2S_3 (ortorrómbica).

- II.2** (a) Medición de EDX de la película delgada de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ con espesor de 160 nm, (b) estimación de la composición elemental de la película, (c) vista de la sección transversal y (d) morfología superficial de la película. 36
- II.3** Coeficiente de absorción (α) de la película $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ con variación de $d = 70$ nm, 160 nm, 180 nm y 210 nm. 39
- II.4** Gráficas de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ para la película $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ (160 nm) considerando (a) $m = 2$, (b) $m = 2/3$, (c) $m = 1/2$ y (d) $m = 2$. Se incluye el valor de la correlación lineal (R) para cada caso. 41
- II.5** Conductividad (σ) de la película de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$, con tres diferentes espesores, en oscuridad (primeros 60 s), bajo iluminación (siguientes 60 s) y subsecuentemente en oscuridad (últimos 60s). 42
- II.6** Patrón de XRD para las películas (a) $\text{PbS}(\text{A})$ y (b) $\text{PbS}(\text{B})$. 44
- II.7** Vistas transversal de la película (a) $\text{PbS}(\text{A})$ y (b) $\text{PbS}(\text{B})$, y la morfología superficial de las películas (c) $\text{PbS}(\text{A})$ y (d) $\text{PbS}(\text{B})$. 45
- II. 8** Coeficiente de absorción (α) para las películas de $\text{PbS}(\text{A})$ y $\text{PbS}(\text{B})$, el cuadro insertado corresponde a $(\alpha h\nu)^m$ y el valor de la regresión lineal (R) para cada película. 46
- II.9** Conductividad (σ) de la película $\text{PbS}(\text{A})$ y $\text{PbS}(\text{B})$, en oscuridad y bajo iluminación. 47
- II.10** Patrón de XRD de las películas (a) CdS y el patrón PDF 41 – 1049 correspondiente a CdS (hexagonal), (b) CdS/CdO , patrón PDF 41 – 1049 y patrón PDF 5 – 0640 correspondiente a CdO (cúbico); (c) ZnS y (d) ZnS/ZnO y el patrón PDF 36 – 1451. 48
- II.11** Coeficiente de absorción (α) para las películas de CdS , CdS/CdO , ZnS y ZnS/ZnO . 49
- II.12** Conductividad (σ) de las películas de CdS y ZnS en oscuridad y bajo iluminación. 50
- II.13** Patrón de XRD para la película de Bi_2S_3 con tratamiento térmico en aire a (a) 150°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 2$; (b) 200°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 3$; (c) 250°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$, y (d) en 53

nitrógeno a 250°C. (N)Bi₂S₃. Se incluye el PDF 17 – 0320, correspondiente a Bi₂S₃ con estructura cristalina ortorrómbica.

II.14 (a) Medición de EDX de la película delgada de (X)Bi₂S₃ con espesor de 100 nm, (b) estimación de la composición elemental de la película; (c) vista de la sección transversal y (d) morfología superficial de la película. 55

II.15 Porcentaje en peso (%) de la composición elemental para película (X)Bi₂S₃ y (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn (40 min). 56

II.16 Valores de T y R (indicado sobre las curvas para cada caso) para las películas delgadas de (A)Bi₂S₃ de 160 nm (línea de color tenue), (X)Bi₂S₃ 100 nm (líneas de color negro) y (N)Bi₂S₃ 90 nm (línea punteada). 57

II.17 Coeficiente de absorción de (α) de la película (X)Bi₂S₃ con espesores de 40 nm a 160 nm, (N)Bi₂S₃ de 90 nm y (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn de 100 nm. En el recuadro se dan los valores de E_g para (X)Bi₂S₃ correspondiente a cada espesor. 57

II.18 Graficas de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ para la película (X)Bi₂S₃ (100 nm) considerando (a) $m = 2$, (b) $m = \frac{2}{3}$, (c) $m = \frac{1}{3}$ y (d) $m = \frac{1}{2}$. Se incluye el valor de la correlación lineal (R) para cada caso. 58

II.19 Conductividad (σ) de la película de (X)Bi₂S₃ con diferentes espesores. 59

II.20 Conductividad (σ) de las películas de Bi₂S₃ con tratamiento térmico en aire a 150°C, (X)Bi₂S₃ – 1, a 200°C, (X)Bi₂S₃ – 1, en nitrógeno a 250°C, (N)Bi₂S₃ y la combinación del tratamiento térmico en aire a 250°C seguido del tratamiento en TEA/Sn, (X)Bi₂S₃ – TEA. 61

II.21 Resistencia de cuadro (R_{sq}) de la película (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn con duración de reacción en el baño de 10 min a 80 min. 61

III: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de Bi₂S₃/PbS

III.1 (a) Eficiencia óptica (η_{opt}) y (b) densidad de corriente fotogenerada (J_L) para (X)Bi₂S₃ con espesores de 100 nm y 200 nm, y de la película de PbS variando el espesor. 66

III.2 Diagrama de bandas planas de energía para la heterounión 70

TCO/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B)/C/Ag.

- III.3** Diagrama de la elaboración de las celdas y nomenclatura de las celdas. 72
- III.4 (a)** Transmitancia, T , (b) reflectancia, R , y (c) absorbancia resultante $1 - (T+R) - A_{TCO}$ en las estructuras fotovoltaicas (X)Bi80PA200PB(x), con $x = 0$ (F) 60 nm (K), 110 nm (L), 160 nm (M). 75
- III.5** Patrón de difracción de XRD en ángulo rasante (3°) de la estructura (X)Bi100P(A+B, 400), comparada con PDF de los materiales constituyentes. 76
- III.6** Curva $J - V$ en la oscuridad (celda E) y bajo iluminación de las estructuras solares: D, (A)Bi160P(B)200; E, (X)Bi160P(B)200; y F, (X)Bi160P(A)200. Recuadro: nomenclatura de la estructura de la celda solar y parámetros. 79
- III.7** Curva $J - V$ en la oscuridad (estructura N) y bajo iluminación de las estructuras (X)Bi100PA200PB(x), con $x = 0$ (F), 60 nm (K), 110 nm (L), 160 nm (M), 200 nm (N). Recuadro: estructura de la celda y parámetros. La curva de la derecha corresponde a la medición de la celda N en oscuridad. 80
- III.8** Curva $J - V$ en la oscuridad (celda E) y bajo iluminación de las estructuras: D, (A)Bi160P(B)200; E, (X)Bi160P(B)200, y F, (X)Bi160P(A)200. Recuadro: estructura de la celda solar y parámetros. 84
- III.9** Curva $J - V$ bajo iluminación de las estructuras P: (X)Bi₂S₃ - 1 150nm/PbS(A) 200 nm/PbS(B) 160 nm y Q: (X)Bi₂S₃ - 1,2 100nm/PbS(A) 200 nm/PbS(B) 160 nm. Recuadro: estructura de la celda solar y parámetros. 85
- III.10** Eficiencia cuántica externa (EQE) de las estructuras D y E. 86
- III.11** Respuesta espectral normalizada de la fotoconductividad (σ_p) de la película de (X)Bi₂S₃ y (b) eficiencia cuántica externa (EQE) de las estructuras K, L, M, y N. 87
- III.12** Curva $J - V$ bajo iluminación de 1000 W/m² de seis celdas N conectadas en serie. 89
- III.13** Esquema transversal de la estructura fotovoltaica, donde el material tipo - n es la película de (X)Bi₂S₃, tipo - p es la película de PbS(A) y tipo - p⁺ es la película PbS(B). Se indica x_1 como la zona de deserción en el material tipo - n, x_2 la zona de deserción en el material tipo - p; d es el espesor y d_t

es el espesor total.

III.14 Evaluación de EQE correspondiente (a) los valores propuestos en el escenario 1 y (b) los valores propuestos en el caso 2; en este se incluye la curva punteado donde se utilizan los valores de L_c , L_d , D_c , y D_e en un orden de magnitud menos y $S = 10^6$. 94

IV: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de MX/Bi₂S₃/PbS

IV.1 Diagrama de bandas de energía para las heterounión de: (a) CdS/(X)Bi₂S₃, (b) CdS-CdO/(X)Bi₂S₃, (c) ZnS - ZnO/(X)Bi₂S₃ y ZnS/(X)Bi₂S₃. 99

IV.2 Diagrama de elaboración de las estructuras fotovoltaicas MX/Bi₂S₃/PbS, donde V es una película delgada de CdS, ZnS o su conversión parcial a óxido. 100

IV.3 (a) Transmitancia, T, (b) reflectancia, R, y (c) absorbancia (A) de: sustrato TCO – PPG; la estructura ND:TCO/CdS(160nm)/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) y NP:TCO/ZnS – ZnO(100nm)/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B). 103

IV.4 Curva $J - V$ de las estructuras TCO/CdS/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) con variación del espesor (d) de la película de CdS (160 o 260 nm) y PbS(B) (400 nm o 550 nm); así como la estructura con CdS/CdO indicada como NH: 160H – 360. 105

IV.5 Curva $J - V$ de las estructuras TCO/ZnS/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) con variación del espesor (d) de la película de ZnS (160 o 260 nm) y PbS(B) (400 nm o 550 nm). 107

IV.6 Curva $J - V$ de las estructuras con ZnS – ZnO correspondientes a NP: TCO/ZnS – ZnO100H/(X)Bi₂S₃/(PbSAB 400 nm) y NQ: TCO/ZnS – ZnO160H/(X)Bi₂S₃/(PbSAB 400 nm). 108

IV.7 Eficiencia cuántica (EQE) de las estructuras N y NP. 109

IV.8 Curva $J - V$ del módulo de la estructura NP. 110

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
I: Antecedentes	
I.1 Valores de eficiencias record para módulos fotovoltaicos basados en las diferentes tecnologías de Si en el 2010.	4
I.2 Valores de las eficiencias record para módulos fotovoltaicos manufacturados.	4
I.3 Parámetros de las mejores celdas de CIGS obtenidas en los últimos años.	7
I.4 Parámetros de las mejores celdas de CZTS obtenidas en los últimos años.	13
I.5 Parámetros de los semiconductores Si y CdTe	27
II: Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las películas delgadas	
II.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi_2S_3 .	30
II.2 Duración de depósito y espesor de la película delgada de Bi_2S_3 .	31
II.3 Reactivos para el depósito de la película de PbS [94].	31
II.4 Conductividad de la película de PbS (≈ 200 nm) a diferentes temperaturas de depósito y la duración de depósito que se requiere para obtener un espesor de 200 nm.	32
II.5 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS.	33
II.6 Valores de espesores de la película de CdS depositada a 80°C a diferentes	33

duraciones de depósito.

II.7 Reactivos para el depósito de películas delgadas de ZnS.	34
II.8 Valores de espesores de la película de ZnS depositada a 60°C con diferentes duraciones de depósito.	34
II.9 Reactivos para el depósito de la película delgada de SnS formula (B).	35
II.10 Valores del producto $\mu\tau$ para la película de (A)Bi ₂ S ₃ de diferentes espesores.	42
II.11 Valores del producto $\mu\tau$ para las películas PbS(A) y PbS(B).	47
II.12 Valores de espesor (d) para las películas (A)Bi ₂ S ₃ , (X)Bi ₂ S ₃ y (N)Bi ₂ S ₃ .	51
II.13 Reactivos para el tratamiento con TEA/Sn.	52
II.14 Valores del producto $\mu\tau$ para las películas (X)Bi ₂ S ₃ – 1, (X)Bi ₂ S ₃ – 2, (X)Bi ₂ S ₃ (100 nm), (N)Bi ₂ S ₃ y (X)Bi ₂ S ₃ – TEA/Sn.	62
II.15 Valores de E_g , σ_p , n_i y n_n o p_p para las películas Bi ₂ S ₃ , PbS, CdS CdS/CdO, ZnS y ZnS/ZnO.	64

III: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de Bi₂S₃/PbS

III.1 Valores de E_g , n_i , n_n y p_p utilizados para el cálculo del nivel de E_{Fp} y E_{Fn} .	68
III.2 Valores de electronegatividad (EN) de algunos elementos.	69
III.3 Valores de electronegatividad (EN) de algunos compuestos.	69
III.4 Valores de χ y ϕ para las películas de Bi ₂ S ₃ y PbS bajo diferentes condiciones.	70
III.5 Parámetros de V_{OC} , J_{SC} , FF y η para la variación de espesor de la película de (A)Bi ₂ S ₃ en la estructura TCO/(A)Bi ₂ S ₃ d nm/PbS(B).	79
III.6 Valores de V_{OC} , J_{SC} , FF y η para la variación de espesor de la película de (X)Bi ₂ S ₃ en la estructura TCO/(A)Bi ₂ S ₃ /PbS(A+B)400nm.	81
III. 7 Parámetros de J_{SC} y V_{OC} de la celda Bi ₂ S ₃ /PbS(A+B) 400 nm sometida a tratamiento térmico en dos diferentes atmosferas: aire y nitrógeno. En cada	83

caso se analizó en el intervalo de temperaturas de 150°C a 300°C.

III.8 Valores para el cálculo de la zona de deserción. 91

III.9 Valores de x_1 y x_2 para diferentes estructuras. 91

V: Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de MX/Bi₂S₃/PbS

Tabla IV.1 Valores de E_g , E_f , χ y ϕ de diversas películas delgadas. 98

Tabla IV.2 Valores de V_{OC} y J_{SC} de las estructura TCO/CdS d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) d nm. 104

Tabla IV.3 Valores de V_{OC} y J_{SC} de las estructura TCO/CdS – CdO d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A+B). 105

Tabla IV.4 Valores de V_{OC} y J_{SC} de las estructura TCO/CdS d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) d nm. 106

Tabla IV.5 Valores de V_{OC} y J_{SC} de la estructura TCO/ZnS – ZnO d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B). 107

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción	Unidades
α	Coefficiente de absorción	cm^{-1}
χ	Afinidad electrónica	eV
χ_n	Afinidad electrónica del material tipo – n	eV
χ_p	Afinidad electrónica del material tipo – p	eV
ϕ	Función de trabajo	eV
ϕ_n	Función de trabajo del material tipo – n	eV
ϕ_p	Función de trabajo del material tipo – p	eV
η	Eficiencia de conversión	%
η_{opt}	Eficiencia óptica de conversión	%
λ	Longitud de onda	nm, μm
λ_g	Longitud de onda correspondiente a la brecha de energía	nm, μm
μ	Movilidad de arrastre	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_n	Movilidad de arrastre de los electrones	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_p	Movilidad de arrastre de los huecos	$\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
ν	Frecuencia	s^{-1}
$h\nu$	Energía de fotón	eV
σ	Conductividad eléctrica	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
σ_d	Conductividad eléctrica en oscuridad	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
σ_p	Conductividad eléctrica en iluminación	$\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
τ	Tiempo de vida de los portadores de carga	s

<i>A</i>	Factor de idealidad	s. u.
<i>A</i>	Absorptancia	s. u.
<i>c</i>	Velocidad de la luz en el vacío	$m s^{-1}$
<i>d</i>	Espesor de la película delgada	nm
<i>D_n</i>	Coefficiente de difusión de los electrones	$cm^2 s^{-1}$
<i>D_p</i>	Coefficiente de difusión de los huecos	
<i>E_F</i>	Energía de Fermi	eV
<i>E_{Fn}</i>	Energía de Fermi del semiconductor tipo – n	eV
<i>E_{Fp}</i>	Energía de Fermi del semiconductor tipo – p	eV
<i>E_g</i>	Brecha de energía	eV
<i>EN</i>	Electronegatividad	eV
<i>IQE</i>	Eficiencia cuántica interna	%
<i>EQE</i>	Eficiencia cuántica externa	%
<i>FF</i>	Factor de forma	s. u.
<i>G</i>	Taza de generación de portadores de carga	$s^{-1} m^{-3}$
<i>h</i>	Constante de Planck	J s
<i>I</i>	Corriente	A
<i>J</i>	Densidad de corriente	mA/cm^2
<i>J₀</i>	Densidad de corriente de saturación	mA/cm^2
<i>J_{dif}</i>	Densidad de corriente por difusión	mA/cm^2
<i>J_{drift}</i>	Densidad de corriente por arrastre	mA/cm^2
<i>J_L</i>	Densidad de corriente fotogenerada	mA/cm^2
<i>J_M</i>	Densidad de corriente a potencia máxima	mA/cm^2
<i>J_{SC}</i>	Densidad de corriente en corto circuito	mA/cm^2
<i>k_B</i>	Constante de Boltzmann	J/K
<i>L_n</i>	Longitud de difusión de los electrones	m
<i>L_p</i>	Longitud de difusión de los huecos	m
<i>n_i</i>	Concentración de portadores de carga intrínsecos	m^{-3}
<i>n_n</i>	Concentración de electrones en el material tipo – n	m^{-3}
<i>n_p</i>	Concentración de electrones en el material tipo – p	m^{-3}
<i>N_{pλ}</i>	Distribución espectral del Flujo de fotones	$s^{-1} m^{-2}$
<i>N_p</i>	Flujo de fotones	$nm^{-1} s^{-1} m^{-2}$
<i>MX</i>	Semiconductor ventana	s. u.

p_p	Concentración de huecos en el material tipo – p	m^{-3}
p_n	Concentración de huecos en el material tipo – n	m^{-3}
P_I	Potencia incidente	W/m^2
P_M	Potencia máxima de la celda solar	W/m^2
q	Carga del electrón	C
r_s	Resistencia en serie	$\Omega\ cm^2$
r_p	Resistencia en paralelo	$\Omega\ cm^2$
R	Reflectancia	% y s. u.
R	Factor de correlación lineal	s. u.
R_{\square}	Resistencia de cuadro	Ω
S	Velocidad de recombinación superficial	cm/s
S_n	Velocidad de recombinación superficial para electrones	cm/s
S_p	Velocidad de recombinación superficial para huecos	cm/s
SR	Respuesta espectral	A/W
T	Transmitancia	% y s. u.
T	Temperatura	K
V	Voltaje	V
V_{bi}	Voltaje interno de la unión	V
V_M	Voltaje máximo a potencia máxima	V
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto	V
x_1	Ancho de la zona de deserción en el material tipo – n	nm
x_2	Ancho de la zona de deserción en el material tipo – p	nm
W	Ancho de la zona de deserción	nm

s. u. = sin unidades

RESUMEN

El análisis teórico para el desarrollo de materiales absorbedores indica que los valores más idóneas para E_g se ubican entre 1 eV a 1.7 eV aproximadamente. Esto permite la absorción de la región del espectro visible que representa más del 50% de la intensidad de la radiación del espectro AM1.5. Las celdas desarrolladas con esta perspectiva son Si ($E_g = 1.12$ eV) y las celdas de película delgada de CdTe ($E_g = 1.4$ eV) y CIGS ($E_g = 1.1$ eV). Actualmente estas tecnologías han alcanzado eficiencias de conversión (η) del 25 % en las celdas de Si monocristalino, 20.3 % para CIGS y 16.7 % para CdTe. Los módulos con los mejores valores de η para cada tecnología son 22.9 % para Si monocristalino (UNSW/Gocherman), CIGS 13.8 % (Miasole) y CdTe 10.9% (BP Solarex). Sin embargo los módulos que se encuentran en el mercado en línea de producción presentan valores de η menores a los valores record: Si monocristalino 19.3% (SunPower), CIGS 11.0 % (GSE Solar) y CdTe 10.4 % (First Solar).

Así mismo se presentó el desarrollo de celdas multiuniones con materiales absorbedor de E_g escalonados de tal manera que cada material absorba una parte del espectro solar. La estructura GaInP/GaInAs/Ge (triple unión) con los respectivos valores de E_g 1.9/1.4/0.7 eV se reporta como la estructura de mayor η con 41.6 %; sin embargo debido a su configuración requiere la incidencia de 343 soles (1 sol equivale a 1000 W/m²).

Al considerar la limitación de los procesos de elaboración de alto costo y la limitación de la abundancia de los materiales en las celdas antes mencionadas se inicia el desarrollo de diversos materiales emergentes. Entre estos se puede mencionar: CIAS, basados en las películas de CIGS en el cual sustituyen al Ga por Aluminio (Al) reportando η del 10.5%; y CZTS, con eficiencias del 9.7%. Por parte del grupo de trabajo del CIE – UNAM se desarrollaron los siguientes materiales alternativos obtenidos por depósito químico para su aplicación en celda solares: SnS/Cu₂SnS₃ con los parámetros V_{OC} de hasta 340 mV y J_{SC} de 3 mA/cm² (2009); y las películas Sb₂(S/Se)₃/PbS presentado valores de V_{OC} de 690 mV y J_{SC} de hasta 3 mA/cm² con eficiencias de 1% (2009). Con estos resultados se reitera la viabilidad del desarrollo de nuevos materiales. Se propone la aplicación de Bi₂S₃ ($\approx E_g$ 1.4 eV) y PbS ($\approx E_g$ 0.4 eV) en el desarrollo de estructuras fotovoltaicas, considerando para su obtención la técnica de depósito químico.

La revisión del estado del arte de la película de Bi₂S₃ en aplicación en celdas solares se limita a unos pocos reportes. Entre estos se encuentra el desarrollo de una celda foto-electroquímico (PEC) con η de 0.12% a 600 W/m². Así como el reporte de la aplicación de Bi₂S₃ como nanocristales en compuestos poliméricos y como película en celdas PEC; sin embargo, la eficiencia de la celda no ha mejorado a lo ya reportado.

En cuanto a la aplicación de la película de PbS en celdas solares se presentaron pocos reportes en 1969 – 80, con valores de V_{OC} 400 – 500 mV y J_{SC} 0.1 – 5 mA/cm². Más reciente está el reporte de una celda solar de PbS nanocristales en contacto con poli(3-hexylthiophene) con η 0.04%. En el desarrollo de la heterounión PbS(90 nm)/C₆₀(30 nm) utilizando nanocristales de PbS reportan valores de V_{OC} 390 mV, J_{SC} 10.5 mA/cm² y η 2.2%. Posteriormente se reportó la

celda constituida por ITO/PbS_xSe_{1-x}/Al, utilizando nanocristales de PbS_xSe_{1-x} de 4 – 6 nm presentando los valores de V_{OC} 450 mV, J_{SC} 14,8 mA/cm² y η 3.3%. Por lo tanto, PbS, resultan relevante para aplicaciones en celdas solares. Por parte de nuestro grupo de investigación en el 2007 se reportó la estructura CdS(100 nm)/Bi₂S₃ (90nm)/PbS (200 nm) con V_{OC} 250 mV y J_{SC} 3.45 mA/cm².

En la caracterización de los materiales se obtuvieron los siguientes resultados. La película de Bi₂S₃ tal como depositada indicada, como (A)Bi₂S₃, presentó una estructura amorfa, σ_p de $5.4 \times 10^{-7} - 2.1 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una variación de E_g 1.56 – 1.88 eV dependiente del espesor. La aplicación del tratamiento térmico en aire a 250°C por 15 minutos, indicada como (X)Bi₂S₃, originó el cambio de estructura cristalina, con aumento de σ_p $1 \times 10^{-5} - 3.5 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una disminución en E_g a valores de 1.48 – 1.81 eV dependiendo del espesor. El tratamiento térmico en nitrógeno, (N)Bi₂S₃, aplicado a la película de 160 nm favorece la cristalización del material, aumento de σ_p a $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una disminución de E_g a 1.48 eV. En el análisis morfológico se determinó que el tratamiento térmico ocasiona una disminución del 40% del espesor de la película. El tratamiento en la solución de TEA/Sn ocasionó una disminución de la R_{\square} de $\approx 33 \text{ M}\Omega$ a 15 k Ω en la película de (X)Bi₂S₃. Al ser aplicado este tratamiento a la película (X)Bi₂S₃ de 100 nm no se observó alguna modificación en la cristalinidad de la película, pero si se presentó un aumento de σ_p a $13 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una disminución en E_g a 1.44 eV. Se determinó que la duración del tratamiento es 15 min. El producto de movilidad – tiempo de vida ($\mu\tau$) de la película (A)Bi₂S₃ presenta el valor de $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ el cual aumenta significativamente en el caso de (X)Bi₂S₃ a $4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$, (N)Bi₂S₃ a $6.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ y (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn a $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$.

La película de PbS depositados a 25°C indicada como PbS(A) presentó σ_p de $0.088 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y E_g 0.58 eV; la película de PbS depositada a 40°C, indicada como PbS(B), presentó σ_p de $0.48 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y E_g es 0.49 eV. En ambos casos se determinó que presentan E_g con transiciones directa prohibidas. El análisis morfológico de estas películas indico que PbS(A) presenta tamaños de grano de 100 nm y en el caso de PbS(B) de 300 nm. El cálculo de $\mu\tau$ indicó que la película PbS(A) presenta valores de $\mu\tau$ de $7.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ y PbS(B) de $5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$.

El análisis teórico indicó que la heterounión de las películas de Bi_2S_3 (120 nm)/PbS (300 nm) pueden alcanzar η_{opt} hasta 45% y $J_L > 40 \text{ mA/cm}^2$ en AM 1.5 G (1000 W/m^2) de la radiación solar. Sin embargo, las pérdidas ópticas por la presencia de TCO limita J_{SC} a valores menores a 40 mA/cm^2 . El análisis de la diferencia de ϕ entre ambos materiales indica V_{bi} de 470 mV, teniendo la posibilidad de aumentar a valores mayores de 500 mV conforme el nivel de Fermi se aproxime más a los bordes de las bandas respectivas.

Las celdas solares con la configuración (X) Bi_2S_3 (100 nm)/PbS(400 nm) presentaron los mejores valores de J_{SC} de 6 mA/cm^2 , V_{OC} de 280 – 340 mV y η de 0.5 – 0.7 % bajo radiación solar de 1000 W/m^2 . Se determina que el tratamiento térmico en Bi_2S_3 mejora significativamente los parámetros de la celda, teniendo mejores valores con el horneado en aire, (X) Bi_2S_3 . Se determina que la variación del espesor de película de PbS(A) 200 nm a PbS(A)200 + PbS(B) 200 nm implica un aumento de J_{SC} de 2.5 mA/cm^2 a 6 mA/cm^2 . La medición de EQE de la celda establece la contribución de Bi_2S_3 y PbS para la generación de J_{SC} . Se interconectaron seis celdas en serie en el presente caso obteniendo V_{OC} 1.4 V y $5 J_{SC}$ mA/cm^2 . Se determina que el ancho de la zona de deserción en la película de PbS abarca espesores menores de 40 nm por lo que limita la contribución de este material para la fotogeneración. Así también se propuso la estimación de la

velocidad de recombinación superficial mediante las ecuaciones propuestas, lo cual puede explicar la disminución de la η en la celda.

Al incorporar la película de CdS 160 nm a la estructura (X)Bi₂S₃/PbS(A+B) 550 nm el valor de V_{OC} es 310 mV y η de 0.17%; y con CdS de 260 nm se obtienen un V_{OC} de 275 mV y η de 0.22%. Con una conversión parcial de CdS/CdO, el rendimiento disminuye en la celda: V_{OC} 190 mV y J_{SC} de 1 mA/cm².

La adición de una capa ventana de ZnS de 100 nm en (X)Bi₂S₃/PbS(A+B) 550 nm presentó los valores de V_{OC} de 310 mV, J_{SC} de 1.8 mA/cm², η de 0.23% y FF de 0.42. Se considera que el aumento de FF es debido a r_p de 900 Ω cm², en comparación con $r_p < 500 \Omega$ cm² para las celdas sin el material ventana. Una película de ZnS con espesores > 100 nm, sólo disminuye los parámetros de la celda. La oxidación parcial de ZnS con espesor de 100 nm para su aplicación como capa ventana fue la mejor estructura de este tipo con V_{OC} de 225 mV, J_{SC} de 5 mA/cm² así como η de 0.4%. La oxidación parcial de la película delgada de ZnS con espesor 160 nm presentó V_{OC} de 280 mV, J_{SC} de 3 mA/cm² y η de 0.2%. El valor de r_s de ambas celdas sigue siendo elevado > 35 Ω cm², y r_p de 500 Ω cm².

A través del presente trabajo se estableció que la estructura fotovoltaica Bi₂S₃/PbS presenta características fotovoltaicas estables a temperatura de operación < 70°C. Se considera que será posible a través de trabajos futuros mejorar estas características.

ABSTRACT

Theoretical analysis for the development of photovoltaic absorber materials suggests that the most suitable materials for solar energy conversion possess optical band gap (E_g) values between 1 eV to 1.7 eV. This allows for the absorption of the visible spectral region of solar radiation, which represents above 50% of the energy content of AM1.5 solar radiation spectrum. The cells developed with this perspective are those of Si ($E_g = 1.12$ eV) as well as of thin film CdTe ($E_g = 1.4$ eV) and CIGS ($E_g = 1.1$ eV). Currently, these technologies have reached conversion efficiencies (η) of 25% in the cells of monocrystalline Si, 20.3% for CIGS and 16.7 % for CdTe. Modules with the best values of η for each technology are: 22.9% for monocrystalline Si (UNSW/Gocherman), 13.8% for CIGS (Miasole) and 10.9% for CdTe (BP Solarex). However, the modules on the market from the production line have lower η values than these record values: 19.3% for monocrystalline-Si (SunPower), 11.0% for CIGS (GSE Solar) and 10.4% for CdTe (First Solar).

Also, multijunction cells have been developed with stepped- E_g absorber materials so that each material absorbs a portion of the solar spectrum. The GaInP/GaInAs/Ge (triple junction) cells with the respective values of E_g 1.9/1.4/0.7 eV, are reported to have a high η of 41.6% under concentrated solar radiation of 343 suns.

The limitation of high cost processing and/or limited abundance of materials used in solar cell manufacturing have prompted the emergence of new PV materials and technologies. These include: CIAS, based on CIGS films in which Ga is substituted by aluminum (Al) with η of 10.5% already reported, and CZTS, with η of 9.66% reported in 2010. A CIE - UNAM group to which I am associated with had

developed the following alternative materials obtained by chemical deposition for solar cell application: CdS/ SnS/Cu₂SnS₃ thin films with V_{OC} up to 340 mV, J_{SC} of 3 mA/cm² (2009), and thin films CdS/Sb₂(S/Se)₃/PbS with V_{OC} of 690 mV, J_{SC} up to 3 mA/cm² and efficiencies of nearly 1% (2009). These results reiterate the feasibility of developing new materials. In this work we propose the development of photovoltaic structures using Bi₂S₃ ($E_g \approx 1.4$ eV) and PbS ($E_g \approx 0.4$ eV) by chemical deposition.

The review of the state of the art of Bi₂S₃ for solar cells shows that past work is limited to a few reports. Among these is the development of a photo-electrochemical cell (PEC) with η of 0.12% at 600 W/m². The application of nanocrystals of Bi₂S₃ and polymers in PEC has been reported, but the cell efficiency has not improved beyond that reported above.

As for the integration of PbS in thin film solar cells, reports are available for the 1969 to 1980 period, with values of V_{OC} of 400 to 500 mV and J_{SC} of 0.1 to 5 mA/cm². More recent is the report of a solar cell using PbS nanocrystals in contact with poly (3-hexylthiophene) with η of 0.04%. In heterojunction PbS(90 nm)/C60(30 nm) using PbS nanocrystals, V_{OC} of 390 mV, J_{SC} of 10.5 mA/cm² and η of 2.2% have been reported. In cells of ITO/PbS_xSe_{1-x}/Al, using nanocrystals of PbS_xSe_{1-x} of 4 to 6 nm in diameter, V_{OC} is of 450 mV, J_{SC} is of 14.8 mA/cm² with η of 3.3%. Our group reported in 2007 the cell structure: CdS (100 nm)/Bi₂S₃(90nm)/PbS(200 nm) with V_{OC} of 250 mV and J_{SC} of 3.45 mA/cm².

Characterization of the materials developed in this work yielded the following results: Bi₂S₃ film indicated as (A)Bi₂S₃, is amorphous; its photoconductivity, (σ_p) is $5.4 \times 10^{-7} - 2.1 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and E_g , 1.56 – 1.88 eV, depending on the thickness of the film. Heat treatment in air at 250°C for 15 minutes transformed the film into a crystalline form, (X)Bi₂S₃, with increased σ_p $1 \times 10^{-5} - 3.5 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and a decrease in E_g , 1.48 - 1.81 eV, depending on thickness. Heat treatment of the film in nitrogen favors the crystallization of the material (N)Bi₂S₃. This change led to an increase in σ_p to $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and a decrease in E_g to 1.48 eV. In SEM-studies of the film, it was determined that heat treatment causes a decrease of 40% of the thickness of the film. Treatment in a solution of TEA/Sn causes a decrease in the R_{\square} of (X)Bi₂S₃ from $\approx 33 \text{ M}\Omega$ to 15 k Ω . When this treatment was applied to a (X)Bi₂S₃ 100 nm film, no change was observed in its

crystalline nature, but there was an increase of σ_p to $13 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and decrease of E_g to 1.48 eV. It was determined that a 15 min heat treatment of the film was adequate. The mobility life time product, $\mu\tau$, of the (A)Bi₂S₃ film is $1 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$, which increases significantly to $4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ in (X)Bi₂S₃; to $6.6 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ in (N)Bi₂S₃ and to $1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ in (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn.

PbS film deposited at 25°C, PbS (A), has σ_p of $0.088 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and E_g of 0.58 eV. In PbS film deposited at 40°C, indicated as PbS (B), σ_p is of $0.48 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ and E_g 0.49 eV. In both cases E_g is direct, but with forbidden transitions. Morphological analysis of these films indicated that PbS (A) has grain-aggregate size of 100 nm and in PbS (B) it is 300 nm. Estimation of $\mu\tau$ of the film showed $7.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ for PbS (A) and $5.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ for PbS(B).

Theoretical analysis indicated that the heterojunction of Bi₂S₃(120 nm)/PbS (300 nm) can reach up to 45% in optical conversion efficiency η_{opt} with $J_L > 40 \text{ mA/cm}^2$ under AM 1.5 G (1000 W/m^2) solar radiation. However, the optical losses in the TCO limit J_{SC} to values $< 40 \text{ mA/cm}^2$. The analysis of the difference in work function ϕ between the two materials indicates V_{bi} of 470 mV, with the possibility of increasing to values $> 500 \text{ mV}$ as the Fermi level nears the edges of the respective bands.

Solar cells with the configuration (X)Bi₂S₃(100 nm)/PbS(400 nm) presented the best values of J_{SC} of 6 mA/cm^2 , V_{OC} of 280-340 mV and η of 0.5 - 0.7% under solar radiation of 1000 W/m^2 . Heat treatment of Bi₂S₃ significantly improves the cell parameters, with better values observed for baking in air at 250°C for 15 min to produce (X)Bi₂S₃. Increase in film thickness, PbS(A) 200 nm to PbS(A) 200 nm + PbS(B) 200 nm, resulted in an increase in J_{SC} from 2.5 mA/cm^2 to 6 mA/cm^2 . EQE measurement of the cell suggested the contribution of Bi₂S₃ and PbS toward the generation of J_{SC} . Six cells are interconnected in series, resulting in V_{OC} 1.4 V and J_{SC} of 5 mA/cm^2 . The depletion layer width into the PbS film is less than 40 nm, which limits the contribution of this material toward photogeneration. The presence of surface recombination also reduces η of the cell.

By incorporating 160 nm CdS film to the structure: CdS(100nm)/(X)Bi₂S₃/PbS (A + B) 550 nm produces V_{OC} of 310 mV and η of 0.17%; are obtained with CdS(260 nm) CdS, V_{OC} drops to 275 mV and η is 0.22%. With a partial conversion of CdS to CdS/CdO, the cell performance deteriorate: V_{OC} of 190 mV and J_{SC} of 1 mA/cm².

The addition of a ZnS window layer of 100 nm in (X)Bi₂S₃/PbS (A + B) 550 nm shows V_{OC} of 310 mV, J_{SC} of 1.8 mA/cm², and η of 0.23% and FF of 0.42. The increase in FF is due to an increase in the parallel resistance from < 500 Ω cm² (without this window) to 900 Ω cm². A ZnS film with thickness > 100 nm, only reduces the cell parameters. The partial oxidation of ZnS with a thickness of 100 nm for use as window layer (ZnS/ZnO) resulted is a cell which was among the best cell structures: with V_{OC} of 225 mV, J_{SC} of 5 mA/cm² and η of 0.4%. The partial oxidation of ZnS thin film with thickness 160 nm gave V_{OC} of 280 mV, J_{SC} 3 mA/cm² and η of 0.2%. The value of series resistance of both cells remains high, > 35 Ω cm².

Through this work it was also established that the Bi₂S₃/PbS cell structure is stable under operating temperature up to 70°C; when the cell was heated to 120 °C, the parameters deteriorated significantly. Future work may improve upon these characteristics.

PREFACIO

La disminución de las fuentes fósiles de combustible y el innegable aumento del deterioro ambiental han motivado un mayor desarrollo e inversión económica en las fuentes de energía renovables. Los sistemas fotovoltaicos de celdas solares son reconocidos como una importante fuente de producción energética con miras a cubrir cerca del 40 % de la demanda energética en las siguientes décadas.

A principio de los 50's las eficiencias de las celdas solares no era mayor al 6%, actualmente es hasta del 25% en celdas basadas en silicio. Además se presentó una reducción en costos de alrededor de US\$ 2/W_p o menos. Sin embargo, las celdas con mayor desarrollo, los cuales son silicio (Si), telurio de cadmio (CdTe) y cobre – indio – galio – selenio (CIGS), están limitados por el alto costo de elaboración del material, poca abundancia de los elementos que los constituyen y procesos de elaboración complejos.

Es por ello que en los últimos años se ha tenido el desarrollo de materiales alternativos que presentan valores de brecha de energía (E_g) de 1 a 1.7 eV para alcanzar altas eficiencias, pero basados en material con mayor abundancia y procesos de elaboración energéticamente más atractivos.

En este trabajo se plantea el desarrollo de estructuras fotovoltaicas de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) y sulfuro de plomo (PbS), ambos como materiales absorbedores. El Bi_2S_3 al tener E_g de 1.4 eV y coeficientes de absorción de 10^5 cm^{-1} permite teóricamente la absorción de 95% del espectro visible de la radiación solar

con espesores cercanos a 300 nm. En cuanto al PbS, al presentar E_g de 0.49 eV permitirá la absorción del 95% espectro infrarrojo cercano y medio con espesores no mayores a 300 nm. La combinación de ambos materiales permitirá alcanzar altas eficiencias porque absorberán en regiones diferentes del espectro solar. Se desarrollaron estructuras constituidas por la heterounión de las películas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ así como estructuras donde se incluyen las películas de CdS o ZnS en la heterounión antes mencionada. Estos materiales fueron elaborados mediante la técnica de depósito químico porque es una técnica sencilla ya que sus parámetros de control son la temperatura de depósito en el intervalo de 25°C a 40°C y la concentración de las fuentes de calcogenuros, iones de metales y el acomplejante. Además estas características del depósito químico permiten su aplicación para elaborar películas delgadas en áreas grandes y en sustratos de diversas geometrías con relativa facilidad comparada con otras técnicas.

El **Capítulo I** está constituido por una revisión del desarrollo y las características de las celdas solares de Si y de película delgada de mayor eficiencia como son CdTe, CIGS y las celdas emergentes de cobre – zinc estaño – azufre, CZTS. Se presentan las ecuaciones aplicadas para el análisis de los parámetros voltaje de circuito abierto (V_{OC}), densidad de corriente en corto circuito (J_{SC}), factor de forma (FF) y eficiencia de conversión (η) para las estructuras fotovoltaicas obtenidas. Así también se incluye el análisis de la respuesta espectral (RS) y eficiencia cuántica externa (EQE) que permite estimar la eficiencia de colección en las celdas. Por último, se incluye el análisis para determinar la velocidad de recombinación superficial que está presente en las celdas resultando en la pérdida de densidad de corriente fotogenerada (J_L).

En el **Capítulo II** presentan los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas de Bi_2S_3 , PbS, CdS y ZnS. Los valores obtenidos

permitieron calcular los valores de diversas propiedades, tales como α , E_g , E_{Fn} , ρ_p , n_n y σ entre otros. Se establece en este análisis que las películas delgadas mostraron variación de estas propiedades derivadas de la modificación de las condiciones de depósito o tratamientos posteriores al depósito de las películas delgadas. Estos valores tienen una relevante importancia porque permitió establecer un análisis teórico del comportamiento de la heterounión de estas películas.

El **Capítulo III** contiene los resultados obtenidos en las estructuras constituidas por la película de Bi_2S_3 y PbS . Se desarrolló un análisis teórico para determinar el valor de J_L que en condiciones ideales se considera es el valor máximo de J_{SC} ; y la eficiencia de conversión óptica (η_{opt}). Así mismo se incluye la evaluación teórica del potencial interno de la unión (V_{bi}) que tiende a ser el límite teórico del valor de V_{OC} . Se establecen las condiciones experimentales aplicadas para el desarrollo de las estructuras fotovoltaicas y los resultados de V_{OC} , J_{SC} , FF y η obtenidos. Se presentan los resultados de la medición de EQE en las estructuras, estableciendo la contribución en la fotogeneración de ambos materiales. Para la celda con mejores valores se realiza la elaboración de un módulo interconectando seis celdas en serie. En este capítulo también se incluye el cálculo de la zona de deserción de las diversas estructuras obtenidas y el cálculo de J_{SC} , considerando las posibles pérdidas por recombinación.

En el **Capítulo IV** se presentan los resultados obtenidos en el desarrollo de la estructura $\text{MX}/\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ al incluir el uso de un conductor transparentes de SnO_2 comerciales (PPG Sungate 500) y MX que es material ventana considerando en este caso a las películas de CdS , ZnS o estas convertidas parcialmente a óxido. Estas estructuras fueron desarrolladas basadas en los reportes anteriores del grupo de trabajo donde se obtiene V_{OC} de 540 – 640 mV, y η por encima de 0.5% para las heterouniones $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ y $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{Se}_3/\text{PbS}$.

En la parte final se presentan las **Conclusiones generales** y el **Trabajo futuro** para la optimización de la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$. Los resultados indicaron que la estructura presentó pérdidas por la presencia del TCO y un diseño inadecuado lo que no permite la total participación de ambas películas en la fotogeneración. Sin embargo se concluye que la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ tiene el potencial de alcanzar eficiencias altas con V_{OC} de hasta 500 mV.

I. Antecedentes

I.1 INTRODUCCION

En este capítulo se da un panorama general del desarrollo y situación actual de las celdas solares de silicio y de películas delgadas. Se describe el estado del arte de las películas de sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) y de sulfuro de plomo (PbS) que son los materiales principales que fueron investigados en este trabajo, así como una descripción general de sus características. Se incluye el marco teórico propuesto para calcular la eficiencia óptica (η_{opt}) y densidad de corriente fotogenerada (J_L) de las películas delgadas, así como de las estructuras fotovoltaicas. Se presentan las ecuaciones generales utilizadas para el análisis de los parámetros de las celdas solares y el análisis de eficiencia cuántica externa (EQE). Se incluye también un análisis de la velocidad de recombinación superficial en las estructuras fotovoltaicas y su efecto en los parámetros de la celda.

I.2 PANORAMA DEL DESARROLLO DE LAS CELDAS SOLARES

El descubrimiento del efecto fotovoltaico fue atribuido al físico Edmund Becquerel en 1839, a partir de las observaciones realizadas en una pila electrolítica [1]. El primer reporte de una celda fotovoltaica de estado sólido (selenio) apareció en 1877, por dos científicos de Cambridge. Para 1883 Charles Edgar Fritts construyó una celda de selenio, que presentaba menos de 1% de eficiencia [2]. Y en 1954 se desarrolló la primera celda de silicio (Si) en los laboratorios Bell, con una eficiencia de 6% [3]. Este avance permitió que en 1958 se lanzara el primer satélite con celdas solares. A la par con el desarrollo de las celdas de Si, también se inicia la investigación de las películas delgadas de telurio de cadmio (CdTe), alcanzando a mediados de 1960 eficiencias del 6%. Durante el periodo de 1961 – 1971 se da el desarrollo de las celdas de $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ y GaAs con un 13% en eficiencia para esta última. Posteriormente en 1980 se empezó la producción de módulos fotovoltaicos, teniendo una producción inicial de 3.5 MW/año. El desarrollo ha sido tal que para el 2009 aumento a más de 11, 000 MW/año, siendo china el mayor productor con el 35% de la producción mundial [4, 5].

Desde entonces, el interés por desarrollar nuevos materiales ha permitido obtener una gama diversa de materiales y tecnologías para aplicación en celdas solares. En la figura I.1 se muestra una gráfica del progreso que han tenido las celdas de Si, película delgada, multiunión y materiales de tecnologías emergentes con los mejores eficiencias (η) certificadas alcanzadas hasta el 2010 [6]. Cada punto de la gráfica indica un incremento en η y la entidad por la cual fue reportado este valor.

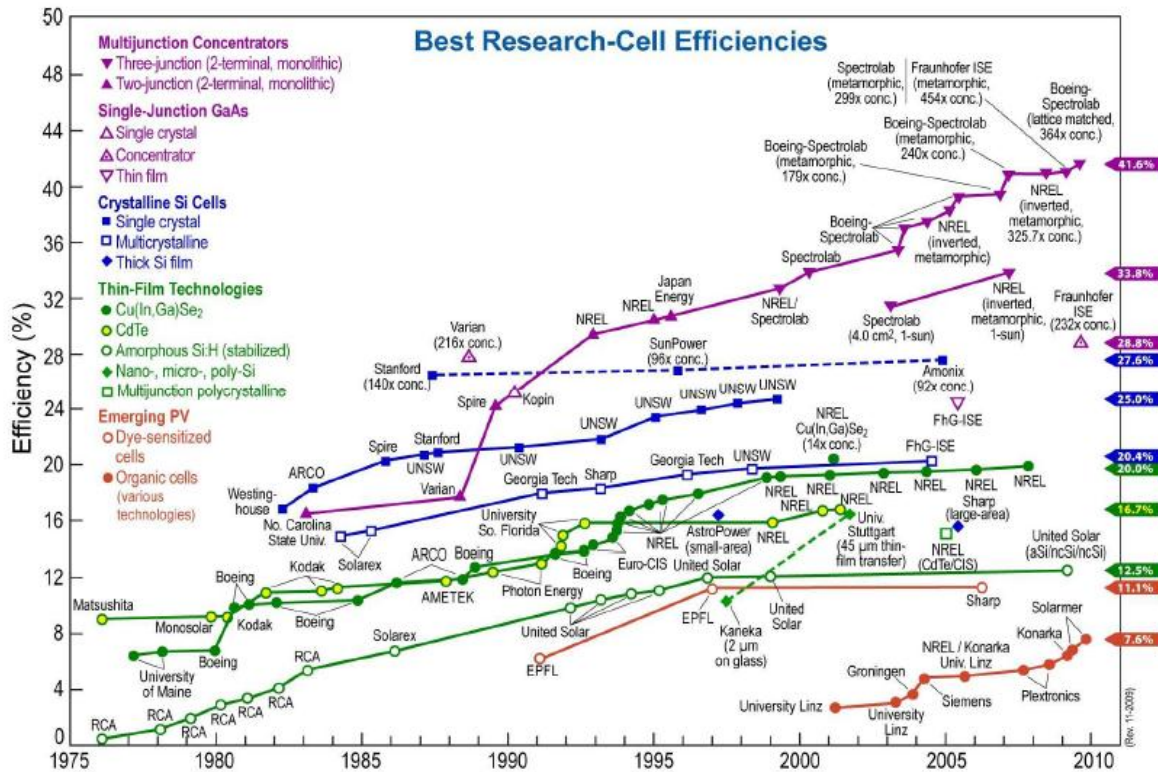


Figura I.1 Registro de las mejores eficiencias para las celdas solares desde 1975 al 2010 [6]

La investigación de los materiales fotovoltaicos se ha centrado principalmente en Si, desarrollando diferentes técnicas de elaboración de este material. De esta gran variedad se puede mencionar al silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H), silicio nano cristalino (nc-Si), silicio micro cristalino (MC-Si), silicio policristalino (pc-Si), silicio elaborado por la técnica de Czochralski (CZ-Si), silicio monocristalino (mono-Si) y películas delgadas de Si [7, 8].

El alto desarrollo en esta tecnología les permitió alcanzar en 1998 η del 25 %, reportada por J. Zhao et al. Los parámetros de esta celda fueron $V_{OC} = 696$ mV, $J_{SC} = 42$ mA/cm² y $FF = 0.83$. La innovación aplicada en esta celda fue la texturización superficial de pirámide invertida al mono-Si [9]. El módulo con mayor η , reportado por el mismo grupo, fue desarrollado en 1996 basado en las celdas de Si PERL (pasivación de la

superficie frontal), con η promedio del 24%. Los módulos fueron desarrollados para demostrar la viabilidad de producción de las celdas PERL a gran escala [10], a pesar de su complejo sistema de desarrollo. La tabla I.1 corresponde a las mejores η para módulos prototipo de Si desarrollados hasta el momento [11]. Los valores de η de la tabla I.2 corresponden a módulos que están en el mercado, teniendo al módulo de mono – Si, manufacturado por Sun Power, con la eficiencia más alta de 19.3% [12].

Tabla I. 1 Valores de eficiencias record para módulos fotovoltaicos basados en las diferentes tecnologías de Si en el 2010.

Tecnología	Área cm ²	Eficiencia %
Si cristalino	778	22.9
Si cristalino	15780	21.4
Si multicristalino	12753	17.3
Si película delgada policristalino (1 – 2 μm sobre vidrio)	661	8.2

Tabla I.2 Valores de las eficiencias record para módulos fotovoltaicos manufacturados hasta el 2008 [12].

Module	Technology	Efficiency (%)
SunPower 315	Mono-Si, special junction (sp. j.)	19.3
Sanyo HIP-205BAE	CZ-Si, "HIT," sp. j.	17.4
BP7190	CZ-Si, sp. j.	15.1
Kyocera KC200GHT-2	MC-Si, standard junction (std. j.)	14.2
Solar World SW 185	CZ-Si, std. j.	14.2
BP SX3200	MC-Si, std. j.	14.2
Suntech STP 260S-24 V/b	MC or CZ-Si, std. j.	13.4
Solar World SW 225	MC-Si, std. j.	13.4
Evergreen Solar ES 195	String-ribbon-Si std. j.	13.1
Wurth Solar WS11007/80	CIGS	11.0
First Solar FS-275	CdTe	10.4
Sharp NA-901-WP	a-Si/nc-Si	8.5
GSE Solar GSE120-W	CIGS	8.1
Mitsubishi Heavy MA100	a-Si, single junction	6.3
Uni-Solar PVL136	a-Si, triple junction	6.3
Kaneka T-SC(EC)-120	a-Si single junction	6.3
Schott Solar ASI-TM86	a-Si/a-Si same bandgap tandem	5.9
EPV EPV-42	a-Si/a-Si same bandgap tandem	5.3

A pesar de que las celdas solares basadas en Si dominan el mercado, han sido cuestionadas por la demanda energética que es requerida para su elaboración, ya que utiliza procesos de altas temperaturas. No obstante, en los últimos años se han venido mejorando los procesos de desarrollo de las celdas de Si, permitiendo una disminución del 25 % en los costos de producción [4, 13].

Aunque en la figura I.1 se observan el aumento de η de las diferentes tecnologías fotovoltaicas desde sus inicios, reportes recientes indican que aún no se podría cubrir la demanda mundial de energía solo con módulos fotovoltaicos basados en estos materiales. De acuerdo con una proyección de la producción de energía eléctrica proveniente de fuentes renovables el aumento que se necesitaría para el 2020 será de 3 TW – año incrementándose hasta 14 TW – año para el 2070. De esta cantidad de energía, se espera que cerca de 6 TW – año sea generada por sistemas fotovoltaicos. Para cubrir esta demanda de energía las tecnologías actuales se ven limitadas por la disponibilidad de material. El límite de energía eléctrica que puede ser producido *bulk – like* de Si es de poco más de 0.003 TW – año. Esta cantidad no es limitado por la reservas de Si (2, 055, 900 ton), sino por las reservas de Ag (57 000 ton), que son necesarias para colocarse como contacto en Si tipo – n. Para las celdas de CdTe las reservas de Te (47 000 ton), limitaría la producción de dispositivos fotovoltaicos a 20 GW – año [14].

En este proyecto de doctorado se desarrollaron celdas solares utilizando los materiales de sulfuro de plomo (PbS) y sulfuro de bismuto (Bi_2S_3) propuestos como materiales absorbedores, para complementar la creciente demanda de energía. La producción de Pb y Bi en México fue de 133,068 ton, 437,612 ton y 1,186 ton respectivamente en el 2007. Cabe mencionar que México es el segundo mayor productor de Bi en el mundo [15].

I.3 CELDAS SOLARES DE PELICULAS DELGADAS

El desarrollo de materiales de película delgada se basa en la reducción de costos por el mínimo material requerido para su elaboración con espesores de 1 a 5 μm comparado con las celdas de *Si* que van desde 180 μm a 300 μm . Esto es debido al mayor coeficiente de absorción óptico (α) que presenta los materiales de varios compuestos semiconductores de película delgada que les permite ser un mayor absorbedor. Adicionalmente los materiales de película delgada pueden ser depositados sobre sustratos flexibles para obtener módulos flexibles y omitir el costo del proceso de laminado. Por otra parte la mayoría de las técnicas empleadas para la obtención de las películas delgadas requieren bajas temperaturas en comparación al proceso de obtención de las obleas de *Si*. Los materiales de película delgada más sobresaliente se mencionan a continuación.

I.3.1 Celdas solares de CuInSe_2 y $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$

El material diselenuro de cobre – indio, CuInSe_2 (CIS), presenta un valor de α en el intervalo de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro visible y valores de E_g de aproximadamente 1.0 eV [16, 17]. El y cobre – indio galio – diselenio, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS), presenta un alto valor de α , 10^5 cm^{-1} , en el espectro visible y E_g de 1 eV hasta 1.65 eV, dependiendo de la proporción $[\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})]$ [18]. Se han reportado diversas técnicas para la obtención del CIGS como son evaporación, sputtering [19], electrodeposición [20] y depósito por vapor químico metal – orgánico (MOCVD) [21].

Los primeros reportes sobre monocristales de CIS, realizados por H. M. Kasper en 1972, mostraban características muy prometedoras. Posteriormente en 1974 Kazmerski et. al. mostraron resultados importante en su aplicación en estructuras fotovoltaicas [22]. El desarrollo de varios compuestos como son CuGaSe_2 , (CGS), CuInS_2 , y $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se})_2$, $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{S}, \text{Se})_2$ (CIGSS) fueron basados en el CIS. Las primeras celdas de CIS fueron

desarrolladas estableciendo un sistema de coevaporación de multifuentes de metales. Posteriormente a mediados de 1980 ARCO Solar desarrolló la tecnología para la obtención de CIGS mediante el depósito por sputtering de los metales seguido de la selenización de ellos [3]. En investigaciones posteriores se observó que la adición de cierta cantidad de S y Ga incrementa la eficiencia [23]. Trabajos recientes han demostrado que la relación estequiometrica de los elementos determina el valor de E_g ; a mayor proporción de Ga menor es el valor de E_g . La relación estequiometrica también influye en el tipo de conductividad de la película, el CIGS rico en Cu presenta una conductividad *tipo - p* y el CIGS rico en In presenta una conductividad *tipo - n* [24]. Un importante paso en la obtención del CIGS es el tratamiento con sodio. La presencia del sodio no solo mejora la cristalinidad sino también incrementa la conductividad. El mecanismo no es totalmente conocido, pero hay la suposición de que el sodio se incorpora en las fronteras de grano a concentraciones muy bajas.

El Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) en Estados Unidos ha realizado una importante contribución en el desarrollo e investigaciones de las celdas solares de CIGS. En la tabla I.3 se presenta los valores de voltaje de circuito abierto (V_{oc}), densidad de corriente de corto circuito (J_{sc}) factor de forma (FF) y eficiencia (η) de las mejores celdas reportadas del 1999 al 2008 por M. Contreras et. al. del NREL así como los parámetros de la celda con mayor η reportada en el 2010 por el Centro de Energía Solar e Investigación en Hidrógeno de Alemania (Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff – Forschung, ZSW).

Tabla I.3 Parámetros de las mejores celdas de CIGS obtenidas en los últimos años.

Año	η %	V_{oc} mV	J_{sc} mA/cm ²	FF	Ref.
2004	19.3	700	34.6	0.796	[25]
2006	19.5	716	33.7	0.803	[26]
2008	19.9	697	35.7	0.80	[27]
2010	20.3	740	35.4	0.775	[28]

La estructura desarrollada en 2005 con $\eta = 19.5\%$ presentó la siguiente configuración: $\text{MgF}_2/\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CIGS}/\text{Mo}/\text{vidrio}$. En esta celda el CIGS fue elaborado por co – evaporación de los metales en 3 etapas con espesores del orden de $1.5 - 2 \mu\text{m}$ con la proporción en los metales de $0.88 < [\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})] < 0.95$ y $[\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})]$ de aproximadamente de 0.3, con tamaños de grano de aproximadamente $2.5 \mu\text{m}$. La caracterización de la estructura presentó un factor de idealidad (A) en el intervalo de 1.3 a 1.35 y una densidad de corriente de saturación (J_0) de $3 \times 10^{-8} \text{ mA}/\text{cm}^2$ [26].

El aumento de η a 19.9 % se obtuvo con la composición $[\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})]$ de 0.3 a 0.35 y $[\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})]$ en la proporción de 0.8 a 0.92. La celda mostró valores de $r_s = 0.37 (\Omega \text{ cm}^2)$ y una disminución de J_0 a $2.1 \times 10^{-9} \text{ mA}/\text{cm}^2$ y $A = 1.12$ respecto a la celda desarrollada en el 2005. Esto aportó una máxima densidad de portadores de carga de $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ y ancho de la zona de depleción en “zero – bias” de $0.5 \mu\text{m}$ [27].

Actualmente ZSW presentó el nuevo record de η certificado de 20.1 – 20.3 %. La estructura está constituida por $\text{Ni} - \text{Al}/\text{ZnO}:\text{Al}$ (150 – 200 nm)/ CdS (50 – 100 nm)/ CIGS (2.5 – 3.0 μm)/ Mo 500 – 900 nm/vidrio. El Mo fue depositado por *sputtering*, CIGS con la composición $[\text{Ga}/\text{Ga}+\text{In}]$ de 0.30 a 35 y $[\text{Cu}/(\text{Ga}+\text{In})]$ de 0.8 a 92 y la película de CdS fue obtenida por depósito químico. La caracterización de la celda presentó valores de J_0 en el intervalo de 1.4×10^{-7} a $4.2 \times 10^{-8} \text{ mA}/\text{cm}^2$, $A = 1.44 \pm 0.09$, $r_s = 0.23 (\Omega \text{ cm}^2)$ y $r_p = 880 (\Omega \text{ cm}^2)$. Se manejaron áreas de 0.5 cm^2 para tener mejor control del desarrollo de la celda y se prestó mayor interés en controlar la limpieza del material y el ambiente, tener una alta estandarización del proceso y minimizar los tiempo entre cada paso del proceso [28].

La investigación sobre CIGS ha tenido un estancamiento en los últimos años, por lo que ha sido más difícil reportar mejores eficiencias. Aunque algunos autores de este tema opinan que todavía hay algunos aspectos como la influencia de Na , fronteras de grano, defectos en el material, etc. en los cuales todavía se puede investigar [3].

En cuanto al desarrollo del CIGS en paneles solares se reportaron η del 13.8 % por Miasole en el 2010. Los módulos que se encuentran en el mercado presentan valores de η del 11.0 % elaborado por Wurth Solar y 8.3 % elaborado por GSE Solar [11].

Otra importante aplicación desarrollada recientemente es el depósito de la película de CIGS sobre sustratos flexibles. Se obtuvieron eficiencias del 17.5% sobre sustratos de acero inoxidable por *Daystar* de EUA y 14.4 % sobre sustratos poliméricos por el Laboratorios Federal para Ciencia de Materiales y Tecnología (EMPA) de Suiza. Actualmente hay varias industrias tratando de desarrollar la producción de módulos de este tipo, pero solo Global Solar (USA) tiene una línea de producción piloto reportando $\eta = 13.17\%$ (68.8 cm^2) para celdas y para módulos del 11.13% (3898 cm^2) y del 10.10% (7085 cm^2) sobre sustratos metálicos [29].

1.3.2 Celdas solares de CdTe

El telurio de cadmio (CdTe) presenta altos valores del $\alpha = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ en el espectro visible y E_g de 1.45 eV, por lo que fue considerado uno de los primeros candidatos para desarrollar las celdas de película delgada [30 – 32]. Para su elaboración se han reportado diversas técnicas siendo de las primeras las técnicas transporte de vapor en espacio cercano (CCS) [32, 33], “*Hot Wall*” [34, 35] y electro depósito [36, 37]. Recientemente se han reportado otras técnicas por las cuales se pueden obtener CdTe, como son depósito por vapor químico y depósito químico [38].

Las investigaciones sobre cristales de CdTe para aplicación fotovoltaicas se iniciaron a principios de 1950 debido a que el material posee E_g de 1.4 eV cercana al valor máxima absorción del flujo de fotones de la radiación solar [3, 39]. En 1954 se empezaron a desarrollar las primeras dispositivos fotovoltaicos de película delgada empleando al CdS pero es hasta 1963 cuando Cusano reportó la primera celda de película delgada con la

estructura $n - \text{CdTe}/p - \text{Cu}_2\text{Te}$ obteniendo $\eta = 6\%$ [32]. Tiempo después se desarrolló CdTe como material *tipo - p* en conjunto con CdS *tipo - n* para obtener una heterounión $p - n$, obteniendo eficiencia de hasta 6% [40]. Los principales problemas observados en esta celda fueron la dificultad de la obtención del CdTe *tipo - p*, la obtención de contactos de baja resistencia y las pérdidas por recombinación en la interfase [7].

Para 1980 se logró alcanzar η de 10% en la celda CdS/CdTe por los laboratorios Kodak. La aplicación de un electrodo de óxido conductor transparentes (TCO) fue la clave para mejorar la eficiencia [41]. Posteriormente en 1992 Tihg L. Chu et. al. realizó una importante contribución que permitió obtener η de 15% [42].

Otro paso de gran importancia posteriormente desarrollado fue el tratamiento de CdCl_2 aplicado a la película de CdTe. Este tratamiento no solo mejora su cristalinidad sino también mejora la unión con la película de CdS mediante la posible formación de $\text{CdTe}_x\text{S}_{1-x}/\text{CdS}_z\text{Te}_{1-z}$ en la interfase donde x y z son menores a: ≈ 0.03 y ≈ 0.06 , respectivamente [43, 44]. El tratamiento consiste en la evaporación o la precipitación de una solución de CdCl_2 /alcohol sobre el CdTe; y posteriormente la película es horneada en atmósfera de oxígeno en el intervalo de temperaturas de 400 a 500°C. Esto permite incrementar la eficiencia en las celdas del 2 – 5 % al 10 – 16%.

En el 2001 NREL modificó la usual estructura $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ por la estructura constituida por $\text{CTO}/\text{ZTO}/\text{CdS}/\text{CdTe}$. Se implementa primero el proceso de desarrollo e integración del estanato de cadmio (Cd_2SnO_4 , CTO) de alta conductividad y el estanato de zinc (ZTO) de alta resistencia depositados por la técnica de *magnetron sputtering* con espesores de 100 – 300 nm, así como la reducción del espesor de la película de CdS obtenida por depósito químico. El CdTe fue obtenido por CC. Se utilizaron electrodos de pasta de grafito dopados con CuTe:HgTe y una capa de Ag. Estas modificaciones les permitió alcanzar $V_{OC} = 845$ mV, $J_{SC} = 25.88$ mA/cm² $FF = 0.755$ y η de 16.5 % [45]. El

cambio del recubrimiento del TCO les permitió disminuir las pérdidas de 2.8 mA/cm^2 a solo 0.68 mA/cm^2 al usar CTO/ZTO.

El análisis teórico indica que el voltaje interno de la unión (V_{bi}) para la heterounión de CdS/CdTe es 950 mV y puede alcanzar $J_L = 26 \text{ mA/cm}^2$ (para el espesor de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de CdTe) por lo que prácticamente se está llegando al límite teórico [46].

Los módulos con mayor η de 10.9 % reportadas hasta el momento fueron elaborados por BP Solarex, y los módulos con mayor η que se encuentran en línea de producción son de 10.4 % elaborados por First Solar [47].

1.3.3 Celdas solares multiunión.

El concepto de estas celdas se basa en la incorporación de varias celdas con diferentes E_g que decrece de tal forma que cada celda absorbe una parte del espectro solar. Esta configuración permitirá para tres celdas conectadas en serie alcanzar una eficiencia teórica de aproximadamente 61 %, y para cuatro celdas del 65 % bajo radiaciones de 1000 soles [4]. El problema que enfrentan estas celdas es que en cada celda debe de incidir el mismo flujo de fotones (N_p) del espectro AM1.5. Esto se ha podido solucionar mediante el uso de la concentración solar [48].

Los mejores valores de η en estas celdas alcanzados hasta el momento son del 41.6 % para la estructura GaInP/GaInAs/Ge (triple unión) con los respectivos valores de E_g 1.9/1.4/0.7 eV desarrollada por NREL. La caracterización fue realizada a 454 soles en áreas de 3.2 mm^2 con valores de V_{OC} de 3.19 V y FF de 0.89 [47].

1.3.4 Materiales alternativos

Actualmente hay un importante interés en el desarrollo de materiales alternativo basados en:

- Valores de E_g que permite la mayor absorción del espectro solar
- Mayor abundancia en la capa terrestre
- Procesos de elaboración de bajos costos

Resultando de estos lineamientos han surgido investigaciones en los materiales Cu(In, Al)Se₂ (CIAS), Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) y recientemente sulfuro de estaño (SnS). Estos últimos con el interés de la posible generación múltiple de pares electrón – huecos por confinamiento cuántico en cristales con diámetros de algunos nanómetros. A continuación se presentan las características generales de estos materiales.

Películas delgadas de CIAS: Se desarrollan estas celdas basadas en las películas de Cu(In, Ga)Se₂; sustituyen al Ga por Aluminio (Al), elemento más abundante y relativamente más barato obteniendo la composición CuIn_{1-x}Al_xSe₂. La proporción en esta película de Al/(In+Al) es en el orden de 0.07 – 0.34, presentando valores de E_g de 1.1 a 1.38 eV [49, 50]. Se ha reportado que con un bajo contenido de Al de $[Al/(In+Al)] \leq 0.21$ se obtienen cristales del tamaño de 2 μ m. La técnica más reportada para la elaboración de esta película es la coevaporación [51]. Se ha reportado la siguiente estructura: Al/ITO 100 nm/ZnO (100 nm)/CdS (60 nm)/CIAS/SL/Mo (800 nm). Se reportaron valores del factor de idealidad (A) de 2 a 3, V_{OC} de 590 mV, J_{SC} de 27.8 mA/cm², FF de 0.649, $J_0 = 10^{-5}$ mA/cm² y η de 10.5% [50].

Películas delgadas de CZTS: El material presenta valores de E_g 1.4 – 1.5 eV y α de 10^4 cm⁻¹, en el espectro visible [52]. Se perfila este como un material con gran desarrollo para aplicaciones fotovoltaicas debido a que está constituido por elemento de baja

toxicidad y relativa mayor abundancia en la corteza terrestre en comparación con el In (0.2 ppm) y Te (0.002 ppm): zinc (75 ppm) y Sn (2.2 ppm) [53].

El grupo de Katagiri et. al. fue de los primeros en reportar el desarrollo y aplicación del CZTS en estructuras fotovoltaicas. En la tabla I.4 se presenta un resumen del incremento de η a partir de 1997.

Tabla I.4 Parámetros de las mejores celdas de CZTS obtenidas en los últimos años.

Año	η %	V_{oc} mV	J_{sc} mA/cm ²	FF	Ref
1997	0.66	400	6	0.277	[54]
2001	2.62	522	14.1	0.355	[55]
2005	3.80	652	9.60	0.61	[56]
2007	5.74	662	15.7	0.55	[57]
2008	6.77	610	17.9	0.62	[58]
2010	9.66	412	36.4	0.62	[59]

La estructura reportada en el 2007 presentó la configuración Al/ZnO:Al/CdS(70 nm)/CZTS (2.2 μ m)/Mo – vidrio. La película de CdS fue obtenida por depósito químico; el CZTS fue depositado por *RF magnetron co – sputtering* y se colocaron contactos de Al evaporados [57]. En el 2008 se modificó la técnica de obtención de las películas precursoras de CZTS, esta modificación les permito obtener η de 6.77 % [58].

Posteriormente en 2010 reportan una celda con η de 9.6 %, por la adición de Se/(Se+S) en la proporción aproximada de 0.6 a 0.92 en CZT(S,Se) [59]. La estructura obtenida fue ITO (130 nm)/ZnO (80 nm)/CdS (60nm)/Cu₂ZnSn(S,Se)₄/Mo (800 nm/vidrio. La obtención del CZT(S,Se) fue a través de la síntesis entre las soluciones de Cu₂S – S 1.2 M, SnSe – Se (0.57) y Zn en hidracina. Posteriormente fue depositando por *spin – coating* sobre el vidrio/Mo. Se observó en este caso la formación de una película de MoSe₂ de 300 nm de espesor entre la película de Cu₂ZnSn(S,Se)₄ y el Mo.

Películas delgadas de SnS: Este material presenta E_g de 1.1 eV, cercano al valor ideal, así como α en el intervalo de $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ [60]. Empleando esta película como material absorbedor se reportó la estructura $n - \text{CdS}/p - \text{SnS}/\text{Ag}$ con valores de $V_{OC} = 120 \text{ mV}$, $J_{SC} = 7 \text{ mA/cm}^2$ y $\eta = 0.29$ [61]. Utilizando la técnica de *Brush plating* para el depósito de SnS se obtuvo una mejora, obteniendo en la celda $V_{OC} = 370 \text{ mV}$, $J_{SC} = 780 \text{ mA}$ y $\eta = 0.63 \%$ [62]. Se ha reportado también la formación de estructuras barrera Schottky con SnS y Ag [63] y la estructura $\text{CdS}/\text{SnS}/\text{In}$, con contactos de In evaporado. Esta última alcanzó η del 1.3 % con los parámetros de $V_{OC} = 260 \text{ mV}$, $J_{SC} = 9.6 \text{ mA/cm}^2$ y $FF = 0.53$ [64].

I.3.5 Materiales alternativos propuestos

Entre los materiales alternativos semiconductores preparados por depósito químico, desarrollado por el grupo de trabajo, han sobresalido las películas delgadas de Sb_2S_3 [65] SnS [66] y PbS [67] como semiconductores tipo-p y absorbedores. Para la formación de estructuras fotovoltaicas se ha utilizado la película de CdS desarrolladas por depósito químico [68, 69] como capa ventana tipo - n en todos los casos. En el año 2005 se reportó [70] la estructura $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{CuSbS}_2$ con V_{oc} de 350 mV y J_{sc} de 0.15 mA/cm^2 , bajo iluminación de $\approx 850 - 1000 \text{ W/m}^2$. Posteriormente se reportó la estructura $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}/\text{Se})_3/\text{AgSbSe}_2$, con V_{oc} de hasta 620 mV y J_{sc} 1.5 mA/cm^2 [71, 72], y la estructura $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}/\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ con V_{oc} 340 mV y J_{SC} de 0.17 a 1.23 mA/cm^2 [73]. En el caso de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{Cu}_{2-x}\text{S}$, se reportó V_{oc} de 350 mV y J_{sc} de 0.5 mA/cm^2 [74]. Y en 2007 se desarrollaron la estructura de $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{PbS}$ con V_{OC} de 560 mV y J_{SC} de 1 mA/cm^2 [75]. Para el 2009 se obtuvieron las estructuras $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{SnS}(\text{ZB})/\text{SnS}(\text{OR})/\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ con V_{OC} de hasta 340 mV y J_{SC} de 3 mA/cm^2 que utiliza SnS con estructura ortorrómbica indicado por (a) y con estructura zincblenda indicado por (b) [76] y $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}/\text{Sb}_2(\text{S}/\text{Se})_3/\text{PbS}$, con V_{OC} de 690 V y J_{SC} de hasta 3 mA/cm^2 y eficiencia de conversión cercana al 1.2 % [77].

A pesar de que la película delgada de Bi_2S_3 es un material con E_g cercano a 1.4 eV, son pocos los reportes de su aplicación en estructuras fotovoltaicas. En el desarrollo de este proyecto de doctorado se interesó en incluir este material y desarrollar un estudio teórico proponiendo su uso como material absorbedor.

Los materiales alternativos basados en elementos de la tabla periódica con mayor abundancia y con métodos de depósito relativamente sencillos han demostrado viabilidad para su estudio. Si bien η alcanzadas por la mayoría son menores al 10 %, todos los materiales son de reciente interés para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Se espera que en la manera que la investigación enfocada en estos materiales aumente se generara más información que permitirá ir aumentando los valores de eficiencia.

1.3.6 Bi_2S_3 como material en el desarrollo de celdas solares

Para el depósito de la película delgada de Bi_2S_3 se han reportado varias técnicas entre las cuales se puede mencionar electrodeposición [78], rocío pirólitico [79], evaporación [80] SILAR [81] y depósito químico [82]. La película delgada obtenida por las técnicas químicas antes mencionadas son reportadas como poco cristalina, por lo que requiere un tratamiento térmico para mejorar su estructura cristalina.

La preparación de la películas delgadas de Bi_2S_3 por depósito químico fue reportado en 1980 [81]. Dependiendo de la fuente de iones sulfuro (tiosulfato, tioacetamida, o tiourea), los agentes complejantes para los iones de bismuto, el pH y la temperatura del baño, las películas muestran una amplia variación en E_g de 1.3 a 2.2 eV [83]. El valor de E_g para Bi_2S_3 en bulto está documentado como 1.3 eV [84].

La conductividad eléctrica en oscuridad (σ_d) de la película de Bi_2S_3 obtenida por depósito químico en espesores cercanos a 200 nm es típicamente $10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, pero con fotoconductividad (σ_p) del orden de $10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, bajo una intensidad de iluminación 1000 W/m^2 [85]. La película presenta un aumento en alrededor de tres órdenes de magnitud en σ_p después de un tratamiento térmico a 200°C . Si la película es horneada en vacío o en atmósfera inerte a $250\text{-}300^\circ\text{C}$ σ_d puede aumentar a un valor superior de $1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [86], pero la fotosensibilidad $s = (\sigma_p - \sigma_d)/\sigma_d$ de la película se vuelve insignificante. El aumento de la σ_d de la película después del tratamiento térmico a 200°C se atribuye a un aumento en el tamaño de grano cristalino del material de $< 3 \text{ nm}$ (sin tratamiento térmico) a un valor típico de 20 nm . El aumento de la σ_d en el tratamiento térmico en vacío se atribuye a la pérdida de azufre en la película. El tratamiento térmico de la película en cualquier caso, presenta una conductividad *tipo - n*.

Las propiedades fotoconductoras del Bi_2S_3 se dieron a conocer en 1917 en un reporte de Case [87] al realizar un estudio con minerales que presentaban cambios de resistividad al exponerse a la luz. No es sino hasta principios de los años 80 que se da un notable interés de la aplicación de Bi_2S_3 en celdas fotoelectroquímicas (PEC) [88, 89]. Las celdas solares foto-electroquímico (PEC) que han usado Bi_2S_3 sin tratamiento térmico y electrolitos de polisulfuro a 600 W/m^2 producen V_{oc} 390 mV, J_{sc} de 0.34 mA/cm^2 y η 0.12% [88]. La aplicación de Bi_2S_3 nanocristalino [90, 91], o como película [92] en celdas solares PEC fueron reportadas a principios del 2000, con valores de eficiencia menores a lo ya reportado. En los último reportes [93] se obtuvieron, V_{oc} 350 mV, J_{sc} 0.024 mA/cm^2 y η 0.002% para celdas PEC (bajo iluminación de 800 W/m^2), en las cuales la película de Bi_2S_3 fue obtenida por un depósito químico 'no-acuoso'. A pesar de los reportes de las celdas tipo PEC que utilizan Bi_2S_3 en diferentes formas, no ha alcanzado un gran interés por este material hasta el momento.

Por parte de nuestro grupo de investigación en el 2007 se reportó la estructura CdS(100 nm)/Bi₂S₃ (90nm)/PbS (200 nm) [94], con V_{OC} 250 mV y J_{SC} de 3.45 mA/cm². La película Bi₂S₃ fue introducida en la estructura fotovoltaica básicamente para garantizar la estabilidad de CdS/PbS.

1.3.7 PbS como material en el desarrollo de celdas solares

El PbS presenta E_g de 0.4 eV [95, 96, 97] y estructura cúbica (PDF 05-0592). Las películas delgadas de PbS elaboradas por la técnica de depósito químico a partir de sales que contienen plomo y tiosulfato ó tiourea son conocidas desde 1869 [83]. En general se reportan espesores de 90 nm a 1000 nm para la película de PbS, con un tamaño de grano de \approx 20 nm [98, 99, 100]. En 1980 se reportó la posibilidad de obtener PbS a temperatura ambiente, con una variación de la brecha de E_g que van desde 0.41 eV (valor en bulto) a 2.5 eV, variando el diámetro de cristal de >12 nm a <2 nm [101]. La resistividad eléctrica (ρ) es de hasta 1 Ω cm para PbS *tipo - p* y 10⁵-10⁶ Ω cm para PbS intrínseco.

La aplicación de PbS en estructuras fotovoltaicas de película delgada como son CdS/PbS [102] y Zn_xCd_{1-x}S/PbS [103] fueron investigadas durante 1969 – 79, reportando valores de V_{OC} 400 – 500 mV y J_{SC} <0.1 mA/cm². La conclusión que se desprende en el análisis de la respuesta espectral de la fotocorriente en estas heterouniones es que PbS no contribuye a la generación; su papel es como una película p⁺ en la unión. En la década de 1980 se estudió heterouniones de película delgada de PbS con Si cristalino [104] para su aplicación en fotodetectores de infrarrojo cercano. Posteriormente fue reportado la heterounión n-Si/PbS(100 nm) preparando la película de PbS por depósito químicos con valores de V_{OC} 480 mV y J_{SC} 0.5 mA /cm² [105]. En general, estos estudios abordan temas relacionados con la interfase de las uniones.

Anteriormente por el grupo de trabajo Nair et. al. se reportó la heterounión CdS/PbS con valores de V_{OC} de hasta 500 mV y J_{SC} de 1 mA/cm² pero esta se degrada con rapidez [94]. Si se interpone en la unión una película delgada Sb₂S₃ [106] ó Sb₂Se₃ [107] de (100 nm), el rendimiento de la celda aumenta considerablemente, con V_{OC} por encima de 500 mV y J_{SC} por encima del 3 mA/cm². En estos estudios se estableció la contribución de PbS en la generación J_{SC} de la celda.

Más reciente está el reporte de una celda solar consistente en una fina película de de PbS nanocrystalino en contacto con 3 – hexiltiofeno con los parámetros J_{SC} 0.3 mA/cm², V_{OC} 350 mV y η 0.04%. La medición de la respuesta espectral en esta celda indica la participación de PbS en la fotogeneración. La fotocorriente prevaleció en longitudes de onda por encima de 650 nm, en la que la contribución de P3HT no se esperaba [108]. En el desarrollo de la heterounión ITO/PbS(90 nm)/C₆₀(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(120 nm) utilizando nanocristales de PbS de 4nm de diámetro resultó en V_{OC} 390 mV, J_{SC} 10.5 mA/cm² y η 2.2% en un área de 6.9 mm² [109]. En la celda reportada en [110] constituida por ITO/ PbS_xSe_{1-x} /Al, donde ITO es óxido de indio y dopado con estaño y utilizando cristales de PbS_xSe_{1-x} de 4-6 nm y E_g 1.2 – 0.8 eV generó V_{OC} 450 mV, J_{SC} 14.8 mA/cm² y η 3.3% para un área activa de la celda de 4 mm². Por lo tanto, PbS, resultan relevante para aplicaciones en celdas solares.

I.4 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

La celda solar se define como un dispositivo que transforma la energía contenida en el espectro electromagnético de la radiación solar directamente a energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. La celda constituida por un semiconductor *tipo – n* y *tipo – p* presenta una característica rectificante, descrita por la ecuación (I.1),

$$J = J_0 \left[e^{\frac{q(V - Jr_s)}{Ak_B T}} - 1 \right] + \frac{V - Jr_s}{r_p} - J_L \quad (\text{I.1})$$

donde J es la densidad de la corriente a través de la unión $p - n$, V es el voltaje entre sus extremos, J_0 es la densidad de corriente de saturación, q es la carga del electrón, T es la temperatura absoluta de la unión y k_B es la constante de Boltzmann, A es un factor de idealidad del diodo, que para un diodo ideal es igual a 1, r_s es la resistencia en serie ($\Omega \text{ cm}^2$) y r_p es la resistencia en paralelo ($\Omega \text{ cm}^2$) equivalente en una celda bajo iluminación. El parámetro de J_L es la densidad de corriente fotogenerada en la celda por la absorción de la radiación solar en los materiales absorbedores.

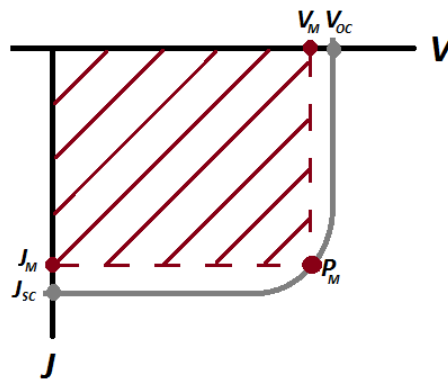


Figura I. 2 Curva de voltaje (V) contra densidad de corriente (J) de una celda.

Los parámetros característicos de la curva $J - V$ descrita por la ecuación (I.1) y mostrados en la figura I.2 son el voltaje de circuito abierto V_{OC} y densidad de corriente en corto circuito J_{SC} , factor de forma (FF), voltaje máximo (V_M) y densidad de corriente máxima (J_M). Cuando $J = 0$ el valor de $V = V_{OC}$, correspondiendo al mayor voltaje de la celda y en caso inverso cuando $V = 0$ el valor de $J = J_{SC}$ que corresponde a la mayor J en la celda. Los valores de V_M y J_M son aquellos con el que el producto de $J \times V$ se obtiene la máxima potencia (P_M). El FF es la relación de $J_M V_M / J_{SC} V_{OC}$. El valor de eficiencia (η) es la relación de P_M de la celda y la potencia de iluminación o incidente (P_i) que se expresa en la ecuación (I.2) [111].

$$\eta = \frac{J_M V_M}{P_I} = \frac{FF J_{SC} V_{OC}}{P_I} \quad (I.2)$$

Otra caracterización de gran importancia es la medición de la respuesta espectral (SR) y la eficiencia cuántica externa (EQE). Matemáticamente SR y la eficiencia cuántica interno (IQE) en función de la longitud de onda (λ) es definida en la ecuaciones (I.3) y (I.4) respectivamente [112],

$$SR_\lambda = \frac{J_{SC,\lambda}}{P_{I,\lambda}} \quad (I.3)$$

$$IQE = \frac{J_{SC,\lambda}}{(1-R_\lambda)qN_{p,\lambda}} \quad (I.4)$$

donde $J_{SC,\lambda}$ es la densidad de corriente generada bajo la incidencia de la radiación de λ específica, $P_{I,\lambda}$ es la intensidad de la radiación monocromática incidente y es igual a q por es el flujo de fotones incidente en cada λ ($N_{p,\lambda}$). SR y IQE están relacionados como lo indica en la ecuación (I.5), y EQE es equivalente a la ecuación (I.6). En las ecuaciones (I.4) y (I.6) R_λ corresponde a la reflectancia frontal para cada λ de la celda y q la carga del electrón.

$$IQE = \frac{SR_\lambda \hbar c}{q \cdot \lambda} \quad (I.5)$$

$$EQE = IQE(1 - R_\lambda) = (1 - R_\lambda) \frac{J_{SC} \hbar c}{q P_{I,\lambda}} \quad (I.6)$$

Los valores de EQE corresponde a la relación de los pares electrón – huecos colectados y N_p incidentes. La generación de los pares electrón – huecos corresponde a la absorción de fotones con λ menores a λ_g por lo que en esta técnica se identifica los materiales que contribuyen a la corriente fotogenerada.

I.5 ANALISIS TEORICO DE J_{sc} y η_{opt}

La intensidad de la radiación solar para una masa de aire (AM) 1.5 G y la distribución de N_p ($s^{-1} m^{-2} nm^{-1}$) se dan en la figura I.3 (a). En esta se indica la región ultravioleta (UV, 310 – 380 nm), visible (VIS, 380 – 780 nm) y en el infrarrojo cercano (NIR, 780 – 2500 nm) de la radiación solar. El gráfico en la figura I.3 (b) muestra que la distribución espectral del N_p difiere en el caso de una lámpara halógena de tungsteno (temperatura 3300 K) con intensidad de $1000 W/m^2$, utilizada para las mediciones y evaluada a partir de la función de distribución de Planck [111]. Se utilizaron los datos de la distribución espectral de N_p del AM1.5 G evaluado a partir de fuentes de datos estándar de irradiancia espectral en la referencia [111].

Para estimación de la eficiencia de conversión óptica (η_{opt}) para un semiconductor se considera que todo el N_p incidente con λ menores a la longitud de onda correspondiente a E_g (λ_g) son absorbidas por el semiconductor y esta expresado en la ecuación (I.8).

$$\eta_{opt}(\%) = \frac{E_g \sum_0^{\lambda_g} N_{p\lambda} \Delta\lambda}{1000} \times 100 \quad (I.8)$$

Si se multiplica N_p absorbidos por la carga del electrón, q (1.602×10^{-9} C), se obtiene la densidad de corriente fotogenerada (J_L) para un semiconductor dado, expresado en la ecuación (I.9). En esta ecuación se incluye el factor 0.1 para obtener las unidades de mA/cm².

$$J_L(mA/cm^2) = 0.1 \cdot q \cdot \sum_0^{\lambda_g} N_{p\lambda} \Delta\lambda \quad (I.9)$$

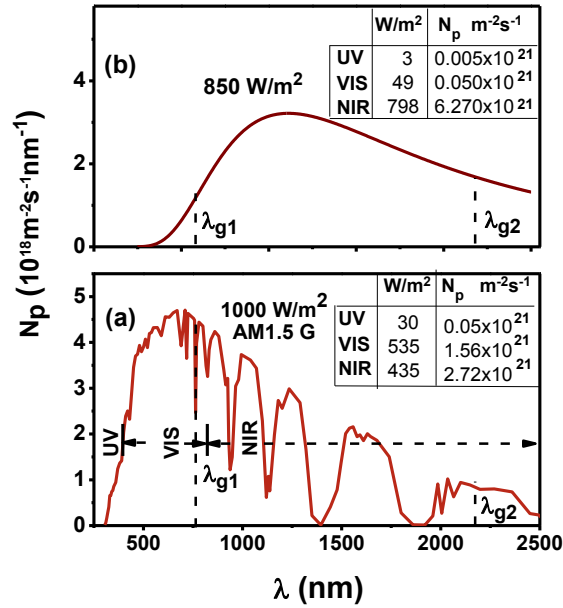


Figura I.3 (a) Distribución espectral del flujo de fotones en la radiación solar AM 1.5 utilizado para la evaluación de la generación de densidad de corriente fotogenerada (J_L) en la heterounión $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ que se describe en el capítulo III. Recuadro: distribución de la intensidad de la radiación y flujo de fotones en la región espectral de UV, VIS, NIR. (b) Distribución espectral del flujo de fotones en la lámpara de tungsteno – halógeno utilizada para la caracterización de la heterounión. Recuadro: distribución de la intensidad de la radiación y flujo de fotones en la región espectral de UV, VIS, NIR.

Aplicando las ecuaciones (I.8) y (I.9) se calculan η_{opt} y J_L asumiendo que todo el N_p en la región $\lambda < \lambda_g$ es absorbido. Pero en la película delgada, la radiación incidente (I_0) es absorbida y transmitida (I_T) dependiendo del α y el espesor de la película (d), de acuerdo a la ecuación (I.10).

$$I_T = I_0 \cdot e^{-\alpha d} \quad (\text{I.10})$$

Por lo tanto en las ecuaciones (I.8) y (I.9) al considerar la ecuación (I.10) que representa al N_p absorbidos en una película delgada se obtienen las ecuaciones (I.11) y (I.12).

$$\eta_{opt}(\%) = \frac{E_g \sum_0^{\lambda_g} N_p \lambda (1 - e^{-\alpha \lambda d}) \Delta \lambda}{1000} \times 100 \quad (\text{I.11})$$

$$J_L(\text{mA/cm}^2) = 0.1 \cdot q \cdot \left[\sum_0^{\lambda_g} N_{p\lambda} (1 - e^{-\alpha\lambda d}) \Delta\lambda \right] \quad (\text{I.12})$$

Empleando las ecuaciones (I.11) y (I.12) se calculó η y J_L para las películas delgadas de PbS ($E_g = 0.49$ eV) y Bi_2S_3 ($E_g = 1.6$ eV), utilizando el α para cada material. Los resultados se muestran en la figuras I.4 considerando los espesores de 100 nm a 1000 nm.

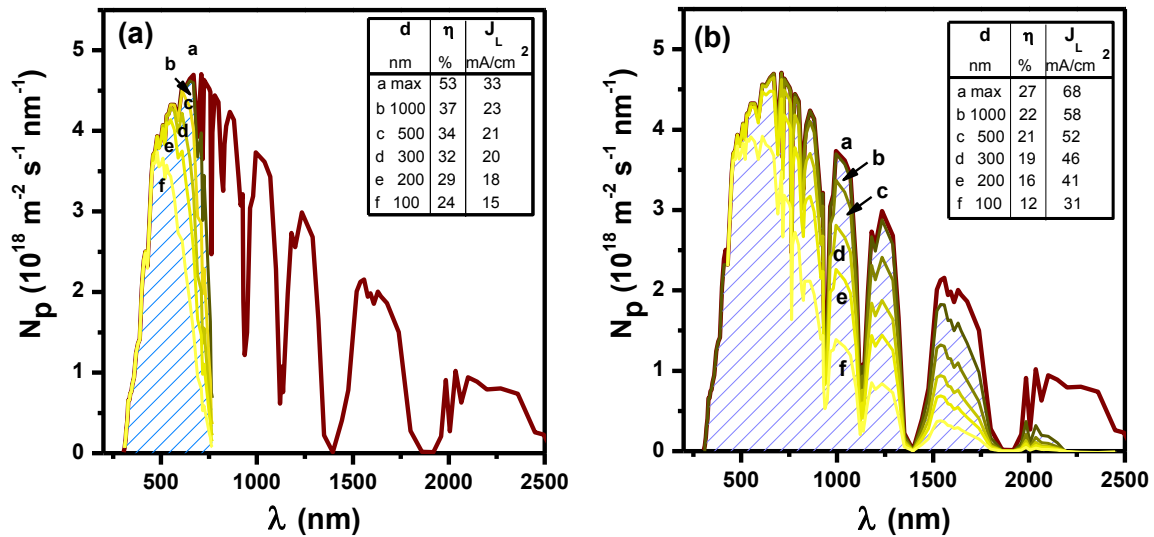


Figura I.4 Eficiencia óptica (η_{opt}) y densidad corriente fotogenerada (J_L) para las películas delgadas de (a) Bi_2S_3 y (b) PbS para los espesores de 100 nm, 200 nm, 300 nm, 500 nm y 1000 nm.

El valor máximo de η_{opt} y J_L para la película de Bi_2S_3 , mencionado en la figura I.4 (a), es de aproximadamente 53% y 33 mA/cm^2 que decrecen al disminuir el espesor. Para la película de PbS el valor máximo de η_{opt} es 27% y el valor máximo de J_L es de 68 mA/cm^2 ya que absorbe mayor parte del espectro de radiación solar.

De la ecuación (I.11) se puede incluir un segundo término que involucre la absorción de N_p que salen del primer semiconductor hacia un segundo semiconductor, obteniendo la ecuación (I.13).

$$\eta_{opt}(\%) = \frac{E_{g1} \cdot \sum_0^{\lambda} g_1 N_{p\lambda} (1 - e^{-\alpha_1 \lambda d_1}) \Delta \lambda}{1000} \times 100 + \frac{E_{g2} \cdot \sum_0^{\lambda} g_2 N_{p\lambda} e^{-\alpha_1 \lambda d_1} (1 - e^{-\alpha_2 \lambda d_2}) \Delta \lambda}{1000} \times 100 \quad (I.13)$$

En forma análoga se incluye un segundo término para el cálculo de J_L de la ecuación (I.12) obteniendo la ecuación (I.14).

$$J_L (mA/cm^2) = 0.1 \cdot q \cdot \left[\sum_0^{\lambda} g_1 N_{p\lambda} (1 - e^{-\alpha_1 \lambda d_1}) \Delta \lambda + \sum_0^{\lambda} g_2 N_{p\lambda} e^{-\alpha_1 \lambda d_1} (1 - e^{-\alpha_2 \lambda d_2}) \Delta \lambda \right] \quad (I.14)$$

En análisis posteriores en el capítulo III de la presente tesis se aplicaran las ecuaciones (I.13) y (I.14) para evaluar los valores teóricos de η_{opt} y J_{SC} en la heterounión de Bi_2S_3/PbS , en el cual ambos materiales funcionan como absorbedores.

I.6 VELOCIDAD DE RECOMBINACION DE PORTADORES DE CARGA

La generación de portadores de carga libres en un semiconductor puede deberse a causas internas (excitación térmica) o externas (radiación electromagnética, aplicación de un campo eléctrico, inyección desde otra zona del material, etc). Los portadores de carga excitados por estímulos externos mayores a los portadores de carga en equilibrio térmico no permanecen indefinidamente en ese estado, ya que existen diversos mecanismos que tienden a hacerlos volver al estado inicial. Son los llamados mecanismos de recombinación [113].

Entre ellos podemos señalar los siguientes:

- *Recombinación radiativa*: encuentro directo entre un electrón y un hueco que se recombinan emitiendo un fotón de energía igual a la E_g (interacción entre dos partículas).
- *Recombinación Auger*: la energía del electrón que se recombina es cedida como energía cinética a otro electrón de la banda de conducción (interacción entre tres partículas).

- *Recombinación vía trampas*: el electrón es capturado por un nivel localizado (trampa), quedando en un estado metaestable y cediendo el exceso de energía a la red, a través de la interacción entre ésta y el estado localizado. Posteriormente dicho nivel puede relajar al capturar un hueco de la banda de valencia, completándose así la recombinación. Toda la energía en exceso se cede a la red.

En el estado estacionario, la velocidad de generación es igual a la de recombinación, manteniéndose constante la concentración de portadores, en cualquier punto del material/unión.

La generación de la densidad de corriente en una heterounión es debida a dos diferentes mecanismos indicados en la ecuación (I.15) para la cinética de los electrones y en la ecuación (I.16) para la cinética de los huecos [113].

$$J_n = q\mu_n n\mathcal{E} + qD_n \frac{\partial \Delta n}{\partial x} \quad (\text{I.15})$$

$$J_p = q\mu_p p\mathcal{E} - qD_p \frac{\partial \Delta p}{\partial x} \quad (\text{I.16})$$

q es la carga del electrón, μ_n y μ_p son la movilidad de los electrones y huecos del semiconductor *tipo - n* y *tipo - p* correspondiente, \mathcal{E} es el campo eléctrico, D_n y D_p son los coeficientes de difusión de los electrones y de los huecos, y $\Delta n = n - n_0$, $\Delta p = p - p_0$ son el incremento de la concentración de los portadores de carga del semiconductor correspondiente debido a electrones y huecos en exceso a la concentración en equilibrio térmico. El primer término de ambas ecuaciones involucra a la J por arrastre (J_{drift}): la presencia de un campo eléctrico provoca el movimiento de los portadores de carga. El segundo término en ambas ecuaciones involucra a la J por difusión (J_{dif}): un gradiente en la concentración de los portadores de carga ocasiona el movimiento de cargas hacia el lado de menor concentración.

Parte de J_n y J_p generada por ambos mecanismos no es colectada y se recombina por los mecanismos antes mencionados. El proceso de colección es determinado por las constantes del material y para J_{dif} puede ser analizado de acuerdo al trabajo realizado por Wolf y Prince [114]. Para el cálculo de J_{dif} aplicado a la heterounión $n - p$ se consideró la figura I.5. Se considera que la generación de J_{dif} se lleva a cabo en el espesor (d) que se encuentra fuera de la zona de deserción (W).

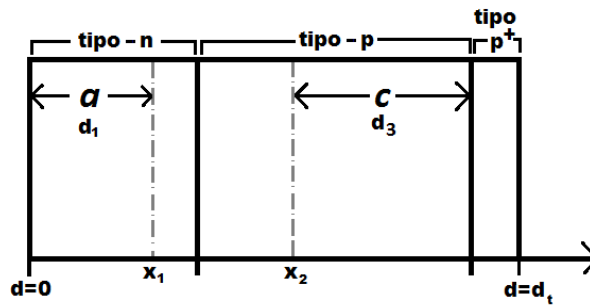


Figura I.5 Esquema transversal de la heterounión del material tipo n y tipo p . Se indica x_1 como la zona de deserción en el material tipo n , x_2 la zona de deserción en el material tipo p ; d es el espesor y d_t es el espesor total.

La ecuación diferencial de difusión planteado por Wolf y colaboradores [114] fue elaborada y resuelta considerando el proceso de difusión de los portadores minoritarios en un semiconductor lo cual resulta en la distribución de los electrones n en un material tipo p (huecos en un material $tipo - n$) expuesta a $N_p(d)$ que entran en el semiconductor en una área cm^2 por segundo en un rango de longitud de onda $d\lambda$:

$$n\left(\frac{d}{L_n}, \lambda\right) = \alpha_\lambda \tau_n N_{p,\lambda} \left[\frac{1}{b_n^2 - 1} e^{-x'_n} \left[e^{(1-b_n)y_n} - e^{(1-b_n)x'_n} \right] + \left[\frac{a_n + 1}{b_n^2 - 1} \left(e^{e^{(1-b_n)y_n} - 1} \right) - \frac{1}{b_n + 1} \right] \left[\frac{\sinh(x'_n - y_n)}{\cosh y_n + a_n \sinh y_n} \right] \right] \quad (I.17)$$

con la connotación: $x'_n = d/L_n$, $y_n = W/L_n$, $a_n = S_n L_n / D_n$ y $b_n = \alpha_\lambda L_n$. Y la distribución de los huecos en el material tipo n es:

$$p\left(\frac{d}{L_p}, \lambda\right) = \alpha_\lambda \tau_p N_{p\lambda} \left[\frac{1}{b_p^2 - 1} e^{-x_p' \left[e^{(1-b_p)y_p} - e^{(1-b_p)x_p} \right]} + \right. \\ \left. \frac{\left[\frac{\alpha_p + 1}{b_p^2 - 1} \left(e^{(b_p - 1)(z - y_p)} - 1 \right) - \frac{1}{b_p + 1} \right] \left[\frac{e^{-b_p z} \sinh(x_n' - y_n)}{\cosh(z - y_p) + \alpha_p \sinh(z - y_p)} \right]} \right] \quad (\text{I.18})$$

con la connotación: $x_p' = d/L_n$, $y_p = W/L_p$, $\alpha_p = S_p L_p / D_p$, $z = d/L_p$ y $b_p = \alpha_\lambda L_p$, donde τ_n y τ_p son los tiempos de vida, D_n y D_p son los coeficiente de difusión para los portadores de carga minoritarios en el material tipo - p y el material tipo - n respectivamente, $L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$ y $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ son la longitud de difusión y S_n , S_p son la velocidad de recombinación superficial en la superficie de los materiales *tipo - n* y *tipo - p*, d es la distancia "from the light-exposed p-type surface" y W es la ancho de la zona de deserción.

La aplicación de las ecuaciones (I.17) y (I.18) permitirá determinar la generación de densidad de corriente por difusión (J_{drift}) en las películas delgadas *tipo - n* y *tipo - p*. Además es posible suponer un valor para S y analizar el efecto sobre la generación de J_{dif} [115, 116]. En la tabla I.5 se dan los valores de algunos parámetros para las celdas de Si y CdTe. Estos valores indican un intervalo en los cuales pueden encontrarse los parámetros de D_n , D_p , L_p , L_n , S_n y S_p para aplicar en las ecuaciones (I.17) y (I.18).

Tabla I. 5 Parámetros de los semiconductores Si y CdTe [115, 116]

Parámetros	Si	CdTe
$\mu_n \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	1450	500
$\mu_p \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$	500	60
$D_n \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	40	25
$D_p \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	2	2
$L_n \text{ cm}$	14	1×10^{-4}
$L_p \text{ cm}$	140	1×10^{-5}
$S_n \text{ cm s}^{-1}$	10^4	10^4
$S_p \text{ cm s}^{-1}$	10^4	-

I.7 ALCANCE DEL PROYECTO

Se Considera que la eficiencia de conversión de la radiación solar a energía eléctrica es máxima para las celdas solares de un semiconductor con $E_g \approx 1.4$ eV. En el caso de J_L tiende a un valor máximo (≈ 68 mA/cm²) para un semiconductor con $E_g \rightarrow 0.5$ eV. La combinación del semiconductor Bi_2S_3 tipo n ($E_g \approx 1.5$ eV) y del semiconductor PbS tipo p ($E_g \approx 0.5$ eV) permitirá la formación de una heterounión $n - \text{Bi}_2\text{S}_3 / p - \text{PbS}$ con los valores de eficiencia y J_L antes mencionados.

El objetivo del proyecto fue estudiar las características de las películas delgadas de Bi_2S_3 y PbS para establecer el diagrama de bandas planas de energía, predecir su comportamiento y evaluar sus características de la celda solar $n - \text{Bi}_2\text{S}_3 / p - \text{PbS}$.

II. Propiedades de las películas delgadas

II.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta la técnica de depósito químico para la obtención de las películas delgadas de Bi_2S_3 y PbS , y el efecto de diferentes parámetros de depósito sobre las propiedades de las películas. El análisis completo y detallado de la caracterización estructural, óptica y eléctrica de las películas delgadas de Bi_2S_3 y PbS permitió calcular los valores de diversas propiedades, tales como α , E_g , E_{Fn} , ρ_p , n_n y σ entre otros. Se establece en este análisis que las películas delgadas mostraron variación de estas propiedades derivadas de la modificación de las condiciones de depósito o tratamientos posteriores al depósito de las películas delgadas. Estos valores tienen una relevante importancia porque permitió establecer un análisis teórico del comportamiento de la heterounión de estas películas. Se incluye también un análisis de la caracterización de las películas delgadas de CdS y ZnS utilizadas en el desarrollo de ciertas estructuras fotovoltaicas.

II.2 DETALLES EXPERIMENTALES

II.2.1 Depósito de las películas delgadas

El depósito químico es un método sencillo para la obtención de las películas delgadas de calcogenuros de metales. Se requiere una solución acuosa y un sustrato sobre el cual se depositara la película. El mecanismo del depósito químico involucra la formación de complejos de metales y su disociación resultando en aniones libres. Su reacción de estos con aniones de calcogenuros resulta en la formación de moléculas aisladas que se agrupan y eventualmente forman un cristal o partícula que constituyen la película. Esto permite que la velocidad de crecimiento de la película puede ser controlada por la temperatura de la solución y la concentración del agente acomplejante. Estas características permiten la factibilidad para la aplicación del depósito en áreas grandes y su uso en sustratos con diversas geometrías. Esta técnica fue utilizada para la obtención de las películas delgadas del presente trabajo.

A) Película delgada de Bi_2S_3

La fórmula desarrollada por el grupo de trabajo Nair et. al. [85] para el depósito de la película de Bi_2S_3 se muestra en la tabla II.1. La película puede ser depositada a temperatura ambiente ($\approx 25^\circ\text{C}$) o a una temperatura de 40°C , obteniendo espesores de hasta 210 nm. Dependiendo a la temperatura de depósito se requirió una duración de depósito de 20 h (25°C) o 2 h (40°C) para alcanzar un máximo espesor de aproximadamente 210 nm.

Tabla II.1 Reactivos para el depósito de películas delgadas de Bi_2S_3 .

Reactivos	Marca	Concentración	Cantidad
nitrate de bismuto: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$	Aldrich	0.5 M	10 ml
trietanolamina: $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$, TEA	J. T. Baker	50%	8 ml
tioacetamida: $\text{H}_3\text{C.C}(\text{S})\text{NH}_2$, TA	-	1 M	8 ml
agua destilada			74 ml
Total			100 ml

No se determinó una dependencia de la temperatura de depósito sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de la película, por lo que en este trabajo se optó por utilizar la temperatura de depósito a 40°C. En la tabla II.2 se muestra los espesores que se alcanzan en diferentes duraciones de depósito a 40°C.

Tabla II.2 Duración de depósito y espesor de la película delgada de Bi₂S₃.

Duración de depósito h	Espesor nm
0.5	70
1.0	120
1.5	160
2.0	210

B) Película delgada de PbS

Para el depósito de la película delgada de PbS en este trabajo se utilizó la fórmula desarrollada por el grupo de trabajo Nair et. al., con los reactivos indicados en la tabla II.3 [97]. En esta fórmula el nitrato de plomo es una fuente de iones Pb²⁺, el hidróxido de sodio es un acomplejante para los iones Pb²⁺, tiourea (TU) como fuente de iones S²⁻ y trietanolamina (TEA) como acomplejante para el ion de Pb²⁺.

Tabla II.3 Reactivos para el depósito de la película de PbS [96].

Reactivos	Marca	Concentración	Volumen
nitrato de plomo: Pb(NO ₃) ₂	J. T. Baker	1M	5 ml
hidróxido de sodio: NaOH	J. T. Baker	1M	20 ml
tiourea : (NH ₂) ₂ CS, TU	Fermont	1M	6 ml
trietanolamina: N(C ₂ H ₄ OH) ₃	J. T. Baker	1M	4 ml
agua destilada			65 ml
Total			100 ml

En la elaboración de la película delgada de PbS se reportó en el trabajo previo de la maestría una fuerte dependencia de las propiedades de la película con la temperatura de depósito. A mayor temperatura se presenta una mayor σ de la película de PbS en el

intervalo analizado de 10°C hasta 40°C; los valores se muestra en la tabla II.4 [75]. La duración de depósito dependerá de la temperatura y el espesor que se requiera. En el desarrollo de la presente tesis se utilizó el depósito de PbS a dos diferentes temperaturas que se identificaron como PbS(A) al depósito a 25°C y PbS(B) a 40°C.

Tabla II.4 Conductividad de la película de PbS (≈ 200 nm) a diferentes temperaturas de depósito y la duración de depósito que se requiere para obtener un espesor de 200 nm.

Temp. de depósito °C	Conductividad (Ωcm) ⁻¹	Duración de depósito h
10°C	5.4×10^{-4}	185
25°C	0.06	18
30°C	0.19	3
40°C	0.40	2

C) Película delgada de CdS

Para el depósito de la película delgada de CdS se cuenta con dos fórmulas que contienen dos diferentes acomplejantes. En ambas formulaciones se utiliza nitrato de cadmio como fuente de iones Cd^{2+} . Como agente acomplejante es posible utilizar TEA [117] ó citrato de sodio [118], teniendo como resultado una estructura cristalina predominante cubica para el primer acomplejante ó predominante hexagonal para el segundo acomplejante. Se utilizará solo la formulación de citrato (tabla II.5), debido a que presenta un mayor valor de E_g y se han conseguido mejores valores de V_{OC} con este material. Se realizó el depósito a una temperatura de 80°C. Los espesores que se obtienen a esta temperatura bajo diferentes duraciones de depósito se muestran en la tabla II.6.

Tabla II.5 Reactivos para el depósito de películas delgadas de CdS [118].

Reactivos	Marca	Concentración	Volumen
nitrate de cadmio: $Cd(NO_3)_2$	J. T. Baker	0.1 M	25 ml
citrate de sodio: $HOC(COONa)(CH_2COONa)_2$	Fermont	1 M	15 ml
hidróxido de amonio: NH_4OH	J. T. Baker	28 – 30%	2 ml
tiourea: $(NH_2)_2CS$	Fermont	1 M	5 ml
agua destilada			53 ml
Total			100 ml

Tabla II.6 Valores de espesores de la película de CdS depositada a 80°C a diferentes duraciones de depósito.

Duración de depósito h	Espesor (d) nm
1	100
2	160
3	210
4	240
5	300

D) Película delgada de ZnS

El depósito de la película de sulfuro de zinc (ZnS) puede ser realizado a diferentes temperaturas, obteniendo a cualquier temperatura un espesor terminal de no más de 200 nm. Al no presentar una dependencia de las propiedades de la película con la temperatura de depósito se optó por usar 60°C para disminuir el tiempo de depósito. Para el desarrollo del presente trabajo se realizó el depósito de ZnS en base a la fórmula que se presenta en la tabla II.7 [119, 120]. Los espesores obtenidos con esta formulación se presentan en la tabla II.8.

Tabla II.7 Reactivos para el depósito de películas delgadas de ZnS [119].

Reactivos	Marca	Concentración	Volumen
sulfato de zinc: $Zn(SO_4)_2$	J. T. Baker	1 M	5 ml
trietanolamina: $N(C_2H_4OH)_3$, TEA	J. T. Baker	50 %	5.4 ml
solución pH 10 ($NH_3(ac)/NH_4Cl$)	-	-	4.4 ml
tioacetamida: $H_3C.C(S)NH_2$, TA	-	1 M	2 ml
agua destilada			83.2 ml
Total			100 ml

Tabla II.8 Valores de espesores de la película de ZnS depositada a 60°C con diferentes duraciones de depósito.

Duración de depósito h	Espesor nm
1	40
2	70
3	100
4	130
5	160

E) Película delgada de SnS

Se utilizó la película de sulfuro de estaño (SnS) para el depósito multicapa de Bi_2S_3/SnS . Se observó que esta multicapa presenta propiedades ópticas eléctricas apropiadas para su posible aplicación en una estructura fotovoltaica.

Para el depósito de SnS se han desarrollado dos formulaciones. La diferencia principalmente en estas dos formulaciones es que presentan dos diferentes solventes para la sal cloruro de estaño. Para la fórmula A se maneja como solvente una mezcla de ácido acético/ácido clorhídrico [121], mientras que en la fórmula B se utiliza la acetona [64]. Esto da como resultado diferentes propiedades ópticas, eléctricas y estructurales para la película de SnS. La película obtenida por el *baño A* presenta E_g de 1.7 eV directa prohibida, σ_d de $6 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y σ_p de $6 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, las cuales no se modifican al hornear la muestra en nitrógeno. Mientras la película de la fórmula B presenta E_g indirecta de 1.12 eV, patrones de XRD que corresponden a la carta del mineral

herzenbergita, σ_d de $1.4 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y σ_p de $2 \times 10^{-4} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. Al hornear la película en nitrógeno a 200-250°C, éstas conductividades se incrementan a: $\sigma_d = 2 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_p = 6 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. En el presente trabajo se limitará a trabajar con la formulación B, que se presenta en la tabla II.9.

Tabla II.9 Reactivos para el depósito de la película delgada de SnS formula (B) [122].

Reactivos	Marca	Concentración	Cantidad
cloruro de estaño: SnCl ₂	J. T. Baker	99.5% pureza	1 g
acetona: CH ₃ (CO)CH ₃	J. T. Baker	CONC	5 ml
trietanolamina: N(C ₂ H ₄ OH) ₃ , TEA	J. T. Baker	50%	12 ml
agua destilada			65 ml
tioacetamida: H ₃ C.C(S)NH ₂ , TA	-	1M	8 ml
Amonio acuoso: NH ₃ (ac)	J. T. Baker	4M	10 ml
Total			100 ml

II.3 CARACTERIZACIÓN

II.3.1 Estructural y morfológica

El análisis elemental de las películas que se hizo en un microscopio electrónico de barrido Philips FEG-XL30 con un analizador de dispersión de energía de XRF (EDX). Para el análisis morfológico se utilizó un equipo de emisión de campo microscopía electrónica de barrido (Hitachi S-FESEM-5500) para confirmar el espesor de la película y para estudiar la morfología de la superficie de las mismas. Se evaporó una película de oro de 4 nm sobre las películas para realizar este análisis.

Los patrones de Difracción de Rayos X (XRD) de las películas delgadas se midieron en un difractómetro Rigaku D/MAX-2200 en la configuración de haz rasante (incidencia, 2°) con radiación de Cu-K_α (0.15604 nm). El diámetro medio de cristal en las películas se evaluó utilizando el software (*JADE versión 6.5*), con la fórmula de Scherrer, teniendo en cuenta la ampliación instrumental evaluado con un estándar de hexaboruro de lantano

(LaB₆ - SRM 660a - diámetro de cristal 200-500 nm) y elimina la contribución del componente K_{α2} en los picos de difracción.

II.3.2 Caracterización óptica

La transmitancia óptica (T , aire en el haz de referencia) y la reflectancia especular (R , espejo frontal de aluminio en el haz de referencia) de las películas se midió en el intervalo espectral de 250-2500 nm en un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 PC. El haz de luz incidente es del lado de la película. El coeficiente de absorción óptica (α), se estimó a partir de R , T y el espesor de la película (d) teniendo en cuenta las reflexiones múltiples dentro de la película.

II.3.3 Caracterización eléctrica

Se colocaron sobre la película un par de electrodos de pintura de plata coloidal con 5 mm de largo y 5 mm de separación para la medición de σ_d y σ_p de los materiales. Una vez que estabilizó el valor de la corriente de la película en la oscuridad, se midió la corriente durante 60 s con un voltaje aplicado de 1 V (PbS), 5 V (Bi₂S₃) y 10 V (CdS y ZnS) y posteriormente durante 60 s bajo iluminación con intensidad de 850 W/m² (lámpara de tungsteno – halógeno a una temperatura de \approx 3300 K) del lado de la película, y a continuación otros 60 s en la oscuridad. Los datos fueron adquiridos cada 1 s utilizando una fuente de voltaje programable Keithley 230 y un multímetro digital Keithley 619 enlazado con una computadora. Usando el valor d de la película, estos datos fueron convertidos a σ_d y σ_p . La movilidad Hall y concentraciones de portadores de carga se determinaron utilizando equipos de efecto Hall MMR Technology H-50 a 0.17 T en la configuración de Van der Pauw. Se colocaron contactos eléctricos en las esquinas de la muestra de 1 cm².

II.3.4 Tratamiento post depósito de las películas delgadas

Se realizaron diversos tratamientos posteriores al depósito de las películas delgadas de Bi_2S_3 , CdS y ZnS. Para las películas delgadas de CdS y ZnS se realizó un tratamiento térmico con la finalidad de obtener la oxidación parcial. Las condiciones del tratamiento térmico fueron 450°C durante 30 min para la película de CdS y durante 15 a 60 min para la película de ZnS, acorde a lo reportado con anterioridad [118, 120].

Para la película de Bi_2S_3 se realizó tratamiento térmico y tratamiento con una solución que contenía iones de Sn y TEA, (TEA/Sn).

Se ha reportado anteriormente por el grupo de trabajo Nair et. al. que las películas delgadas de Bi_2S_3 requieren tratamiento térmico para el cambio en la fase cristalina, subsecuentemente esto también proporciona un aumento en σ [86]. La temperatura reportada para obtener el cambio en la fase cristalina es $\approx 200^\circ\text{C}$ en el tratamiento térmico en aire o en nitrógeno. Sin embargo se realizó un ensayo del tratamiento térmico con el objetivo de analizar el efecto del cambio de las propiedades de la película de Bi_2S_3 aplicado al desarrollo de las estructuras fotovoltaicas. El tratamiento térmico en presencia de aire se realizó en el intervalo de 150 a 250°C y en nitrógeno de 200 a 250°C . Se identificará como (A) Bi_2S_3 a la película delgada sin tratamiento térmico, (X) Bi_2S_3 a la película con tratamiento térmico en aire y (N) Bi_2S_3 a las películas hornada en nitrógeno.

El tratamiento de la película de Bi_2S_3 con la solución de TEA/Sn surgió como resultado del desarrollo del presente proyecto. Se realizó un análisis del efecto de este tratamiento sobre las propiedades eléctricas de la película delgada de Bi_2S_3 . Se identifica como $\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{TEA/Sn}$.

II.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

II.4.1. Película delgada de Bi_2S_3

II.4.1.1 Caracterización estructural y morfológica

La figura II.1(a) muestra el patrón de XRD del sustrato utilizado para el depósito de las películas y en la figura II.1(b) se muestra el patrón de XRD de la película $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ con espesor de 200 nm. La comparación entre ambos patrones indicó que la película de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ presenta una estructura casi amorfa, con tamaños de granos < 3 nm. La película no mostró ningún pico definido que se pudiera comparar con el archivo del patrón de difracción de rayos X (PDF 17 – 0320) correspondiente al mineral bismutinita Bi_2S_3 .

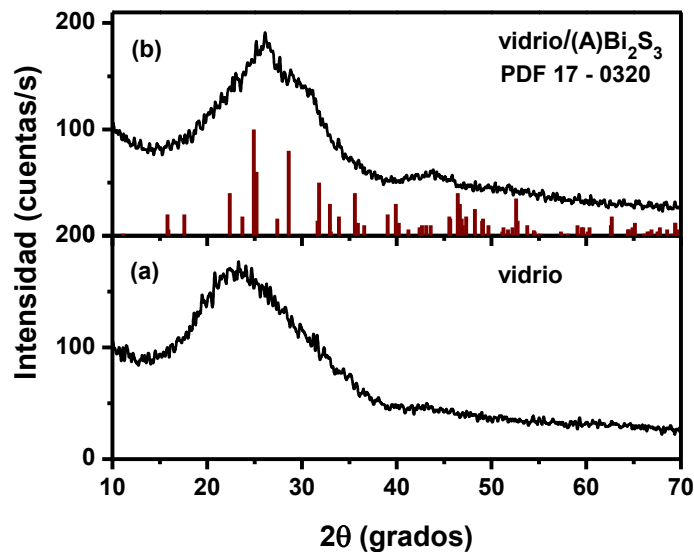


Figura II.1 Patrón de XRD del (a) vidrio utilizado como sustrato, y (b) la película de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ de 200 nm (sin tratamiento térmico) y el PDF 17 – 0320 correspondiente a bismutinita Bi_2S_3 (ortorrómbica).

La figura II.2 (a) y (b) muestran los resultados del análisis EDX de la composición elemental de la película delgada de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$ de aproximadamente 160 nm. La presencia de Si, O, y Na se asocia con el sustrato de vidrio utilizado para el depósito. Pero la

presencia de carbono (en C-K_α, 0.282 keV) se estima es debida a los residuos del baño químico.

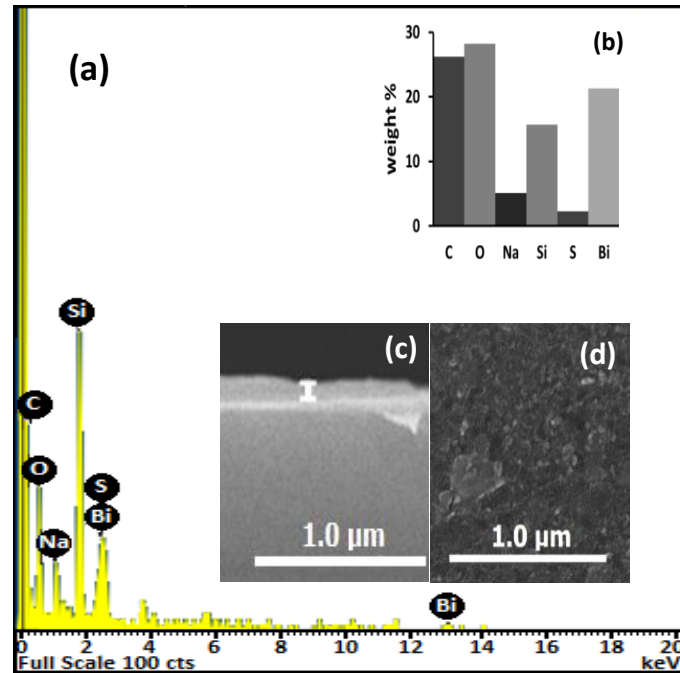


Figura II.2 (a) Medición de EDX de la película delgada de (A)Bi₂S₃ con espesor de 160 nm, (b) estimación de la composición elemental de la película, (c) vista de la sección trasversal y (d) morfología superficial de la película.

La figura II.2 (c) muestra una imagen de la sección transversal de la película (A)Bi₂S₃ que confirma el espesor de 160 nm y en la figura II.2(d) muestra la morfología de la superficie, sin poros en el factor de escala utilizada.

II.4.1.2 Caracterización óptica

Se utilizó los valores de T , R y d de la película delgada (A)Bi₂S₃ para calcular α , aplicando la ecuación (II.1) de múltiples reflexiones. Fueron analizados películas con los espesores de 70 a 210 nm para esta película.

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

La figura II.3 muestra los valores de α contra $h\nu$ para (A)Bi₂S₃ con los diferentes espesores analizados. Se consideró que E_g se encuentra en el eje $h\nu$ cuando $\alpha \rightarrow 0$. El recuadro inferior de la figura II.3 muestra los valores de E_g estimado para cada espesor de la película (A)Bi₂S₃ analizado. Se observa una variación significativa de E_g con el espesor de la película, se considera que es debido al aumento del tamaño de grano con el aumento del espesor.

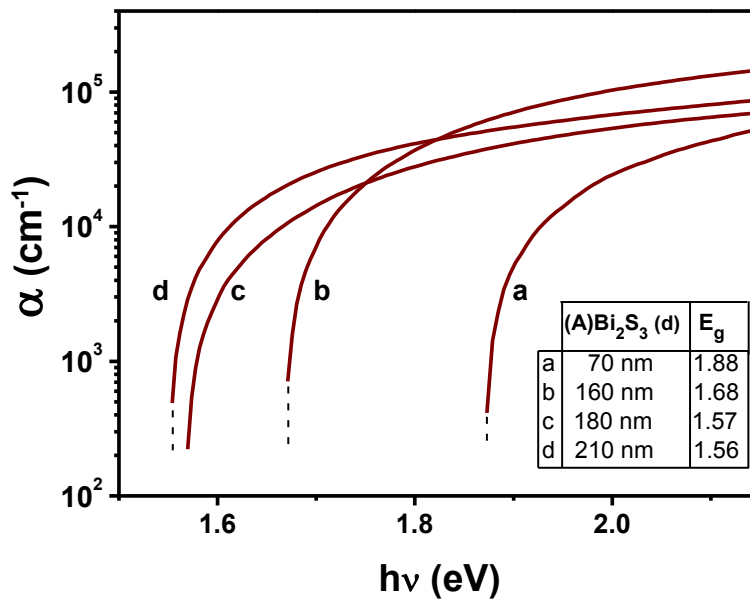


Figura II.3 Coeficiente de absorción (α) de la película (A)Bi₂S₃ con variación de $d = 70$ nm, 160 nm, 180 nm y 210 nm.

Para la película (A)Bi₂S₃ de 160 nm se determinó el tipo transición de E_g a través de la gráfica de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$, considerando E_g directa con transiciones permitidas ($m = 2$) y transiciones prohibidas ($m = \frac{2}{3}$), y para E_g indirecta con transiciones permitidas ($m = \frac{1}{2}$) y transiciones prohibidas ($m = \frac{1}{3}$). La figura II.4 muestran las gráficas obtenidas para cada tipo de transición. Se realizó el análisis de regresión lineal de las gráficas de la figura II.4 en el intervalo de 1.71 a 1.76 para $h\nu$. Los resultados muestran una mejor correlación

lineal (R) 0.9998 para la figura II.14 (b), por lo que consideramos que la película (A)Bi₂S₃ presenta E_g de 1.68 eV con transiciones directas prohibidas.

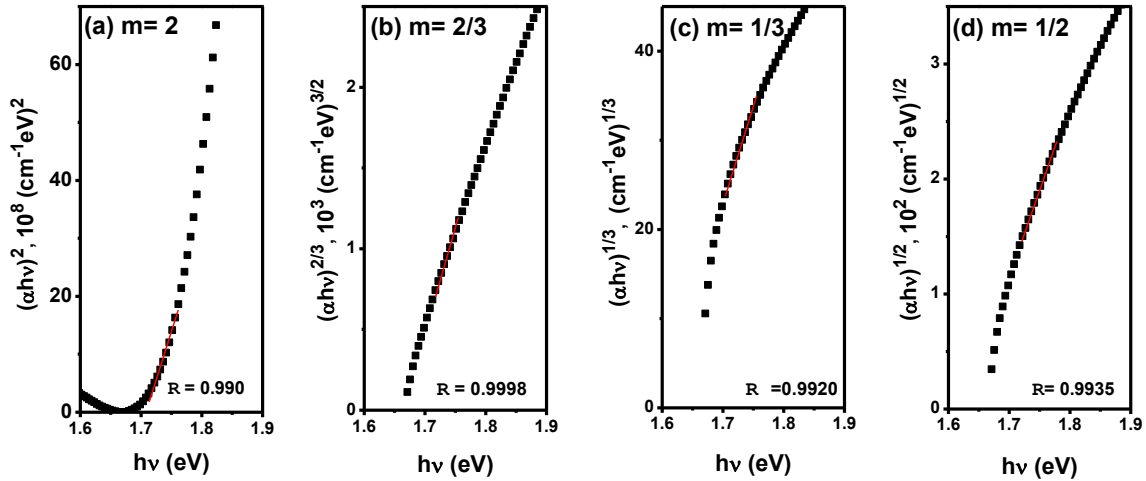


Figura II.4 Graficas de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ para la película (A)Bi₂S₃ (160 nm) considerando (a) $m = 2$, (b) $m = 2/3$, (c) $m = 1/2$ y (d) $m = 1/3$. Se incluye el valor de la correlación lineal (R) para cada caso.

II.4.1.3 Caracterización eléctrica

La figura II.5 muestra la σ para la película (A)Bi₂S₃ estimada a través de la medición de la fotorrespuesta. En esta figura se aprecia la diferencia entre σ_d y σ_p es de dos órdenes de magnitud para todos espesores analizados, indicando que es un material fotosensible. La disminución marcada de σ_p al finalizar el periodo de iluminación indica la ausencia de retención de los portadores fotogenerados en la película. Los valores de σ para (A)Bi₂S₃ con espesor de 210 nm coinciden con los datos reportados anteriormente por el grupo [86]. Para los espesores menores a 210 no se tiene reporte de la caracterización eléctrica.

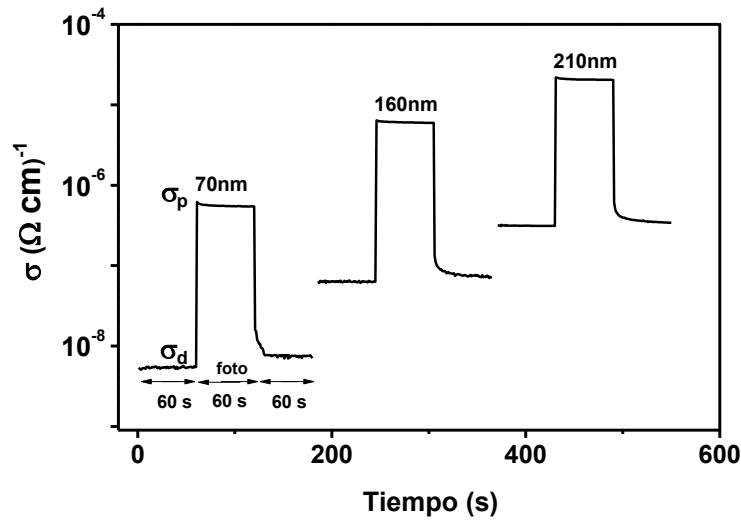


Figura II.5 Conductividad (σ) de la película de (A)Bi₂S₃, con tres diferentes espesores, en oscuridad (primeros 60 s), bajo iluminación (siguientes 60 s) y subsecuentemente en oscuridad (últimos 60s).

Se estimó el producto de movilidad–tiempo de vida ($\mu\tau$) de los electrones fotogenerados en (A)Bi₂S₃. La tasa de generación de los pares electrón – huecos en la película en estado estable de iluminación (G) es igual a N_p/d para un espesor de película d . El valor de N_p se consideró corresponde a $h\nu \geq E_g$ de cada caso. A partir de la ecuación (II.2) se obtuvo el valor de $\mu\tau$.

$$\Delta\sigma = G \cdot \mu\tau \cdot q \tag{II.2}$$

donde $\Delta\sigma$ es la diferencia entre σ_d y σ_p , μ corresponde a $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ determinada en la medición del Efecto Hall, y q es la carga del electrón. El producto $\mu\tau$ estimado para las películas se muestran en la tabla II.10.

Tabla II.10 Valores del producto $\mu\tau$ para la película de (A)Bi₂S₃ de diferentes espesores.

d nm	σ_p $(\Omega\text{m})^{-1}$	σ_d $(\Omega\text{m})^{-1}$	$\Delta\sigma$ $(\Omega\text{m})^{-1}$	E_g eV	N_p $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	G $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$\mu\tau$ $\text{m}^2 \text{ V}^{-1}$
70	5.4×10^{-5}	5.3×10^{-6}	4.9×10^{-5}	1.88	2.4×10^{20}	3.4×10^{27}	8.9×10^{-14}
160	5.9×10^{-4}	6.3×10^{-6}	5.8×10^{-4}	1.68	3.9×10^{20}	2.4×10^{27}	1.7×10^{-12}
210	2.1×10^{-3}	3.2×10^{-5}	2.1×10^{-3}	1.56	5.8×10^{20}	2.8×10^{27}	4.7×10^{-12}

La película (A)Bi₂S₃ con espesor de 210 nm presentó el más alto valor de $\mu\tau = 4.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ en comparación a $8.9 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ para la película de 70 nm. Se puede asociar esta diferencia significativa en $\mu\tau$ al posible cambio del tamaño de grano en las películas y a la recombinación en la fronteras de grano de los portadores de carga fotogenerados. Se considera que en el aumento del espesor se presenta un aumento en el tamaño de grano por lo que μ incrementa. Este resultado es concordante con el valor de E_g obtenido en el apartado anterior donde se observa la influencia del tamaño de grano de la película.

II.4.2 Película delgada de PbS

II.4.2.1 Caracterización estructural y morfológica

Los patrones de XRD para las películas delgadas de PbS(A) y PbS(B), con espesor de 200 nm en ambos casos, se dan en la figura II.6 (a) y (b) respectivamente. Estos materiales son cristalinos y el difractograma de XRD coincide con los picos del mineral galena (PbS, PDF 5-592). El tamaño de grano del cristal de PbS(A) fue de 16 nm y para la PbS(B) fue de 19 nm. Se estimaron estos valores a partir del pico debido a los planos (200) utilizando el software de *JADE*, aplicando la corrección de ampliación instrumental y el componente del pico Cu-K α_2 .

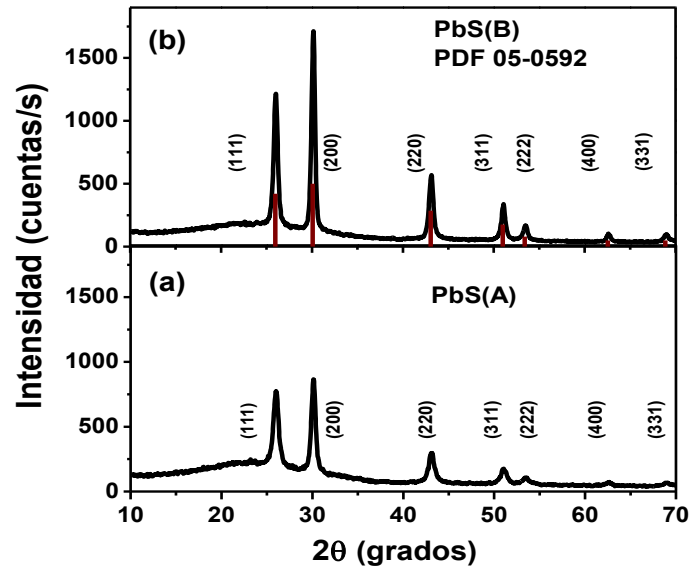


Figura II.6 Patrón de XRD para las películas (a) PbS(A) y (b) PbS(B).

En la figura II.7 (a) y (c) se muestra la vista de la sección transversal y la morfología de la superficie de una película de PbS(A) de espesor de 200 nm; en (b) y (d) las figuras correspondientes a la película PbS(B). Hay una diferencia notable en la morfología de la superficie de las películas PbS(A) y PbS(B) constituida por partículas de tamaño medio de 100 nm en (c) y 300 nm en (d) respectivamente. Estas partículas son aglomerados de cristales, que no se alcanza a distinguir debido al límite de la resolución del equipo FESEM utilizado. Para obtener una mayor resolución se requeriría de transmisión de alta resolución de microscopía electrónica (HRTEM), como se discute en la referencia [24]. Los resultados de XRD de la figura II.6 y el tamaño de cristal de 16 nm y 19 nm evaluados para las películas sugiere que las partículas de 100 – 300 nm son aglomerados de cristales de ≈ 20 nm de diámetro.

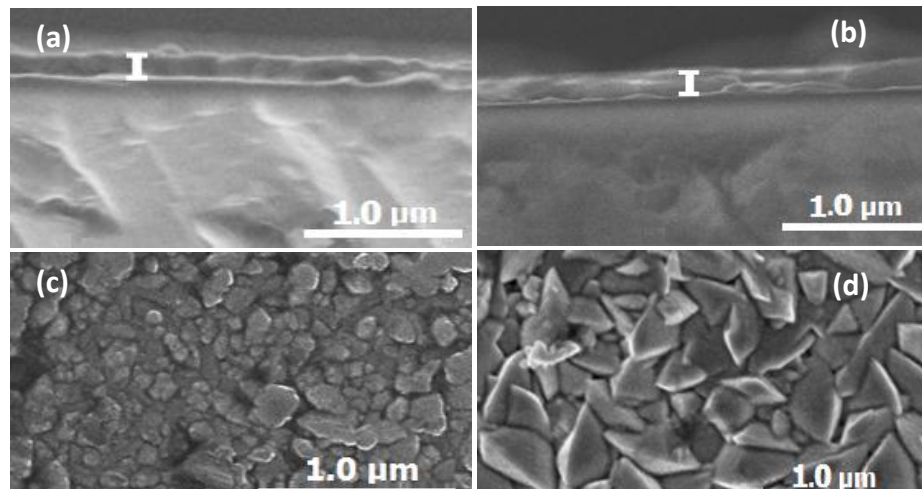


Figura II.7 Vistas transversal de la película (a) PbS(A) y (b) PbS(B), y la morfología superficial de las películas (c) PbS(A) y (d) PbS(B).

II.4.2.2 Caracterización óptica

La figura II.8 presenta las curvas de α contra $h\nu$ para las películas PbS(A) y PbS(B). Se estima que el valor de E_g se encuentra en el eje $h\nu$ cuando $\alpha \rightarrow 0$ en cada caso. Al graficar $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ para determinar el tipo de transición de E_g se estableció que se presenta transiciones directa prohibidas ($m = 2/3$) para ambas películas. Se determinaron los valores de 0.49 eV para PbS(A) con $R = 0.999$ y 0.58 eV para PbS(B) con $R = 0.999$ como se observa en el recuadro insertado en la figura II.8. La diferencia entre el valor de E_g para cada película se atribuye a la variación del tamaño de grano, que se aprecia en la figura II.7.

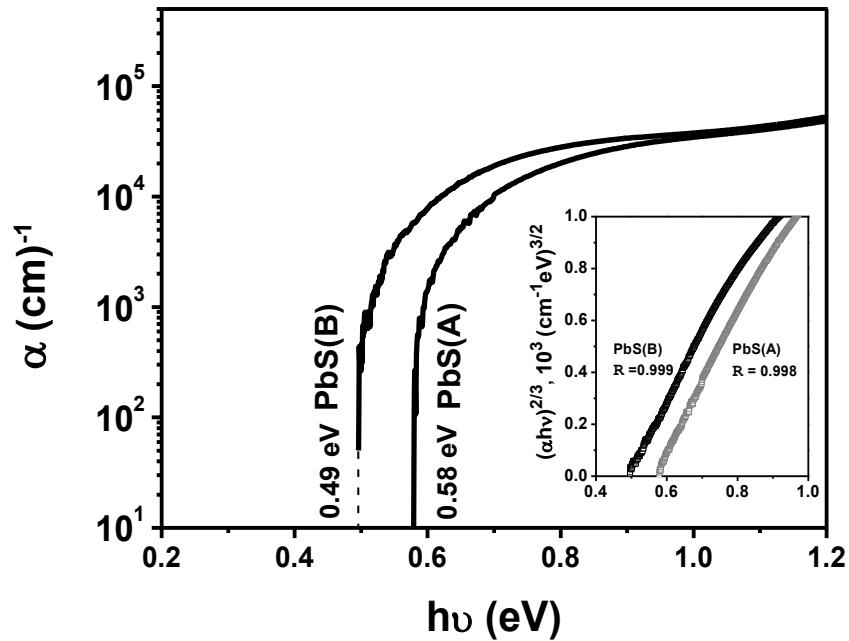


Figura II.8 Coeficiente de absorción (α) para las películas de PbS(A) y PbS(B), el cuadro insertado corresponde a $(\alpha h\nu)^{2/3}$ y el valor de la regresión lineal (R) para cada película.

II.4.2.3 Caracterización eléctrica

La figura II.9 muestra σ_p y σ_d para las películas de PbS(A) y PbS(B). La diferencia entre estos valores en las películas delgadas de PbS son menos prominentes debido al alto valor σ_d . Se considera que la temperatura de depósito afectan a σ_d y σ_p de una manera significativa: $0.06 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para la película (A) y $0.48 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para la película (B) del mismo espesor (200 nm). Esto es esperado, porque el material con mayor E_g (0.57 eV, en comparación con 0.49 eV) tiene un diámetro de cristal menor, 16 nm, contra 19 nm para PbS depositados a 40°C .

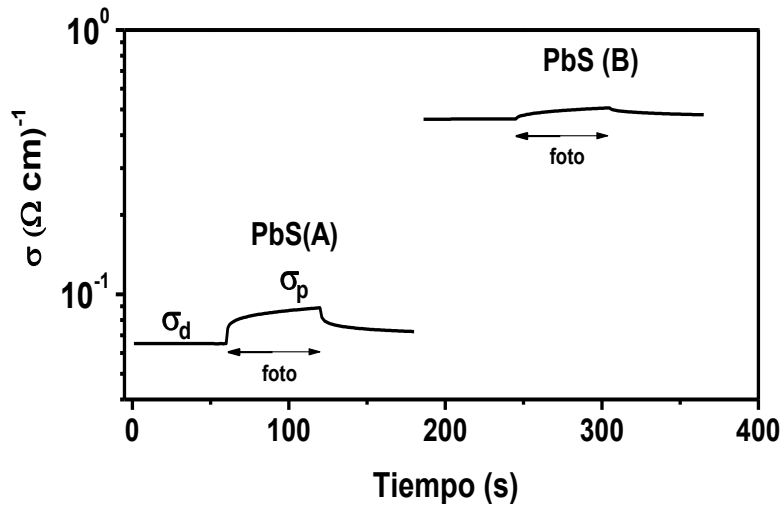


Figura II.9 Conductividad (σ) de la película PbS(A) y PbS(B), en oscuridad y bajo iluminación.

El producto $\mu\tau$ estimado para las películas PbS(A) y PbS(B) se muestran en la Tabla II.11. En las películas de PbS se determinó $\mu = 3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, en la medición del Efecto Hall. Así, el tiempo de vida de los portadores en las películas de PbS es de $2\text{-}5 \times 10^{-6} \text{ s}$. La movilidad de arrastre en general es más alta para los materiales con mayor diámetro cristalino, por lo que provocaría a un mayor σ_d .

Tabla II.11 Valores del producto $\mu\tau$ para las películas PbS(A) y PbS(B).

Película	σ_p ($\Omega \text{ m}^{-1}$)	σ_d ($\Omega \text{ m}^{-1}$)	$\Delta\sigma$ ($\Omega \text{ m}^{-1}$)	E_g eV	N_p $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$	G $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-3}$	$\mu\tau$ $\text{m}^2 \text{ V}^{-1}$
PbS(A)	8.8	6.5	2.3	0.56	4.1×10^{21}	2.1×10^{28}	7.0×10^{-10}
PbS(B)	48	46	2.0	0.49	4.7×10^{21}	2.3×10^{28}	5.7×10^{-10}

II.4.3 Películas delgadas de CdS y ZnS

II.4.3.1 Caracterización estructural

La figura II.10 (a) – (d) muestra los patrones de XRD para las películas de CdS, CdS/CdO, ZnS, ZnS/ZnO respectivamente. La película de CdS sin tratamiento térmico

presenta picos de baja intensidad que corresponden al PDF 41 – 1049 reportada para CdS con estructura hexagonal (hex). Cuando esta fue horneada en aire, presentó la formación de una capa superficial de CdO con estructura cúbica y los picos correspondientes a CdS (hex) presentaron un aumento de intensidad [118, 123]. La película de ZnS no presentó picos sin tratamiento térmico, pero una vez hornada esta película, mostró picos correspondientes a ZnO. Estos resultados concuerdan con lo reportado anteriormente por el grupo de trabajo [120].

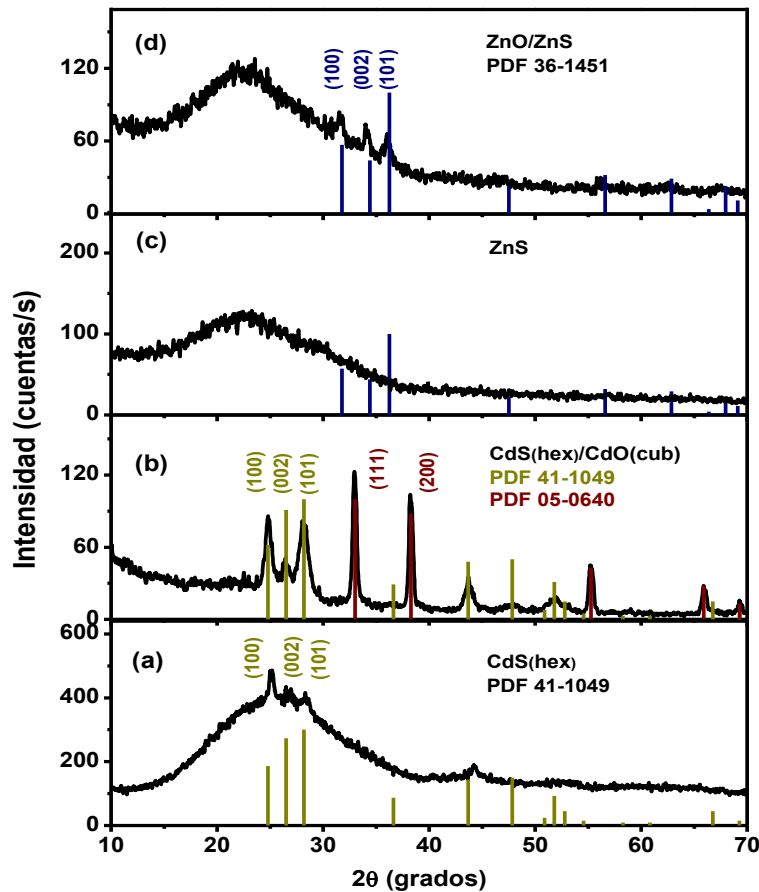


Figura II.10 Patrón de XRD de las películas (a) CdS y el patrón PDF 41 – 1049 correspondiente a CdS (hexagonal), (b) CdS/CdO, patrón PDF 41 – 1049 y patrón PDF 5 – 0640 correspondiente a CdO (cubico); (c) ZnS y (d) ZnS/ZnO y el patrón PDF 36 – 1451 de ZnO (hex).

II.4.3.2 Caracterización óptica

Las curvas de α contra $h\nu$ de las películas de CdS, CdS/CdO, ZnS y ZnS/ZnO se dan en la figura II.11. El valor de E_g del material es estimado del eje $h\nu$ cuando $\alpha \rightarrow 0$, como se indica en esta figura. Estos materiales ventanales presentaron transiciones ópticas a través de E_g directa de 2.6 eV para CdS y 3.5 eV para ZnS. La conversión parcial a óxidos de las películas presentó una disminución del valor de E_g a 2.3 eV para CdS/CdO y 3.4 eV para ZnS/ZnO.

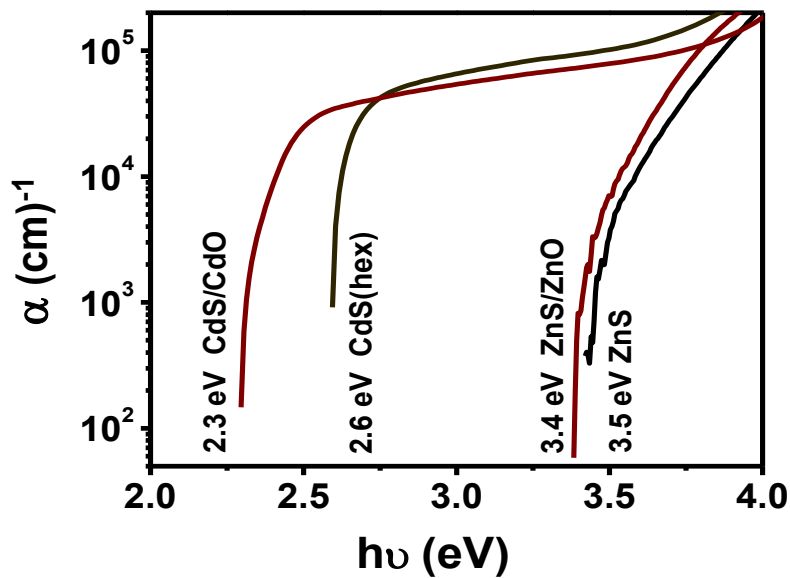


Figura II.11 Coeficiente de absorción (α) para las películas de CdS, CdS/CdO, ZnS y ZnS/ZnO.

II.4.3.3 Caracterización eléctrica

La figura II.12 corresponde a σ_d y σ_p para las películas CdS, CdS/CdO, ZnS y ZnS/ZnO. La película de CdS presentó una alta fotosensibilidad al tener $\sigma_d = 1.1 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ que aumenta hasta $\sigma_p = 3 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ al ser iluminada. La disminución paulatina de σ para la película de CdS posterior a los 60 s de iluminación indica la posible presencia

de centro de retención por trampas profundas de los portadores de carga. La oxidación parcial del CdS/CdO presentó un mínimo aumento en $\sigma_d = 1.3 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y una considerable disminución de $\sigma_p = 4 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ comparada la película CdS, representando una disminución en la fotosensibilidad de la película. Sin embargo, en CdS/CdO al interrumpir la iluminación se observa una disminución más abrupta de σ , por lo que cuenta con centros de recombinación creados por el horneado.

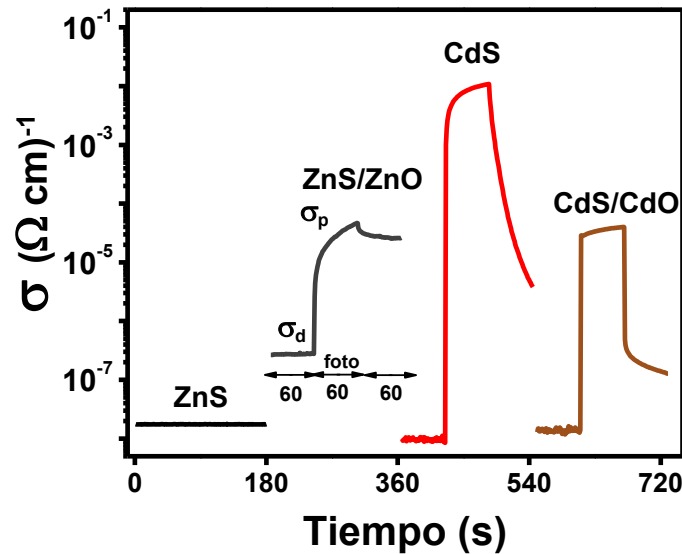


Figura II.12 Conductividad (σ) de las películas de CdS y ZnS en oscuridad y bajo iluminación.

La película de ZnS no presentó un cambio entre los valores de σ_d y σ_p con un valor igual a $5 \times 10^{-8} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, por lo que se puede decir que la película no es fotosensible. Al ser sometido a tratamiento térmico para su oxidación parcial para formar la película ZnS/ZnO se presentó un aumento de $\sigma_d = 2.7 \times 10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ además de presentar $\sigma_p = 5.1 \times 10^{-5} (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

II.4.4 Tratamiento pos –depósito para la película de Bi_2S_3 .

Es importante mencionar que se observó una pérdida del espesor de la película de Bi_2S_3 ocasionada por el tratamiento térmico. En la tabla II.12 se muestran los espesores finales que se obtuvieron para el tratamiento térmico a 250°C por 15 min en aire ((X) Bi_2S_3) o en nitrógeno ((N) Bi_2S_3) partiendo de una película de (A) Bi_2S_3 de diferentes espesores.

Tabla II.12 Valores de espesor (d) para las películas (A) Bi_2S_3 , (X) Bi_2S_3 y (N) Bi_2S_3 .

(A) Bi_2S_3 d nm	(X) Bi_2S_3 d nm	(N) Bi_2S_3 d nm
70	40nm	-
160	100 nm	90 nm
180	120 nm	-
210	160 nm	140 nm

El tratamiento térmico en aire realizado a 150°C se identificará como (X) Bi_2S_3 – 1 y a 200°C como (X) Bi_2S_3 – 2; aplicadas solo para la película (A) Bi_2S_3 con espesor de 160 nm. Para (X) Bi_2S_3 – 1 se obtuvo un espesor terminal de 150 nm; para (X) Bi_2S_3 – 2 se obtuvo un espesor terminal de 120 nm.

El tratamiento para la película de Bi_2S_3 con la solución de TEA/Sn se derivó del depósito SnS sobre Bi_2S_3 . Se observó que después de 10 min de sumergir las películas de (A) Bi_2S_3 o (X) Bi_2S_3 en la solución de la tabla II.3 para el depósito de SnS se presenta una disminución de la resistencia de cuadro (R_{\square}) en las películas de Bi_2S_3 . Este efecto no puede atribuirse a la presencia de SnS por que esta película sin tratamiento térmico presenta un bajo valor de $\sigma < 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ [64].

Posteriormente se identificó que la mezcla de TEA con una fuente de Sn (cloruro de estaño o acetato de estaño) causa la disminución de R_{\square} . La formulación que se muestra en la tabla II.13 es la solución que se desarrolló para este tratamiento.

Tabla II.13 Reactivos para el tratamiento con TEA/Sn

Reactivos	Marca	Concentración	Cantidad
cloruro de estaño: SnCl_2	J. T. Baker	99.5% pureza	1 g
acetona: $\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$	J. T. Baker	CONC	5 ml
trietanolamina: $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$, TEA	J. T. Baker	50%	12 ml
agua destilada			80 ml

Se realizó el análisis del efecto de este tratamiento sobre las propiedades eléctricas de la película, variando la duración del tratamiento desde 5 min hasta 60 min. A continuación se presentan los resultados de la caracterización estructural, óptica y eléctrica posteriores a la realización del tratamiento.

II.4.4.1 Caracterización estructural y morfológica

La figura II.13 muestra los difractogramas de la película de Bi_2S_3 , donde se aprecia el cambio de fase cristalina que presenta la película al ser sometida a diferentes tratamientos térmicos. Se parte de una película delgada (A) Bi_2S_3 de 160 nm que fue dividida en varias partes iguales y sometidas a los tratamientos térmicos en aire a 150°C ((X) Bi_2S_3 – 1), 200°C ((X) Bi_2S_3 – 2) y 250°C ((X) Bi_2S_3), y en nitrógeno ((N) Bi_2S_3). Estos corresponden a los patrones de XRD de la figura II.3(a), (b), (c) y (d).

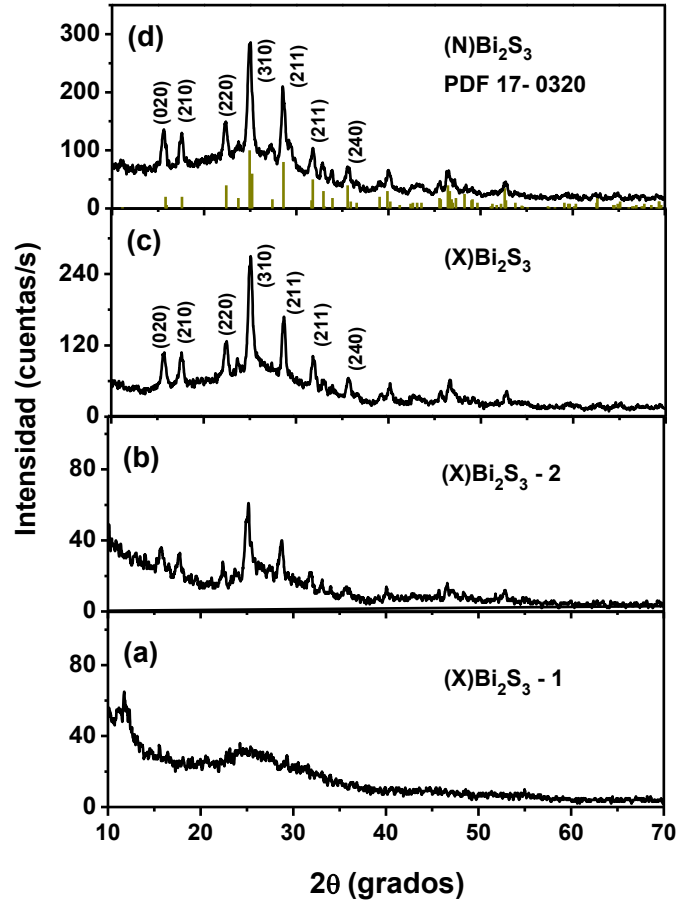


Figura II.13 Patrón de XRD para la película de Bi_2S_3 con tratamiento térmico en aire a (a) 150°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 2$; (b) 200°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 3$; (c) 250°C , $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$, y (d) en nitrógeno a 250°C . $(\text{N})\text{Bi}_2\text{S}_3$. Se incluye el PDF 17 - 0320, correspondiente a Bi_2S_3 con estructura cristalina ortorrómbica.

El difractograma de $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 1$ no mostró ningún pico correspondiente al material Bi_2S_3 , aunque es importante mencionar la presencia de picos de baja intensidad en $2\theta = 13.7^\circ$ que no fueron identificados con ningún *PDF* del software *JADE*, pero se estima es debido a algún residuo del depósito químico.

En la figura II.1(b), correspondiente a $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 2$, se detecta cierto grado de cristalinidad y se define los picos del difractograma correspondiente al mineral bismutinita (Bi_2S_3 , PDF 17-0320). El aumento de la temperatura del tratamiento térmico a

250°C, figura II.1(c), produce un aumento en la intensidad de los picos. Este comportamiento ha sido reportado previamente para la película delgada de Bi_2S_3 por depósito químico [86]. El tamaño de grano del cristal de la película se determinó a partir del pico (211) en $2\theta = 28.605^\circ$ de la figura II.1(c) obteniendo un valor de 15 nm. El tratamiento térmico en nitrógeno correspondiente a $(\text{N})\text{Bi}_2\text{S}_3$, figura II.1(d), presentan picos comparable con la de figura II.1(c), aunque se presentó mayor intensidad en los picos y se distinguen picos ubicados en $2\theta = 27.3^\circ$, 32.9° y 33.8° que no se alcanzan a distinguir en la figura II.1(c).

Se realizó la medición de XRD para las películas de $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{TEA/Sn}$ (40 min) sin encontrar una modificación en los picos que presenta la película en la figura II.13 (c) o la presencia de algún pico correspondiente a Sn o SnS.

Los datos de la figura II.14 (a) y (b) correspondiente a la película $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$, muestran que el material orgánico, que produce el pico de C – $\text{K}\alpha$ en la figura II.2 (a) y (b) está ausente. Además, la intensidad correspondiente al Bi ($\text{M}\alpha - 2.423 \text{ keV}$) en relación con el correspondiente a Si ($\text{K}\alpha - 1.740 \text{ keV}$) presenta una reducción en la película con tratamiento térmico. Así, el material orgánico junto con cierta cantidad de bismuto se pierde de la superficie de la película debido a la sublimación. Está presente una superposición del pico de S – $\text{K}\alpha$ 2,307 keV con el pico de Bi – $\text{M}\alpha$, que afecta a la exactitud de los análisis de la composición. La vista de la sección transversal de la película $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$ en la figura II.14 (c) muestra una reducción en el espesor de la película de 160 nm sin tratamiento térmico a 100 nm después del tratamiento confirmando los valores obtenidos en la tabla II.12. No se observó ninguna diferencia notable en la morfología superficial entre las películas horneada II.14 (d) y sin hornear, II.2 (d).

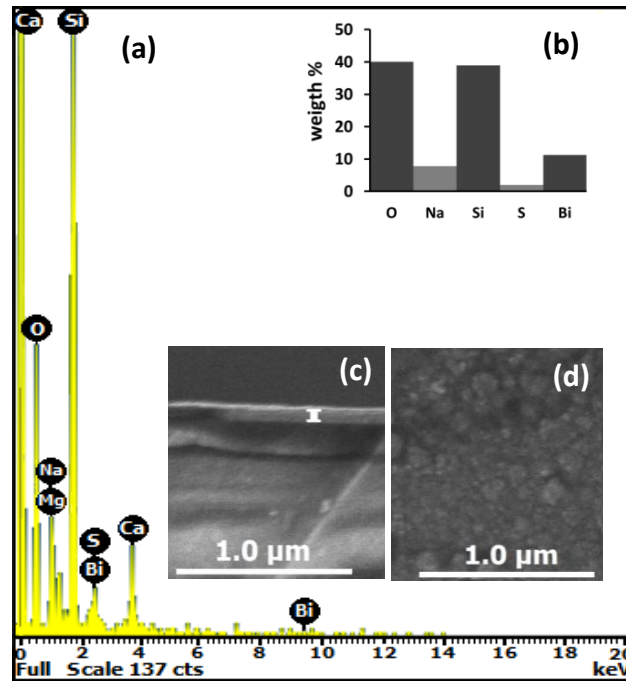


Figura II.14 (a) Medición de EDX de la película delgada de $(X)\text{Bi}_2\text{S}_3$ con espesor de 100 nm, (b) estimación de la composición elemental de la película; (c) vista de la sección transversal y (d) morfología superficial de la película.

El porcentaje en peso de la medición de EDX, figura II.15, para la muestra $(X)\text{Bi}_2\text{S}_3$ – TEA/Sn (40 min) indicó la presencia de un porcentaje considerable de Sn. Al comparar este resultado con la muestra testigo, $(X)\text{Bi}_2\text{S}_3$ de la figura II.14, donde no se detectó la presencia de Sn, se comprueba que la presencia de este elemento produce el aumento de σ en la película. Se puede suponer que el Sn se introduce en las fronteras de grano, como sucede en la película de CIGS con Na, reduciendo la barrera de potencial en estos.

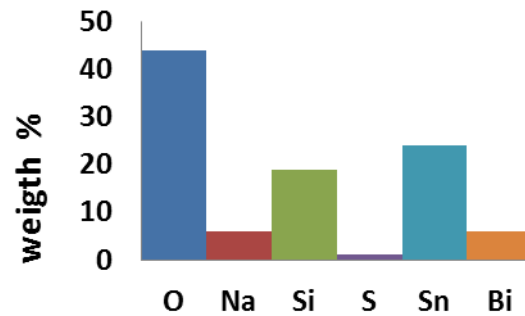


Figura II. 15 Porcentaje en peso (%) de la composición elemental para película (X)Bi₂S₃ y (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn (40 min).

II.4.4.2 Caracterización óptica

En la figura II.16 se muestra la medición de T y R para las películas de (A)Bi₂S₃, (X)Bi₂S₃ y (N)Bi₂S₃. Las películas presentaron valores similares de R de 31 % a λ de 2500 nm y 47% a λ de 1250 nm. Para T se aprecia un comportamiento similar entre las muestras, sin embargo, alrededor de $\lambda \approx 770$ nm se presentan valores de T para la película (A)Bi₂S₃ de 42 %, 32% para (X)Bi₂S₃ y 20% para (N)Bi₂S₃. Si bien la película (N)Bi₂S₃ es la de menor espesor presenta el menor valor de T a 770 nm por lo que espera que esta película presenta E_g menor que las otras dos muestras. La disminución de T también fue observada en el cambio de tonalidad de la película hacia más oscura después del tratamiento térmico en ambos (X)Bi₂S₃ y (N)Bi₂S₃.

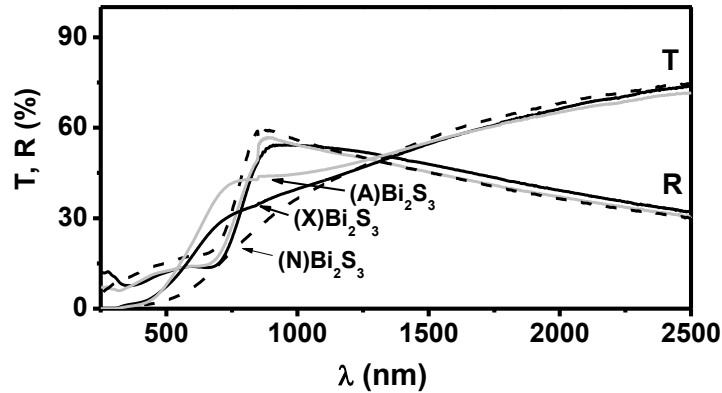


Figura II.16 Valores de T y R (indicado sobre las curvas para cada caso) para las películas delgadas de (A)Bi₂S₃ de 160 nm (línea de color tenue), (X)Bi₂S₃ 100 nm (líneas de color negro) y (N)Bi₂S₃ 90 nm (línea punteada).

Los valores de α para la película (X)Bi₂S₃ con espesor de 40nm a 160 nm y (N)Bi₂S₃ de 90 nm de la figura II.17 muestran un corrimiento del valor E_g con respecto a las muestras (A)Bi₂S₃. La disminución de la E_g se considera esta asociado al cambio de la estructura cristalina.

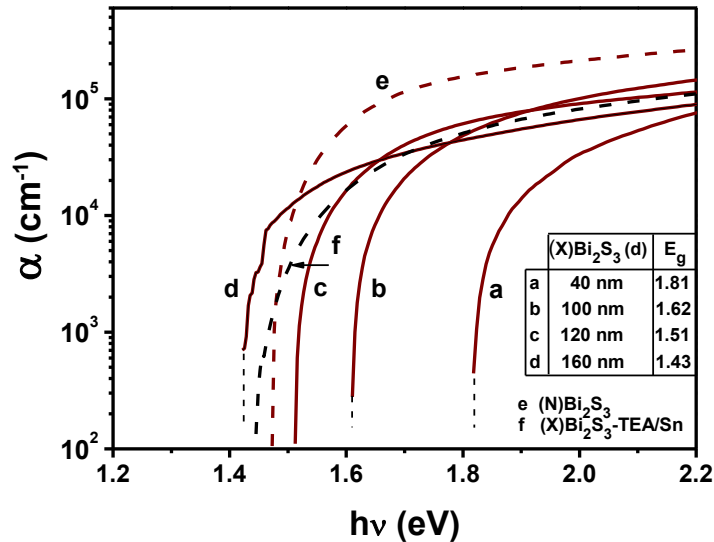


Figura II.17 Coeficiente de absorción de (α) de la película (X)Bi₂S₃ con espesores de 40 nm a 160 nm, (N)Bi₂S₃ de 90 nm y (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn de 100 nm. En el recuadro se dan los valores de E_g para (X)Bi₂S₃ correspondiente a cada espesor.

Sin embargo, se observó que la E_g sigue presentando una dependencia sobre el espesor de la película. No se observó una disminución significativa de E_g de las películas después del tratamiento térmico, que en cierto grado se argumenta por que la película no presentó un cambio significativo en el tamaño de grano de acuerdo al análisis morfológico. La película (N)Bi₂S₃ presenta el menor valor de $E_g = 1.48$ eV, cercano al valor de E_g 1.4 eV para un monocristal, se considera que se debe a una mejor cristalización del material identificado en la medición de XRD. La película (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn muestra una disminución significativa del valor de E_g a 1.46 eV.

La grafica de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ de la figura II.18, considerando las diferentes transiciones posibles, indica que la película (X)Bi₂S₃ presenta E_g directa con transiciones prohibidas ($m = 2/3$) con el mejor valor de $R = 0.999$, con el valor de 1.61 eV.

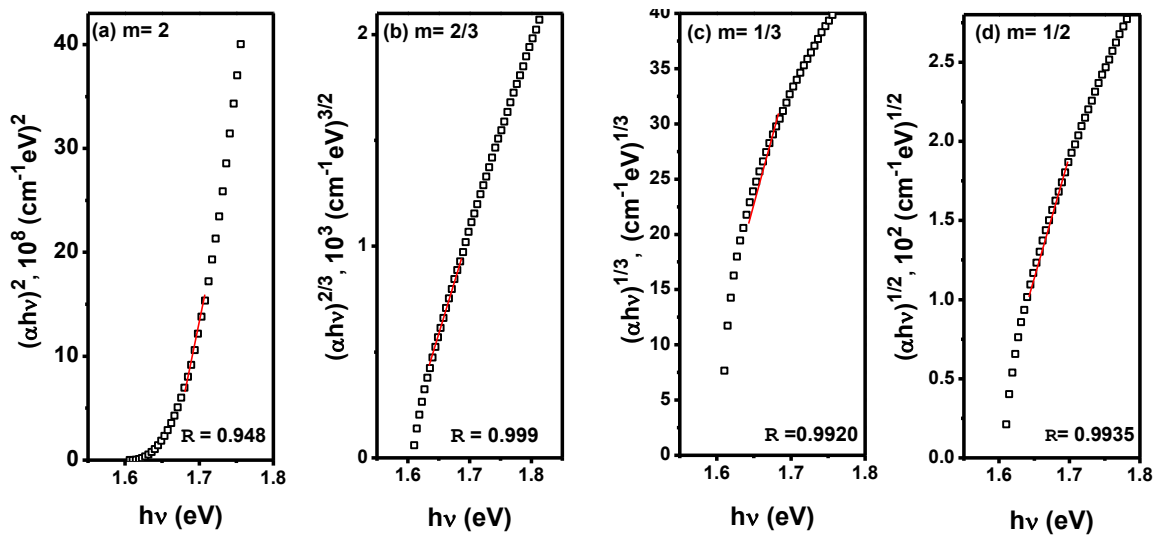


Figura II.18 Graficas de $(\alpha h\nu)^m$ contra $h\nu$ para la película (X)Bi₂S₃ (100 nm) considerando (a) $m = 2$, (b) $m = 2/3$, (c) $m = 1/3$ y (d) $m = 1/2$. Se incluye el valor de la correlación lineal (R) para cada caso.

II.4.4.3 Caracterización eléctrica

Las películas (X)Bi₂S₃ presentaron un aumento en σ_d y σ_p (figura II.19), comparando con los valores obtenidos para (A)Bi₂S₃ de la figura II.5. El evidente aumento inicial de σ_p bajo iluminación es seguido por un paulatino aumento en películas de (X)Bi₂S₃. Esto se debe al aumento de la movilidad de arrastre derivados de una reducción de la barrera de potencial en la frontera de grano a través de una pasivación del oxígeno quimisorbidas del tratamiento térmico en aire. La presencia de trampas también retrasa la disminución de σ después de interrumpir la iluminación derivados de la captura de portadores de carga. Este efecto ha sido discutido previamente en el caso de las películas Bi₂S₃ [85, 86], y está reportado para fotoconductores policristalino de película delgada en las referencias antes citadas. En las películas de (A)Bi₂S₃, estos efectos no son muy acentuados, pero debe considerarse que el producto $\mu\tau$ (tabla II.14) es dos ordenes de magnitud inferior.

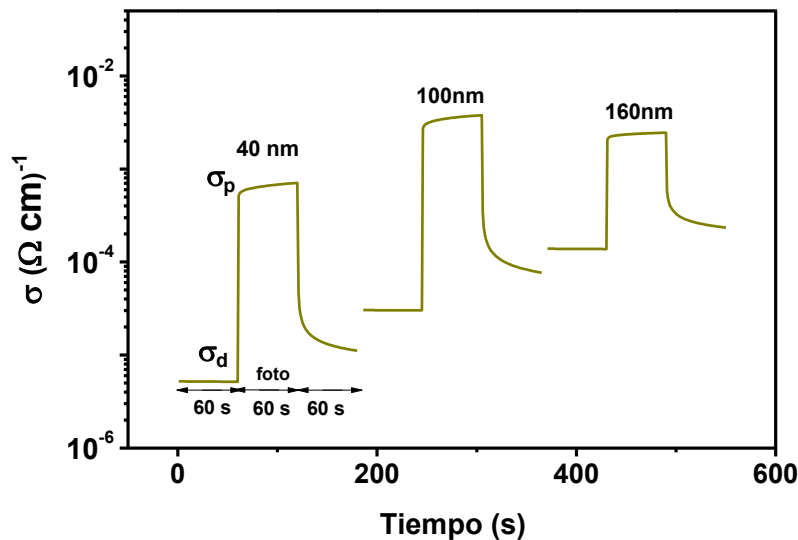


Figura II.19 Conductividad (σ) de la película de (X)Bi₂S₃ con diferentes espesores.

Las variantes del tratamiento térmico en aire, (X)Bi₂S₃ - 1 y (X)Bi₂S₃ - 2, presentaron un aumento en σ_d y σ_p con valores intermedios entre (A)Bi₂S₃ y (X)Bi₂S₃

representativo del cambio paulatino de la fase cristalina. Para (N)Bi₂S₃ presentó valores de $\sigma_d = 7.8 \times 10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ y $\sigma_p = 2.5 \times 10^{-1} (\Omega \text{ cm})^{-1}$, más altos que en (X)Bi₂S₃ asociado a la mayor grado de cristalinidad que se alcanza con este tratamiento, considerando la dependencia de μ_{drift} con la cristalinidad. La figura II.20 se representan los valores de σ en oscuridad y bajo iluminación para los tratamientos térmicos antes mencionados.

La película (X)Bi₂S₃ (100 nm) fue sometida al tratamiento con la solución de TEA/Sn desde 10 min a 80 min. Como parámetro para determinar el cambio en las propiedades eléctricas se midió R_{\square} . La figura II.21 muestra los resultados obtenidos. Se observó una disminución en la R_{\square} de 20 M Ω , que presentaba inicialmente la película, a 35 k Ω en los primeros 10 min y 14 k Ω después de 40 min. A partir de este punto al aumentar más la duración del tratamiento se observó un aumento de R_{\square} . La película (X)Bi₂S₃ – TEA/Sn por 40 min se incluyó en la medición de fotorrespuesta de la figura II.20. La combinación de esta técnica con el tratamiento térmico en aire aumentó σ_p a un valor de $\approx 13 (\Omega \text{ cm})^{-1}$. El mecanismo por el cual se propicia el aumento de σ no fue totalmente identificado.

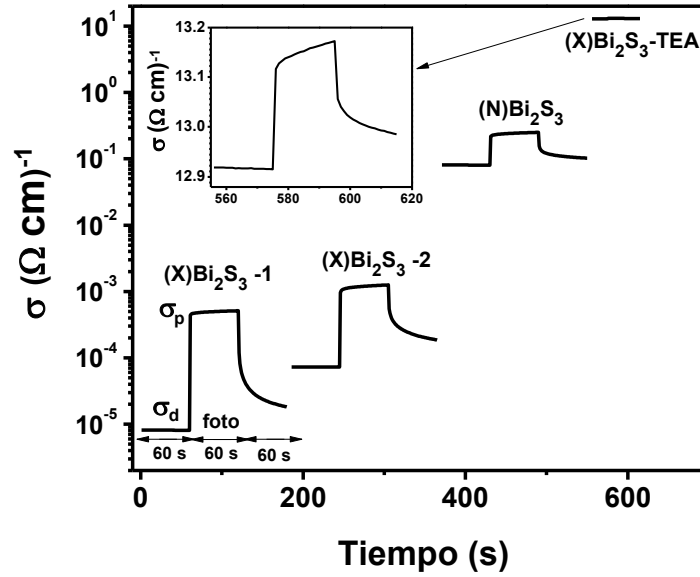


Figura II.20 Conductividad (σ) de las películas de Bi_2S_3 con tratamiento térmico en aire a 150°C indicada como $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 1$, a 200°C indicada como $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - 2$, en nitrógeno a 250°C , indicada como $(\text{N})\text{Bi}_2\text{S}_3$ y la combinación del tratamiento térmico en aire a 250°C seguido del tratamiento en TEA/Sn, indicada como $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{TEA}$.

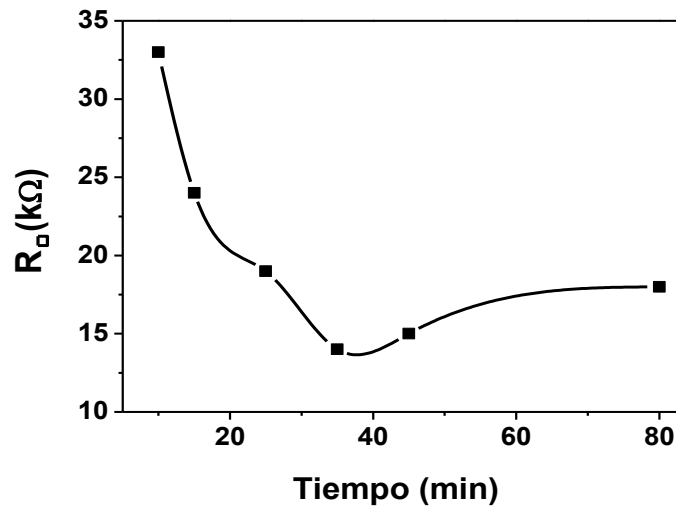


Figura II. 21 Resistencia de cuadro (R_{\square}) de la película $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3 - \text{TEA/Sn}$ con duración de reacción en el baño de 10 min a 80 min.

Se calculó el producto $\mu\tau$ de la película de Bi_2S_3 sometida a los diferentes tratamientos. Los valores obtenidos se muestran en la tabla II.14.

Tabla II.14 Valores del producto $\mu\tau$ para las películas (X) Bi_2S_3 – 1, (X) Bi_2S_3 – 2, (X) Bi_2S_3 (100 nm), (N) Bi_2S_3 y (X) Bi_2S_3 – TEA/Sn.

Película	σ_{ph} (Ωm) ⁻¹	σ_d (Ωm) ⁻¹	$\Delta\sigma$ (Ωm) ⁻¹	E_g eV	N_p m ⁻² s ⁻¹	G s ⁻¹ m ⁻³	$\mu\tau$ m ² V ⁻¹
(X) Bi_2S_3 – 1	5.0×10^{-2}	7.9×10^{-4}	4.9×10^{-2}	1.68	3.9×10^{20}	2.60×10^{27}	1.2×10^{-10}
(X) Bi_2S_3 – 2	1.2×10^{-1}	7.3×10^{-3}	1.1×10^{-1}	1.68	3.9×10^{20}	3.25×10^{27}	2.2×10^{-10}
(X) Bi_2S_3	3.5×10^{-1}	3.0×10^{-3}	3.4×10^{-1}	1.61	4.6×10^{20}	4.6×10^{27}	4.7×10^{-10}
(N) Bi_2S_3	8.1×10^1	2.5×10^1	5.6×10^1	1.48	4.8×10^{20}	5.33×10^{27}	6.6×10^{-8}
(X) Bi_2S_3 – TEA/Sn	1.3×10^3	1.2×10^3	1.0×10^2	1.46	6.0×10^{20}	6.00×10^{27}	1.0×10^{-7}

En la película de Bi_2S_3 , existe un notable incremento en $\mu\tau$ cuando la película presente el cambio paulatino a la fase cristalina en el horneado en aire: 3.2×10^{-12} a 4.7×10^{-10} m² V⁻¹. En la película (A) Bi_2S_3 no fue posible evaluar la movilidad de Hall, pero en (X) Bi_2S_3 , se determinó como 5×10^{-4} m² V⁻¹ s⁻¹. Así, el tiempo de vida de los portadores en Bi_2S_3 es de $2 - 5 \times 10^{-6}$ s. La movilidad de arrastre en general es más alta para los materiales con mayor diámetro cristalino, por lo que conduciría a un mayor σ_d ; una menor σ_d en (A) Bi_2S_3 sugiere una baja movilidad de arrastre.

El tratamiento térmico en nitrógeno permitió incrementar el valor de $\mu\tau$ a 6.6×10^{-8} m² V⁻¹ asociado a un incremento en la movilidad de Hall determinada como 8×10^{-4} m² V⁻¹ s⁻¹ para este caso. El incremento más significativo en $\mu\tau$ se obtuvo al combinar ambos tratamientos, (X) Bi_2S_3 – TEA/Sn, al obtener el valor de 1.0×10^{-7} m² V⁻¹. Se requiere de más pruebas para determinar la causa de este resultado.

II.5 RESUMEN DE VALORES

Utilizando los valores obtenidos en la caracterización eléctrica fueron estimados los valores de concentración de portadores de carga para cada película utilizando la ecuación (II.3) para los materiales tipo – n o la ecuación (II.4) para los materiales tipo – p [123].

$$\sigma = qn_n\mu_n \quad (\text{II.3})$$

$$\sigma = qp_p\mu_p \quad (\text{II.4})$$

donde σ es la conductividad, se utilizó el valor de σ_p ; q es la carga eléctrica del electrón, 1.602×10^{-19} C; y μ_n, μ_p son los valores de movilidad de arrastre para electrones o huecos determinados para cada caso. Se asume que (A)Bi₂S₃ posiblemente presente un valor de μ_n menor a (X)Bi₂S₃ por lo que se usó el valor de $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Para las películas CdS y ZnS se utilizó el valor de $3 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $1 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y para las películas con oxidación parcial se utilizó $4 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y $2 \times 10^{-2} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ respectivamente. Estos valores corresponden a μ_n del monocristal.

Asimismo se calculó el valor de la concentración intrínseca de los portadores de carga (n_i) de los materiales tipo – n y tipo – p. Para el cálculo de n_i se utiliza la fórmula II.6,

$$n_i (\text{m}^{-3}) = \sqrt{N_c N_v} e^{-\frac{E_g}{2k_B T}} \quad (\text{II.6})$$

donde N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción y N_v es la densidad efectiva de estados en la banda de valencia, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y para E_g se utilizaron los valores determinados en la caracterización óptica. Al no

tener los valores de N_c y N_v para todos los materiales empleados se utilizo el valor de $\sqrt{N_c N_v} = 10^{25} \text{ m}^{-3}$ [123].

En la tabla II.15 se elaboró un condensado de los parámetros E_g , σ_p , n_i y n_n o p_p , según corresponda, obtenidos en este capítulo. Estos valores son utilizados posteriormente en el capítulo III y capítulo IV para el análisis del diagrama de bandas de energía de las heterouniones.

Tabla II.15 Valores de E_g , σ_p , n_i y n_n o p_p para las películas Bi_2S_3 , PbS , CdS , CdS/CdO , ZnS y ZnS/ZnO .

Muestra	E_g eV	σ_p ($\Omega \text{ m}$) ⁻¹	n_i m^{-3}	n_n o p_p m^{-3}
(A) Bi_2S_3 (70 nm)	1.88	5.4×10^{-5}	1.99×10^9	1.12×10^{18}
(A) Bi_2S_3 (160 nm)	1.68	5.9×10^{-4}	9.31×10^{10}	1.32×10^{19}
(A) Bi_2S_3 (210 nm)	1.56	2.1×10^{-3}	9.36×10^{11}	4.36×10^{19}
(X) Bi_2S_3 (40 nm)	1.81	6.8×10^{-3}	6.31×10^8	8.49×10^{18}
(X) Bi_2S_3 (100 nm)	1.62	3.5×10^{-1}	2.95×10^{10}	4.49×10^{21}
(X) Bi_2S_3 (160 nm)	1.43	2.3×10^{-1}	1.14×10^{12}	2.87×10^{21}
(X) Bi_2S_3 - 1	1.62*	5.0×10^{-2}	2.95×10^{11}	6.24×10^{20}
(X) Bi_2S_3 - 2	1.62*	1.2×10^{-1}	2.95×10^{11}	1.49×10^{21}
(N) Bi_2S_3	1.48	8.1×10^1	4.36×10^{12}	6.32×10^{23}
(X) Bi_2S_3 - TEA/Sn	1.46	1.3×10^3	6.40×10^{12}	1.62×10^{25}
PbS(A)	0.56	6	8.68×10^{20}	1.25×10^{23}
PbS(B)	0.49	4.8×10^1	4.04×10^{21}	9.98×10^{23}
CdS	2.6	1.05	1.25×10^4	2.18×10^{20}
CdS/CdO	2.3	3.70×10^{-3}	3.99×10^6	5.77×10^{17}
ZnS	3.6	1.74×10^{-6}	3.79×10^{-4}	1.09×10^{15}
ZnS/ZnO	3.4	4.20×10^{-3}	2.59×10^{-3}	1.31×10^{18}

III. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$

III.1 INTRODUCCIÓN

Se presenta el desarrollo y la caracterización de las estructuras fotovoltaicas de $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$; se describen las perspectivas de la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ fundamentado en una evaluación teórica del potencial interno de la unión (V_{bi}) y de la densidad de corriente de fotogenerada (J_L) en $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ considerando la generación conjunta de los materiales absorbedores. Se ilustran las características de la estructura fotovoltaica obtenida para esta unión para estimar la relevancia de cada película delgada que la compone y sugerir formas de mejorar los parámetros de la estructura. Todos los parámetros generales son esquematizados en forma simple lo que ofrece la posibilidad para modificar las características de las películas individuales y lograr mejores características de la estructura fotovoltaica.

III.2 ANALISIS TEORICO

III.2.1 Eficiencia óptica y densidad de corriente fotogenerada

La eficiencia óptica (η_{opt}) y la densidad de corriente en fotogenerada (J_L) para los materiales absorbedores Bi_2S_3 y PbS puede ser estimada a partir de los valores de α para los valores de $\lambda < \lambda_g$ obtenidos para cada material en el capítulo II y al análisis teórico propuesto en la sección I.5 de la presente tesis. En este análisis no se considera ninguna variación de α o E_g con el espesor de la película, ya que estos son estrictamente influenciado por el diámetro de cristal en la escala de 10 – 20 nm para PbS o Bi_2S_3 , utilizado en este trabajo.

Se realizó el cálculo de η_{opt} y J_L considerando los espesores de 100 nm y 200 nm para la película de (X) Bi_2S_3 (material 1) con un espesor variable de PbS (material 2). Este análisis permitirá estimar la tendencia de η_{opt} y J_L con la variación del espesor de los absorbedores y encontrar el valor óptimo para cada una de las películas delgadas.

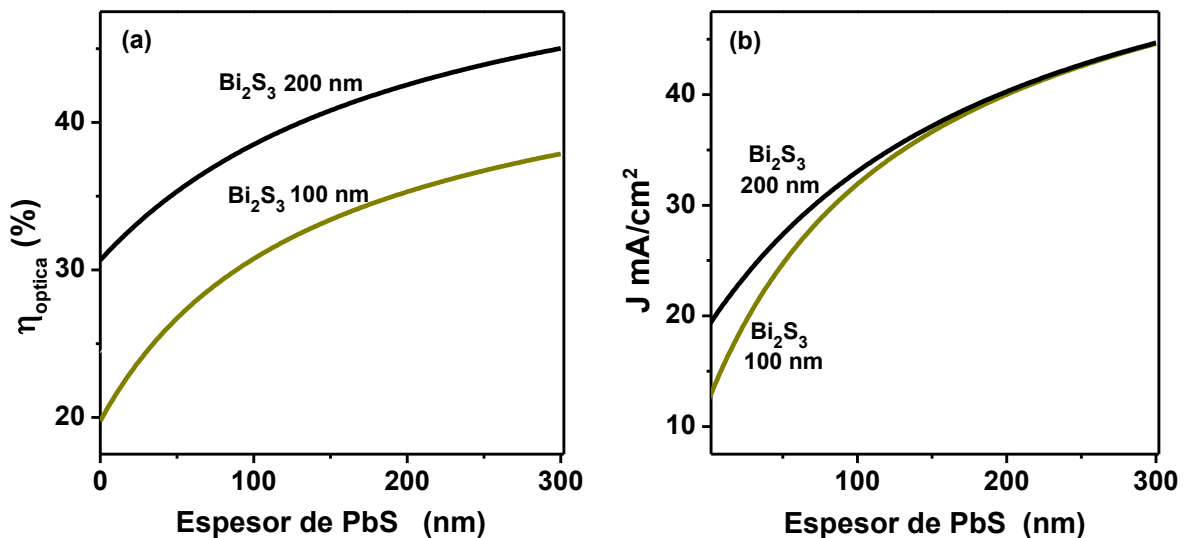


Figura III.1 (a) Eficiencia óptica (η_{opt}) y (b) densidad de corriente fotogenerada (J_L) para (X) Bi_2S_3 con espesores de 100 nm y 200 nm, y de la película de PbS variando el espesor.

La figura III.1 (a) muestra la variación de η_{opt} con el aumento del espesor de la película de PbS. Si se considera la unión de la película delgada de Bi₂S₃ con espesor de 100 nm con una película delgada de PbS de 300 nm, es decir la heterounión (X)Bi₂S₃100 nm/PbS(B)300nm es posible obtener η_{opt} de 37%. Al considerar 200 nm de espesor en la película de Bi₂S₃ en la heterounión (X)Bi₂S₃(200 nm)/PbS(A)300nm es posible obtener η_{opt} hasta 45%. Esto implica una tendencia de aumento de η_{opt} con el aumento del espesor de ambas materiales.

La figura III.1 (b) muestra la contribución de (X)Bi₂S₃ al J_L ; este aumenta desde 16 mA/cm² hasta 19 mA/cm² con el aumento del espesor de 100 nm a 200 nm. Sin embargo para un espesor por encima de 200 nm para la película de PbS, estas diferencias desaparecen y J_L es > 40 mA/cm². Esta tendencia es debido a que una cierta porción de N_p es absorbida primero por la película de Bi₂S₃ y el resto de N_p que pasan a la película de PbS para la generación de fotocorriente.

Considerando estos resultados se tiene la expectativa que los espesores de 100 nm a 200 nm para la película de Bi₂S₃ y 200 nm a 400 nm PbS permitirán alcanzar los mejor valores de η_{opt} y J_L .

III.2.2 Diagrama de bandas planas

El diagrama de bandas planas de energía permite evaluar el valor del V_{bi} empleando la diferencia de la función de trabajo (ϕ) de cada uno de los semiconductores, expresado en la ecuación (III.1). Este valor es relacionado al valor máximo de V_{OC} de la heterounión.

$$qV_{bi} = |\phi_n - \phi_p| \quad (III.1)$$

El valor de ϕ_n y ϕ_p para el semiconductor tipo – n y tipo – p respectivamente es calculado a través de los valores de E_g , afinidad electrónica (χ) y el nivel de fermi (E_F) para cada caso de acuerdo a las ecuaciones (III.2) y (III.3).

$$\phi_n = \chi_n + (E_g - E_{F_n}) \quad (III.2)$$

$$\phi_p = \chi_p + (E_g - E_{F_p}) \quad (III.3)$$

Para el cálculo de E_F , se utilizan las ecuaciones (III.4) y (III.5),

$$E_{F_n} = E_{F_i} + k_B T \ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right) \quad (III.4)$$

$$E_{F_p} = E_{F_i} - k_B T \ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right) \quad (III.5)$$

donde E_{F_i} es el nivel de Fermi intrínseco estimado como $E_{F_i} \approx E_g/2$; n_i es la densidad de portadores de carga intrínsecos, k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura, n_n y p_p son la densidad de los portadores de carga tipo – n y tipo – p respectivamente. Los valores de n_i , n_n y p_p fueron evaluados en la sección II.5 de la presente tesis. Para el cálculo de n_i de los materiales se utilizó la ecuación (II.6). El resumen de los valores obtenidos para cada material se muestra en la tabla III.1.

Tabla III.1 Valores de E_g , n_i , n_n y p_p utilizados para el cálculo del nivel de E_{F_p} y E_{F_n} .

Material	E_g eV	n_i m^{-3}	n_n o p_p m^{-3}	E_{F_n} o E_{F_p} eV
PbS(A)	0.49	5.2×10^{21}	1.8×10^{23}	0.15
PbS(B)	0.57	1.1×10^{21}	1.0×10^{24}	0.11
(A)Bi ₂ S ₃	1.68	9.4×10^{10}	3.7×10^{18}	1.29
(X)Bi ₂ S ₃	1.61	3.6×10^{11}	4.1×10^{19}	1.52

El valor de χ es estimado a través de la electronegatividad del compuesto (EN_{comp}) y de E_g utilizando la ecuación (III.6). A su vez EN_{comp} es un promedio geométrico de la electronegatividad de los átomos (EN) que constituyen el compuesto expresado en

CAPITULLO III Desarrollo de las estructuras Bi₂S₃/PbS

la ecuación III.7. Para el cálculo de EN se considera el arreglo A_xB_y para el compuesto. Los valores obtenidos para cada parámetro se muestran en las tablas III.2 y III.3 [124].

$$\chi = EN_{comp} - \frac{1}{2}E_g \quad (III.6)$$

$$EN_{comp} = \sqrt{(EN)_A^x (EN)_B^y} \quad (III.7)$$

Tabla III.2 Valores de electronegatividad (EN) de algunos compuestos

Elemento	EN eV
S	6.22
O	7.54
Bi	4.12
Pb	3.89

Tabla III.3 Valores de electronegatividad (EN) de algunos elementos

Compuesto	EN _{comp} eV	χ eV	ϕ_n eV	ϕ_p eV
(A)Bi ₂ S ₃	5.28	4.44	4.79	-
(X)Bi ₂ S ₃	5.28	4.48	4.57	-
PbS(A)	4.91	4.62	-	5.04
PbS(B)	4.91	4.66	-	5.05
CdS	4.38*	4.50	4.83	-

En base a los valores de E_g , E_F , χ y ϕ obtenidos en las tablas III.1, III.2 y III.3 se elabora el diagrama de bandas de la figura III.2. En la heterounión de semiconductores, los niveles de energía se referencian con respecto al nivel de vacío, al definir el borde de banda de conducción con χ .

La figura III.2 es una representación del diagrama de niveles de energía de (X)Bi₂S₃, PbS (A y B) considerando los contactos del óxido conductor transparente (TCO – SnO₂) para la película de Bi₂S₃ y el grafito (abreviado como C) para la película de PbS. El voltaje interno de la unión V_{bi} para la heterounión (X)Bi₂S₃/PbS(A) es de 470 mV, pero el valor límite de V_{bi} está por encima de 500 mV, conforme el nivel de Fermi se aproxime a

los bordes de los niveles de las bandas respectivas. En la tabla III.4 se presentan el valor del V_{bi} para diferentes heterouniones entre las películas (A)Bi₂S₃, (X)Bi₂S₃, PbS(A) y PbS(B).

Tabla III. 4 Valores de χ y ϕ para las películas de Bi₂S₃ y PbS elaborados bajo diferentes condiciones.

Heterounion	V_{bi} mV
(A)Bi ₂ S ₃ /PbS(A)	250
(X)Bi ₂ S ₃ /PbS(A)	470
(A)Bi ₂ S ₃ /PbS(B)	260
(X)Bi ₂ S ₃ /PbS(B)	480

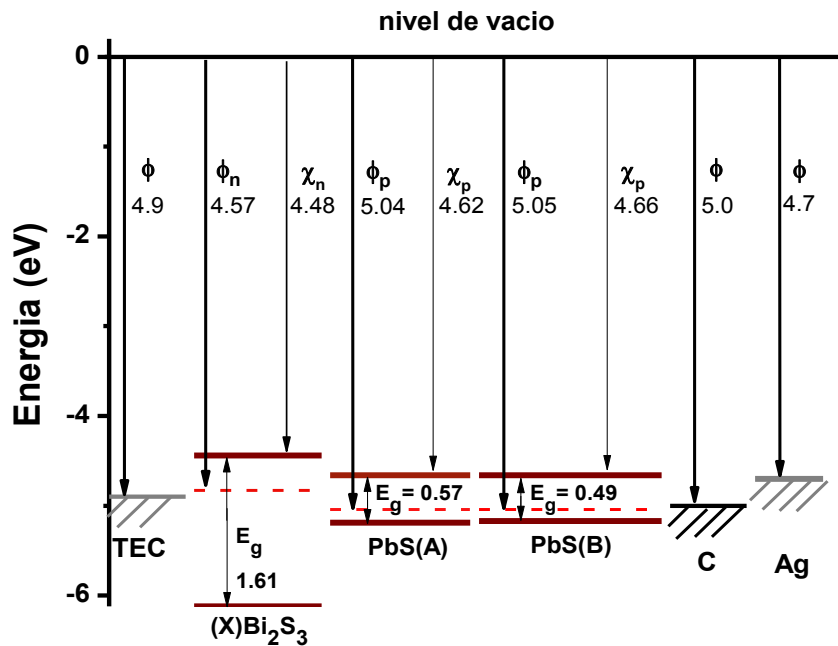


Figura III.2 Diagrama de bandas planas de energía para la heterounión TCO/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B)/C/Ag.

III.3 DETALLES EXPERIMENTALES

Para el presente trabajo se utilizaron vidrios TCO con recubrimientos de $\text{SnO}_2\text{:F}$ en hojas de vidrio de 3 mm de espesor (Pilkington, Toledo, OH) con una resistencia de hoja 15Ω para la elaboración de las estructuras fotovoltaicas. Estos han sido limpiados en una solución de detergente neutro, enjuagados con agua desionizada y secado antes de depositar las películas.

Se desarrollaron diferentes estructuras fotovoltaicas para estudiar los siguientes aspectos de las películas delgadas constituyentes sobre las características de las celdas solares:

- (i) Película delgada de Bi_2S_3 : Efecto del espesor en el intervalo establecido en el análisis teórico y el efecto del tratamiento térmico.
- (ii) Película delgada de PbS : Efecto del espesor y temperatura de depósito
- (iii) Contribuciones relativas de la película de Bi_2S_3 y PbS a la generación fotocorriente.

CAPITULO III Desarrollo de las estructuras $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$

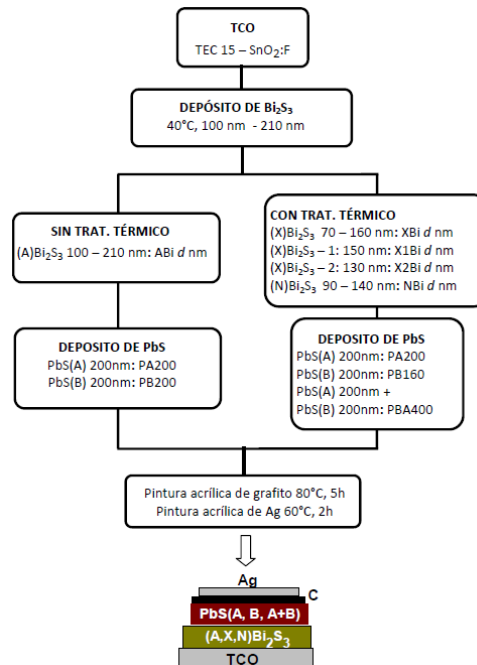


Figura III.3 Diagrama de la elaboración de las celdas y nomenclatura de las celdas.

El esquema general para el desarrollo de las estructuras fotovoltaicas es representado en la figura III.3. Para la película de Bi_2S_3 se tiene la opción de ser utilizada amorfa, $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$, o cristalina donde es posible utilizar a $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$ o $(\text{N})\text{Bi}_2\text{S}_3$. Posteriormente es seguido por el depósito de las películas delgadas de PbS con diferentes temperaturas de depósito: 25°C , PbS(A), o a una temperatura de 40°C , PbS(B). Dependiendo de estas condiciones y el espesor de la película es que se les asigna una nomenclatura a la celda.

III.3.1 Caracterización estructural y óptica

Los patrones de XRD de las estructuras fotovoltaicas se midieron en un difractómetro Rigaku D/MAX-2200 en la configuración de haz rasante (incidencia, 2°) con radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ (0.15604 nm). La medición de T , R y A de las celdas se realizó con incidencia del lado del vidrio para representar el funcionamiento de la celda bajo el sol. Para estos se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 PC y se midió en el intervalo espectral de 250-2500 nm.

III.3.2 Caracterización eléctrica

La característica de corriente contra densidad de corriente, curva $J - V$, de las estructuras se realizó bajo condiciones de oscuridad e fotogenerada (1000 W/m^2) por incidencia en el lado del sustrato TCO. El valor de la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) se normalizaron utilizando mediciones efectuadas bajo el sol en Temixco ($18^\circ 51'N$, $99^\circ 14' O$, 1280 m sobre el nivel del mar) en diciembre-enero de 2010. La intensidad de la radiación solar global en este lugar alcanza $1020 \pm 30 \text{ W/m}^2$ al mediodía. Se considera que este procedimiento contribuirá a la generación de datos fiables sobre las celdas debido a que la parte infrarrojo del espectro solar está mejor representado por el sol mismo. Se realizó la medición de EQE en las celdas con una monocromador que utiliza una rejilla. Se utiliza para esta medición una fuente de luz de halógena – tungsteno (temperatura 3400 K , Ushio EHJ JC24V-250W) calibrado con un fotodiodo de Si (Newport-70318) y como fuente un picoamperímetro/voltaje Kiethley 6487.

III.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.4.1 Análisis teórico

En el análisis teórico planteado en la sección anterior, (III.2) no se consideró las pérdidas ópticas presentes en la estructura fotovoltaica. Este factor involucra sobrestimar el valor de J_L por lo que es necesario considerar solo N_p absorbidos por el semiconductor del dispositivo. Para este análisis se ha medido T y R de las estructuras para calcular el componente absorbido (A) determinado de acuerdo a la ecuación (III.8),

$$A = 1 - [(T+R) - A_{TCO}] \quad (III.8)$$

$$A_{TCO} = 1 - (T_{TCO} + R_{TCO}) \quad (III.9)$$

donde A representa la radiación solar absorbida en los materiales de la estructura fotovoltaica que generan la fotocorriente en la celda. Dado que hay pérdida óptica en el TCO (A_{TCO}), que no contribuirá a la generación de portadores de carga en la celda, estas pérdidas son restadas en la ecuación debido a que presentan una interferencia óptica y por lo tanto la absorción óptica es afectada. Para obtener el valor de A_{TCO} se utilizó la medición de T y R del sustrato representado como T_{TCO} y R_{TCO} en la ecuación (III.9). Este método propuesto ofrece una estimación fácil para la absorción óptica dentro de la celda considerando las pérdidas antes mencionadas.

La figura III.4 muestra las gráficas de T , R y A de las estructuras fotovoltaicas desarrolladas variando el espesor de la película de PbS(B): TCO/(X)Bi₂S₃(100 nm)/PbS(200 nm (A) + d nm (B)). El valor de A_{TCO} en el NIR restringe la absorción óptica dentro de la estructura fotovoltaica, y por lo tanto no permite que las películas de PbS contribuyan totalmente en la generación de portadores fotogenerados. La curva F representa PbS(B) $d = 0$ nm, solo se tiene el depósito de la película de PbS(A) con un espesor de 200 nm y M es para PbS(B) $d = 160$ nm, con un espesor total de la película de PbS(A+B) 400 nm. En este caso, para el cálculo de J_L se considera la sumatoria de A_λ hasta λ igual a λ_g para cada casos expresado en la ecuación (III.10).

$$J_L(mA/cm^2) = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} \left[\sum_0^{\lambda_g} N_{p\lambda} A_\lambda \Delta\lambda \right] \quad \text{III.10}$$

La sumatoria será hasta λ_g igual a 2214 nm para la celda donde se tiene solo PbS(A) y hasta 2500 nm para las celdas donde se usó PbS(B). Este procedimiento da J_L de 22, 35, 36, y 37 mA/cm² para F, K, L y M respectivamente. Este será el límite superior de la J_{sc} en estas estructuras bajo iluminación estándar AM 1.5G considerando las pérdidas por reflexión.

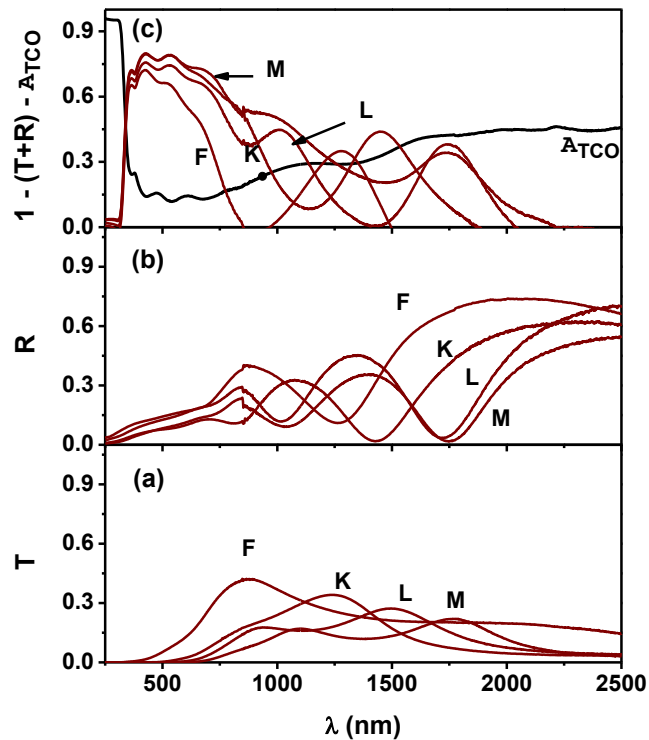


Figura III.4 (a) Transmitancia, T , (b) reflectancia, R , y (c) absorptancia resultante $1 - (T+R) - A_{TCO}$ en las estructuras fotovoltaicas $(X)\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(x)$, con $x = 0$ (F) 60 nm (K), 110 nm (L), 160 nm (M).

En el análisis de la figura III.1 es evidente que en la generación de 40 mA/cm^2 se tiene que 13 mA/cm^2 (23 %) son aportados por la película de Bi_2S_3 y 27 mA/cm^2 (67 %) por la película de PbS. La mayor parte de las pérdidas ópticas se tiene en longitudes de onda $>1000 \text{ nm}$ correspondiente a la absorción para la película de PbS por lo que presenta mayor impacto en la disminución del valor de J_L .

III.4.2 Estructura cristalina

La figura III.5 muestra el patrón de XRD con incidencia de haz rasante de la estructura fotovoltaica: $\text{TCO}(500 \text{ nm})/(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3(100 \text{ nm})/\text{PbS}(A+B, 400 \text{ nm})$, junto con el PDF estándar de los materiales involucrados. El patrón está dominado por los picos de la capa superior que corresponde a la película PbS. Sin embargo, se observa el

ensanchamiento del pico (111) de PbS debido a la presencia de picos correspondientes a las películas Bi_2S_3 y SnO_2 , y la presencia de picos en otros ángulos 2θ debido a estos materiales. En el patrón de XRD, la contribución de las capas subyacentes se reduce considerablemente, cuando una densa capa de material de alto número atómico se encuentra en la parte superior [126]. Por lo tanto, el depósito química secuencial de PbS sobre la película de Bi_2S_3 produce la unión de los dos materiales estratificados.

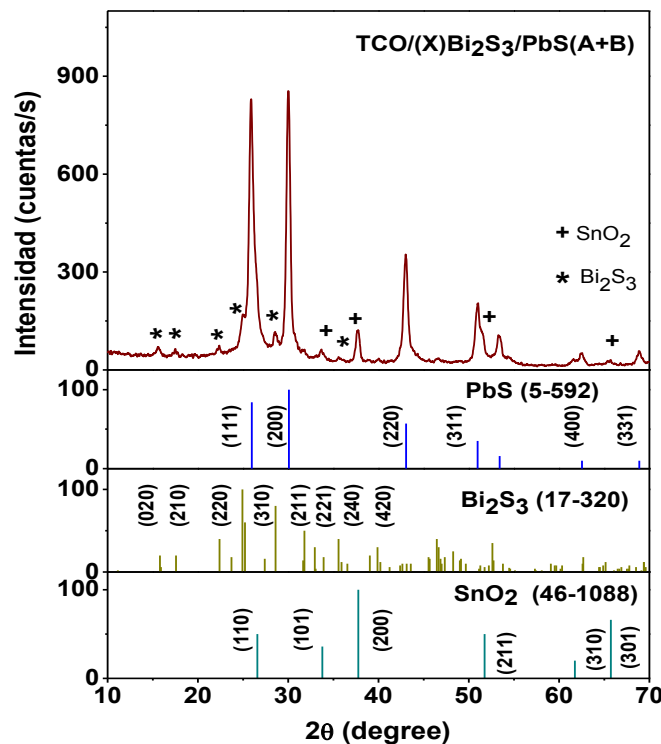


Figura III.5 Patrón de difracción de XRD en ángulo rasante (3°) de la estructura (X)Bi₁₀₀P(A+B, 400), comparada con PDF de los materiales constituyentes.

Al contrario que en el caso evaporación secuencial de películas delgadas, en el depósito químico de capas múltiples, se corre el riesgo de desprendimiento o la disolución de una película por la solución del baño químico de la película posterior. En el presente caso no se observa una disolución notable de la película de Bi_2S_3 en el baño para el depósito de PbS. La pauta habitual del depósito químico secuencial es que el producto

de solubilidad (K_{sp}) de la película base debe ser inferior a la de la película posterior. En el presente caso, K_{sp} para Bi₂S₃ es 10^{-100} (mol/l)⁵ y para la película de PbS es 10^{-28} (mol/l)².

III.4.3 Caracterización eléctrica de las estructuras fotovoltaica

III.4.3.1 Metodología de aplicación de los electrodos.

La colocación del electrodo de Ag sobre la película de PbS ocasiona la posible formación de Ag/Ag₂S, que se manifiesta en la disminución de los parámetros de V_{OC} y J_{SC} . Por lo que fue necesaria la colocación de un electrodo intermedio que evite el contacto directo entre Ag y la película de PbS. Se utilizó grafito, alótropo de carbón, sobre la película de PbS antes de ser colocado el electrodo de Ag. El grafito posee propiedades como ϕ de 5.0 eV, estabilidad y alta conductividad que le permite ser compatible con la película de PbS, como se observa en la figura III.2.

Se utilizó una suspensión de grafito de la marca SPI – CHEM # 05006 – AB. Para su colocación se usó un pincel, la técnica de serigrafía y un aerógrafo. La aplicación por serigrafía y con aerógrafo proporciona un mejor control de uniformidad del electrodo, sin embargo no se observó una diferencia significativa comparada con la aplicación con pincel. Para evitar la migración de Ag hacia la película de PbS se requiere colocar varias capas de grafito hasta alcanzar un espesor aproximado de 500 μ m. El electrodo de grafito es indicado como C en las figuras de las curvas $J-V$.

El electrodo de grafito recién aplicado presenta una R_{\square} de aproximadamente 15 k Ω , que puede variar dependiendo del espesor de este. Al someterlo a tratamientos térmicos a 80°C durante 5 h es posible disminuir la R_{\square} a 1.5 - 2 k Ω .

Posteriormente se colocó el electrodo de Ag utilizando pintura de Ag de la marca Dupont SP – 480 y se dejó secar a 60°C por 2 h.

III.4.3.2 Estructuras fotovoltaicas $\text{TCO}/(\text{A}, \text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{B})$ y $\text{TCO}(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{A})$

Se elaboraron estructuras fotovoltaicas para analizar el efecto del tratamiento térmico de la película de Bi_2S_3 . Las curvas $J - V$ en la figura III.6 corresponden a las estructuras $\text{TCO}/(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{B})$, etiquetada como ABi160PB200 (curva D), $\text{TCO}(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{B})$, etiquetada como XBi100PB200 (curva E) y $\text{TCO}/(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{A})$, etiquetada como XBi100PA200 (curva F).

Los resultados de esta figura establecen que el tratamiento térmico de la película de Bi_2S_3 (con el fin de transformar a la película en un material cristalino) es un proceso esencial para garantizar un mayor valor de J_{SC} , que va de 1.1 mA/cm^2 en ABi160PB200 a 2.1 mA/cm^2 en XBi100PB200 . El tratamiento térmico permite un aumento en $\mu\tau$ de 1.7×10^{-12} a $4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ en la película de Bi_2S_3 , discutido en la sección II.4.2. Este aumento es favorable para la colección de los portadores de carga fotogenerados. Con la movilidad de arrastre en $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$, de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los electrones y en PbS de $3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para los huecos permite atravesar una longitud de 200 - 300 nm en la zona de deserción para la estructura con $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$. Estos valores de movilidad de arrastre permiten que el tiempo de tránsito en la zona de deserción sea unos nanosegundos. El tiempo de vida de los portadores de carga en $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3$ es mucho menor a 10^{-6} s . En el caso de $(\text{A})\text{Bi}_2\text{S}_3$, el tiempo de tránsito sería más grande y por lo tanto la recombinación en la unión podría reducir el valor de J_{SC} .

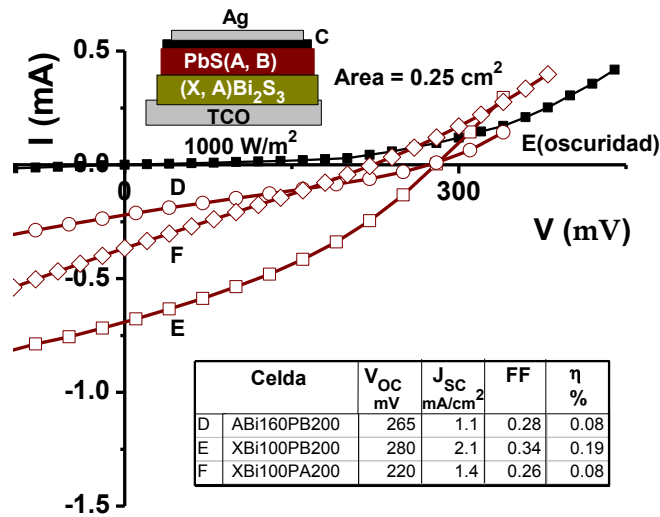


Figura III.6 Curva $J - V$ en la oscuridad (celda E) y bajo iluminación de las estructuras solares: D, (A)Bi160P(B)200; E, (X)Bi100P(B)200, y F, (X)Bi100P(A)200. Recuadro: nomenclatura de la estructura de la celda solar y parámetros.

Si se considera un mayor espesor en la película (A)Bi₂S₃ dentro del intervalo establecido en el análisis teórico (100 nm a 210 nm) se observa poca variación en J_{SC} y η , presentados en la tabla III.5. La presencia de mayor material para obtener una mayor absorción de los fotones incidentes no favorece el aumento de los parámetros de la celda, sino el factor decisivo es la fase cristalina presente en la película de Bi₂S₃. Para la estructura XBi100PA200 que corresponde a TCO/(X)Bi₂S₃100 nm/PbS(A)200 nm, el valor de J_{SC} es más baja, 1.4 mA/cm², así como V_{OC} , ambas atribuidas al menor valor de σ_d de 0.06 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ en PbS (A) en comparación con 0.48 ($\Omega \text{ cm}$)⁻¹ en PbS (B).

Tabla III.5 Parámetros de V_{OC} , J_{SC} , FF y η para la variación de espesor de la película de (A)Bi₂S₃ en la estructura TCO/(A)Bi₂S₃ d nm/PbS(B).

Celda	V_{OC} mV	J_{SC} mA/cm ²	FF	η %
ABi100PB200	270	0.6	0.26	0.04
ABi160PB200	260	1.1	0.28	0.08
ABi210PB200	270	1.3	0.28	0.10

III.4.3.3 Estructuras fotovoltaicas $\text{TCO}/(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}(\text{B})/\text{PbS}(\text{A})$ con variación del espesor de las películas de Bi_2S_3 y PbS .

Se ha establecido en el análisis teórico que el aumento de espesor en las películas constituyentes de la estructura fotovoltaica debe aumentar el valor de η y J_{SC} . El objetivo del desarrollo y análisis de las estructuras fotovoltaicas con variación de espesor es encontrar los espesores óptimos para cada película. Se propone en estas estructuras colocar la película $\text{PbS}(\text{A})$ seguido de un depósito de $\text{PbS}(\text{B})$ para crear la zona p/p^+ .

Las curvas $J - V$ designadas como K, L, M y N en la figura III.7 presentan la configuración $\text{TCO}/(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/100 \text{ nm}/\text{PbS}(\text{A})200 \text{ nm}/\text{PbS}(\text{B}) d \text{ nm}$ desde $d = 60 \text{ nm}$ hasta $d = 200 \text{ nm}$. El resultado del análisis de esta figura demuestra que J_{SC} en las estructuras fotovoltaicas aumenta con el espesor de la película PbS . La combinación de $\text{PbS}(\text{A} + \text{B})$ ofrece mejores resultados para el mayor espesor de la película de PbS (curva N): J_{SC} de 6 mA/cm^2 y η de 0.5% . La colocación de $\text{PbS}(\text{A})$ de menor σ antes de $\text{PbS}(\text{B})$ en la unión aumenta la zona de deserción en la celda en donde se lleva a cabo la mayor fotogeneración de los portadores de carga.

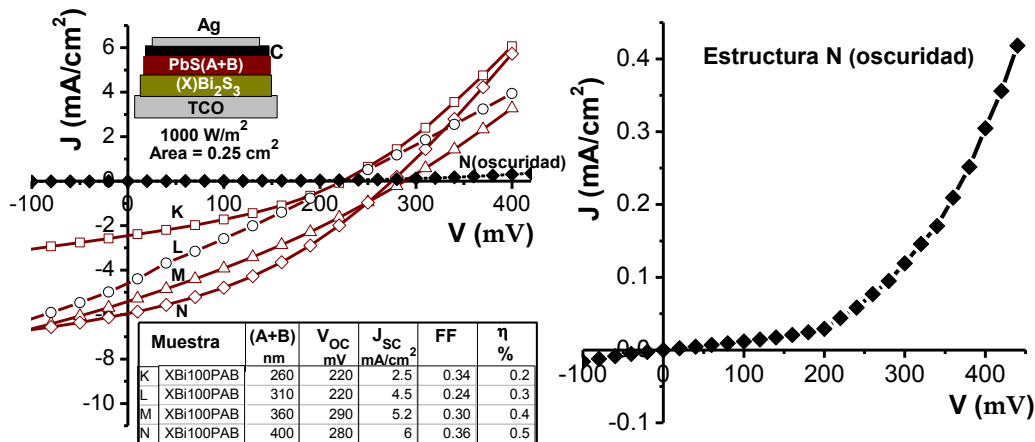


Figura III.7 Curva $J - V$ en la oscuridad (estructura N) y bajo iluminación de las estructuras $(\text{X})\text{Bi}_2\text{S}_3/100\text{nm}/\text{PbS}(\text{A})200\text{nm}/\text{PbS}(\text{B})d$, con $x = 0$ (F), 60 nm (K), 110 nm (L), 160 nm (M), 200 nm (N). Recuadro: estructura de la celda y parámetros. La curva de la derecha corresponde a la medición de la celda N en oscuridad.

De igual manera se realiza el análisis para la variación del espesor de la película de (X)Bi₂S₃ manteniendo constante el espesor de la película de PbS: (A)PbS 200 nm + (B)PbS 160 nm. Los espesores analizados corresponden a 75 nm, 100 nm y 160 nm. Cabe mencionar que debido a la reducción de espesor de la película de Bi₂S₃ al hornear estos espesores corresponden a 100 nm, 160 nm y 220 nm respectivamente sin tratamiento térmico.

Los resultados de la medición de los parámetros de V_{OC} , J_{SC} , FF y η de las estructuras desarrolladas se muestran en la tabla III.6. La tendencia observada para este caso es un aumento considerable de J_{SC} de 2.5 mA/cm² a 6.0 mA/cm² con el aumento del espesor de (X)Bi₂S₃ de 75 nm a 100 nm hasta llegar a un menor aumento de 6.5 mA/cm² con el espesor de 160 nm. Si se considera la tendencia mostrada en la figura III.1 es de esperar que el incremento en el espesor de (X)Bi₂S₃ llegue a un punto donde J_{SC} tiende a no aumentar. Esto se debe a que al aumentar el espesor de (X)Bi₂S₃ se obtiene una mayor generación de pares electrones – huecos que contribuyen a J_{SC} , pero disminuye el flujo de fotones que pasan hacia la película de PbS disminuyendo la aportación por parte de esta película. La variación de V_{OC} se atribuye al cambio de E_g que presenta la película de Bi₂S₃ con la variación del espesor discutido en la sección II.4.4.2.

Tabla III.6 Valores de V_{OC} , J_{SC} , FF y η para la variación de espesor de la película de (X)Bi₂S₃ en la estructura TCO/(A)Bi₂S₃/PbS(A+B)400nm.

Celda	V_{OC} mV	J_{SC} mA/cm ²	FF	η %
XBi75PAB400	300	2.5	0.25	0.2
XBi100PAB400	280	6.0	0.34	0.5
XBi160PAB400	200	6.5	0.31	0.4

III.4.3.4 Estructuras fotovoltaicas TCO/(X) Bi_2S_3 /PbS(B)/PbS(A) variando el tratamiento térmico para la película de Bi_2S_3

El tratamiento térmico es considerado un paso necesario para el aumento de $\mu\tau$ que permite un mayor valor de J_{SC} . Sin embargo, en los resultados del capítulo II de la presente tesis se determinó que el tratamiento térmico ocasiona pérdida de aproximadamente 35 % del espesor. Se analizó la posibilidad de reducir la temperatura del tratamiento térmico de tal manera que se presente menor reducción del espesor y al mismo tiempo garantice el cambio de la película a una fase cristalina. Se consideró en los estudios preliminares del grupo que la temperatura máxima para no tener una disminución significativa del espesor es de 300°C [84, 85].

El tratamiento térmico se realizó en dos diferentes atmosferas: nitrógeno o aire. El tratamiento térmico en nitrógeno ofrece la posibilidad del cambio de fase cristalina sin la posible absorción de oxígeno en las fronteras de grano de la película de Bi_2S_3 o la posible formación de óxido de bismuto (Bi_2O_3) [85]. Es importante mencionar que debido a las dimensiones y configuración del equipo utilizado para el proceso de horneado en nitrógeno requiere un periodo de tiempo largo (20 min) para alcanzar la temperatura establecida y un periodo aproximado de 1 h para disminuir la temperatura hasta 50°C. Este factor alarga la duración de tratamiento térmico para este caso.

El intervalo de la temperatura utilizado para el horneado en aire y nitrógeno fue de 150°C a 300°C con una duración de 15 min para ambos casos. Posteriormente, se desarrolló la estructura fotovoltaica acorde a la configuración de la estructura N de la figura III.7.

En la tabla III.6 se presenta el resumen de los parámetros de J_{SC} y V_{OC} obtenidos en el tratamiento térmico a la película de Bi_2S_3 . El tratamiento térmico en aire muestra un aumento de J_{SC} con el aumento de temperatura. Este aumento se ajusta al cambio de la transición del material amorfo a cristalino (sección II.4.4.1) y al aumento de $\mu\tau$ antes

mencionado. A temperaturas menores a 250°C se presenta menor pérdida de espesor, sin embargo, debido a que no se obtiene una película con estructura poco cristalina no se alcanzan a obtener un valor J_{SC} mayor. Los valores de V_{OC} y J_{SC} de la celda con la película de Bi₂S₃ horneada a 300°C tienden a disminuir significativamente debido a una mayor disminución del espesor de la película resultando en irregularidades en la heterounión con la película de PbS.

Tabla III.7 Parámetros de J_{SC} y V_{OC} de la celda Bi₂S₃/PbS(A+B) 400 nm sometida a tratamiento térmico en dos diferentes atmosferas: aire y nitrógeno. En cada caso se analizó la celda N en el intervalo de temperaturas de 150°C a 300°C.

Temperatura °C	Nitrógeno		Aire	
	V_{OC} mV	J_{SC} mA/cm ²	V_{OC} mV	J_{SC} mA/cm ²
150	180	4.1	240	1.9
200	100	5.0	200	2.8
250	130	4.8	280	6.0
300	130	5.6	120	3.9

Las curvas $J - V$ de la figura III.8 corresponden a las celdas con la película de Bi₂S₃ horneada en nitrógeno a 250°C, NBi90PAB400, indicada como N' y la celda N horneada en aire a 250°C antes analizadas. Se incluye la celda con Bi₂S₃ sin tratamiento térmico como testigo (D). La celda N' presenta una J_{SC} de 4.8 mA/cm² cercano al valor de la celda N. Sin embargo, el valor de V_{OC} es 130 mV; menos de la mitad que la celda N. Esta diferencia se atribuye a que la película de Bi₂S₃ con tratamiento térmico en nitrógeno presenta una brecha de energía de 1.48 eV (sección II.4.4.2) lo que ocasiona una menor diferencia en el nivel de Fermi y por lo tanto un menor valor de V_{bi} .

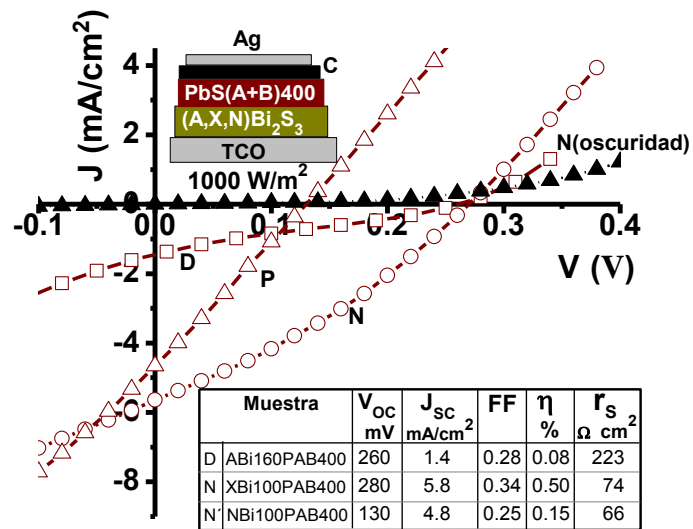


Figura III.8 Curva $J - V$ en la oscuridad (celda E) y bajo iluminación de las estructuras: D, (A)Bi160P(B)200; E, (X)Bi160P(B)200, y F, (X)Bi160P(A)200. Recuadro: estructura de la celda solar y sus parámetros.

Adicional a este estudio, se efectuó la combinación de dos diferentes temperaturas en el tratamiento térmico a una película de Bi₂S₃. Primero se realizó el tratamiento térmico a 150°C durante 7 h, (X)Bi₂S₃ – 1, seguido de un tratamiento a 200°C por 15 min (X)Bi₂S₃ – 2 para garantizar la cristalización de la película.

Las curvas $J - V$ de la figura III.9 corresponde a la estructura fotovoltaica (X)Bi₂S₃ – 1, 150 nm/PbS(A)200 nm/PbS(B) 160 nm etiquetada en la figura como X1Bi150PAB400 (P) donde solo se realizó el horneado a 150°C; y a la estructura (X)Bi₂S₃ – 1,2 100 nm/PbS(A)200 nm/PbS(B) 160 nm etiquetada X1,2BiH120PAB400 (Q) con la aplicación del tratamiento térmico completo (150°C y 200°C).

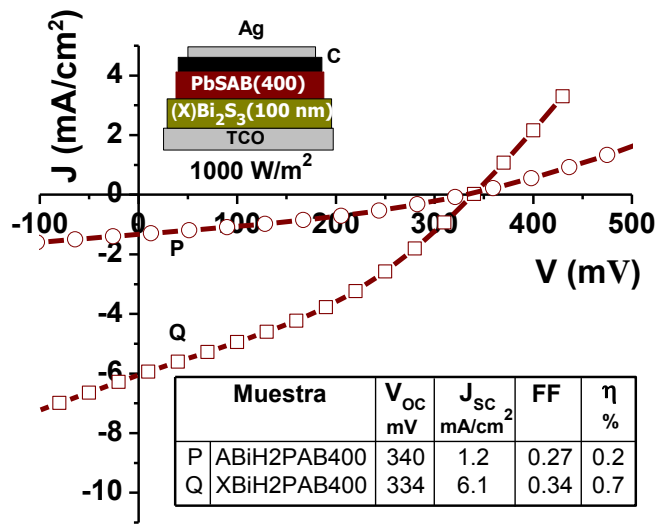


Figura III.9 Curva $J - V$ bajo iluminación de las estructuras P: (X)Bi₂S₃ - 1 150nm/PbS(A) 200 nm/PbS(B) 160 nm y Q: (X)Bi₂S₃ - 1,2 100nm/PbS(A) 200 nm/PbS(B) 160 nm. Recuadro: estructura de la celda solar y parámetros.

Para ambos casos se obtuvo un mejor valor de V_{OC} con respecto a las estructuras desarrolladas anteriormente. Se considera que este aumento en V_{OC} es debido a la eliminación parcial de impurezas orgánicas presentes sobre la superficie de la película al hornear a 150°C; la presencia de posibles compuestos orgánicos se discutió en el apartado II.4.4.1. El valor de J_{SC} para esta estructura es 1.2 mA/cm², derivado de la falta de cristalinidad de la película de Bi₂S₃. Para la celda Q, el valor de J_{SC} es 6 mA/cm², debido al cambio a la fase cristalina. La celda solar representada en la curva Q es la mejor que se reporta en el presente trabajo con η de 0.7%.

III.4.3.5 Medición de la eficiencia cuántica externa

La contribución de las películas delgadas Bi₂S₃ y PbS para la generación de J_{SC} en la estructura fotovoltaica se analizara en las figuras III.10 y figura III.11. En la primera figura se expone la medición de EQE para las estructuras D y E de la figura III.6. La

segunda figura corresponde a las estructuras *K*, *L*, *M* y *N* de la figura III.7, para la variación del espesor de la película de PbS.

Las mediciones de EQE para las estructuras *D* y *E* corresponden a la película de Bi₂S₃ en la fase amorfa y cristalina, respectivamente. El cambio de fase cristalina favoreció el aumento de EQE de un valor máximo de 7 % para la celda D hasta 12.5 % para la celda E, en longitudes de onda inferior a λ_{g1} . La tendencia a disminuir a partir de longitudes de onda cortas (menor a 600 nm) es atribuido a la posible presencia de recombinación superficial en la película de Bi₂S₃. La contribución de la película de PbS(B) en EQE es atribuido en longitudes de onda mayores a λ_{g1} , para ambos casos correspondiente a 3 %. El empalme de ambas de EQE que corresponde a PbS es debido a que se utilizó las mismas condiciones de depósito para la película de PbS(B) en ambas celdas.

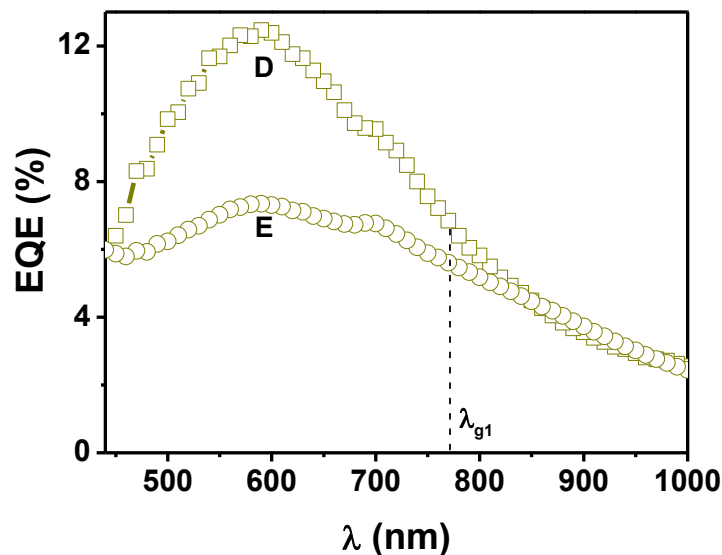


Figura III.10 Eficiencia cuántica externa (EQE) de las estructuras D y E de la figura III.6.

En el inciso *a* de la figura III.11 se muestra la respuesta espectral del valor relativo de σ_p para (X)Bi₂S₃(100 nm). En longitudes de onda corta, los fotones son absorbidos en la película debido a su alta α . Los portadores de carga generados en la superficie de la

película se ven afectados por la recombinación en la película, manteniendo la respuesta espectral relativamente baja. La presencia de σ_p en longitudes de onda por encima de 770 nm (umbral de E_g 1.61 eV) indica absorción óptica y la generación de portadores de carga en los cristales de diámetro > 15 nm posiblemente a través de una distribución del tamaño de grano asociados con E_g menor o la captura de los portadores de carga. Sin embargo, en una longitud de onda de 1000 nm, σ_p tiende a cero. Pero, esto no es el caso de la eficiencia cuántica externa (EQE) de las estructuras fotovoltaicas de las curvas M, K, L, N, que se muestra en la figura III.11 (b). Mientras que el EQE en la región de longitud de onda corta muestra casi la misma tendencia que σ_p la respuesta a longitud de onda 1000 nm, es mayor. Para las celdas con mayor espesor de la película de PbS (curva N, 400 nm), EQE es notablemente mayor, estableciendo así la generación de portadores de carga en la película de PbS.

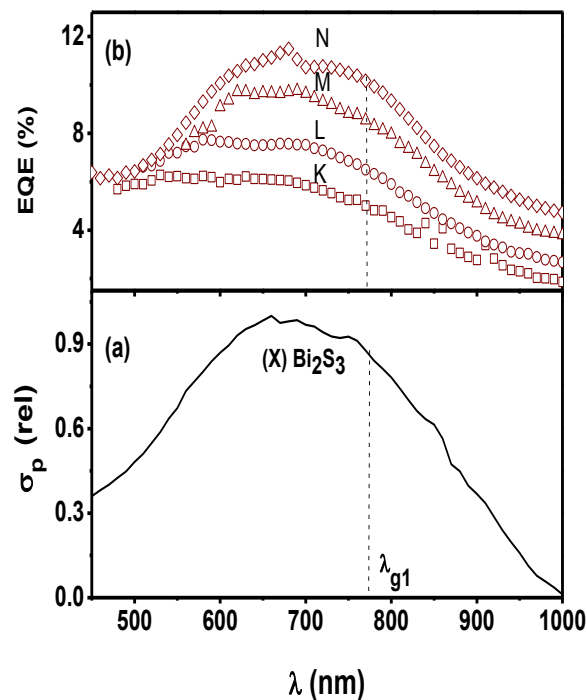


Figura III.11 Respuesta espectral normalizada de la fotoconductividad (σ_p) de la película de $(X)\text{Bi}_2\text{S}_3$ y (b) eficiencia cuántica externa (EQE) de las estructuras K, L, M, y N.

Estabilidad de las celdas: Se ha observado que la pintura de plata aplicada directamente sobre una película de PbS causa una degradación de los parámetros en la estructura fotovoltaica. Por esto se aplicó pintura de grafito coloidal (SPI-Chem) en un área de 5 mm x 5 mm sobre PbS (área de la celda, 0.25 mm^2) y se deja secar en un horno de aire durante 5 horas a 80°C . Posteriormente se aplicó la pintura de plata coloidal (DuPont SP 480) sobre este electrodo de grafito y se deja secar durante 2 horas a 60°C . La temperatura de secado de electrodos es superior a la temperatura de funcionamiento normal ($40\text{-}65^\circ\text{C}$) de la celda bajo la radiación solar. Esto indica que la celda será estable a temperaturas superiores del funcionamiento normal.

III.4.3.6 Desarrollo de módulos

Las estructuras fotovoltaicas elaboradas en el presente trabajo alcanzaron eficiencias de 0.5% (figura III.7) y 0.7 % (III.9). El desarrollo de un módulo con una de las mejores estructuras demuestra la viabilidad de los materiales. Se utilizó la celda *N* de la figura III.7 para la elaboración del módulo. La figura III.12 muestra la caracterización de la curva *J – V* del módulo constituido por seis celdas conectadas en serie con área de 0.3 cm^2 cada uno. La conexión en serie de las celdas disminuyó el rendimiento de las celdas individuales por el aumento de la resistencia presente en los contactos: el V_{OC} es de 230 mV por celda, en comparación con 280 mV de la celda individual y J_{SC} disminuyó de 6 a 5 mA/cm^2 . Por lo tanto, la segmentación, la interconexión y la colocación de los contactos en las estructuras fotovoltaicas deben ser mejoradas en trabajos posteriores.

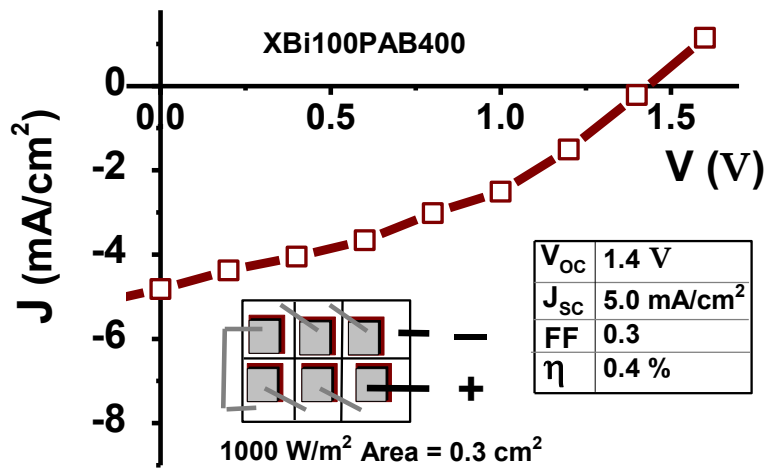


Figura III.12 Curva $J - V$ bajo iluminación de 1000 W/m^2 de seis celdas N conectadas en serie.

III.4.4 Discusión de resultados

Se elaboraron diferentes estructuras fotovoltaicas en base al análisis teórico propuesto en el primer apartado del presente capítulo. El valor más alto obtenido del V_{oc} fue 340 mV; sin embargo, los valores de J_{sc} y η alcanzados fueron relativamente bajos. Para identificar los posibles problemas presentes en las estructuras es necesario incluir otro tipo de análisis para una mejor descripción del comportamiento de las estructuras.

En el desarrollo del análisis teórico se proponen condiciones ideales; sin embargo, es importante considerar los factores presentes que disminuyen la generación y colección de portadores de carga fotogenerados, y por lo tanto J_{sc} y η . Entre otros factores podemos mencionar las pérdidas ópticas por T y R (analizadas en la sección III.4.1), baja eficiencia de colección, debido a que no todos los pares electrón – huecos generados se encuentran dentro de la zona de deserción (W) y a la presencia de pérdidas por recombinación. A consideración de estos factores es necesario realizar el cálculo de W y estimar las pérdidas por recombinación.

En la figura III.13 se muestra un esquema transversal de la heterounión $n/p/p^+$ [114]. Se asume que W se encuentra desde x_1 a x_2 , sobre el eje del espesor (d); se considera que d varía desde cero ($d = 0$) hasta el espesor total ($d = d_t$). El espesor que se encuentra fuera de W , en las secciones a y c , contribuyen a la generación de J_{SC} bajo la condición de que la longitud de difusión de los huecos (L_p) $>$ d_1 para la película de Bi₂S₃ y la longitud de difusión de los electrones (L_n) $>$ d_2 para la película de PbS.

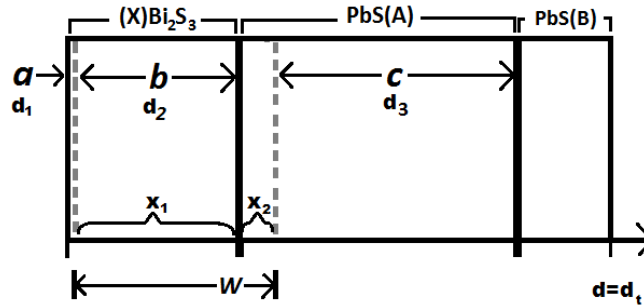


Figura III.13 Esquema transversal de la estructura fotovoltaica, donde el material tipo n es la película de (X)Bi₂S₃, tipo p es la película de PbS(A) y tipo p^+ es la película PbS(B). Se indica x_1 como la zona de deserción en el material tipo n , x_2 la zona de deserción en el material tipo p ; d es el espesor y d_t es el espesor total.

El cálculo de W para la estructura Bi₂S₃ - n /PbS(A) - p /PbS(B) - p^+ se realizó utilizando las ecuaciones (III.9), (III.10) y (III.11) [123],

$$W = x_1 + x_2 \tag{III. 9}$$

$$x_1 = \left[\frac{2N_2\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_1(\epsilon_1N_1+\epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \tag{III. 10}$$

$$x_2 = \left[\frac{2N_1\epsilon_1\epsilon_2(V_{bi}-V)}{qN_2(\epsilon_1N_1+\epsilon_2N_2)} \right]^{1/2} \tag{III. 11}$$

donde N es la contracción de portadores de carga, ϵ es la permitividad del material, V_{bi} es el voltaje interno de la unión, V potencial eléctrico de polarización y q es de la carga del electrón. Para el cálculo se supuso $N_1 \approx n_n$ y $N_2 \approx p_p$. En la tabla III.8 se enlistan los volares de los parámetros de las películas de Bi₂S₃ y PbS utilizados para el cálculo de x_1 y x_2 . Los valores corresponden a la película de Bi₂S₃ bajo las diferentes condiciones con y sin

tratamiento térmico: (A)Bi₂S₃, (X)Bi₂S₃ y (N)Bi₂S₃. Para la película de PbS se utiliza los valores de PbS(A) y PbS(B).

Tabla III. 8 Valores para el cálculo de la zona de deserción.

(A)Bi₂S₃, d = 160 nm		PbS(A), d = 200 nm
n_n	$7.93 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}$	$1.17 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$
ϵ_1	$5.5 \epsilon_0$	$165 \epsilon_0$
(X)Bi₂S₃, d = 100 nm		PbS(B), d = 200 nm
n_n	$4.6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$	$9.9 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$
ϵ_1	$5.5 \epsilon_0$	$165 \epsilon_0$
(N)Bi₂S₃, d = 90 nm		
n_n	$1.1 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$	
ϵ_1	$5.5 \epsilon_0$	

En la tabla III. 9 se presenta el resultado obtenido del cálculo de x_1 y x_2 para las diferentes estructuras desarrolladas. Para todos los casos es evidente que la mayor parte de la zona de deserción se encuentra en la película de Bi₂S₃, la participación del espesor de la película de PbS es mínimo. La tendencia observada es que para las películas delgadas con mayor valor de n_n o p_p tiende a obtener un menor valor de x_1 o x_2 respectivamente.

Tabla III.9 Valores de x_1 y x_2 para diferentes estructuras.

Estructura	x_1 nm	x_2 nm
D	285	1
E	241	1.1
N	241	9.5
N'	48	40
Q	153	15

El principal problema de la mínima participación de la película de PbS es derivado de $p_p \gg n_n$, creando una zona de deserción con mayor proporción hacia la película de Bi₂S₃.

El diseño adecuado de W que involucre ambas películas se tendría con $x_1 = 75 \text{ nm}$ y $x_2 = 400 \text{ nm}$. Para obtener estos valores se requiere $\sigma = 0.03 \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ que corresponde a $n_n = 4 \times 10^{22} \text{ m}^{-3}$ para la película de Bi₂S₃ y $\sigma = 4 \times 10^{-3} \text{ } (\Omega \text{ cm})^{-1}$ que corresponde a $p_p = 7 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ para la película de PbS.

Para el caso específico que representa las estructuras de Bi₂S₃/PbS, la mayoría de los pares electrón – hueco se generan fuera de W por lo que se debe considerar la densidad de corriente por difusión. Este proceso es determinado por las constantes de L_n , D_n , L_p , D_p y α del material y puede ser analizado de acuerdo al trabajo realizado por Wolf y Prince. La ecuación diferencial de difusión planteado por Wolf y colaboradores fue elaborada y resuelta considerando el proceso de difusión de los portadores minoritarios en un semiconductor, lo cual resulta en la distribución de los electrones en un material *tipo – p* y los huecos en un material *tipo – n*. La aplicación de las ecuaciones (III.12) y (III.13) permite calcular el valor de J_{sc} para la sección a y b del esquema III.13 [113],

$$J_{sca} = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} N_{p\lambda} \left\{ \frac{L_a \alpha_\lambda}{L_a^2 \alpha_\lambda^2 - 1} \left[\frac{((S_a L_a / D_a) + L_a \alpha_\lambda) \operatorname{sech}(d_1 / L_a)}{1 + (S_a L_a / D_a) \tanh(d_1 / L_a)} \right] - \frac{L_a \alpha_\lambda}{L_a^2 \alpha_\lambda^2 - 1} e^{-d_1 \alpha_\lambda} \left[L_a \alpha_\lambda + \frac{(S_a L_a / D_a) + \tanh(d_1 / L_a)}{1 + (S_a L_a / D_a) + \tanh(d_1 / L_a)} \right] \right\} \quad \text{(III.12)}$$

$$J_{scb} = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} N_{p\lambda} \left\{ \frac{L_c \alpha_\lambda}{L_c^2 \alpha_\lambda^2 - 1} e^{-(d_1 + W) \alpha_\lambda} \left[L_c \alpha_\lambda - \frac{((S_c L_c / D_c) + L_c \alpha_\lambda) \operatorname{sech}(d_1 / L_c)}{1 + (S_c L_c / D_c) \tanh(d_3 / L_c)} \right] - \frac{L_c \alpha_\lambda}{L_c^2 \alpha_\lambda^2 - 1} \left[\frac{e^{-(d_1 + W + d_3) \alpha_\lambda} \operatorname{sech}(d_3 / L_c)}{1 + (S_c L_c / D_c) + \tanh(d_3 / L_c)} \right] \left[L_c \alpha_\lambda - \frac{S_c L_c}{D_c} \right] \right\} \quad \text{(III.13)}$$

donde α es el coeficiente de absorción de cada material, D_a y D_c son el coeficiente de difusión para los portadores minoritarios en el material *tipo - p* y *tipo - n* respectivamente, L_a y L_c son la longitud de difusión, y S_a y S_c son la velocidad de recombinación superficial en los materiales *tipo - n* y *tipo - p*, y d_1 y d_2 es el espesor que se encuentra fuera de W en las película de Bi₂S₃ y PbS respectivamente.

Se propone un rediseño del cálculo de J_{SC} de acuerdo a la ecuación (III.14),

$$J_{SC} = J_{SCa} + J_{SCb} + J_{SCc} \quad \text{III.14}$$

donde J_{SCb} es la ecuación planteada inicialmente, con la modificación de d_1 por el espesor que se encuentra en W para la película de Bi₂S₃, es decir x_1 y de la misma forma d_2 por x_2 , obteniendo la ecuación III.15,

$$J_{SCb} = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} \left[\sum_0^{\lambda_{g1}} N_{p\lambda} (1 - e^{-\alpha_{1\lambda} x_1}) \Delta\lambda + \sum_0^{\lambda_{g2}} N_{p\lambda} e^{-\alpha_{1\lambda} x_1} (1 - e^{-\alpha_{2\lambda} x_2}) \Delta\lambda \right] \quad \text{III.15}$$

Esta modificación permite considerar la presencia de S en el espesor que se encuentra fuera de W . Al tener un valor de S elevado, $10^5 - 10^6 \text{ cm s}^{-1}$, el valor de J_{SCa} y J_{SCb} serán menores y por lo tanto también J_{SC} . Al poder incluir los valores D_a , D_c , L_a y L_c de cada material es posible obtener un valor más representativo de la heterounión analizada.

Con la finalidad de observar el efecto de la variación de S_a y S_c en la generación de J_{SC} se realizara el cálculo de EQE teórica a partir de la ecuación III.16,

$$EQE = \frac{J_{SC\lambda}}{q \cdot N_{p\lambda}} \quad \text{III.16}$$

donde $J_{SC\lambda}$ corresponde al valor de J_{SC} obtenido en la ecuación (III.14) en función de λ , y $N_{p\lambda}$ es el flujo de fotones del espectro AM 1.5 G (1000 W/m^2) en función de la longitud de

onda. Para el cálculo se proponen dos diferentes escenario para la estructura Bi₂S₃(100 nm)/(PbS (400 nm):

1. Valores teóricos: $L_a = L_c = 10^{-4}$ cm, $D_a = 36$ cm² s⁻¹, $D_c = 12$ cm² s⁻¹, $d_1 = 50$ nm, $d_2 = 30$ nm, $x_1 = 50$ nm y $x_2 = 370$ nm y variando $S = 0$, $S = 1 \times 10^4$ y $S = 1 \times 10^6$ cm s⁻¹.
2. Valores teóricos: $L_a = L_c = 10^{-4}$ cm, $D_a = 36$ cm² s⁻¹, $D_c = 12$ cm² s⁻¹, $d_1 = 50$ nm y $d_2 = 370$ nm, $x_1 = 20$ nm y $x_2 = 30$ nm y variando $S = 0$, $S = 1 \times 10^4$ y $S = 1 \times 10^6$ cm s⁻¹.

En el caso (a) de la figura III.14 se proponen valores para D_a , D_c , L_a , L_c cercanos a los reportados en las celdas de película delgada de mayor η [114, 127]. Los valores de x_1 y x_2 corresponden a W que abarque la mayor parte de las películas y d_1 y d_2 los espesores que no se encuentran dentro de W . En el caso (b) de la figura III.14 se mantiene los mismo valores para D_a , D_c , L_a , L_c , pero los espesor de x_1 , x_2 , d_1 y d_2 corresponde a los valores calculados en el análisis anterior para la estructura Bi₂S₃(100 nm)/(PbS (400 nm)).

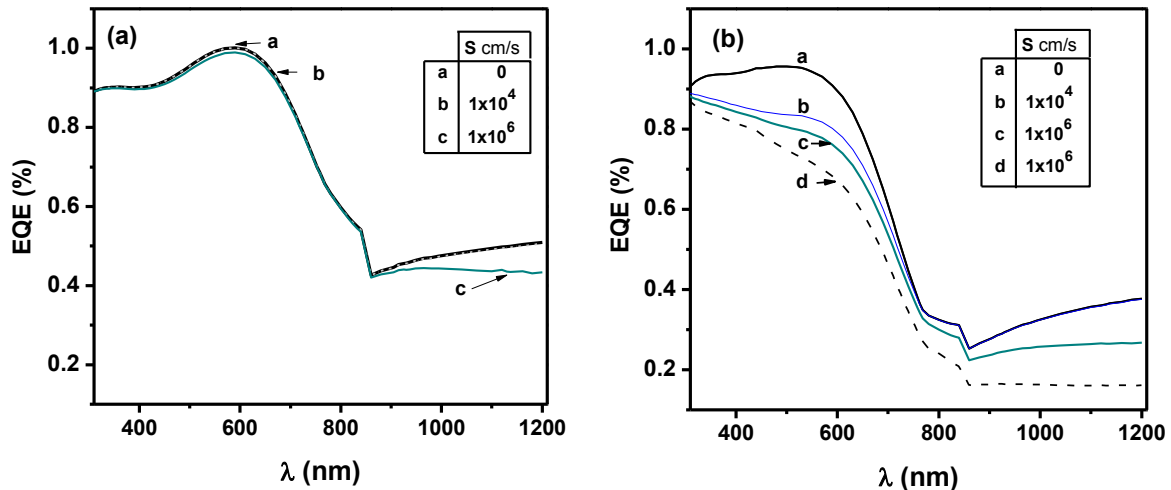


Figura III. 14 Evaluación de EQE correspondiente (a) los valores propuestos en el escenario 1 y (b) los valores propuestos en el caso 2; en este se incluye la curva punteado donde se utilizan los valores de L_c , L_b , D_c y D_b en un orden de magnitud menor y $S = 10^6$ cm s⁻¹.

El efecto de EQE para la figura III.14 (a) al aumento de $S = 0 \text{ cm s}^{-1}$ a $S = 10^4 \text{ cm s}^{-1}$ no es apreciable. Se considera que este comportamiento es debido a que la mayor parte del espesor se encuentra dentro de W lo que permite mayor posibilidad de separar los pares electrón – hueco cuando son generados. Sin embargo, al aumentar a $S = 10^6 \text{ cm s}^{-1}$ se observa una disminución en λ mayores a 900 nm, correspondiente a la absorción para PbS.

Al utilizar los valores estimados de x_1 , x_2 , d_1 y d_2 que presenta la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3(100 \text{ nm})/(\text{PbS } (400 \text{ nm}))$ se observa en la figura III.14 (b) una disminución significativa de EQE al aumentar $S = 10^6 \text{ cm s}^{-1}$. Si se consideran valores de D_a , D_c , L_a y L_c en un orden de magnitud menor a lo ya establecido se observa en la figura III.14 (b) que EQE disminuye aún más para el mismo valor de $S = 10^6 \text{ cm s}^{-1}$. Estas consideraciones explican en cierta manera la falta de contribución significativa en EQE por parte de la película de PbS a $\lambda > 800 \text{ nm}$.

IV. Desarrollo de estructuras fotovoltaicas de MX/Bi₂S₃/PbS

IV.1 INTRODUCCIÓN

Se presenta en este capítulo el desarrollo de la estructura fotovoltaica TCO/MX/Bi₂S₃/PbS, en el que se utilizó como TCO un conductor transparente de SnO₂:F comerciales (PPG Sungate 500) y MX representa una película delgada ventana de CdS, ZnS o de estas convertidas parcialmente a óxido. Se mantienen a las películas de Bi₂S₃ (100 nm) y PbS (200 – 400 nm) como películas absorbedoras en la estructura fotovoltaica. Se presentaran las propiedades estructural, ópticos, y eléctrica de las estructuras fotovoltaicas. Dependiendo del material ventana incluida en la celda se obtiene valores de η 0.1 – 0.4% bajo radiación solar de 1000 W/m².

Básicamente, este trabajo se deriva como resultado de los informes anteriores sobre la aplicación de PbS en estructuras de celdas solares de película delgada investigados en la década de 1970: CdS/PbS [102] y Zn_xCd_{1-x}S/PbS [103], con V_{OC} 400-500 mV y J_{SC} <0.1 mA/cm². Nuestra experiencia con estas estructuras fotovoltaicas es que, aunque las celdas de CdS/PbS obtenida por depósito químico muestran un V_{OC} por encima de 500 mV, la celda se degrada rápidamente,

debido a razones que aún no se investigan [94]. Sin embargo, la adición de un depósito químico de Sb₂S₃ [106] o Sb₂Se₃ [107] entre las películas de esta estructura se obtiene una estructura estable con V_{OC} 540 – 640 mV, y η por encima de 0.5%. En este capítulo se abren las opciones para las estructuras fotovoltaicas a través de la adición de una capa delgada Bi₂S₃, principalmente para ayudar a la estabilidad.

IV.2 ANALISIS TEÓRICO

IV.2.1 Diagrama de bandas planas

Se analizó la compatibilidad para el acoplamiento de las bandas de energía para MX/Bi₂S₃; basados en el análisis planteado en el Capítulo III para la heterounión Bi₂S₃/PbS. Se utilizó los valores de E_g , E_{Fn} , χ y ϕ_n de la tabla IV.1 para elaborar el diagrama de bandas de la figura IV.1. El valor de χ para las películas de ZnS y ZnO fue calculado de acuerdo a lo establecido en el Capítulo III; para las películas de CdS y CdO se utilizó el valor reportado en [124].

Tabla IV.1 Valores de E_g , E_{Fn} , χ y ϕ_n de diversas películas delgadas utilizados como ventana y sus comparación con Bi₂S₃, PbS(A) y PbS(B).

Película	E_g eV	E_{Fn} eV	χ eV	ϕ_n eV
(X)Bi ₂ S ₃	1.61	1.45	4.48	4.57
CdS	2.6	2.3	4.5*	4.83
CdO	2.3	1.8	4.5*	4.98
ZnS	3.5	3.5	3.46	4.11
ZnO	3.4	2.9	4.10	4.56
PbS(A)	0.49	0.15	4.62	5.04
PbS(B)	0.57	0.11	4.66	5.05

El diagrama de la figura IV.1 se observa que las películas de CdS, o las películas convertidas parcialmente a óxido presentan ϕ_n mayor a ϕ del TCO por lo que se considera la formación de un contacto rectificante. Para el inciso (a) se observa que ϕ_n de la película de

CdS es mayor a ϕ_n de (X)Bi₂S₃ por lo que presentó una diferencia de potencial negativo de 260 mV. Al tener la oxidación parcial CdS/CdO con (X)Bi₂S₃, inciso (b), la diferencia de potencial negativo aumenta a 410 mV por lo que se esperaría posiblemente una disminución de V_{OC}. Y para el inciso (c) se presentó el caso contrario, donde ϕ_n de la película de ZnS es menor a ϕ_n de Bi₂S₃ con una diferencia de potencial de 500 mV; y en (d) los valores de ϕ_n son cercanos.

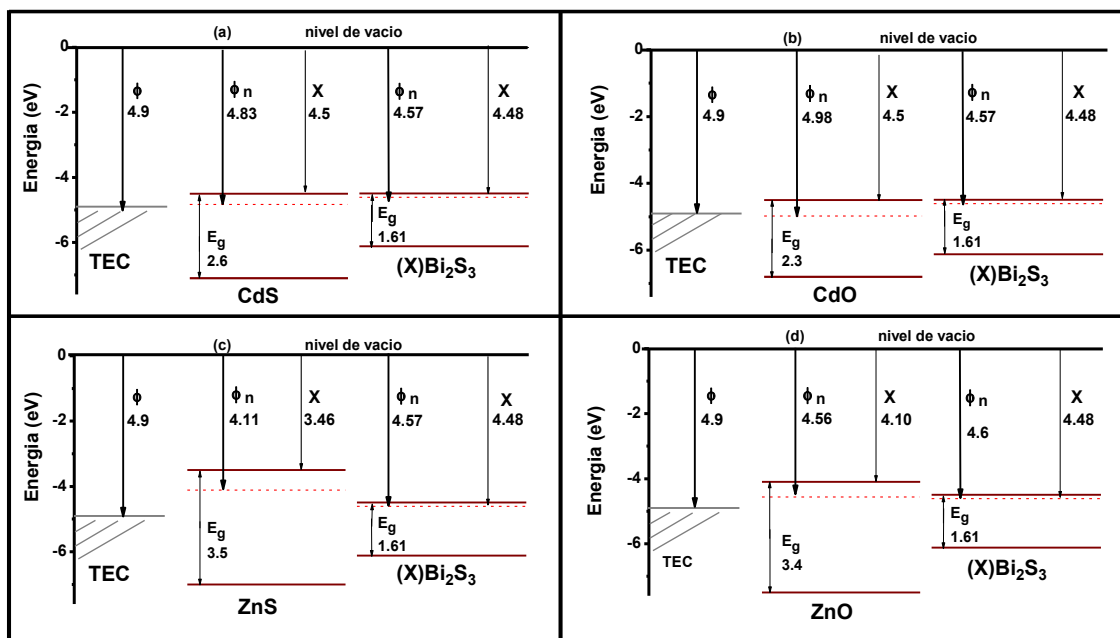


Figura IV.1 Diagrama de bandas de energía para las heterounión de: (a) CdS/(X)Bi₂S₃, (b) CdS-CdO/(X)Bi₂S₃, (c) ZnS - ZnO/(X)Bi₂S₃ y ZnS/(X)Bi₂S₃.

IV.3 DETALLES EXPERIMENTALES

Para la elaboración de las estructuras se utilizaron como sustratos hojas de vidrio de 3 mm con recubrimiento TCO (PPG Sungate-500 de baja emisividad vidrio arquitectónico PPG, PA) con un recubrimiento de SnO₂ con una R_□ de más de 20 Ω, cortadas a un tamaño de 75 mm x 25 mm. Se limpiaron los sustratos en una solución de detergente neutro, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron antes del depósito de las películas.

En las estructuras desarrolladas se estudiará la variación de los parámetros de la estructura Bi₂S₃/PbS al incluir un material ventana (MX), formando así la estructura MX/Bi₂S₃/PbS. Los aspectos a analizar para el material MX fueron el efecto del tratamiento térmico y la variación espesor. El diagrama de elaboración de las estructuras TCO/MX /Bi₂S₃/PbS se muestra en la figura IV.2 y se describe a continuación.

Material ventana (MX): Para las películas delgadas de CdS y ZnS se limitará a las condiciones de depósito y el tratamiento térmico, que se han reportado con anterioridad por el grupo de trabajo [118, 119]. Se depositaron películas de CdS de 100 a 300 nm de espesor; para la obtención de CdS/CdO la película de CdS fue sometida a tratamiento térmico a 450°C en el aire durante 30 minutos [123]. Para la película de ZnS se utilizaron espesores de 40 a 160 nm. Para las películas de Bi₂S₃ y PbS se mantuvo las condiciones de depósito, espesor y tratamiento térmico utilizado en la estructura N (figura III.7). En algunos casos se realizó un segundo depósito de PbS(B) para aumentar el espesor de la película. Posteriormente se aplicó sobre esta la pintura de carbón y de plata coloidal (DuPont SP 480) y se dejó secar.

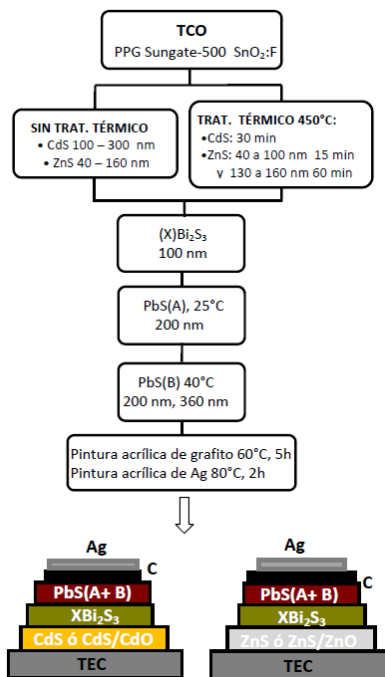


Figura IV.2 Diagrama de pasos seguidos para la elaboración de las estructuras fotovoltaicas MX/Bi₂S₃/PbS, donde MX es una película delgada de CdS, ZnS o su estas parcialmente convertidas a óxido.

Las estructuras así obtenidos son:

- (i) TCO/CdS(*d*)/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B)
- (ii) TCO/CdS-CdO(*d*)/(X)Bi₂S₃/PbS(A+B),
- (iii) TCO/ZnS(*d*)/(X)Bi₂S₃/ PbS(A+B)
- (iv) TCO/ZnS – ZnO(*d*)/(X)Bi₂S₃/ PbS(A+B).

IV.3.1 Caracterización

Se realizó la medición de *T*, y *R* de las celdas con incidencia de la luz del lado del vidrio para representar el funcionamiento de la celda bajo el sol. Se utilizó un espectrofotómetro Shimadzu UV-VIS-NIR 3101 PC y se midió en el intervalo espectral de 250-2500 nm.

Se realizó la medición de la curva $J - V$ de las estructuras en la oscuridad y bajo iluminación (1000 W/m^2) para la incidencia de luz sobre el sustrato TCO. Se normalizó J_{SC} utilizando el valor obtenido en la medición para cada celda bajo el sol $1000 \pm 50 \text{ W/m}^2$ cerca de medio día. La intensidad de la radiación solar se midió con un piranómetro calibrados Kipp-Zonen.

La eficiencia cuántica externo (EQE) en las celdas fue medida con una monocromador que utiliza una rejilla. Se utiliza para esta medición una fuente de luz de halógena – tungsteno (temperatura 3400 K, Ushio EHJ JC24V-250W) calibrado con un fotodiodo de Si (Newport-70318) y como fuente un picoamperímetro/voltaje Kiethley 6487.

IV.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.4.1 Caracterización óptica

La figura IV.3 muestra la gráfica de T , R , y A del sustrato TCO – PPG y las mejores estructuras TCO/MX/Bi₂S₃/PbS obtenidas. La celda ND corresponde a TCO/CdS160 nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A+B) y NP a la celda TCO/ZnS – ZnO(100nm) / (X)Bi₂S₃/PbS(A+B).

La parte de la radiación absorbida (A) en las estructuras es determinado mediante la ecuación (IV.1) y el valor de J_L es determinado por la ecuación (IV.2). La sumatoria será hasta 2500 nm que equivale a λ_g de la película PbS(B).

$$A = 1 - [(T+R) - A_{\text{TCO}}] \quad (\text{IV.1})$$

$$J_L (\text{mA/cm}^2) = 0.1 \times 1.602 \times 10^{-19} \left[\sum_0^{\lambda_g} N_{p\lambda} A_{\lambda} \Delta\lambda \right] \quad (\text{IV.2})$$

Este procedimiento indica un valor de J_L de 29, y 30 mA/cm² para las celdas *NP* y *ND* respectivamente. El uso del PPG representó mayor *T* y menor *R* en longitudes de onda de más de 1000 nm comparado con el sustrato TCO – TEC15; sin embargo, presente mayor A_{TCO} . Las estructuras *NP* y *ND* presentaron un alto valor de *R* en longitudes de onda de 2250 a 2500 nm, lo que implica un bajo valor de *A* en comparación al valor obtenido en la estructura *M* del Capítulo III.

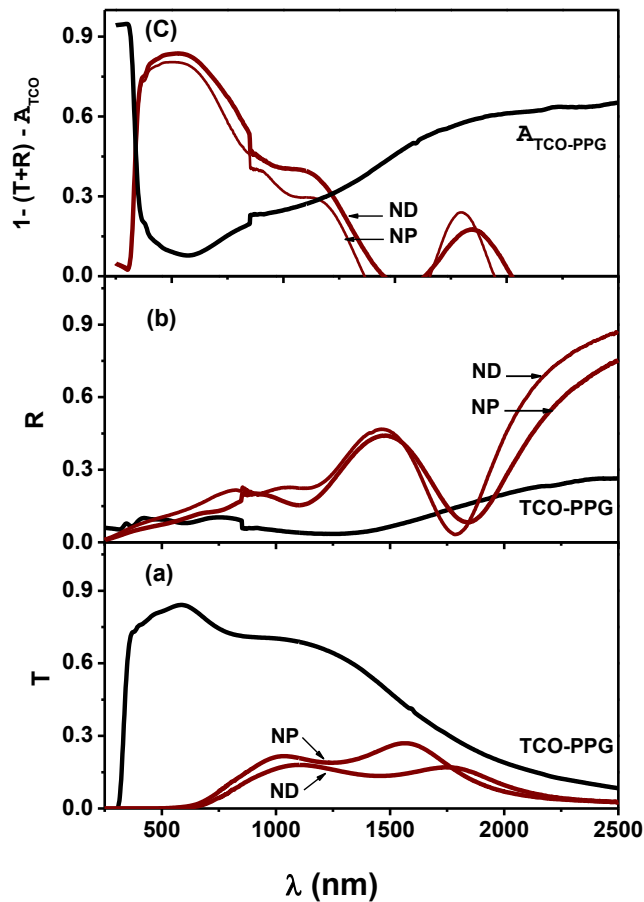


Figura IV.3 (a) Transmitancia, *T*, (b) reflectancia, *R*, y (c) absorptancia (*A*) de: sustrato TCO – PPG; la estructura *ND*:TCO/CdS(160nm)/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) y *NP*:TCO/ZnS – ZnO(100nm)/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B).

IV.4.2 Caracterización eléctrica

IV.4.2.1 Estructuras fotovoltaicas con CdS y CdS – CdO

Se presentan a continuación la caracterización eléctrica de las diferentes estructuras elaboradas con la incorporación de *d* nm de la película delgada de CdS o su conversión parcial a óxido. La tabla IV.2 indica un resumen de los parámetros de *V_{OC}* y *J_{SC}* de estas estructuras. Los valores en la primera columna de *V_{OC}* y *J_{SC}* de la tabla corresponden a 200 nm de PbS(A) más 200 nm PbS(B); en la segunda columna son los valores de *V_{OC}* y *J_{SC}* que corresponden a 200 nm de PbS(A) más 350 nm de PbS(B) obtenidos mediante dos depósitos consecutivos.

Los resultados indicaron un mejor valor de *V_{OC}* en las celdas; el diagrama de la figura IV.1 indicaba una diferencia de potencial negativa para la unión CdS/Bi₂S₃. Sin embargo cabe mencionar que se utilizó un valor de λ para CdS reportado y no el valor real de la película. El mejor valor de *V_{OC}* fue 310 mV con CdS de 160 nm, que tiende a disminuir a un *V_{OC}* de 280 mV al aumentar el espesor de la película de CdS a 300 nm. El valor de *J_{SC}* mantuvo en el intervalo de 0.7 a 1.5 mA/cm². El aumento del espesor de la película de PbS de 300 nm a 550 nm representó un aumento mínimo de *J_{SC}*.

Tabla IV. 2 Valores de *V_{OC}* y *J_{SC}* de las estructura TCO/CdS *d* nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) *d* nm.

CdS <i>d</i> nm	PbS(A) 200 nm + PbS(B) 200 nm		PbS(A) 200 nm + PbS(B) 350 nm	
	<i>V_{OC}</i> mV	<i>J_{SC}</i> mA/cm ²	<i>V_{OC}</i> mV	<i>J_{SC}</i> mA/cm ²
100 nm	298	1.0		
160 nm	310	1.0	310	1.5
210 nm	280	0.9		
260 nm	275	1.5	275	2.0
300 nm	280	0.7		

Las celdas con espesor de 100, 160 y 260 nm para la película de CdS fueron sometidas a tratamiento térmico para obtener la oxidación parcial de CdS. Y se indican en la tabla IV.3 como 100 – H, 160 – H y 260 – H respectivamente. Con la formación de CdS/CdO, los valores de *V_{OC}*

de las celdas presentaron una disminución: V_{OC} de 168 a 180 mV. Se puede explicar esta disminución por la reducción de E_g de la película de CdS (2.6 eV) al convertirse en CdO (2.3 eV) y a la diferencia de potencial negativo tendería a aumentar al tener la conversión parcial CdS/CdO.

Tabla IV.3 Valores de V_{OC} y J_{SC} de las estructura TCO/CdS – CdO d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A+B).

CdS/CdO d nm	V_{OC} mV	J_{SC} mA/cm ²
100-H	180	1.8
160-H	168	1.1
260-H	168	1.0

La figura IV.4 muestra la medición de las curvas $J - V$ de las estructuras con un espesor de 160 nm y 260 nm de CdS con 200 nm de PbS, indicadas como celdas *ND* y *NE*; y las celdas de 160nm y 260 nm de CdS con 550 nm de PbS(B), indicadas como celdas *NF* y *NG*. Se agregó una tabla con los valores de V_{OC} , J_{SC} , η y r_s para cada celda. Los valores de η se encuentran en el intervalo de 0.11 a 0.22% y se aprecia una disminución significativa de r_s de 125 – 118 Ω cm² a 38 – 30 Ω cm² al realizar un segundo depósito de PbS. Es necesaria una mayor optimización del espesor y el tratamiento térmico para la película CdS antes de descartar su aplicación en el desarrollo de las celdas.

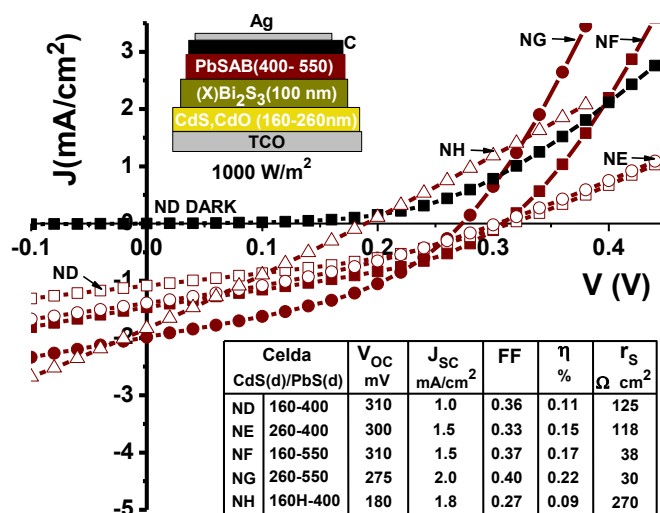


Figura IV. 4 Curva $J - V$ de las estructuras TCO/CdS/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) con variación del espesor (d) de la película de CdS (160 o 260 nm) y PbS(B) (400 nm o 550 nm); así como la estructura con CdS/CdO indicada como NH: 160H – 400.

IV.4.2.2 Estructuras fotovoltaicas con ZnS y ZnS – ZnO

La adición de la película de ZnS de 100 nm también produce aumento de V_{OC} de 310 mV en las celdas, como se muestra en el resumen de la tabla IV.4. Aquí J_{SC} (1.8 mA/cm²) es relativamente mayor en comparación con una celda con ventana CdS. La adición de un segundo depósito de PbS(B) para alcanzar un espesor de 350nm no representó ningún aumento en J_{SC} .

Tabla IV. 4 Valores de V_{OC} y J_{SC} de las estructura TCO/ZnS d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) d nm.

ZnS d nm	PbS(A) 200 nm PbS(B) 200 nm		PbS(A) 200 nm PbS(B) 350 nm	
	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mA/cm ²)
40 nm	278	1		
70 nm	268	1.4		
100 nm	310	1.8	310	1.9
130 nm	300	1.7	275	1.9
160 nm	220	1.2		

La Figura IV.5 muestra las curvas $J - V$ de las celdas con 100 nm y 130 nm de espesor para la película de ZnS con 400 nm y 550 nm de PbS. El FF de estas celdas es 0.42, debido a una resistencia en paralelo de la celda relativamente alta (r_p), $900 \Omega \text{ cm}^2$. El valor de η en estas celdas es considerado baja, 0.23%. Una película de ZnS con un espesor mayor a 100 nm, sólo conduce a un deterioro de los parámetros de la celda.

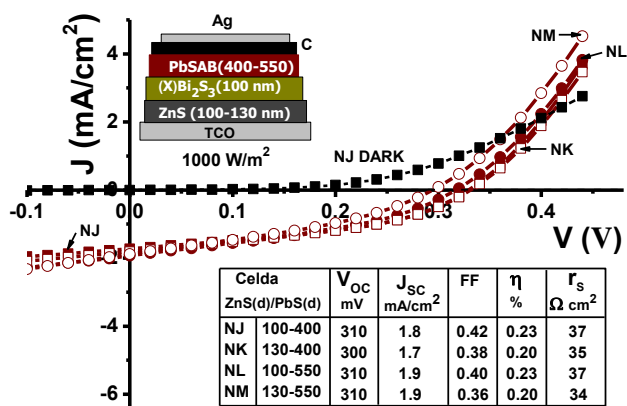


Figura IV.5 Curva $J - V$ de las estructuras TCO/ZnS/Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B) con variación del espesor (d) de la película de ZnS (160 o 260 nm) y PbS(B) (400 nm o 550 nm).

El tratamiento térmico para la conversión parcial de ZnS a ZnO se aplicó para las películas con un espesor de 100 nm y 160 nm. Se realizó el horneado a una temperatura de 450°C bajo dos duraciones del horneado, 60 min (H60) para $d = 160$ nm y 15 min (H15) para $d = 100$ nm. En la tabla IV.5 se presentan los valores de V_{OC} y J_{SC} obtenidos para estas celdas. Se obtiene valores de V_{OC} de 225 mV y J_{SC} de 5.0 mA/cm^2 en la celda 100 – H15.

Tabla IV. 5 Valores de V_{OC} y J_{SC} de la estructura TCO/ZnS – ZnO d nm/(X)Bi₂S₃/PbS(A)/PbS(B).

ZnS/ZnO d nm	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm ²)
100-H15	225	5.0
100-H60	280	1.8
160-H15	240	2.0
160-H60	280	1.8

En la figura IV.6 se muestra las curvas $J - V$ de las estructuras de ZnS de 100 nm con tratamiento térmico por 15 min (100 – H15) y ZnS de 160 nm con tratamiento térmico por 60 min (160 – H60). La estructura fotovoltaica con 100 – H15 fue significativamente mejor con J_{SC} de 5 mA/cm² así como η del 0.4%. Sin embargo, el V_{OC} de esta celda es bajo, 225 mV. Con una película delgada de ZnS de mayor espesor, 160 – H60, se obtiene un V_{OC} de 280 mV, pero J_{SC} es 1.8 mA/cm² así como η de 0.2%. El tratamiento térmico por 60 min para la película de 100 nm posiblemente ocasionó una pérdida excesiva del espesor por lo que J_{SC} presente un valor de solo 1.8 mA/cm².

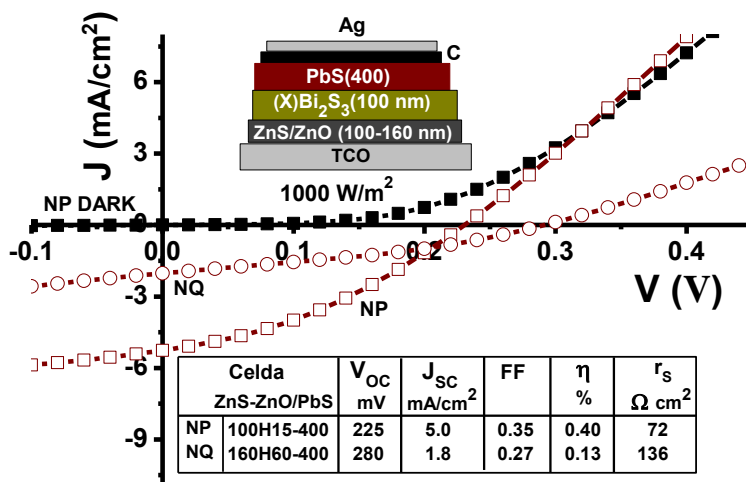


Figura IV.6 Curva $J - V$ de las estructuras con ZnS – ZnO correspondientes a NP: TCO/ZnS – ZnO100H/(X)Bi₂S₃/(PbSAB 400 nm) y NQ: TCO/ZnS – ZnO160H/(X)Bi₂S₃/(PbSAB 400 nm).

IV.4.2.3 Medición de la eficiencia cuántica externa

Se realizó la medición de EQE para la celda NP con mejor η de 0.4 % obtenida en esta capítulo, y se compara con la celda N con mejor η de 0.5 % obtenida en el capítulo anterior. La figura IV.7 presenta los resultados de la medición.

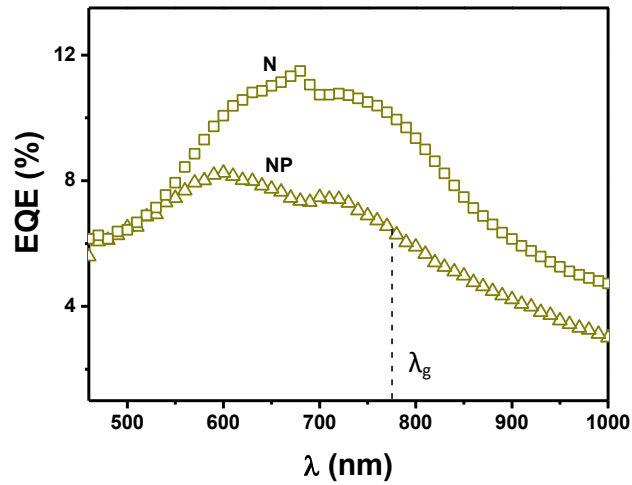


Figura IV.7 Eficiencia cuántica (EQE) de las estructuras N y NP.

Se aprecia una diferencia significativa con un valor de cerca del 11% para la celda N en comparación de cerca de 7 % para la celda NP en longitudes de onda de menores de 700 nm correspondiente a λ_g de la película de Bi₂S₃. En la misma manera se observa una disminución en EQE para longitudes de onda que corresponden a la película de PbS. Ésta concuerda con el valor de J_{SC} de 5 mA/cm² de la celda NP comparada con J_{SC} de 6 mA/cm² en la estructura N. Es posible argumentar esta disminución de EQE por el aumento de R (figura IV.3) con la incorporación de la película de ZnS/ZnO y al sustrato PPG utilizado. Esto ocasiona una disminución del N_p que pasan hacia las películas de Bi₂S₃ y PbS.

IV.4.3.4 Desarrollo de módulo

Se elaboró un módulo conectando en serie 6 celdas *NP* con un área de 0.37 cm². Se observó que la colocación de los electrodos carbón/Ag puede afectar de manera significativa el valor de J_{sc} ya que al no colocarse de manera adecuada se aumenta la resistencia en serie. Se caracterizó el modulo midiendo la curva $J - V$ bajo la iluminación de 1000 W/m² utilizando como fuente un foco de tungsteno - halógeno y un filtro de densidad neutra. El resultado de la caracterización se muestra en la figura IV.8.

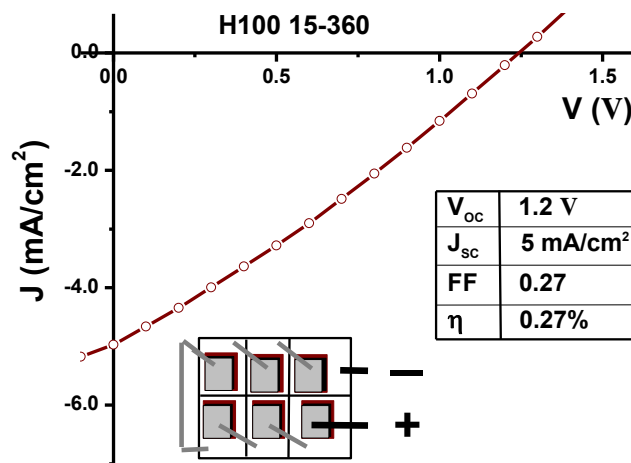


Figura IV.8 Curva $J - V$ del módulo de la estructura *NP*.

CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo del presente trabajo fue demostrar la viabilidad de las películas de Bi_2S_3 y PbS como materiales absorbedores en la aplicación de celdas solares. Los resultados obtenidos indican que es posible obtener estructuras fotovoltaicas con ambos materiales, aunque es necesario mejorar las características de los materiales de tal manera que permita alcanzar mayores eficiencias. A continuación se describen las conclusiones generales obtenidas de la caracterización de los materiales y de las estructuras fotovoltaicas obtenidas.

La película de Bi_2S_3 obtenida por depósito químico presentó una estructura amorfa; fue necesario aplicar un tratamiento térmico para obtener un cambio a la fase cristalina. Al realizar el tratamiento térmico en aire se observó que la temperatura mínima requerida es 200°C para presentar picos correspondientes al material bismutinita (PDF 17 - 0320); estos picos se intensifican al hornear la película 250°C . En el patrón de XRD de la película con tratamiento térmico en aire a 150°C se presentaron picos que no correspondieron a ningún material de la base de datos del software Jade 6.5 pero se considera pueden corresponder a compuestos residuales del depósito. El tratamiento térmico en aire a 250°C origina una mayor cristalinidad de la película. El análisis morfológico indica que no hay una diferencia significativa en el tamaño de grano entre las películas con y sin tratamiento térmico. Se observó una disminución de $\approx 40\%$ del espesor de la película al ser horneada.

El valor de E_g para la película (A)Bi₂S₃ está en el intervalo de 1.88 eV a 1.56 eV para $d = 70$ nm a 210 nm. El valor de E_g no presentó un cambio significativo al ser sometida al tratamiento térmico en aire a 250°C ((X)Bi₂S₃) para los espesores antes mencionados. La película (N)Bi₂S₃ presentó una disminución significativa de E_g a 1.46 eV ligado a la mayor cristalinidad observada en el patrón de XRD. El tratamiento con la solución de TEA/Sn también ocasionó una disminución significativa de E_g a 1.46 eV.

El análisis de las propiedades eléctricas de la película de Bi₂S₃ indica que es posible disminuir el valor de σ_p de $5.9 \times 10^{-6} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para la película (A)Bi₂S₃ (160 nm) hasta $3.5 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para (X)Bi₂S₃ (100 nm) y $8.1 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para (N)Bi₂S₃ (90 nm). La disminución de σ_p es más significativa al aplicar el tratamiento de TEA/Sn alcanzando valores de $1.3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$.

Los valores de los parámetros estructurales, ópticos y eléctricos de la película de PbS presentaron una dependencia sobre la temperatura de depósito empleada. El valor de E_g determinado para PbS(A) fue 0.56 eV y 0.49 eV para PbS(B). La medición de la fotorrespuestas indicó un valor σ_p de $0.06 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para PbS(A) y $0.48 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para PbS(B).

Los valores de σ obtenidos en la caracterización de las películas permitieron identificar la variación de las propiedades de $\mu\tau$, n_i y n_n / ρ_p bajo las condiciones de depósito y tratamiento pos depósito.

Los resultados del análisis teórico mostró que la heterounión Bi₂S₃/PbS como absorbedores conjuntos tiene el potencial de alcanzar $\eta_{opt} = 45 \%$ y $J_L = 44 \text{ mA/cm}^2$. Al considerar las pérdidas ópticas debido a la presencia del sustrato TCO se concluyó que el máximo valor para J_L es 37 mA/cm^2 . Las pérdidas por la absorción óptica del TCO fue mayor al 30% para longitudes de onda > 1000 nm, esto impidió que las películas de PbS

participaran plenamente en la foto generación. El diagrama de energía para la heterounión (X)Bi₂S₃/PbS(A) indicó que presenta V_{bi} de 470 mV. Este valor puede aumentar con mayor σ_p para la película de Bi₂S₃ lo que podría acercar E_{Fn} más a la banda de conducción, y por lo tanto podría aumentar el valor de V_{bi} y subsecuentemente V_{OC} . El caso límite es cuando $E_{Fn} \rightarrow \chi$ para (X)Bi₂S₃ y $E_{Fp} \rightarrow \chi + E_g$ de PbS con V_{bi} de 660 mV.

Debido a la diferencia de $\mu\tau$, $1.7 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ para (A)Bi₂S₃ y $4.7 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1}$ de (X)Bi₂S₃, conlleva a un aumento de J_{SC} en las estructura D y E. Se observó que al aumentar más de 100 nm el espesor de Bi₂S₃ no se alcanza un mayor valor de J_{SC} , resultado que concuerda con el análisis teórico. Las mejores celdas (N y Q) se obtuvieron mediante el depósito de Bi₂S₃ 100 nm seguido de una película de una película de PbS(A) y posteriormente se depositó una película de PbS(B), mostrando valores de V_{OC} de 280 mV a 360 mV, J_{SC} 6 mA/cm² y η del 0.5% a 0.7%. La celda N en la figura III.12 presentó r_s de $\sim 10 \Omega \text{ cm}^2$ y r_p el doble de este valor. Para lograr un FF mayor al actual (0.36), es importante reducir r_s , mediante la reducción de la resistividad de la pintura de grafito, que es actualmente alrededor de $10 \Omega \text{ cm}$, cuando es secada a 80°C.

Se estableció que ambas películas delgadas contribuyen a la foto-corriente generada en la celda, aunque la contribución de la película de PbS a la generación de J_{SC} es limitada por las pérdidas ópticas que ocasiona el uso del sustrato TCO. Se determinó que el espesor de película de PbS se encuentra dentro de la zona de deserción W es solo 5 a 30 nm de los 400 nm fueron depositados, por lo que se propuso un aumento de σ_p a $0.03 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para la película de Bi₂S₃ y la disminución de $\sigma = 4 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ para la película de PbS. Esto permitiría aumentar W hacia la película de PbS.

Se propuso las ecuaciones (III. 12) y (III.13) para el cálculo de J_{SC} considerando la velocidad de recombinación S para el espesor de las películas de que se encuentran fuera de W . Al aplicar estas ecuaciones con los valores de W estimados se observó la

disminución en EQE de $\approx 30\%$ en λ menores a 900 nm y del 40% en λ mayores a 900 nm suponiendo $S = 10^6 \text{ cm s}^{-1}$.

Es posible utilizar TCO con recubierto de baja emisividad (PPG Sungate 500) como sustratos para la elaboración de estructuras fotovoltaicas. El sustrato es un vidrio arquitectónico presentado por PPG en 1984, y ha sido probado en ventanas de doble vidriado de alta eficiencia. El valor de R_{\square} de este TCO es mayor que los recubrimientos comerciales de óxido de indio impurificado con estaño o óxido de estaño dopado con F/Sb (TEC 8, 15), etc. que suma a la r_s ya existente en la celda. Sin embargo, la resistencia que presentan los electrodos de grafito domina el valor de r_s de la celda.

El valor del FF de 0.42, que se obtuvo al utilizar la película de ZnS como una capa de ventana, fue notablemente mejor al FF de 0.36 que presenta la estructura *N*. Se considera que una ventana constituida por TCO/ZnS/CdS podría resultar en mejores valores del *FF*.

TRABAJO FUTURO

Para las películas delgadas se propone:

- Investigar mejores condiciones en el tratamiento térmico aplicado a la película de Bi_2S_3 para evitar la pérdida de espesor, aumentar σ y mejorar la cristalinidad del material.
- Investigar el tratamiento de TEA/Sn aplicado a Bi_3S_2 ya que se obtuvo una mejora significativa de σ pero no mostró resultados concluyentes en su aplicación en el desarrollo de estructuras fotovoltaicas.
- Determinar a partir de valores experimentales los parámetros de L_n , L_p , D_n , D_p , χ y ϕ de las películas de Bi_2S_3 y PbS, para obtener valores del comportamiento real en la heterounión de los materiales.

En el desarrollo de estructuras:

- Cambiar el sustrato TCO utilizado para minimizar las pérdidas ópticas y permitir mayor participación de la película de PbS.
- Determinar los parámetros de A , J_0 , W de las estructuras para identificar la influencia de estos en el comportamiento de las estructuras.
- Continuar con la aplicación de la película de ZnS dentro de la estructura $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{PbS}$ ya que es posible mejorar el FF con esta película.

PARTICIPACION EN CONGRESO INTERNACIONALES

European Materials Research Society (EMRS) Strasbourg 2010, Francia, Tema: “**All chemically deposited Bi₂S₃/PbS solar cells**”. Simposium M: Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials

Materials Research Society (EMR) San Francisco, California 2009, tema: “**Chemically Deposited CdSe/PbS Solar Cells**”. Simposi M: Thin – Film compound Semiconductor Photovoltaics.

PUBLICACIONES

H. Moreno Garcia, M. T. S. Nair and P. K. Nair, “*Chemically deposited lead sulfide and bismuth sulfide thin films and Bi₂S₃/PbS solar cells*” *Thin Solid Films* **519** (2011) 2287 – 2295.

H. Moreno Garcia, M. T. S. Nair and P. K. Nair “*All-chemically deposited Bi₂S₃/PbS solar cells, Thin Solid Films*, **519** (2011) 7364 – 7368.

BIBLIOGRAGIA

- [1] A. Goetzberger, C. Hebling and H. W. Schock, Photovoltaic material, history, status and outlook, *Materials Science and Engineering* **40** (2003) 1 – 46.
- [2] G. Boyle, Renewable Energy Power for a sustainable future, *Oxford* (2004), 66 – 68.
- [3] A. Goetzberger and C. Hebling, Photovoltaic materials, past, present, future, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62** (2000) 1 – 19.
- [4] H. Ossenbrink, Visions for photovoltaic modules: from a gadget to large scale deployment, 2006 IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion **2** (2006).
- [5] A. Jager – Waldau, Progress in chalcopyrite compound semiconductor research for photovoltaic applications and transfer of results into actual solar cell production, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95** (2011) 1509 – 1517.
- [6] www.nrel.gov
- [7] A. G. Aberle, Thin – film solar cells, *Thin Solid Films*, **517** (2011) 4706 – 4710.
- [8] A. Shah, Thin – Film Silicon Solar Cells, EPFL Press, *Engineering Sciences* (2010) 3 – 9.
- [9] J. Zhao, A. Wang, M. A. Green and F. Ferrazza, 19.8% efficient “honeycomb” textured multicrystalline and 24.4 % monocrystalline silicon solar cells, *Applied Physics Letters* **73** (1998) 1991 – 1993.
- [10] J. Zhao, A. Wang, F. Yun G. Zhang, D. M. Roche, S. R. Wenham and M. A. Green, 20 000 PERL Silicon Cells for the ‘1996 World Solar Challenge’ Solar Car Race, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **5** (1997) 269 – 276.
- [11] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, Solar cell efficiency tables (version 36), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **18** (2010) 346 – 352.

- [12] G. N. Tiwari, R. K. Mishra, C. S. Solanki, Photovoltaic modules and their applications: A review on thermal modelling, *Applied Energy* **88** (2011) 2287 – 2304.
- [13] D. J. Arent, A. Wise and R. Gelman, The status and prospects of renewable energy for combating global warming, *Energy Economics* **33** (2011) 584 – 593.
- [14] A. Feltrin and A. Freundlich, Material considerations for terawatt level deployment of photovoltaics, *Renewable Energy* **33** (2008) 180 – 185.
- [15] www.inegi.org.mx
- [16] R. Singh, M. A. Green, K. Rajkanan, Review of conductor – insulator – semiconductor CIS solar cells, *Solar Cells* **3** (1981) 95 – 148.
- [17] M. D. Kannan, R. Balasundaraprabhu, S. Jayakumar and P. Ramanathaswamy, Preparation and study of structural and optical properties of CSVT deposited CuInSe₂ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **81** (2004) 379 – 395.
- [18] A. S. Kindyak, V. V. Kindyak and V. F. Gremenok, Energy – gap variations in thin laser – deposited Cu(In, Ga)Se₂ films, *Material Letters* **28** (1996) 273 – 275.
- [19] T. Wada, Microstructural characterization of high – efficiency Cu(In,Ge)Se₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** (1997) 249 – 260.
- [20] R. N. Bhattacharya, W. Batchelor, J. E. Granata, F. Hasoon, H. Wiesner, K. Ramanathan, J. Keane, R. N. Noufi, CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ – based photovoltaic cells from electrodeposited and chemical bath deposited precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **55** (1998) 83 – 94.
- [21] S. Spiering, L. Bürkert, D. Hariskos, M. Powalla, B. Dimmler, C. Giesen and M. Heuken, MOCVD indium sulphide for applications as a buffer layer in CIGS solar cells, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 2328 – 2331.
- [22] S. Wagner, J. L. Shay, P. Migliorato, H. M. Kasper, CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors, *Applied Physics Letters*, **25** (1974) 434 – 435.

- [23] L. El. Char, L. A. Lamont and N. E. Zein, Review of photovoltaic technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**(2011) 2165 – 2175.
- [24] I. M. Dharmadasa, Latest developments in CdTe, CuInGaSe₂ and GaAs/AlGaAs thin film solar cells, *Current Applied Physics*, **9** (2009) e2 – e6.
- [25] K. Ramanathan, G. Teeter, J. C. Keane and R. Noufi, Properties of high – efficiency CuInGaSe₂ thin film solar cells, *Thin Solid Films* **480 – 481** (2005) 499 – 502.
- [26] M. A. Contreras, K. Ramanathan, J. AbuShana, F. Hasoon, D. L. Young, B. Egaas and R. Noufi, Diode characteristics in State – of the Art ZnO/Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* **13** (2005) 209 – 219.
- [27] M. A. Contreras, M. J. Romero and R. Noufi, Characterization of Cu(In, Ga)Se₂ materials used in record performance solar cells, *Thin Solid Films* **511 – 512** (2006) 51 – 54.
- [28] I. Repins, M. Contreras, M. Romero, Y. Yan, W. Metzger, J. Li, S. Johnston, B. Egaas, Characterization of 19.9 % – efficient CIGS Absorbers, IEEE Photovoltaics Specialistis Conference Record, **33** 2008.
- [29] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann and M. Powalla, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* (2011).
- [30] T. M. Razykov, C. S. Ferekides, D. Morel, E. Stefanakos, H. S. Ullal and H. M. Upadhyaya, Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects, *Solar Energy* **85** (2011) 1580 – 1608.
- [31] L. El Char, L. A. Lamont, N. El Zein, *Review of photovoltaic technologies, Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15** (2011) 2165 – 2175.
- [32] D. A. Cusano, CdTe cells and photovoltaics heterojunctions in II – VI compounds, *Solid State Electronics*, **6** (1963) 217 – 218.

- [33] A. L. Fahrenbruch, V. Vasilchenko, F. Buch, K. Mitchell and R. H. Bube, II – VI photovoltaic heterojunctions for solar energy conversion, *Applied Physics Letters*, **23** (1973) 322.
- [34] J. Humenberger, H. Siter, H. Sitter, W. Huber N. C. Sharma, A. Lopez – Otero, Hot Wall epitaxy of II – VI compounds: CdS and CdTe, *Thin Solid Films*, **90** (1982) 101 – 105.
- [35] S. Chaudhuri, S. K. Das, A. K. Pal Optical transitions in CdTe thin films produced by hot – Wall vacuum evaporation, *Thin Solid Films*, **147** (1987) 9 – 16.
- [36] B. M. Basol and O. M. Stafsudd, Observation of electron traps in electrochemically deposited CdTe films, *Solid State Electronics* **24** (1981) 121 – 125.
- [37] B. M. Basol, Electrodeposited CdTe and HgCdTe solar cells, *Solar Cells*, **23** (1988) 69 – 88.
- [38] V. B. Patil, P. D. More, D. S. Sutrave, G. S. Shahane, R. N. Mulik, L. P. Desmukh, A new process for deposition of the CdTe thin films, *Materials Chemistry and Physics* **65** (2000) 282 – 287.
- [39] A. D. Jenny and R. H. Bube, Semiconducting Cadmium Telluride, *Physical Review* **96** (1954) 1190 – 1199.
- [40] E. W. Justi, G. Schneider and J. Seredynski, Investigations on CdTe thin films solar cells, *Energy Conversion* **2** (1973) 53 – 56.
- [41] Y. S. Tain, Polycrystalline thin film CdS/CdTe photovoltaic cell, U. S. Patent (1980).
- [42] T. L. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, C. Q. Wu, J. Britt and C. Wang, High efficiency thin film CdS/CdTe heterojunction solar, *Journal of Crystal Growth* **117** (1992) 1073.
- [43] H. R. Moutinho, M. M. Al – Jassim, F. A. Abulfotuh, D. H. Levi, P. C. Pippo, R. G. Dhere and L. L. Kazmarski, in 26th Photovoltaic Solar Energy Conference, Anaheim, CA USA (1997) pag. 431 – 434.

- [44] A. Rios – Flores, J. L. Rodriguez, V. Castro – Peña, O. Ares, R. Castro – Rodríguez, A. Bosio, A study of vapor CdCl₂ treatment by CSS in CdS/CdTe solar cells, *Solar Energy* **84** (2010) 1020 – 1026.
- [45] X. Wu, R. G. Dhere, D. S. Albin, T. A. Gessert, C. DeHart, J. C. Keane, A. Duda, T. J. Coutts, S. Asher, D. H. Levi, High – Efficiency CTO/ZTO/CdS/CdTe polycrystalline Thin Film Solar Cells, NCPV Program Review Meeting Colorado 2001.
- [46] A. Morales – Acevedo, Thin film CdS/CdTe solar cells: Research perspectives, *Solar Energy* **80** (2006) 675 – 681.
- [47] M. Green, K. Emery, Y. Hishikawa and W. Warta, Solar Cell Efficiency Tables (Version 33), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **17** (2009) 85 – 94.
- [48] F. Meillaud, A. Shah, C. Droz, E. Vallat – Sauvain, C. Miazza, Efficiency limits for single – junction and tandem solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) 2952 – 2959.
- [49] Lawrence M. Woods, Ajay Kalla, Damian Gonzalez and Rosine Ribelin, Wide – bandgap CIAS thin – film photovoltaics with transparent back contacts for next generation single and multi – junction devices, *Materials Science and Engineering* **116** (2005) 297 – 302.
- [50] T. Hayashi, T. Minemoto, G. Zoppi, I. Forbes, K. Tanaka, S. Yamada, T. Araki, H. Takakura, Effect of composition gradient in Cu(In, Al)Se₂ solar cells, *Solar Energy Materials and Solar cells* **93** (2009) 922 – 925.
- [51] S. Yamada, K. Tanaka, T. Minemoto, H. Takakura, Effect Al addition on the characteristics of Cu(In, Al)Se₂ solar cells, *Journal of Crystal Growth* **311** (2009) 731 – 734.
- [52] H. Katagiri, Kazuo Jimbo, W. Shwe Maw, K. Oishi and M. Yamazaki, Development of CZTS – based thin film solar cells, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2455 – 2460.
- [53] W. W. Poterfield, Inorganic chemistry a unified approach, *Addison Wesley* (1984)

- [54] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yolota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E –B evaporated, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **49** (1997) 407 - 414.
- [55] H. Katagiri, K. Saito, T. Washio, H. Shinohara T. Kurumadani, S. Miyajima, Development of thin film solar cells based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **65** (2001) 141 – 148.
- [56] H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells, *Thin Solid Films* **480 – 481** (2005) 426 – 432.
- [57] H. Katagiri, K. Jimbo, S. Yamada, Tsuyoshi Kamimura y W. S. Maw, Enhanced conversi3n efficiencies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Applied Physics Express* **1** (2008) 04120 -1 – 04120 -2.
- [58] K. Jimbo, R. Kimura, T. Kamimura, S. Yamada, W. S. Maw, H. Araki, K. Oishi and H. Katagiri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ – type thin film solar cells using abundant materials, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5997 – 5999.
- [59] T. K. Todorov, K. B. Reuter and D. B. Mitzi, High – Efficiency solar cell advanced with earth – abundant liquid – processed absorber, *Advanced Materials* **22** (2010) E156 – E159.
- [60] D. Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5771 – 5776.
- [61] N. Koteeswara Reddy, K. T. Ramakrishna Reddy, SnS films for photovoltaic applications: Physical investigations on sprayed Sn_xS_y films, *Physica B: Condensed Matter* **368** (2005) 25 – 31.
- [62] B. Subramanian, C. Sanjeeviraja, and M. Jayachandran, Photoelectrochemical characteristics of brush plated tin sulfide thin films, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **79** (2003) 57–65.

- [63] N. Sato, M. Ichimura, E. Arai and Y. Yamazaki, Characterization of electrical properties and photosensitivity of SnS thin films prepared the electrochemical deposition method, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **85** (2005) 153-165.
- [64] K. T. Ramakrishna Reddy, N. Koteswara Reddy and R.W. Miles, Photovoltaic properties of SnS based solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) 3041–3046.
- [65] M.T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair: Chemically Deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃-CuS Thin Films, *Journal the Electrochemical Society* **145** (1998) 2113 – 2120.
- [66] M. T. S. Nair, P. K. Nair: Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films, *Semiconductor Science Technology* **6** (1991) 132 – 134.
- [67] P. K. Nair, V. M. Garcia, A. B. Hernandez, M. T. S. Nair: Photoaccelerated chemical deposition of PbS thin films: novel applications in decorative coatings and imaging techniques, *Journal of Physics D: Applied Physics* **24** (1991) 1466-1472.
- [68] P. K. Nair, M. T. S. Nair: Prospects of chemically deposited CdS thin films in solar cell applications, *Solar Cells*, **22** (1987) 103-112.
- [69] P. K. Nair, M. T. S. Nair, J. Campos, L. E. Sansores: A critical discussion of the very high photoconductivity in chemically deposited cadmium sulfide thin films: Implications for solar cell technology, *Solar Cells*, **22** (1987) 213-229.
- [70] Y. Rodríguez – Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair, Photovoltaic p-i-n structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ absorber films obtained via chemical bath deposition, *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) G635-G638.
- [71] K. Bindu, José Campos, M. T. S Nair, A. Sánchez, P. K. Nair, Semiconducting AgSbSe₂ thin film and its application in a photovoltaic structure, *Semiconductor Science and Technology*, **20** (2005) 496-504.

[72] 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.

[73] D. Avellaneda Avellaneda, Estructuras fotovoltaicas con SnS – CuS como componente absorbedor, *Tesis de maestría en Ingeniería: Energía*, Posgrado en Ingeniería, UNAM (2005).

[74] S. R. Messina Fernández, Estructuras fotovoltaicas con Sb₂S₃ y CuSbS₂ como absorbedores, *Tesis de maestría en Ingeniería: Energía*, Posgrado en Ingeniería, UNAM (2005).

[75] H. Moreno García, Celdas solares de CdS – PbS, *Tesis de maestría en Ingeniería: Energía*, Posgrado en Ingeniería, UNAM (2007).

[76] D. Avellaneda Avellaneda, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Photovoltaic structures using chemically deposited tin sulfide thin films, *Thin Solid Films* **517** (2009) 2500 – 2502.

[77] S. R. Messina, M. T. S. Nair, and P. K. Nair, Solar cells with Sb₂S₃ absorber films, *Thin Solid Films*, **517** (2009) 2503 – 2507.

[78] Z. Gruba and M. Metiko – Hukovi, Electrodeposition of thin sulfide films: nucleation and growth observed for Bi₂S₃, *Thin Solid Films* **413** (2002) 248 – 256.

[79] S. Wang y Y. Du, Preparation of nanocrystalline bismuth sulfide thin films by asynchronous – pulse ultrasonic spray pyrolysis technique, *Journal of Crystal Growth* **236** (2002) 627 – 634.

[80] J. Lukose and B. Pradeep, Electrical and optical properties of bismuth sulphide [Bi₂S₃] thin films prepared by reactive evaporation, *Solid State Communications*, **78** (1991) 535 – 538.

[81] A. U. Ubale, A. S. Daryapurkar, R. B. Mankar, R. R. Raut, V. S. Sangawar and C. H. Bhosale, Electrical and optical properties of Bi₂S₃ thin films deposited by successive ionic

layer adsorption and reaction (SILAR), *Materials Chemistry and Physics* **110**(2008) 180 – 185.

[82] P. Pramanik, R. N. Bhattacharya, *Journal of the Electrochemical Society* **127** (1980) 2087.

[83] G. Hode, Chemical Solutions Deposition of Semiconductor Thin Films, *Marcel Dekker*, New York (2003) 190.

[84] O. Madelung (ed.) Data in Science and Technology: Semiconductors Other than Group IV Elements and III – V compounds, R. Poerschke (Editor in Chief), Springer – Verlag: Berlin (1992) 50.

[85] M. T. S. Nair and P. K. Nair, Photoconductive bismuth sulphide thin films by chemical deposition, *Semiconductor Science and Technology* **5** (1990) 1225 – 1230.

[86] P. K. Nair, J. Campos, A. Sánchez, L. Baños, M. T. S. Nair, Amorphous – crystalline transformation and conductivity enhancement in annealed bismuth sulphide thin films *Semiconductor Science and Technology* **6** (1991) 393 – 396.

[87] T. W. Case, Notes on the change of resistance of certain substances in light, *Physical Review* **9** (1917) 305, citado en R. H. Bube, Photoconductivity in Solids, Wiley, New York, 1960.

[88] R. N. Bhattacharya, P. Pramanik, Semiconductor liquid junction solar cell based on chemically deposited Bi_2S_3 thin film and some semiconducting properties of bismuth chalcogenides, *Journal of the Electrochemical Society* **129** (1982) 332.

[89] K. Kalyanasundaram, Photoelectrochemical cell studies with semiconductor electrodes – A classified bibliography (1975 – 1983), *Solar Cells* **15** (1985) 93 – 156.

[90] R. Suarez, P. K. Nair, P. V. Kamat, Photoelectrochemical behavior of Bi_2S_3 nanoclusters and nanostructured thin films, *Langmuir* **14** (1998) 3236 – 3241.

[91] M. E. Rincón, H. Hu, G. Martínez, R. Suárez, J. G. Bañuelos, *Thin Solid Films* **431** (2003) 131 – 138.

[92] R. S. Mane, B. R. Sankapal C. D. Lokhande Photoelectrochemical (PEC) characterization of chemically deposited Bi_2S_3 thin films from non – aqueous medium, *Materials Chemistry and Physics*, **60** (1999) 158 – 162.

- [93] R. S. Mane, J. D. Desai, Oh-Shin-Joo, S. Han, Surface morphology optical studies of non – aqueous Bi_2S_3 thin films, *International Journal of the Electrochemical Science* **2** (2007) 141 – 148.
- [94] H. Moreno – Garcia, O. Gomez – Daza, J. Campos, M. T. S. Nair, P. K., Nair, Revisiting CdS – PbS solar cell structure, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, San Francisco **1012** (2007) 451 – 456 .
- [95] C. Ricolleau, M. Gandis, T. Gacoin, J. Boilot, Correlation between structural and optical properties of PbS nanocrystal, *Journal of Crystal Growth* **166**(1996) 769 – 773.
- [96] R. K. Nkum, A. Adimado y H. Totoe, Band gap energies of semiconducting sulphides and selenides, *Materials and Engineering* **B55** (1998) 102 – 108.
- [97] P. K. Nair, M. T. S. Nair, A. Fernandez y M. Ocampo, Prospects of chemically deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications, *Journal of Physics D: Applied Physics* **22** (1989) 829 – 836.
- [98] M. B. Ortuño López, J. J. Valenzuela Jáuregui, R. Ramírez Bon, E. Prokhorov, J. González Hernández, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **63** (2002) 665 – 668.
- [99] H. Elabd, A. J. Steckl and W. Vidinski, Effect of substrate orientation on the properties of the Si/PbS heterojunction, *Solar Cells* **1** (1979/1980) 199 – 208.
- [100] S. Abe, K. Masumoto y K. Suto, Growth and characterization of Bi-doped PbS thin films prepared by hot-wall epitaxy, *Journal of Crystal Growth* **181**(1997) 367 – 373.
- [101] Y. Wang, A. Suna, W. Mahler, R. Kasowski, PbS in polymers from molecules to bulk solids, *Journal Chemical Physics* **87** (1987) 7315 – 7322.
- [102] S. Watanabe, Y. Mita, CdS – PbS heterojunctions, *Solid State Electronics* **15** (1972) 5 – 10.
- [103] O. P. Agnihotri, B. K. Gupta, R. Thangaraj, $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ – PbS heterojunctions prepared by spray pyrolysis, *Solid State Electronics* **22** (1978) 218 – 220.
- [104] A. J. Steckl, H. Elabd, T. Ka – Yee, S. Shey – Ping, M. E. Motamedi, The optical and detector properties of the PbS – Si heterojunction, *IEEE Transactions Electron Devices* **27** (1980) 126 -133.

- [105] R. K. Joshi, A. Kanjilal, H.K. Sehgal, Solution grown PbS nanoparticles films, *Applied Surface Science* **221** (2004) 43 – 49.
- [106] S. Messina, M. T. S. Nair y P.K. Nair, Solar cells with Sb₂S₃ absorber films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2503 – 2507.
- [107] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony selenide absorber thin films in all – chemically deposited solar cells, *Journal of the Electrochemical Society* **156** (2009) H327 – H332.
- [108] S. Günes, K.P. Fritz, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, S. Kumar, G.D. Scholes, Hybrid solar cells using PbS nanoparticles, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **91** (2007) 420 – 423.
- [109] S. W. Tsang, H. Fu, R. Wang, J. Lu, K. Yu and Y. Tao, Highly efficient cross – linked PbS nanocrystal/C₆₀ hybrid heterojunction photovoltaic cells, *Applied Physics Letters* **95** (2009) 183505 – 183507.
- [110] W. Ma, J. M. Luther, H. Zheng, Y. Wu, A. P. Alivisatos, Photovoltaic devices employing ternary PbS_xSe_{1-x} nanocrystals, *Nano Letters* **95** (2009) 1699 – 1703 .
- [111] P. Würfel, Physics of Solar Cells, *Wiley – VCH, Weinheim*, (2005) 182.
- [112] P. K. Singh, Ravi Kumar, P. N. Vinod, B. C. Chakravarty and S.N. Singh, Effect of spatial variation of incident radiation on spectral response of a large area silicon solar cell and the cell parameters determined from it, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **80** (2003) 21 – 31.
- [113] Jean – Pierre Colinge and C. A. Colinge, Physics of Semiconductor Devices, *Kluwer Academic Publishers* (2002) 73.
- [114] M. Wolf, Limitations and possibilities for improvement of photovoltaics solar energy converters, Part I: Considerations for Earth’s surface operation, *Proceeding of the IRE* **48** (1960) 1246 – 1263.
- [115] A. Luque, J. Eguren and J. del Alamo, Internal Quantum Efficiency of back illuminated n⁺ pp⁺ solar cells, *Applied Physics Review* (Paris) **13** (1978) 629 – 632.

- [116] A. K. Sharma, S. K. Agarwal, S. N. Singh, Determination of front surface recombination velocity of silicon solar cell using the short – wavelength spectral response, *Solar Energy Materials and solar Cells* **91** (2007) 1515 – 1520.
- [117] P. K. Nair and M. T. S. Nair, Solar – assisted chemical deposited of highly photosensitive CdS thin films, *Solar Energy Materials* **15** (1987) 431- 440.
- [118] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro and E. A. Meyers, Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n – type by air annealing and ion exchange reaction, *Journal Applied Physics* **75** (1994) 1557 – 1564.
- [119] P. K. Nair y M. T. S. Nair, Chemically deposited ZnS thin films: application as substrate for chemically deposited Bi₂S₃, Cu_xS and PbS thin films, *Semiconductor Science and Technology* **7** (1992) 1323 – 1330.
- [120] O. L. Arenas, M. T. S. Nair y P. K. Nair, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing, *Semiconductor Science and Technology* **12** (1997) 1323 – 1330.
- [121] D. Avellaneda Avellaneda, G. Delgado, M. T. S. Nair and P. K. Nair, Structural and chemical transformations in SnS thin films used in chemically deposited photovoltaic cells, *Thin Solid Films* **515** (2007) 5771 – 5776.
- [122] P. K. Nair, O. Gomez – Daza, A. Arias – Carbajal Reádigos, J. Campos and M. T. S. Nair, Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating, *Semiconductor Science Technology* **16** (2001) 651 – 656.
- [123] S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, *John Wiley & Sons*, 2 Edition (1981) 19, 124 – 127.
- [124] B. E. McCandless, Glancing Incidence X – Ray Diffraction of Polycrystalline thin films, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **865** (2005) 75 – 81.
- [125] R. G. Pearson, Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry, *Inorganic Chemistry*, **27** (1988) 734 – 740.
- [126] J. Nelson, The Physics of Solar Cells, *Imperial College Press* (2003)

[127] L. A. Kosyachenko, E. V. Grushko and V. V. Motushchuk, Recombination losses in thin – film CdS/CdTe photovoltaic devices, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) 2201 – 2212.