



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN INGENIERIA

**CELDA SOLARES CON PELICULA DELGADA
DE SULFURO DE ANTIMONIO**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERIA (ENERGÍA)

PRESENTA

JESÚS CAPISTRÁN MARTÍNEZ

TUTOR PRINCIPAL

DR. KARUNKARAN NAIR PADMANABHAN P.
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN ENERGÍA -UNAM

TEMIXCO, MORELOS. ENERO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Santhamma Nair Maileppallil Thankamma
Secretario: Dr. Karunakaran Nair Padmanabhan Pankajakshy
Vocal: Dra. Hailin Zhao Hu
1er Suplente: Dra. Ma. Elena Nicho Díaz
2do Suplente: Dra. Sarah Ruth Messina Fernandez

Lugar donde realizó la tesis:

Centro de Investigación en Energía, Temixco, Morelos.

TUTOR DE TESIS

DR. KARUNKARAN NAIR PADMANABHAN P.

Dedicada a mi familia quien me ha hecho entender que la unidad hace la fuerza y por lo tanto, nadie se queda atrás o se olvida.

Mis padres: Juan Capistrán Blanco, Laura Martínez Rodríguez y
hermanos: Ulises Capistrán y Anahi Capistrán

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Karunkaran Nair por ser mi guía durante el desarrollo de mi tesis de maestría, su apoyo y consejos han logrado que vea el mundo con distinta perspectiva. A la Dra. Santhamma Nair que lunes a lunes me puso a prueba y logró forjar mayor confianza en mi. Gracias por su compromiso y dedicación.

A los investigadores que participaron activamente en mi proyecto y revisión de tesis: Dra. Hailin Zhao Hu, Dra. Ma. Elena Nicho Díaz, Dra. Sarah Messina Fernandez, agradezco la minuciosa revisión de mi trabajo.

A los técnicos académicos quienes dedicaron tiempo en explicarme personalmente las técnicas de caracterización de materiales de película delgada: M.C Ma. Luisa Ramón (Medición de DRX), Dra. Patricia Altuzar (Medición DRX), M.C José Campos (Caracterización de propiedades eléctricas), Ing. Oscar Gomez Daza (asistencia en el mantenimiento de los equipos).

Mis compañeros y amigos de generación con quienes he pasado gratos momentos: Jorge Tenorio, Ernesto Anguera, Tulio Aguilar, Gibran, Ledin, Gaby González, Alma Linda, Jessy Medrano, Erika.

Mis compañeros de laboratorio que sin sus consejos hubiese repetido bastantes experimentos: Dra. Manuela Calixto, Dr. David Becerra, Dalia Mazon, Enue Barrios Salgado.

Mis amigos Dra. Harumi Moreno y Lizbeth Morales por su gran apoyo en la mayor parte de mis peripecias durante la maestría.

Al CIE-UNAM por brindar sus instalaciones y el gran personal de calidad que tiene. Agradezco a los siguientes proyectos por el financiamiento otorgado:

- ICyTDF Proyecto: 307/2009
- DGP-UNAM-Apoyo económico para congreso internacional
- PAPIIT-DGAPA-UNAM Proyecto: IT112511
- CONACYT Proyecto: 79938
- CONACYT Proyecto:123122-LIFYCS

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo principal analizar y trabajar sobre los factores que contribuyen a la resistencia interna de celdas solares de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3). Las celdas solares se desarrollaron con la técnica de depósito químico secuencial y presentan el diseño de una estructura en configuración *superstrate* del tipo: TCO/CdS/ Sb_2S_3 -Ag/C.

Se realizó análisis con el software SCAPS-1D con el cual se obtuvieron los diagramas de energía y densidad de portadores y curva JV de la heterounión CdS/ Sb_2S_3 . El análisis se enfocó al comportamiento de la celda solar respecto a la variación de r_s y r_p de la celda solar. Además de la resistividad del Sb_2S_3 ($\rho \sim 10^8 \Omega \text{ cm}$) se encontró que la diferencia de afinidad electrónica (χ) entre dos materiales promueve la formación de barreras de contacto que impidan el flujo de los portadores fotogenerados.

El análisis teórico muestra que las estructuras pueden lograr hasta $\eta = 7\%$ de eficiencia con Sb_2S_3 de 200 nm con los siguientes parámetros: $J_{sc} = 15 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 650 \text{ mV}$ y $FF = 0.70$.

En la parte experimental se estudió el comportamiento del sulfuro de cadmio (CdS) con $d = 200 \text{ nm}$ respecto a la variación de temperatura de horneado y se logró observar que el material presenta esfuerzos internos en su red cristalina. La brecha de energía E_g disminuye desde 2.65 eV hasta 2.49 eV al utilizar $T = 400^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 . Se observó el mismo comportamiento al hornear las películas de CdS en presencia de aire.

El desarrollo de mayor interés ha sido la incorporación de Ag al Sb_2S_3 por medio de depósito químico. Esta incorporación se logra al agregar AgNO_3 a la solución de reacción. Se realizaron variaciones de mol de Ag^+ en la solución (en comparación con el Sb^{3+}) de 0.001 % hasta 43 %. Se depositaron películas delgadas con espesores de hasta 150 nm. Después de someter a tratamiento térmico en N_2 $T < 280^\circ\text{C}$, se identificó que a baja concentración de Ag^+ se obtienen películas Sb_2S_3 -Ag y para concentración de $\text{Ag}^+ > 20\%$ se observó la formación del compuesto ternario AgSbS_2 . Con esta metodología se logró modificar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material de forma adecuada para celdas solares.

En la primer etapa se desarrollaron celdas solares sobre TCO TEC15 con CdS(80°C) y Sb_2S_3 (10°C) de diferentes espesores. Se realizó la comparación de parámetros de celdas solares horneadas en aire del tipo TCO/CdS/ Sb_2S_3 con CdS sin tratamiento térmico y CdS horneado en aire a $T = 450^\circ\text{C}$. en diferentes espesores, concluyendo que CdS(100 nm) con tratamiento térmico y Sb_2S_3 (500 nm) ofrecen los mejores parámetros para este tipo de celdas: $V_{oc} = 574 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.51 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.20$ y $\eta = 0.05\%$.

Al utilizar Sb_2S_3 depositado a 40°C se utilizo $\text{CdS}(200\text{ nm})$ con y sin tratamiento térmico en aire y $\text{Sb}_2\text{S}_3(150\text{ nm})$. La estructura $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ se horneó en N_2 a $T < 280^\circ\text{C}$, las mejores celdas de esta categoría se obtuvieron con $\text{CdS}(200\text{ nm})$ horneado en aire a $T = 400^\circ\text{C}$. Los parámetros correspondientes son: $V_{oc} = 580\text{ mV}$, $J_{sc} = 1.3\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.33$ y $\eta = 0.16\%$.

El $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}(150\text{ nm})$ depositado a 40°C como absorbedor en la celda $\text{TCO}/\text{CdS}(400^\circ\text{C})/\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ ayuda a mejorar los parámetros de curva JV . La celda solar se horneó en N_2 a $T = 260^\circ\text{C}$ y se observa la mejor condición al utilizar Ag^+ de 0.43% . Los parámetros que se obtienen son: $V_{oc} = 584\text{ mV}$, $J_{sc} = 2.72\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.25$ y $\eta = 0.39\%$.

Las celdas $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{AgSbS}_2$ presentan el mejor factor de forma de este trabajo $FF = 0.55$. Sin embargo, el V_{oc} todavía es de 425 mV , $J_{sc} = 0.48\text{ mA}/\text{cm}^2$ lo que limita la eficiencia a $\eta = 0.11\%$

Se considera que el presente trabajo muestra varios parámetros que controlan el comportamiento de celdas solares que utilizan Sb_2S_3 como absorbedor. Se espera que en trabajo futuro se tome en cuenta las conclusiones obtenidas y las sugerencias indicadas para el desarrollo de celdas solares y tecnología fotovoltaica que utilicen la variación de absorbedores desarrollados en este trabajo.

ABSTRACT

The aim of this thesis was to analyze and work over the factors which contribute to increase the Sb_2S_3 solar cell internal resistance. These solar cells were developed using sequential chemical deposition and were designed in superstrate configuration: $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}/\text{C}$.

The analysis of the $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ junction was achieved using the software SCAPS-1D. This software allow us to get the energy diagram, carrier density and the JV curve of the solar cell. The analysis of the junction was focused on solar cell behavior due the r_s and r_p parameters. Besides the resistivity of $\text{Sb}_2\text{S}_3(\rho \sim 10^8\ \Omega\text{ cm})$ we should take care of the difference of electron affinity (χ) between two materials which forms contact barriers and block the diffusion and conduction of the photo-generated carriers.

The analysis of the junction has shown a maximum efficiency of $\eta = 7\%$ using a 200 nm Sb_2S_3 with these parameters: $J_{sc} = 15\text{ mA}/\text{cm}^2$, $V_{oc} = 650\text{ mV}$ and $FF = 0.70$.

In the experimental part we studied the $\text{CdS}(200\text{ nm})$ behavior respect to heat treatment temperature. We observed that CdS before the annealing process exhibits internal stress due a modification on its crystal lattice. The band gap (E_g) decrease from 2.65 eV to 2.49 eV when the films were treated at $T = 400^\circ\text{C}$ using a N_2 atmosphere. The same behavior of optical,

electrical and structural characteristic were observed with the films heated on air.

The most interesting development in this work has been the Ag addition to Sb_2S_3 films. The incorporation of Ag was achieved adding AgNO_3 to the chemical solution of Sb_2S_3 . This experiments was controlled doing variation of mol Ag^+ in the solution (respect to the Sb^{3+}) from 0.001% to 43%. The films were deposited with thickness up to 150 nm. After heating the films in N_2 at $T < 280^\circ\text{C}$ we could observe the formation of Sb_2S_3 -Ag with low concentration of Ag^+ and the AgSbS_2 ternary compound with $\text{Ag}^+ > 20\%$. This experimental methodology allows to modify the optical, electrical an structural properties and adequate it to solar cells application.

The solar cells ($\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$) were heated in air and developed using a TCO TEC15 , $\text{CdS}(80^\circ\text{C})$ and $\text{Sb}_2\text{S}_3(10^\circ\text{C})$ of different thickness. The comparison of solar cell parameters was made between CdS without heat treatment and CdS heated in air at $T = 450^\circ\text{C}$. We conclude that $\text{CdS}(100\text{ nm})$ with heat treatment and $\text{Sb}_2\text{S}_3(500\text{ nm})$ offers the best parameters of these cells: $V_{oc} = 574\text{ mV}$, $J_{sc} = 0.51\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.20$ and $\eta = 0.05\%$.

Solar cells with Sb_2S_3 deposited at 40°C and $\text{CdS}(200\text{ nm})$ without heat treatment and heated in air at 400°C . The structures $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ were heated at $T < 280^\circ\text{C}$. The best solar cell of this category was obtained with the $\text{CdS}(400^\circ\text{C})$, the corresponding parameters are: $V_{oc} = 580\text{ mV}$, $J_{sc} = 1.3\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.33$ and $\eta = 0.16\%$.

The Sb_2S_3 -Ag(150 nm) deposited at 40°C as absorber in the cell $\text{TCO}/\text{CdS}(400^\circ\text{C})/\text{Sb}_2\text{S}_3$ -Ag helps to improve JV curve parameters. The whole solar cells was heated in N_2 at $T = 260^\circ\text{C}$ and the better condition was found using 0.43% of Ag^+ . The parameters obtained with this cell are: $V_{oc} = 584\text{ mV}$, $J_{sc} = 2.7\text{ mA}/\text{cm}^2$, $FF = 0.25$ and $\eta = 0.39\%$.

Solar cells with the $\text{TCO}/\text{CdS}/\text{AgSbS}_2$ have the best fill factor of this work $FF = 0.55$. However, the V_{oc} is 425 mV and the $J_{sc} = 0.48\text{ mA}/\text{cm}^2$ limiting the conversion efficiency $\eta = 0.11\%$.

It is considered that this study shows several parameters that control the behavior of the Sb_2S_3 solar cells. Its expected that future work will take into account the conclusion and suggestion for the development of solar cells and photovoltaic technology using the absorbers developed in this work.

ÍNDICE GENERAL

1	ANTECEDENTES	1
1.1	Introducción	1
1.2	Celdas solares con calcogenuros de metales	3
1.2.1	Celda solar de película delgada: $CdTe$	4
1.2.2	Celda solar de película delgada: $CIGS - Cu(In/Ga)Se_2$	6
1.3	Celdas solares de calcogenuros de antimonio	9
1.3.1	Estructura n-i-p con Sb_2S_3 y $CuSbS_2$	9
1.3.2	Estructura n-i-p con Sb_2S_3 y PbS	11
1.4	Alcance del proyecto de tesis	14
2	ANÁLISIS DE HETEROUNIÓN CdS/Sb_2S_3	15
2.1	Densidad de corriente máxima: J_L	15
2.2	Cálculo de voltaje interno de la unión: V_{bi}	17
2.2.1	Electronegatividad (EN) y Afinidad Electrónica (χ)	18
2.2.2	Energía de Fermi y función de trabajo	19
2.3	Máxima eficiencia de conversión para CdS/Sb_2S_3	22
2.4	Análisis de resistencia interna de la celda solar	23
3	SIMULACIÓN EN SCAPS-1D	27
3.1	Introducción	27
3.2	Simulación de heterounión: CdS/Sb_2S_3	28
3.2.1	Obtención del diagrama de bandas	29
3.2.2	Comportamiento de curva JV respecto a r_p y r_s	31
3.2.3	Curva JV al variar χ de CdS	33
3.2.4	Curva JV al variar χ de Sb_2S_3	34
3.3	Conclusión	35
4	DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPONENTES PARA CELDA SOLAR	37
4.1	Contacto frontal: $SnO_2 : F$	37
4.1.1	Caracterización óptica del sustrato $TEC15$	38
4.1.2	Conclusión	39
4.2	Capa ventana: CdS	40
4.2.1	Depósito químico de CdS	40
4.2.2	Análisis estructural de CdS por difracción de Rayos-X	41
4.2.3	Propiedades ópticas de CdS	44
4.2.4	Propiedades eléctricas de CdS	47
4.2.5	Conclusión	51
4.3	Material absorbedor: calcogenuros de antimonio	52
4.3.1	Depósito químico de $Sb_2S_3-AgSbS_2$	53
4.3.2	Análisis estructural por difracción de Rayos-X	55
4.3.3	Propiedades ópticas de Sb_2S_3 , Sb_2S_3-Ag , $AgSbS_2$	59
4.3.4	Propiedades eléctricas de Sb_2S_3-Ag	61
4.3.5	Conclusión	64
4.4	Contacto trasero: Contacto de grafito conductor	65

4.4.1	Tratamiento térmico a electrodos de grafito.	66
4.4.2	Caracterización de electrodos de grafito	68
4.5	Conclusión	70
5	CELDA SOLARES CON CALCÓGENOS DE ANTIMONIO	73
5.1	Metodología de preparación	73
5.2	Celdas solares con película delgada de Sb_2S_3 a 10°C.	77
5.2.1	Variación de espesor de Sb_2S_3	77
5.2.2	Variación de capa ventana: CdS/CdO	80
5.2.3	Variación de capa ventana: CdO	89
5.3	Celdas solares con película delgada de Sb_2S_3-Ag	91
5.3.1	Celda solar con Sb_2S_3 a 40°C	92
5.3.2	Celdas solares con Sb_2S_3-Ag a 40°C	94
5.3.3	Celdas solares con $AgSbS_2$ a 40°C	97
5.3.4	Conclusión	101
	BIBLIOGRAFÍA	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Tecnología de película delgada y celdas solares emergentes, (1990-2011).	3
Figura 1.2	Configuración de la celda solar de CdTe con $\eta = 16.5\%$ reportada por el <i>National Renewable Energy Laboratory</i> (NREL) en 2004.	4
Figura 1.3	Estructura fotovoltaica presentada por ZSW con $\eta = 20.3\%$; las estructuras cuentan con una capa antirrefleitora de MgF_2 105 nm.	7
Figura 1.4	Perfiles de brecha de energía posibles para CIGS al variar el contenido de Ga: a) no graduado, b) simplemente graduado y c) doblemente graduado.	8
Figura 1.5	Estructura fotovoltaica n-i-p de película delgada por depósito químico, Sb_2S_3 y $CuSbS_2$ como absorbedor, desarrollada por Yamilet Rodríguez Lazcano.	10
Figura 1.6	Estructura fotovoltaica, $CdS/Sb_2S_3/PbS$, desarrollada por Sarah Messina, con $\eta = 1.1\%$	11
Figura 2.1	Densidad de corriente fotogenerada en función del espesor de película delgada de Sb_2S_3	16
Figura 2.2	Densidad de portadores intrínsecos de CdS y Sb_2S_3 en función de temperatura recíproca	20
Figura 2.3	Diagrama de bandas planas para la heterounión CdS/Sb_2S_3 : a) Sin tratamiento térmico b) Con tratamiento térmico a $300^\circ C$	21
Figura 2.4	Circuito eléctrico equivalente de una celda solar.	23
Figura 2.5	Distribución de capas en la celda solar CdS/Sb_2S_3 que aportan r_s e interfaces donde se lleva a cabo r_p	24
Figura 3.1	Diagrama de bandas para CdS/Sb_2S_3 en el cual se indican las dos posibles regiones que aumentan r_s	29
Figura 3.2	Densidad de portadores respecto a la longitud de la celda solar: CdS/Sb_2S_3 , se han señalado las dos regiones que aportan r_s según el diagrama de bandas.	30
Figura 3.3	Comportamiento de curva JV al modificar r_s en el rango $1 - 100 \Omega cm^2$ con $r_p = 300 \Omega cm^2$ para la unión CdS/Sb_2S_3 , utilizando parámetros base de la tabla 3.1 los valores de r_s en forma descendente son: 100, 89, 78, 67, 56, 45, 34, 23, 12, 1 Ωcm^2	31
Figura 3.4	Comportamiento de curva JV de una unión CdS/Sb_2S_3 al incrementar $r_p = 1000 \Omega cm^2$ y realizar variación de r_s en forma descendente 100, 50, 1 Ωcm^2	32

Figura 3.5	Comportamiento de curva JV de una unión CdS/Sb ₂ S ₃ al variar $\chi = 4 - 4.5$ eV de CdS, se considera $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$. Se mantiene el valor de $\chi = 4.13$ eV para Sb ₂ S ₃	33
Figura 3.6	Curva JV de heterounión CdS/Sb ₂ S ₃ con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$ Se mantuvo $\chi_{\text{CdS}} = 4$ eV y se aplica variación en $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 3.9 - 4.3$ eV.	34
Figura 4.1	Resistencia a lo largo del sustrato TEC15 utilizado para el desarrollo de celdas solares, $R_{\square} = 15 \Omega$. La línea punteada el menisco que dejará el límite de película delgada obtenida por depósito químico.	37
Figura 4.2	Espectro de T y R del sustrato TEC15; se especifica la región de mayor transmitancia en el espectro visible de $\lambda_1 = 380$ nm hasta $\lambda_2 = 830$ nm.	38
Figura 4.3	Absorción óptica del sustrato TEC15; la región sombreada representa la zona de mayor transmitancia respecto a la figura 4.2.	39
Figura 4.4	DRX de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en aire.	42
Figura 4.5	DRX de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en presencia de N ₂	43
Figura 4.6	$\alpha(h\nu)$ de películas delgadas de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, horneadas en aire durante 30 min.	44
Figura 4.7	E_g en transición directa permitida para CdS sometido a tratamiento térmico en aire durante 30 min.	45
Figura 4.8	$\alpha(\lambda)$ de películas delgadas de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, en presencia N ₂ a 10 Torr.	46
Figura 4.9	E_g en transición directa permitida para CdS sometido a tratamiento térmico en N ₂ a 10 Torr.	46
Figura 4.10	Fotorrespuesta de películas delgadas de CdS sometidas a tratamiento térmico en aire durante 30 min.	48
Figura 4.11	Fotorrespuesta de películas delgadas de CdS sometidas a tratamiento térmico en N ₂ a 10 Torr durante 30 min.	48
Figura 4.12	Espesor de películas delgadas de Sb ₂ S ₃ a temperatura de 20 C y 40 C respecto a la duración de deposito.	55
Figura 4.13	Patrones de DRX de películas delgadas con Ag - mol % < 1 % medidos en haz rasante $\Omega = 1.5^\circ$. Se realizo tratamiento térmico a $T = 280^\circ\text{C}$	56
Figura 4.14	Patrones de DRX de películas delgadas con Ag - mol % > 20 % medidos en haz rasante $\Omega = 1.5^\circ$. Se observa el compuesto ternario AgSbS ₂ después del tratamiento térmico a $T = 260^\circ\text{C}$	57

Figura 4.15	Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ de películas delgadas de Sb_2S_3 por depósito químico formadas al agregar diferente $\text{Ag} - \text{mol} \%$ en la solución de reacción. Las muestras han sido sometidas a tratamiento térmico de acuerdo a la sección 4.3.2.	59
Figura 4.16	Posibles transiciones para E_g del compuesto ternario AgSbS_2 , el análisis de regresión lineal busca el factor de correlación mayor a $\text{Adj.R.Square} = 0.999$	60
Figura 4.17	Fotorrespuesta de películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ con variación de $\text{Ag} - \text{mol} \%$ sometidas a tratamiento térmico en N_2 a 10 Torr. Bias: 50 V.	62
Figura 4.18	Proceso de calentamiento para el estudio de electrodos de grafito en horno de N_2 a 10 Torr.	66
Figura 4.19	Etapas de enfriamiento del horno de N_2 , 10 Torr.	67
Figura 4.20	Comportamiento del electrodo de grafito $A = 0.36 \text{ cm}^2$, respecto al tratamiento térmico en N_2	69
Figura 5.1	Fotografía de la superficie de un sustrato TEC15 a) Sustrato sin lavar, b) Sustrato lavado y sometido a baño ultrasónico.	74
Figura 5.2	Proceso de elaboración de una celda solar $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$: a) Un tratamiento térmico b) Dos tratamientos térmicos.	76
Figura 5.3	Curva IV de celdas $\text{TCO/CdS}(220 \text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(320, 430, 510, 615 \text{ nm})$ con variación de espesor del material absorbedor, presentan $V_{oc} > 800 \text{ mV}$; área de electrodo $A = 0.36 \text{ cm}^2$	77
Figura 5.4	Curva IV de celdas solares con variación de espesor (d) de Sb_2S_3 sometidas a tratamiento térmico: 200°C y 300°C en aire durante 15 min.	79
Figura 5.5	Transmitancia del sustrato PPG utilizado en el desarrollo de celdas solares y el comportamiento de CdS al ser sometido a tratamiento térmico $T = 450^\circ\text{C}$, durante 15 min en aire.	80
Figura 5.6	Promedio de V_{oc} y J_{sc} evaluado para celdas solares con CdS o CdS/CdO de espesor $d = 100 \text{ nm}$ como función de temperatura de horneado.	83
Figura 5.7	Curva IV de celdas solares con variación de espesor de la capa ventana: $T = 70^\circ\text{C}$ durante 15 min	85
Figura 5.8	Curva IV de celdas solares con variación de espesor de capa ventana: $T = 235^\circ\text{C}$ en aire durante 15 min	86
Figura 5.9	Curva IV de celdas solares con variación de espesor (d) de la capa ventana: $T = 300^\circ\text{C}$ en aire durante 15 min	88
Figura 5.10	Curva IV de celdas solares con capa ventana: CdO, $T = 450^\circ\text{C}$ en aire y variación de la duración de tratamiento térmico $t = 15, 45, 90 \text{ min}$	90

Figura 5.11	Diseño de celda solar tipo n-p, unión abrupta de dos semiconductores CdS/Sb ₂ S ₃ . Se promueve la variación de fotoconductividad del material absorbedor Sb ₂ S ₃ , Sb ₂ S ₃ -Ag y AgSbS ₂	91
Figura 5.12	Curva IV de celda solar con Sb ₂ S ₃ (40) con variación de capa ventana. TEC15/CdS(200 nm)/Sb ₂ S ₃ (40)/C antes y después del tratamiento térmico en N ₂ . . .	93
Figura 5.13	Curva IV de celda solar con Sb ₂ S ₃ -Ag con variación de capa ventana (B1, F6, F2 corresponden a CdS). Estructura fotovoltaica TEC15/CdS(200 nm)/Sb ₂ S ₃ -Ag/C antes y después del tratamiento térmico en N ₂	96
Figura 5.14	Curva IV de celdas solares TEC15/CdS(200 nm)/Sb ₂ S ₃ -Ag(22)/C sometidas a dos tratamientos térmicos acumulados. Se puede observar la disminución de FF al someter la celda solar a un segundo tratamiento térmico T = 220 °C.	98
Figura 5.15	Comportamiento de curva IV de la estructura fotovoltaica: TEC15/CdS(200 nm)/AgSbS ₂ /C con tratamiento térmico en N ₂ 220 °C y 240 °C. Se realizó variación de capa ventana (C1 corresponde a CdS y C2 a CdS(400) con tratamiento térmico previo en aire a 400 °C).	100
Figura 5.16	Cueva IV al someter a tratamiento térmico en N ₂ la estructura fotovoltaica TEC15/CdS(200 nm)/AgSbS ₂ /C : 240 °C	101

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1	Parámetros de celdas solares TCO/ZnSnO _x /nano-CdS:O/CdTe de CdTe fabricadas por NREL mediante un proceso de manufactura continuo. Área efectiva de 1.16 cm ²	6
Tabla 1.2	Resumen de parámetros para celdas solares de película delgada con Sb ₂ S ₃ como absorbedor. Estructura CdS/Sb ₂ S ₃ /absorbedor/Electrodo en configuración superstrate.	13
Tabla 2.1	Cálculo de electronegatividad y afinidad electrónica de compuestos binarios: a) Sb ₂ S ₃ , b) CdS	18
Tabla 2.2	Evaluación de nivel de Fermi y función de trabajo de CdS	20

Tabla 2.3	Evaluación de nivel de Fermi y función de trabajo de Sb_2S_3	21
Tabla 2.4	V_{bi} de la heterounión CdS/ Sb_2S_3 en función de χ para CdS.	22
Tabla 2.5	Comportamiento de η de la heterounión CdS/ Sb_2S_3 al variar J_{sc} y FF . Se utiliza $P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$ y un V_{oc} máximo de 670 mV.	23
Tabla 2.6	Análisis de resistencia de cada material que conforma la celda solar CdS/ Sb_2S_3 en función de espesor (d), R_{\square} y tratamiento térmico tomando en cuenta área de 1 cm^2	25
Tabla 3.1	Parámetros base para simulación: CdS/ Sb_2S_3	28
Tabla 3.2	Parámetros de curva JV simulada al variar r_s , se mantiene $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$. Ver figura 3.3.	31
Tabla 3.3	Parámetros de la curva JV figura 3.4 al variar r_p	32
Tabla 3.4	Parámetros de la curva JV, figura 3.5 al variar χ_{CdS} . Se mantiene constante $\chi_{Sb_2S_3} = 4.13$, las resistencias son: $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$	34
Tabla 3.5	Parámetros de la curva JV con variación de $\chi_{Sb_2S_3}$, figura 3.6.	35
Tabla 4.1	Parámetros ópticos del sustrato TEC15 para el rango $\lambda = 380 - 830 \text{ nm}$	39
Tabla 4.2	Formulación para el depósito químico de CdS	40
Tabla 4.3	Resumen de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas de CdS sometidas a tratamiento térmico en aire y N_2	50
Tabla 4.4	Elementos propuestos para dopaje de Sb_2S_3 en película delgada por depósito químico, valores de radio iónico y atómico.	52
Tabla 4.5	Fórmula para depósito químico de $Sb_2S_3 - AgSbS_2$ el cual depende de la concertación de $AgNO_3$ en la solución de reacción.	53
Tabla 4.6	Producto de solubilidad de compuestos con Sb y Ag en presencia de S, 25° C	54
Tabla 4.7	Variación de $Ag - mol \%$ para la caracterización de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas 40° C durante 1 h. Ejemplo: 10 ml de $AgNO_3$ con molaridad 10^{-1} M equivale a $43.85 \text{ Ag} - mol \%$	54
Tabla 4.8	Parámetros estructurales de películas delgadas de Sb_2S_3 y $Sb_2S_3 - Ag$ obtenidos al evaluar los planos (020), (120), (221) y $AgSbS_2$	58
Tabla 4.9	Factor de textura cristalográfica de los planos principales (020), (200), (120), (130) que presenta Sb_2S_3 con diferente $Ag - mol \%$	58

Tabla 4.10	Resumen de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas de Sb_2S_3 con incorporación de Ag. Las películas fueron sometidas a tratamiento térmico en atmósfera controlada de N_2 a 280°C durante 15 min a 10 Torr.	63
Tabla 4.11	Propiedades de la pintura de grafito <i>SPI</i>	65
Tabla 4.12	Parámetros de R_{\square} de electrodos de grafito, obtenidos de las gráficas de caja, ver figura 4.20.	68
Tabla 5.1	Tratamiento térmico acumulado a las estructuras fotovoltaicas <i>TCO/CdS(220 nm)/Sb₂S₃(320, 430, 510, 615 nm)</i> con variación de espesor de Sb_2S_3 ; medición con lampara de tungsteno - halógeno y bajo radiación solar.	78
Tabla 5.2	Efecto de tratamiento térmico acumulado a las estructuras fotovoltaicas, en el intervalo $70^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ en aire durante 30 min con variación de espesor (d) de la capa ventana y presencia de CdO; Sb_2S_3 se mantiene con $d = 500$ nm.	81
Tabla 5.4	Parámetros de celdas solares con $\text{Sb}_2\text{S}_3(40)$, medición sobre seis electrodos de área = 0.36 cm^2 con fuente de iluminación, lampara tungsteno - halógeno. Estructura <i>TEC15/CdS(200 nm)/Sb₂S₃(40)/C</i>	92
Tabla 5.6	Parámetros de celdas solares <i>TEC15/CdS(200 nm)/Sb₂S₃-Ag(40)/C</i> con Sb_2S_3 -Ag; medición con fuente de iluminación: lampara tungsteno-halógeno o bajo radiación solar. Área = 0.36 cm^2 , estructura	94
Tabla 5.8	Parámetros de celdas solares <i>TEC15/CdS(200 nm)/Sb₂S₃-Ag/C</i> con Sb_2S_3 -Ag(22), medición bajo radiación solar de seis electrodos con área = 0.36 cm^2	97
Tabla 5.10	Parámetros de celdas solares <i>TEC15/CdS(200 nm)/AgSbS₂/C</i> con 44 % Ag—mol% en la solución, medición de seis electrodos con área = 0.36 cm^2 bajo radiación solar.	99
Tabla 5.12	Resumen de parámetros para celdas solares de película delgada con Sb_2S_3 como absorbedor. Estructura <i>CdS/absorbedor/C</i> en configuración <i>superstrate</i>	105

NOMENCLATURA

α	Coeficiente de absorción óptica
χ	Afinidad electronica del semiconductor, es la energía necesaria para remover un electrón de la banda de conducción al nivel de vacío.
η	Eficiencia de conversión de energía solar a energía eléctrica.
λ	Longitud de onda
A	Factor de idealidad del diodo, para una celda solar.
Ω	Angulo en modo haz razante para medición DRX
Φ	Potencial electrostatico
ϕ	Función de trabajo, se define como la energía necesaria para liberar un electron desde el nivel de fermi hacia el vacío.
ρ	Resistividad electrica.
σ	Conductividad eléctrica
σ_{dark}	Conductividad electrica en oscuridad
σ_{light}	Fotoconductividad eléctrica del semiconductor bajo iluminación
A	Área, comunmente utilizado para denominar el aréa activa de la celda solar.
AE	Afinidad electronica
B_C	Banda de conducción
B_V	Banda de valencia
$D[\text{nm}]$	Diametro de cristal
E_g	Brecha de energía.
EI	Energía de ionización
EN	Electronegatividad del semiconductor compuesto
EQ	Eficiencia cuantica de generación y recolección de una celda solar
FF	Factor de llenado de una celda solar.
J_L	Densidad de corriente fotogenerada

J_o	Densidad de corriente de saturación
J_{sc}	Densidad de corriente en corto circuito de una celda solar.
K_{sp}	Producto de solubilidad
L_n	Longitud de difusión de electrones (minoritarios) en el semiconductor tipo-p, en una unión n-p característica de una celda solar.
L_p	Longitud de difusión de huecos (minoritarios) en el semiconductor tipo-n.
N_c	Densidad específica de portadores en la banda de conducción
n_i	Densidad de portadores intrínsecos de un semiconductor
n_n	Densidad de portadores de carga mayoritarios: electrones. De un semiconductor tipo-n
N_v	Densidad específica de portadores en la banda de valencia
p	Densidad de portadores de carga: huecos
p_p	Densidad de portadores de carga mayoritarios: huecos. De un semiconductor tipo-p
P_{in}	Potencia de incidencia de radiación solar
R	Reflectancia óptica de una película delgada
r_i	Resistencia interna de la celda solar
r_p	Resistencia en paralelo de una celda solar, presente en el modelo de difusión de Shokcley.
r_s	Resistencia en serie de una celda solar
R_{\square}	Resistencia de cuadro de películas delgadas.
S_n	Velocidad de recombinación superficial de electrones
S_p	Velocidad de recombinación superficial de huecos
T	Transmitancia óptica de película delgada.
TC_{hkl}	Factor de textura
V_{bi}	Voltaje interno de la heterounión
V_{oc}	Voltaje de circuito abierto de una celda solar.
Wp	Watt-pico, medida de potencia asociada a celdas solares.
DRX	Patrón de difracción de rayos-X

INTRODUCCIÓN

En el presente trabajo se realizó el análisis de resistencia interna de celdas solares de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) formadas por la heterounión TCO/CdS/ Sb_2S_3 /C. Se identificó que la presencia de un factor de forma $FF < 0.33$ en las celdas solares se debe a la presencia de resistencia serie (r_s). Se trabajó en la optimización de foto-conductividad del material absorbedor Sb_2S_3 y la resistencia del electrodo trasero (grafito), ya que estos componentes son los que aportan el mayor porcentaje de r_s , ver capítulo 2.

La optimización de fotoconductividad de Sb_2S_3 se obtuvo al agregar AgNO_3 en la solución de reacción del depósito químico. La variación de moles Ag^+ en la solución nos dio la oportunidad de modificar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del material. Con este procedimiento se logró la incorporación de Ag en el calcogenuro de antimonio. Durante el proceso de tratamiento térmico de películas delgadas se observó la formación de Sb_2S_3 -Ag y del material ternario AgSbS_2 de estructura cristalina cúbica.

En el desarrollo de estructuras fotovoltaicas se logró obtener aumento de FF desde 0.25 hasta 0.55 de acuerdo a la incorporación de Ag. Las celdas con AgSbS_2 muestran $V_{oc} = 510 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0.54$ $FF > 0.50$ con tratamiento térmico de $T = 220^\circ\text{C}$. También se obtuvieron celdas con Sb_2S_3 -Ag que presentan $V_{oc} = 584 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.72 \text{ mA/cm}^2$ pero con un $FF = 0.25$.

El trabajo de tesis incorpora estudio teórico-experimental y se resume en 5 capítulos los cuales se describen a continuación:

Capítulo 1

Se presenta el estado del arte de las celdas solares de película delgada, la descripción de componentes que conforman las estructuras fotovoltaicas de mayor eficiencia: CdTe y CIGS. Posteriormente, se presenta una recopilación de las celdas solares con Sb_2S_3 desarrolladas por nuestro grupo de trabajo desde el año 2005. Las celdas de Sb_2S_3 presentan la heterounión tipo $n - i - p$ del tipo CdS/ $i\text{-Sb}_2\text{S}_3$ /(PbSPbSeCuSbS₂) y se observó que con esta configuración se alcanza $\eta = 1.1 \%$ pero con $FF < 0.30$.

Capítulo 2

Se presenta el análisis teórico del voltaje interno (V_{bi}) de la heterounión CdS/Sb₂S₃, de la densidad de corriente fotogenerada (J_L) respecto al espesor del material absorbedor y de la resistencia interna de la celda solar. De acuerdo a este análisis se puede esperar $J_L = 15 \text{ mA/cm}^2$ con Sb₂S₃ de $E_g = 1.87$ y espesor de 200 nm. De acuerdo al análisis de bandas planas se determinó que para CdS con $E_g = 2.42 \text{ eV}$ y Sb₂S₃ policristalino de $E_g = 1.88 \text{ eV}$ se puede conseguir $V_{bi} = 670 \text{ mV}$. De esta manera la eficiencia máxima de conversión depende del FF de la celda solar. Por ejemplo, con un $FF = 0.7$, $V_{oc} = 670 \text{ mV}$ y $J_{sc} = 15 \text{ mA/cm}^2$ se logrará una eficiencia máxima de $\eta = 7\%$.

Capítulo 3

Durante este capítulo se realizó el análisis de la heterounión TCO/CdS/Sb₂S₃ por medio del software SCAPS-1D desarrollado por la universidad de Gent, Bélgica. La intención ha sido observar el comportamiento de la curva JV respecto a la variación interna de la celda solar. Con el mismo software se observó el comportamiento del diagrama de energía de la heterounión en función del espesor de los materiales, con el cual se logra identificar una barrera de contacto en la heterounión TCO/CdS que impide el flujo de electrones hacia el contacto. Con el fin de conocer el comportamiento de la barrera de contacto, se realizó variación de χ_{CdS} y $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ dejando como referencia $\chi_{\text{SnO}_2} = -4 \text{ eV}$ el cual nos lleva a deducir que las celdas solares de sulfuro de antimonio deben seguir la regla de las afinidades electrónicas donde: $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \leq \chi_{\text{CdS}} \approx \chi_{\text{SnO}_2} + \Phi$ para evitar la formación de barreras que limiten el flujo de electrones.

Capítulo 4

En esta sección se inicia la parte experimental del trabajo de tesis en el cual se realiza caracterización a cada una de las partes que forman la celda solar: TCO, CdS, Sb₂S₃-Ag y electrodo de grafito. Se observó que el TCO TEC15 utilizado en la mayoría de las celdas solares presenta $T = 80\%$ en la región visible del espectro y su transmitancia disminuye para $\lambda > 1000 \text{ nm}$ por lo cual se define la región útil entre $\lambda = 380 \text{ nm}$ y $\lambda = 830 \text{ nm}$.

Respecto a la capa ventana, se logra observar variación de brecha de energía $2.45 \text{ eV} < E_g < 2.65$ y de fotoconductividad respecto a la temperatura de tratamiento térmico. El análisis estructural de DRX muestra que inicialmente las películas delgadas de CdS presentan esfuerzos internos en la red cristalina.

La parte de mayor trabajo se encuentra en el material absorbedor, en esta sección se explica la metodología utilizada para incorporar Ag en Sb_2S_3 durante el depósito químico. Con este procedimiento se logra variación de fotoconductividad desde $\sigma_{light} \sim 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ hasta $\sigma_{light} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, se presenta el análisis óptico y estructural correspondiente.

Para finalizar se realiza caracterización de acuerdo a la resistencia de cuadro R_{\square} que presenta el electrodo de grafito. Se observó que el tratamiento térmico promueve la disminución de resistencia por lo que se logró $R_{\square} \sim 10 \Omega$ al utilizar $T = 300^\circ\text{C}$ en el tratamiento térmico.

Capítulo 5

Se presenta la metodología para desarrollar celdas solares de sulfuro de antimonio del tipo heterounión n-p: TCO/CdS/*absorbedor*/C. Se realizó variación de espesor y tratamiento térmico de la capa ventana para identificar la mejor condiciones del CdS. Posteriormente se aplicaron las variaciones del material absorbedor $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ con la intención de identificar la mejoría del factor de forma de la curva *IV*.

Se comprueba el comportamiento de V_{oc} y *FF* respecto al análisis teórico de los capítulos 2 y 3.

PUBLICACIONES

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de investigación aportaron las siguientes publicaciones y participaciones en congresos nacionales e internacionales:

Publicación en revistas:

- M. Jesus Capistrán, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2012) Antimony sulfide and silver antimony sulfide absorbers for thin film solar cells, *MRS Proceedings*, 1447, mrss12-1447-v07-11 doi:10.1557/opl.2012.1085.
- P.K. Nair, R. González Lua, M. Calixto Rodríguez, J. Capistrán Martínez, O. Gomez-Daza, M.T.S. Nair (2011) Antimony sulfide absorbers in solar cells, *ECS Transactions*, 41 (4) 149-156.
- P.K. Nair, E. Barrios-Salgado, J. Capistrán Martínez, M. Luisa Ramón, M.T.S. Nair, R.A. Zingaro (2010) PbSe thin films in All-Chemically deposited solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, 157 D528-D537.

Participación en congresos:

- J. Capistrán-Martínez, M. T. S. Nair, P.K. Nair (2012) Antimony sulfide and silver antimony sulfide absorbers for thin film solar cells. *MRS Spring Meeting & Exhibit*, Moscone West, San Francisco, California, EUA.
- J. Capistrán-Martínez, M. T. S. Nair, P.K. Nair (2012) Análisis y desarrollo de celdas solares tipo n-p de película delgada con Sb_2S_3 -Ag y $AgSbS_2$ por depósito químico. *CIE-UNAM 11° Congreso de Estudiantes*, Temixco Morelos, México.
- J. Capistrán-Martínez, D. Becerra, M.T.S. Nair, P.K. Nair (2011) Analysis of TCO/CdS/ Sb_2S_3 photovoltaic junction. *CIE-UNAM 1er Taller de Innovación Fotovoltaica y Celdas Solares - Lifycs*, Temixco Morelos, México.

ANTECEDENTES

En el presente capítulo se muestra una revisión de trabajos reportados sobre celdas solares de película delgada de calcogenuros de metales con mayor eficiencia hasta el principio de 2012. En particular se presenta el estado del arte sobre celdas solares con calcogenuros de antimonio que son la base para el desarrollo del presente trabajo.

1.1 INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de energías renovables es una estrategia que deben adoptar los países para promover el desarrollo sustentable de la sociedad. Las fuentes de energía tales como el carbón, gas natural y petróleo incrementan el problema de contaminación ambiental y gases de efecto invernadero.

La posición geográfica de México favorece a nuestro país con un gran potencial para generar energía a través de fuentes renovables: eólica, hidráulica, solar y térmica. El promedio anual de radiación solar en México es de 4.7-6.3 kWh/m² dependiendo de la región [1]. Esto hace viable la adopción de tecnología fotovoltaica para la generación de electricidad. Sin embargo, la implementación no se ha extendido debido al alto costo de inversión inicial. El balance nacional de energía del año 2010 muestra una capacidad instalada de módulos fotovoltaicos en este mismo año de 3.502 MW acumulando un total de 28.62 MW [2]. Prácticamente todas las instalaciones se encuentran distribuidas en comunidades rurales apartadas de la red eléctrica nacional.

El principal reto de esta tecnología es el costo inicial, por lo que la inversión será una herramienta decisiva para implementar sistemas de menor costo, donde se aprovechen los recursos naturales del país ya existentes. La Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) en el campus Morelos dentro del Centro de Investigación en Energía (CIE) se encuentra desarrollando el Laboratorio de Innovación Fotovoltaica y Caracterización de Celdas Solares (LIFyCS) [3, 4] en el cual participan grupos de investigación a nivel nacional para promover y acelerar el desarrollo de la tecnología fotovoltaica en México.

La expansión del sistema eléctrico nacional para el periodo 2010-2025 sólo ha contemplado la integración de un campo termosolar de 10 MW a la planta de ciclo combinado Agua Prieta II en el estado de Sonora [5].

La energía solar puede ser transformada directamente en energía eléctrica mediante un dispositivo conocido como *celda solar*; su principio de funcionamiento es el efecto fotovoltaico descubierto en 1839 por el físico Edmund Becquerel [6]. Cuando la radiación solar incide sobre los materiales semiconductores se generan pares electron-hueco que son separados en el campo eléctrico interno creado en la interface de distintos materiales. De esta manera los portadores fotogenerados son aprovechados para realizar trabajo útil en un circuito eléctrico exterior.

En el año 1954 se reportó en los laboratorios *Bell* el primer dispositivo de unión n-p basado en silicio (Si) con 6% de eficiencia de conversión (η) de energía solar a energía eléctrica [7]. Este evento marcó el inicio de la era fotovoltaica y permitió en 1958 poner en órbita el primer satélite alimentado por celdas solares: *Explorer 1*. Desde entonces la investigación y el desarrollo tecnológico en el ámbito solar ha progresado con la finalidad de ser accesible a la mayor parte de la sociedad.

Hasta la fecha la adopción de esta tecnología es limitada por el alto costo de la inversión inicial. Por ejemplo, los módulos fotovoltaicos de Si monocristalino tienen la desventaja de necesitar obleas con espesor de 250-300 μm . Sin embargo, el progreso con Si se ve reflejado con el decaimiento del precio por Watt-pico (W_p) de los módulos: \$65/ W_p en 1976, \$4.2/ W_p en 1992 y \$1.4/ W_p para el año 2010, el cual le ha otorgando el 80% de la producción de paneles fotovoltaicos a nivel mundial [8].

A finales de la década de los 70's se presentó la primer celda solar de película delgada $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ [9, 10], con la finalidad de abatir el problema de Si y reducir el costo de fabricación. En 1979 se logró η del 10% [11] a través de un proceso económico denominado *Clevite process* [12]. La pérdida de estabilidad de estas celdas solares causó problemas en su desarrollo tecnológico, dejando así a Si como la tecnología de celdas solares más estable.

En el año 1975 se logró dopar el silicio amorfo (a-Si) el cual se denominó silicio amorfo hidrogenado (a-Si:H) [13]. Este descubrimiento desató un periodo intenso de investigación en celdas solares de película delgada de a-Si:H hasta alcanzar η del 10% en 1990. Sin embargo, el mismo año la celda solar de Si monocristalino logró η del 20% por lo que permanece como la tecnología fotovoltaica de mayor eficiencia y estabilidad.

En la figura 1.1 se puede observar la evolución de las tecnologías en película delgada desde el año 1990 al 2011. Las celdas solares de mayor eficiencia hasta la fecha son: di-selenuro de cobre indio galio $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ mejor conocido como *CIGS*, telurio de cadmio (CdTe) y a-Si:H.

El CIGS y CdTe son materiales semiconductores policristalinos que muestran conductividad tipo-p. Las propiedades de estos dos materiales se acercan a la de un absorbedor ideal [14]: Brecha de energía (E_g) ~ 1.5 eV, coeficiente de absorción óptica (α) $\sim 10^5$ cm^{-1} en la región visible, alta eficiencia cuántica (EQ) de generación y recolección de portadores libres,

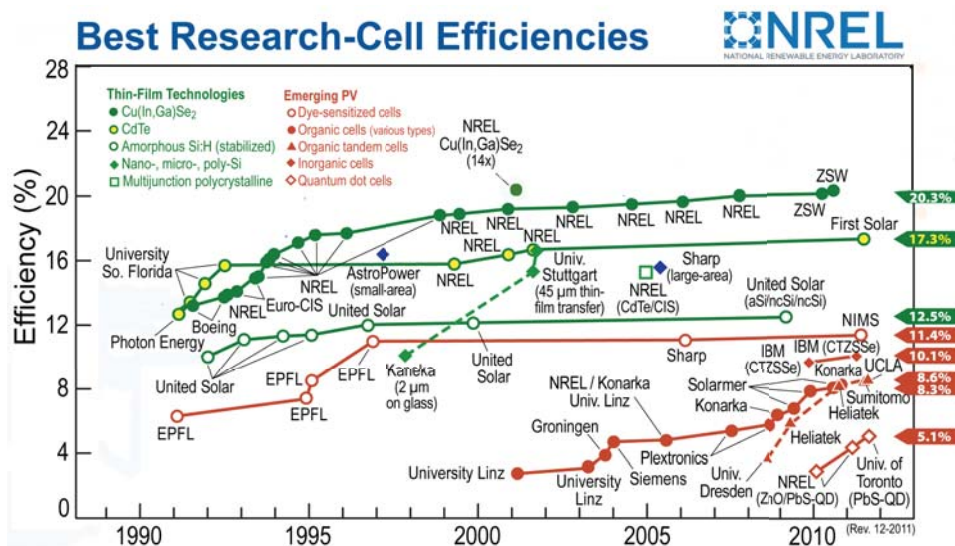


Figura 1.1: Tecnología de película delgada y celdas solares emergentes, (1990-2011).

alta longitud de difusión de portadores de carga minoritarios (L_n, L_p) y baja velocidad de recombinación.

Sin embargo, se ha encontrado que la producción a gran escala de la tecnología CIGS, CdTe y Si se encuentra limitada por materiales como el indio (In), telurio (Te) y plata (Ag) [15] respectivamente, por lo que es necesario implementar nuevos materiales semiconductores que solventen la falta de abundancia en la corteza terrestre con la finalidad de complementar la tecnología ya existente.

1.2 CELDAS SOLARES CON CALCOGENUROS DE METALES

En esta sección se realiza un bosquejo sobre el diseño de las mejores celdas basadas en CIGS y CdTe. Es de vital importancia comprender el diseño de estas estructuras fotovoltaicas para poder proponer una estructura similar para celdas solares de nuevos materiales. La estructura básica de estas celdas solares consta de cinco partes indispensables: sustrato de soporte, contacto frontal, capa ventana, capa absorbedor y contacto trasero. Al tratarse de hetero-unión simple entre dos materiales semiconductores se pueden diseñar dos tipos de configuración: *superstrate* y *substrate*.

La configuración en *superstrate* es típica de la celda más eficiente de CdTe $\eta = 16.5\%$ [16]. En cambio la celda de mejor eficiencia de CIGS se ha obtenido en configuración *substrate* $\eta = 20.3\%$ [17]. En los dos casos se debe contar con un material que presente $E_g > 2.4$ eV denominado capa ventana; su finalidad es formar el campo eléctrico interno y permitir que el material absorbedor aproveche la mayor porción de radiación solar incidente.

1.2.1 Celda solar de película delgada: CdTe

CdTe presenta $E_g = 1.45 \text{ eV}$ en transición directa, $\alpha \sim 10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$ para fotones con energía mayor a su E_g . El compuesto pertenece al grupo *II-VI* de la tabla periódica y puede ser obtenido tanto en conductividad tipo-n como tipo-p. Recientemente la compañía *First Solar* alcanzó $\eta = 17.3\%$ en esta tecnología pero aún no se ha presentado mayor información respecto a la mejora realizada en la celda solar. Teóricamente se espera $\eta \sim 27\%$ como máximo para este tipo de celda.

La celda solar de CdTe policristalino que analizaremos en esta sección ha sido reportada por NREL [16] en el año 2004 en la cual obtuvo $\eta = 16.5\%$. La mejora en eficiencia se obtuvo al cambiar el contacto frontal (TCO) *Transparent Conductive Oxide* de la configuración convencional $\text{SnO}_2/\text{CdS}/\text{CdTe}$ por nuevos materiales, ver figura 1.2.

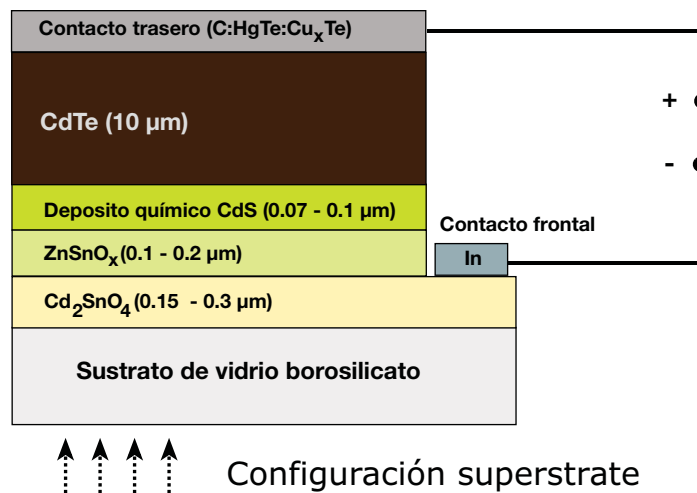


Figura 1.2: Configuración de la celda solar de CdTe con $\eta = 16.5\%$ reportada por el *National Renewable Energy Laboratory* (NREL) en 2004.

La configuración propuesta en la figura 1.2 se ha basado en tres observaciones que han limitado la reproducibilidad y el desempeño de la celda solar:

1. El TCO utilizado comúnmente es $\text{SnO}_2:\text{F}$ que tiene una transmitancia (T) promedio del 80% en la región visible del espectro electromagnético cuando se utilizan espesores que permite obtener resistencia de cuadro (R_{\square}) $\sim 10 \Omega$.
2. En la capa ventana se utiliza CdS con espesor de $0.1 \mu\text{m}$; por lo que es posible aumentar la densidad de corriente al disminuir su espesor. Sin embargo, se compromete el voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y el factor de forma (FF).

3. El tratamiento térmico de la celda solar CdS/CdTe en presencia de CdCl₂ es necesario para obtener alta eficiencia, pero se ha observado falta de reproducibilidad debido a la pérdida de adherencia al sustrato.

Para solventar las deficiencias antes mencionadas el TCO basado en SnO₂:F es reemplazado por el estanato de cadmio Cd₂SnO₄ (CTO), el cual mejora las propiedades ópticas y eléctricas del contacto frontal de las celdas solares. Este material presenta resistividad eléctrica (ρ) $\sim 1.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ y $T \sim 90\%$ la cual se mantiene en la región de infrarrojo cercano (NIR) y desciende en la región espectral de longitud de onda (λ) $> 1500 \text{ nm}$.

Se probó el estanato de zinc Zn₂SnO₄ como capa buffer [18] pero se ha comprobado que en la presencia de alta temperatura el material es inestable, por lo tanto se optó por una película de ZnSnO_x (ZTO) de propiedades similares: $E_g \sim 3.6 \text{ eV}$ y $\rho \sim 1 - 10 \Omega \text{ cm}$. Al integrar esta capa en la estructura se reduce la posibilidad de tener cortos puntuales (*shunts*) entre el TCO y CdTe. Además la capa buffer actúa como protección al descamado (*etching*) durante la formación de contactos traseros.

Respecto a CdS policristalino de la celda solar convencional se han identificado tres aspectos que limitan el desempeño:

- Al utilizar CdS policristalino es posible obtener aleación CdS_{1-y}Te_y durante la formación del CdTe la cual tiene $E_g < E_g(\text{CdS})$.
- El CdS policristalino tiene una brecha de energía $E_g \sim 2.4 \text{ eV}$; esto significa pérdida de absorción en la región de mayor energía del espectro AM1.5 [19].
- Existe un 10% de desacople de la red cristalina en la unión del CdS policristalino y el CdTe policristalino, lo cual causa una alta densidad de defectos en la unión.

Para resolver los tres aspectos anteriores se desarrolló una capa ventana basada en CdS nanocristalino el cual ha sido oxigenado durante el proceso de formación (nano-CdS:O) [20, 21]. Este material presenta $E_g \sim 2.5 - 3.1 \text{ eV}$, se ha observado que E_g incrementa con la presencia de oxígeno (O₂) y claramente disminuye su tamaño de grano al obtener nanocristales de 3-5 nm. En la estructura de la celda solar la presencia de O₂ suprime la difusión de Te que se encuentra en el CdTe hacia la película de CdS, por lo tanto la formación de aleación intermedia es restringida.

Estructura fotovoltaica CTO/ZTO/CdS/CdTe

El espesor de CTO y ZTO se varió de 100 a 300 nm y se utilizó CdS preparado por depósito químico [22] con acetato de cadmio (CH₃COO)₂Cd, acetato de amonio NH₄COOCH₃, hidróxido de amonio NH₄OH y tiourea CS(NH₂)₂. La capa de CdTe fue crecida por la técnica de sublimación de espacio cercano (CSS) con una temperatura entre 600 y 625 °C durante 3-5

minutos en atmósfera controlada de O_2/He . Posteriormente las celdas se someten a tratamiento térmico $T = 400^\circ C$ en presencia de vapor de $CdCl_2$ durante 15 min, se coloca el electrodo de grafito dopado con $HgTe:CuTe$. Esta estructura fue horneada a $270^\circ C$ y finalmente se aplica una capa de pintura de Ag sobre el electrodo de grafito.

Al utilizar esta configuración se reporta un alto $FF \sim 77\%$ el cual se debe a la resistencia en serie $r_s \sim 1 \Omega cm^2$, resistencia en paralelo $r_p \sim 3 - 5 \times 10^3 \Omega cm^2$ y un factor de idealidad diodo $A \sim 1.6 - 2$. La disminución en r_s se atribuye principalmente al contacto frontal CTO debido a su alta conductividad. El incremento en r_p se debe a la capa de ZTO ya que reduce las posibles uniones localizadas entre TCO y $CdTe$. La celda solar de $\eta = 16.5\%$ esta asociada con los siguientes parámetros:

$$V_{oc} = 845 \text{ mV}, J_{sc} = 25.88 \text{ mA/cm}^2, FF = 0.75, A = 1.032 \text{ cm}^2$$

Se desarrollaron celdas solares con y sin el Cd_2SnO_4 ; los valores se presentan en la tabla 1.1. Dichas celdas han sido elaboradas mediante un proceso continuo que puede ser escalado a línea de producción.

Tabla 1.1: Parámetros de celdas solares $TCO/ZnSnO_x/nano-CdS:O/CdTe$ de $CdTe$ fabricadas por *NREL* mediante un proceso de manufactura continuo. Área efectiva de 1.16 cm^2 .

TCO	V_{oc} [mV]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
$SnO_2:F$	829.3	23.48	0.74	14.42
Cd_2SnO_4	833.8	24.06	0.73	14.70

Es importante observar que el espesor de la capa absorbedor se encuentra en el intervalo de 5 a $10 \mu m$, suficiente para absorber el 99 % de la radiación solar incidente.

1.2.2 Celda solar de película delgada: $CIGS - Cu(In/Ga)Se_2$

La familia de compuestos $Cu(In, Ga)(S, Se)_2$ presenta diferentes brechas de energía desde $E_g = 1.04 \text{ eV}$ para $CuInSe_2$, $E_g = 1.54 \text{ eV}$ en $CuInS_2$ y finalmente $E_g = 1.68 \text{ eV}$ para $CuGaSe_2$. Por lo tanto E_g puede ser modificada al variar la razón molar de In por Ga y de la misma forma Se por S . Actualmente celdas solares de película delgada con esta tecnología presentan la mayor eficiencia a nivel laboratorio $\eta = 20.3\%$ obtenida por el laboratorio *ZSW (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung)* [17]. En esta sección se muestra la descripción de la celda solar con el propósito de obtener parámetros básicos de diseño que serán útiles en caso de diseñar celdas con estructura en configuración *substrate*.

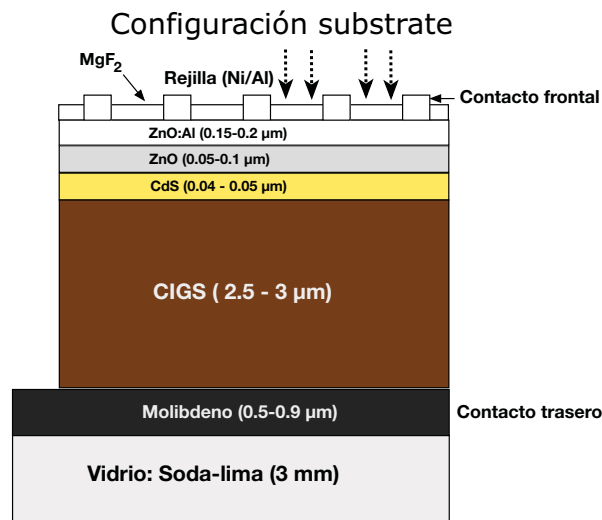


Figura 1.3: Estructura fotovoltaica presentada por ZSW con $\eta = 20.3\%$; las estructuras cuentan con una capa antirreflejante de MgF₂ 105 nm.

En la figura 1.3 se pueden apreciar las capas y espesores que forman la mejor celda solar de CIGS, que se desarrolló en configuración *substrate*. En este tipo de configuración la radiación solar incide por la parte superior al sustrato que da soporte a la celda y hace necesario utilizar rejilla como contacto frontal.

La celda solar con $\eta = 20.3\%$ de la figura 1.3 presenta los siguientes parámetros: $V_{oc} = 740$ mV, $J_{sc} = 35.4$ mA/cm², $FF = 0.77$. Para obtener celdas de alta eficiencia $\eta > 20\%$ ZSW recomienda controlar la limpieza del entorno de trabajo y de los materiales utilizados, además de utilizar tiempos muy cortos entre la formación de las diferentes capas que constituyen la estructura fotovoltaica.

Perfiles de brecha de energía para CIGS

La banda de conducción del Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ puede ser controlada al sustituir los sitios de In por Ga[23]; esta característica permite obtener una brecha de energía graduada en función del espesor. Existen tres tipos de perfiles posibles que han sido aplicados a CIGS [24], ver figura 1.4:

- a) No graduada, los electrones se mueven de manera normal, dependen del tiempo de vida debido a la falta de gradiente.
- b) Simplemente graduado, se crea un gradiente lineal de electrones foto-generados en la banda de conducción permitiendo que lleguen a la zona de agotamiento más fácilmente, por lo que se incrementa la densidad de corriente.
- c) Perfil doblemente graduado, en esta configuración es posible incrementar tanto V_{oc} como J_{sc} debido a la disminución de recombi-

nación de portadores en la interfase (*capa buffer/CIGS*). Se incorpora un incremento de brecha de energía conforme se acerca al contacto trasero.

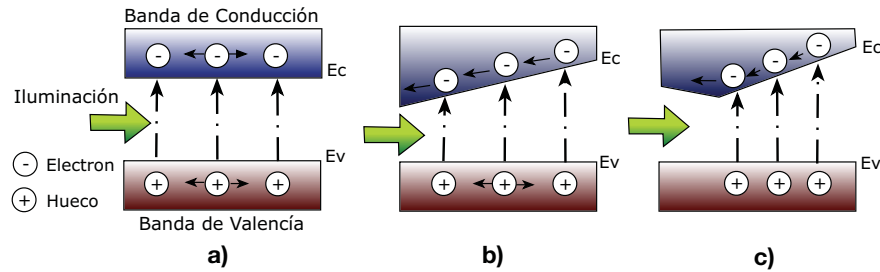


Figura 1.4: Perfiles de brecha de energía posibles para CIGS al variar el contenido de Ga: a) no graduado, b) simplemente graduado y c) doblemente graduado.

La configuración que muestra el perfil doblemente graduado es actualmente aplicado a CIGS para lograr celdas solares de alta eficiencia.

Fronteras de grano

En materiales policristalinos (Si y CdTe) es necesario el proceso de pasivación para reducir o cancelar la influencia de fronteras de grano para obtener celdas de alta eficiencia. En las fronteras de grano de CIGS se han encontrado las siguientes características:

- Deficiencia de Cu [25].
- Baja concentración de huecos (p) [26].
- Región eléctricamente neutra [25].
- Baja recombinación de portadores [27].

Las celdas CIGS de alta eficiencia desarrolladas por AGU (Aoyama Gakuin University) [24] y NREL [28] cuentan con una tamaño de grano mayor a $1 \mu\text{m}$ mientras que la celda solar desarrollada por IPE (Institut für Photovoltaik) [29] de $\eta \sim 19.3\%$ presenta tamaño de grano cristalino $d = 0.2 \mu\text{m}$. Esto indica que el efecto de fronteras de grano no influye en el desempeño de celdas solares de CIGS.

Influencia de Na en películas de CIGS

Se han elaborado celdas utilizando diferentes sustratos, entre ellos vidrio *soda-lime*, vidrio no-alcalino, acero inoxidable y alúmina. Estudios recientes muestran que las celdas con alta eficiencia se deben a la difusión de Na el cual influye positivamente durante la formación de la celda solar [30].

La forma de agregar Na a la celda de CIGS puede ser en proceso post-depósito para promover la difusión del elemento, o utilizar vidrio *soda-lime* como fuente de Na. Se han detectado efectos positivos en la película policristalina CIGS por la presencia de Na tales como: Presencia de orientación preferencial [30], modificación del tamaño de grano, incremento en la concentración de portadores de carga, disminución de la difusión de In y Ga. Además, es bien conocido el aumento de V_{oc} [31] debido al aumento de portadores de carga.

1.3 CELDAS SOLARES DE CALCOGENUROS DE ANTIMONIO

Sulfuro de antimonio (Sb_2S_3), $E_g = 1.88$ eV [32] es un semiconductor compuesto en estructura cristalina ortorrómbica que pertenece al grupo V-VI de la tabla periódica. Ocurre naturalmente en la corteza terrestre como mineral llamado *Stibnite* [33], lo cual indica estabilidad termodinámica. Mandal y Mondal [34] utilizaron tartrato de antimonio como fuente de Sb(III) y tioacetemida como fuente de S^{2-} para obtener películas delgadas de Sb_2S_3 . Al realizar tratamiento térmico post depósito se consiguió obtener una película policristalina con $E_g = 1.7$ eV y conductividad tipo-n. Posteriormente Savadogo y Mandal [35] observaron WO_3 en la película de Sb_2S_3 al utilizar ácido silicotungstico en la solución de depósito, donde se obtuvo un aumento considerable de fotoconductividad. Esta característica les permitió demostrar el Sb_2S_3 en estructuras fotovoltaicas tipo barrera Schottky [36] y de heterounión [37].

Respecto a película delgada por depósito químico podemos encontrar el trabajo de Grozdanov [38] quien reportó Sb_2S_3 al utilizar $SbCl_3$ disuelto en ácido acético como fuente de ion Sb^{3+} . En 1998 Nair et. al. [39] modificó la fórmula de Grozdanov al utilizar acetona como solvente del tricloruro de antimonio, tiosulfato de sodio como fuente de iones S^{2-} y temperatura de depósito $T \sim 10^\circ C$. Durante 7 años se han desarrollado celdas solares con Sb_2S_3 reportado por Nair et. al. las cuales serán presentadas en la siguiente sección.

1.3.1 Estructura n-i-p con Sb_2S_3 y $CuSbS_2$

El primer acercamiento a celdas solares por parte del grupo de trabajo del CIE-UNAM dirigido por los investigadores: M. T. S. Nair y P. K. Nair fue reportado por Rodríguez Lazcano [40] en el año 2005. Se utilizaron los materiales semiconductores reportados en 1998[41]: CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, PbS, SnS, Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2S_3 , CuS, CuSe para su aplicación en estructuras fotovoltaicas.

La estructura se pensó como heterounión n-i-p en configuración *superstrate* para aprovechar Sb_2S_3 como absorbedor ya que presenta conductividad cerca del intrínseco con $E_g = 1.78$ eV, ver figura 1.5. La capa su-

perior es el compuesto CuSbS_2 con $E_g = 1.52 \text{ eV}$ de conductividad tipo-p. Se determinó que la conductividad eléctrica del compuesto ternario $\sigma \sim 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ es mayor a la de Sb_2S_3 con $\sigma \sim 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [39].

Los parámetros obtenidos de esta celda solar parecen poco satisfactorios, pero se logró demostrar el efecto fotovoltaico.

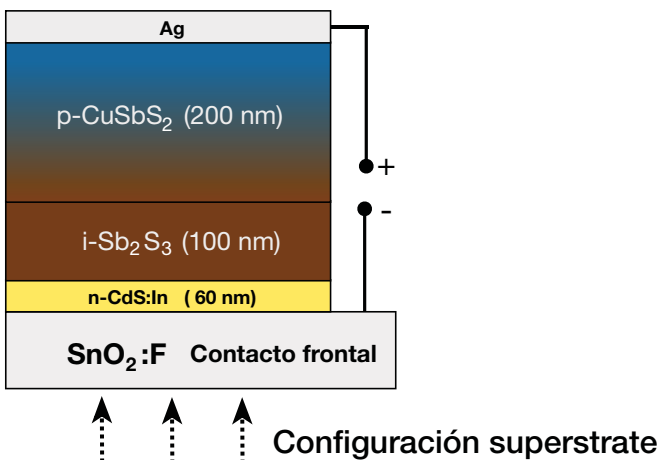


Figura 1.5: Estructura fotovoltaica n-i-p de película delgada por depósito químico, Sb_2S_3 y CuSbS_2 como absorbedor, desarrollada por Yamilet Rodríguez Lazcano.

El proceso para la obtención de esta celda solar es el siguiente:

- La celda solar se desarrolló sobre vidrio conductor TEC15 con $R_{\square} \sim 15 \Omega$. Se depositó 8 nm de In sobre el sustrato seguido de una capa de 60 nm de CdS, después se realiza tratamiento térmico a 250°C para obtener una capa n^+ en el cual In difunde dentro de la red de CdS. El aumento de conductividad que se logra a través de este proceso ha sido reportado anteriormente [42].
- La capa intrínseca de Sb_2S_3 fue formada con la formulación antes reportada [39] con un espesor de 100 nm. Es necesario un segundo tratamiento térmico a 300°C para observar el comportamiento policristalino.
- Se deposita una nueva capa de Sb_2S_3 de 200 nm y sobre esta 70 nm de CuS. La estructura fotovoltaica completa es sometida a tratamiento térmico a 350°C para lograr la formación del compuesto ternario CuSbS_2 .
- Para terminar se aplicó el contacto trasero de pintura de Ag y se dejó secar.

Los parámetros de la celda son: $V_{oc} = 345 \text{ mV}$, $J_{sc} = 0.18 \text{ mA/cm}^2$, $FF \sim 0.28$ bajo una radiación de 1000 W/m^2 de una lámpara de tungsteno-halógeno.

Estos valores indican r_s grande por lo que hace necesario re-diseñar la estructura fotovoltaica.

Para obtener eficiencia de conversión del $\eta \sim 1\%$ se realizaron las siguientes modificaciones:

- Mantener Sb_2S_3 como capa intrínseca y agregar un segundo absorbedor. Los materiales probados son: CuSbS_2 , AgSbSe_2 y la solución solida $\text{Sb}_2\text{S}_x\text{Se}_{3-x}$ [43, 44].
- Messina et. al. [45] introducen contactos de grafito conductor (SPI-Graphite) el cual provee una mayor función de trabajo (ϕ) = 5 eV en comparación con $\phi = 4.3$ eV de Ag[46] y previenen la formación de Ag_2S sobre la superficie del calcogenuro.
- Se prueban dos nuevos absorbedores: PbS y PbSe manteniendo la configuración $\text{SnO}_2:F/\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{absorbedor}/\text{C}/\text{Ag}$, y se contempla la formulación propuesta por Savadogo y Mandal [36, 47] para obtener Sb_2S_3 .

En la siguiente sección se muestra el procedimiento y la configuración adoptada para desarrollar las celdas solares de película delgada con Sb_2S_3 que presentan mayor eficiencia.

1.3.2 Estructura *n-i-p* con Sb_2S_3 y PbS

La celda solar desarrollada por Messina et. al. [44, 45] presenta un avance considerable al utilizar PbS como absorbedor secundario ya que se logró obtener $\eta = 1.1\%$, ver figura 1.6. La capa de PbS con $\sigma = 0.03 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ se planteó como capa tipo p^+ para promover contacto ohmico[46].

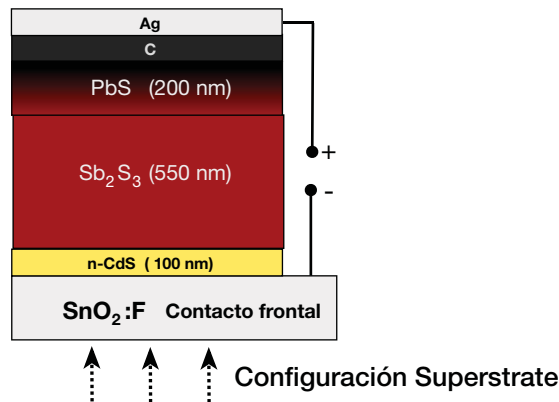


Figura 1.6: Estructura fotovoltaica, $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{PbS}$, desarrollada por Sarah Messina, con $\eta = 1.1\%$.

Se observó que PbS con $E_g = 0.9$ eV aporta a la foto-generación de portadores de carga, pero su absorción óptica es limitada por el sustrato TEC15 que ha sido diseñado para absorber la región infrarroja [48].

La finalidad de utilizar Sb_2S_3 reportado por Savadogo y Mandal [47] se debe a la presencia de un orden mayor de conductividad eléctrica respecto a Sb_2S_3 reportado por Nair et. al. [39]. En la estructura fotovoltaica se evitó utilizar In ya que es un material poco abundante [49] y altamente demandado para la fabricación de dispositivos electrónicos [15]. Además, al incorporar In no se obtuvieron mejores resultados. Los parámetros de esta celda solar son: $V_{oc} = 640 \text{ mV}$, $J_{sc} = 5.9 \text{ mA/cm}^2$ y $FF < 0.30$ bajo iluminación de 1000 W/m^2 .

En la celda solar es posible observar que:

- Se mantiene el sustrato TEC15 como contacto frontal.
- Se ha incorporado una capa de grafito conductor en el contacto trasero ya que brinda estabilidad a la estructura fotovoltaica.
- Es importante el tratamiento térmico en N_2 a 300°C durante 30 min, para promover la recristalización de Sb_2S_3 .

Las celdas solares con esta configuración presentan un $FF < 0.3$, lo cual limita el desempeño de la celda solar. En la tabla 1.2 se presenta un resumen de las mejores celdas solares reportadas que han alcanzado eficiencia de conversión hasta 1 % durante los últimos 7 años. Sarah Messina ha recomendado obtener menor R_{\square} en electrodos de carbón los cuales presentan $R_{\square} \sim 1 \text{ k}\Omega$ para aumentar el FF .

La investigación en celdas solares de Sb_2S_3 realizada hasta el momento se ha basado en la optimización de espesor, conductividad y brecha de energía de los materiales. Se observa que aun no se realiza análisis detallado de la unión principal $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3$ y los contactos.

Conclusión

Las celdas solares de calcogenuros de antimonio desarrolladas en el CIE-UNAM presentan la estructura básica de una celda solar de CdTe. Sin embargo la mayor diferencia se encuentra en el espesor del absorbedor, al utilizar el método de depósito químico los absorbedores como Sb_2S_3 se encuentran limitados en un intervalo de $200 < d < 600 \text{ nm}$. El espesor de Sb_2S_3 es un orden de magnitud menor a los reportados para CdTe y presentan el mismo intervalo de $10^4 < \alpha < 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

Las celdas con Sb_2S_3 presentan estabilidad respecto a sus propiedades eléctricas, se mantiene reproducibilidad en sus parámetros: V_{oc} y J_{sc} . Esto permitirá realizar un mejor estudio de la heterounión $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3$.

Tabla 1.2: Resumen de parámetros para celdas solares de película delgada con Sb_2S_3 como absorbedor. Estructura $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{absorbedor}/\text{Electrodo}$ en configuración *superstrate*.

Autor	E. Frontal	Tipo – n	Tipo – p	Tipo – p ⁺	E. Trasero	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
2005 Y. Rodriguez [40]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	$\text{CdS} : \text{In}$	$i - \text{Sb}_2\text{S}_3$	CuSbS_2	Ag	0.345	0.18	~ 0.28	< 0.1
2007 S. Messina [44]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	CdS	$\text{Sb}_2(\text{S}/\text{Se})_3$	AgSbSe_2	Ag	0.450	1.4	~ 0.29	0.18
2008 S. Messina [43]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	CdS	$\text{Sb}_2\text{S}_3(ii)$	PbS	C/Ag	0.640	5.9	~ 0.29	1.1
2009 S. Messina [45]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	CdS	$\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$	PbS	C/Ag	0.640	3.73	~ 0.29	0.7
2009 A. Arato [50]	ITO	CdS	$\text{Sb}_2\text{S}_3 : \text{C}$	-	Ag	0.500	0.54	~ 0.29	0.31
2010 E. Barrios [51]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	CdS	$\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$	PbSe	C/Ag	0.690	3.5	~ 0.29	0.69
2011 E. Barrios [52]	$\text{SnO}_2 : \text{F}$	CdS	$\text{Sb}_2\text{S}_3(i)$	PbSe	C/Ag	0.560	5.91	~ 0.30	0.98

1.4 ALCANCE DEL PROYECTO DE TESIS

Se ha demostrado efecto fotovoltaico al utilizar la heterounión CdS/Sb₂S₃/absorbedor, y se logró η hasta 1.1%. Se realizó una extensa investigación respecto al segundo absorbedor con el cual se introdujeron materiales ternarios, soluciones sólidas y semiconductores con $E_g < 1$ eV. Sin embargo, no ha sido posible incrementar este valor desde el año 2008 [43].

Es posible observar que el trabajo de celdas solares con Sb₂S₃ está basado en la heterounión CdS/Sb₂S₃. Este trabajo ha sido reportada por Arato [50] y recientemente por Nair et. al. [51, 52], por lo que se atacarán las deficiencias más importantes observadas en dichos trabajos:

- Se analizará el comportamiento de la heterounión CdS/Sb₂S₃ al obtener el cálculo de densidad de corriente fotogenerada (J_L) y voltaje interno de la heterounión (V_{bi}), utilizando propiedades ópticas, eléctricas ya reportadas.
- Se realizará el análisis de la heterounión CdS/Sb₂S₃ con el software SCAPS-1D para simular y obtener el diagrama de bandas del diseño actual de la celda solar.
- La resistencia interna de la celda solar es uno de los principales problemas, ya que se puede observar en la tabla 1.2 que el $FF < 0.3$ es un problema común en las celdas solares que incluyen la hetero-unión CdS/Sb₂S₃.
 - Se pretende impurificar Sb₂S₃ al agregar iones de metales en la solución de depósito químico, para aumentar la conductividad del material. Actualmente presenta resistividad del orden de $\rho \sim 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.
 - El electrodo de grafito se mejorará para obtener una menor $R_{\square} < 1 \text{k}\Omega$.
- Esta investigación culminará al obtener las celdas solares correspondientes al utilizar las variaciones de conductividad en Sb₂S₃.

Es necesario aportar parámetros de diseño, los cuales se deben tomar en cuenta al momento de desarrollar una celda solar de película delgada. El presente trabajo de tesis pretende aportar mayor comprensión al diseño de este tipo de celdas solares.

En el presente proyecto de tesis se estudiará la heterounión CdS/Sb_2S_3 , con el propósito de determinar el problema de FF de las celdas solares basadas en Sb_2S_3 , ver tabla 1.2. La heterounión ha sido reportada por Nair et. al. [51, 52] y A. Arato et. al. [50]. En este capítulo se utilizan los parámetros reportados anteriormente: T , R , α , d , de Sb_2S_3 . [44, 39, 51, 52] para evaluar la densidad de corriente fotogenerada $J_L(d)$ en función del espesor de película y el voltaje interno de la heterounión V_{bi} . Para finalizar el análisis se plantea el problema sobre resistencia interna r_i del dispositivo.

2.1 DENSIDAD DE CORRIENTE MÁXIMA: J_L

El calculo de $J_L(d)$ proporciona la densidad de corriente máxima que es posible generar en la celda solar. No se consideran pérdidas ópticas y eléctricas; esto quiere decir que cada fotón con $E > E_g$ es absorbido siguiendo la ley empírica de Beer-Lambert [53] con $EQ = 1$. En este caso cada fotón absorbido genera un par electrón-hueco el cual es recolectado y contribuye a J_L .

Se puede observar en literatura que el valor de E_g de Sb_2S_3 en película delgada varia de 1.7 eV a 1.78 eV [39, 40, 44] mientras que E_g en bulto es 1.87 eV [32]. Por lo tanto J_L se evaluará utilizando tres brechas de energía: 1.7, 1.8, 1.87 eV para observar la densidad de corriente máxima que es posible foto-generar.

Para la evaluación es necesario contar con la siguiente datos:

1. Espectro de coeficiente de absorción óptica del Sb_2S_3 en función de longitud de onda, tomado de literatura [54].
2. Espectro AM1.5 Global [19], para conocer la densidad de flujo de fotones que inciden sobre el absorbedor.

La ecuación (2.1) describe la densidad de corriente fotogenerada tomando los aspectos antes mencionados.

$$J_L \left[\frac{mA}{cm^2} \right] = \frac{q}{10} \sum_{E_g}^{\infty} N_{PH}(E) [1 - \exp(-\alpha_E d)] \Delta E. \quad (2.1)$$

Donde $q = 1.602 \times 10^{-19}C$, $N_{pH}(E)$ es la densidad de flujo de fotones con $E > E_g$ del espectro AM1.5 que inciden sobre el absorbedor, $\alpha(E)$ es el coeficiente de absorción óptica y d el espesor del absorbedor.

El espesor de la película delgada de Sb_2S_3 se encuentra limitado por la precipitación en la solución de reacción. En este análisis se utilizan las propiedades reportadas de Sb_2S_3 depositado a $10^\circ C$ durante 4 h con $d = 350$ nm [44]. Es posible obtener mayor espesor al realizar depósitos consecutivos del mismo material.

Con la ecuación (2.1) es posible trazar la gráfica $J_L(d)$, ver figura 2.1. La tendencia respecto a E_g es notable: a menor E_g , mayor J_L . Además podemos observar a partir de los 400 nm de espesor la función satura, por lo tanto el aumento de J_L es muy ligero.

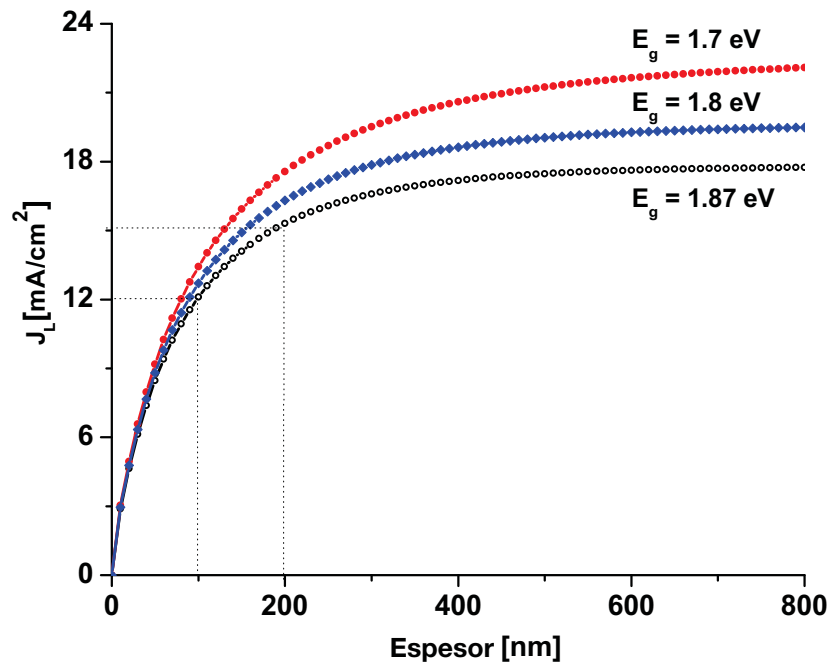


Figura 2.1: Densidad de corriente fotogenerada en función del espesor de película delgada de Sb_2S_3 .

Respecto al cálculo de J_L es importante aclarar que la incidencia es directa sobre el absorbedor Sb_2S_3 , mientras que para una estructura fotovoltaica en configuración *superstrate* la radiación solar debe atravesar dos capas: el sustrato TEC15 (3 mm de vidrio mas 500 nm de $SnO_2:F$) y CdS (100 nm), por lo que se recomienda considerar la pérdidas ópticas.

Al considerar 200 nm de espesor para Sb_2S_3 con $E_g = 1.87$ eV se puede alcanzar un $J_L = 15.3$ mA/cm², el cual incrementa a $J_L = 17.56$ mA/cm² con $E_g = 1.7$ eV. Respecto a trabajos anteriores resumidos en la tabla 1.2 la mejor densidad de corriente en corto circuito obtenido en celda solar es $J_{sc} \sim 6$ mA/cm². Lo que puede indicar problemas para la recolección de portadores fotogenerados.

2.2 CÁLCULO DE VOLTAJE INTERNO DE LA UNIÓN: V_{bi}

El valor de V_{bi} es el potencial interno de la unión, el cual se crea por el balance de cargas que están presentes dentro de la *zona de agotamiento*. Para obtener un valor teórico de V_{bi} es necesario conocer la función de trabajo (ϕ) del semiconductor tipo-p y tipo-n que forman la heterounión, ecuación (2.2).

Esta información es de gran ayuda para diseñar la celda solar, ya que podremos escoger los semiconductores que permitan obtener $V_{bi} > 700$ mV para facilitar un valor alto de V_{oc} . En las mejores celdas solares de *CdTe* [16] y *CIGS* [17] el valor de V_{oc} es 845 mV y 720 mV respectivamente.

$$qV_{bi} = |\phi_p - \phi_n|. \quad (2.2)$$

La función de trabajo para el semiconductor tipo-p y tipo-n se define de la siguiente forma:

$$\phi_p = \chi_p + (E_{gp} - E_{fp}), \quad (2.3)$$

$$\phi_n = \chi_n + (E_{gn} - E_{fn}). \quad (2.4)$$

Donde, la afinidad electrónica (χ) es la energía necesaria para remover un electrón de la banda de conducción al nivel de vacío, ecuación (2.5):

$$\chi = EN_{comp} - \frac{E_g}{2}. \quad (2.5)$$

La electronegatividad (EN_{comp}) del compuesto binario, ecuación (2.6) se calcula tomando el promedio geométrico de las electronegatividades de cada elemento [55]. En la ecuación (2.7) Mulliken [56] define la electronegatividad de cada elemento como el promedio de la energía de ionización (EI) y su afinidad electrónica (AE):

$$EN_{comp} = [(EN_A)^x (EN_B)^y]^{\frac{1}{x+y}} \quad (2.6)$$

$$EN_A = \frac{EI_A + AE_A}{2}. \quad (2.7)$$

Los valores de EI y AE se adquieren de literatura [57], por lo que es posible obtener error de entrada en el cálculo teórico. Por ejemplo, el valor reportado de χ para CdS puede variar dependiendo de las condiciones de medición: 4.8 eV en alto vacío o 3.8 eV en bajo vacío [58].

2.2.1 Electronegatividad (EN) y Afinidad Electrónica (χ)

Al utilizar las ecuación (2.6) es posible calcular EN_{comp} para CdS y Sb_2S_3 , ver tabla 2.1. Posteriormente la ecuación (2.5) nos da el valor de χ que varía respecto a E_g del semiconductor:

- Para Sb_2S_3 se ha reportado que es necesario someter la película delgada a tratamiento térmico de 300°C en atmósfera de N_2 para disminuir E_g de ~ 2.1 eV a 1.88 eV y promover su fase policristalina [54].
- El CdS desarrollado por Nair et. al. presenta $E_g = 2.6$ eV al utilizar la técnica de deposito químico [59] y [60, 61, 62] se reporta $E_g = 2.42$ eV de CdS utilizado para celdas de CdTe.

Tabla 2.1: Cálculo de electronegatividad y afinidad electrónica de compuestos binarios: a) Sb_2S_3 , b) CdS

	EI [eV]	AE [eV]	$EN_{A,B}$ [eV]	EN_{comp} [eV]	χ [eV]
Sb	8.64 [63]	1.047 [64]	4.843		
S	10.36 [63]	2.017 [65]	6.188		
Sb_2S_3				5.610	
		D. químico a 10°C	$E_g = 2.1$ eV		4.56
		T. Térmico 300°C	$E_g = 1.88$ eV		4.67

(a) Electronegatividad y afinidad electrónica de Sb_2S_3

	EI [eV]	AE [eV]	$EN_{A,B}$ [eV]	EN_{comp} [eV]	χ [eV]
Cd	8.99 [63]	-	4.62 [56]		
S	10.36 [63]	2.017 [65]	6.18		
CdS				5.34	
		D. químico 80°C	$E_g = 2.61$ eV		4.04
		T. Térmico 300°C	$E_g = 2.42$ eV		4.13

(b) Electronegatividad y afinidad electrónica de CdS

En la tabla 2.1 se se propuso $EN_A = EI_A/2$ ya que el valor de AE para Cd es inestable, esto ocurre debido a su configuración electrónica $p^6d^{10}s^2$. Al variar E_g de CdS se observa $\Delta\chi$ de 0.1 eV entre el CdS normal y el que incorpora tratamiento térmico. Por lo que si fuese necesario modificar χ es necesario variar la estequiometría del compuesto.

2.2.2 Energía de Fermi y función de trabajo

Los semiconductores aquí involucrados presentan fotosensibilidad a la radiación solar u otra fuente de iluminación. Por esto, el cálculo de nivel de Fermi se basa en el valor de fotoconductividad. Este parámetro está definido en la ecuación (2.8) y (2.9) para un semiconductor tipo-p y tipo-n respectivamente.

$$E_{fp} = \frac{E_{gp}}{2} - k_B T \left[\ln \left(\frac{p_p}{n_i} \right) \right], \quad (2.8)$$

$$E_{fn} = \frac{E_{gn}}{2} + k_B T \left[\ln \left(\frac{n_n}{n_i} \right) \right]. \quad (2.9)$$

Estas dos ecuaciones dependen de la temperatura y de la densidad de portadores de carga: mayoritarios (n_n, p_p) e intrínsecos (n_i) que encontramos cerca y dentro de la heterounión. Utilizando la ecuación (2.10) de conductividad para semiconductor extrínseco obtenemos la densidad de portadores mayoritarios n_n y p_p ,

$$\sigma_n = qn_n\mu_n, \quad (2.10)$$

$$\sigma_p = qp_p\mu_p. \quad (2.11)$$

El valor de n_i se evalúa según:

$$n_i = \sqrt{N_v N_c} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right). \quad (2.12)$$

Donde N_v y N_c son la densidad específica de portadores para la banda de valencia (B_V) y de conducción (B_C) del semiconductor a $T = 300$ K .

Para el calculo de n_i de Sb_2S_3 se ha considerado la masa $m_e = 0.13m_0$ y $m_h = 0.45m_0$ respecto a la definición completa de n_i , ecuación (2.13).

$$n_i (cm^{-3}) = 4.9 \times 10^{15} \left(\frac{m_e m_h}{m_0^2} \right)^{\frac{3}{4}} M_c^{1/2} T^{3/2} \exp \left(-\frac{E_g}{2k_B T} \right) \quad (2.13)$$

En el caso de CdS se utilizaron los siguientes valores de masa: $m_e = 0.21m_0$ y $m_h = 0.8m_0$ que han sido tomados de literatura [46]. La variación de n_i respecto a temperatura de Sb_2S_3 y CdS se encuentra en la figura 2.2.

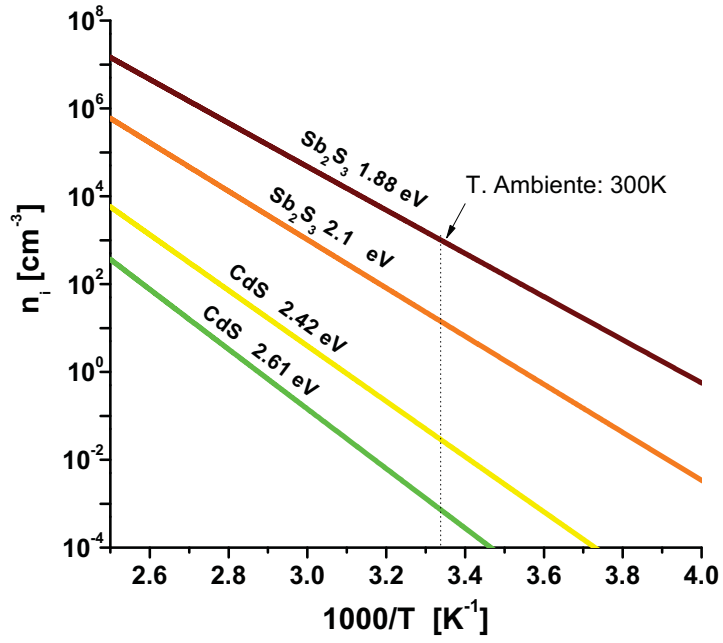


Figura 2.2: Densidad de portadores intrínsecos de CdS y Sb_2S_3 en función de temperatura recíproca

En la tabla 2.2, se puede observar una disminución por más de dos ordenes de magnitud respecto a la densidad de portadores mayoritarios cuando se somete CdS a tratamiento térmico. El valor de ϕ obtenido para CdS en este trabajo es semejante a lo reportado en literatura [66] donde $\phi_n \sim 4.3$ eV.

Tabla 2.2: Evaluación de nivel de Fermi y función de trabajo de CdS

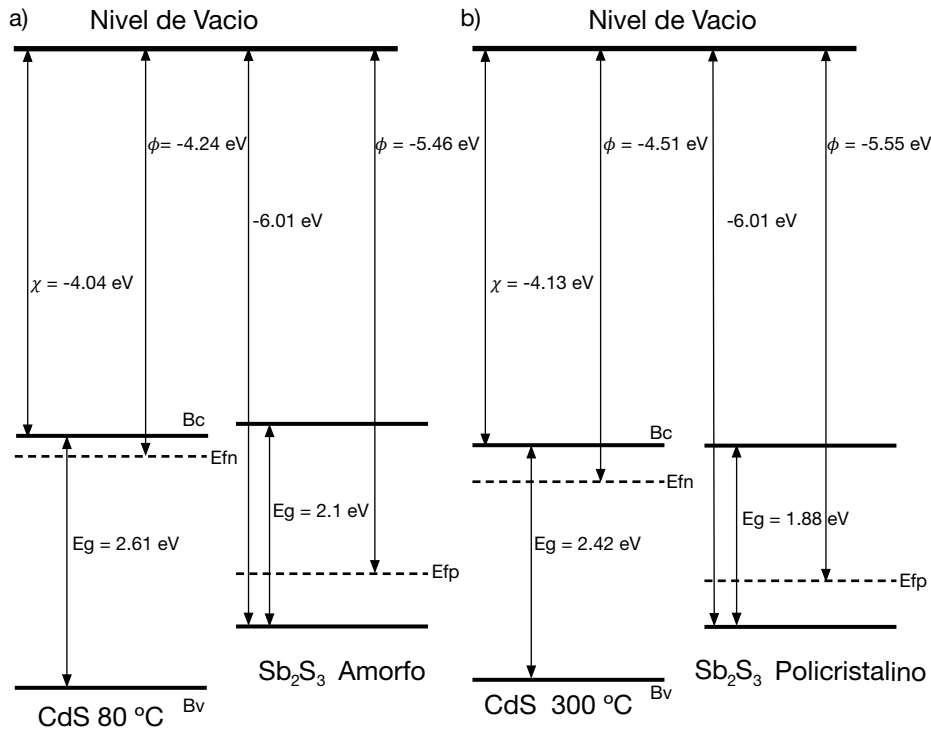
Propiedades	CdS – 80°C	CdS – 300°C	Referencia
E_g [eV]	2.61	2.42	
μ_n [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	300	300	
σ_n [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	0.101	1.15×10^{-4}	
n_n [cm ⁻³]	2.10×10^{15}	2.39×10^{12}	
n_i [cm ⁻³]	8.26×10^{-4}	3.2×10^{-2}	
E_{fn} [eV]	2.406	2.040	$B_V = 0$
ϕ_n [eV]	-4.245	-4.516	Nivel de vacío = 0

Para Sb_2S_3 tipo-n con $E_g = 1.76$ eV, se ha demostrado experimentalmente $\phi_n = 4.73$ eV utilizando la técnica *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS) [67]. Sin embargo, el cálculo aquí realizado, ver tabla 2.3 presenta un valor $\phi_p \sim 6$ eV.

Tabla 2.3: Evaluación de nivel de Fermi y función de trabajo de Sb_2S_3

Propiedades	Sb_2S_3 (Amorfo)	Sb_2S_3 (Policristalino)	Referencia
E_g [eV]	2.1	1.88	
μ_p [$cm^2V^{-1}s^{-1}$]	10	40	
σ_p [$\Omega^{-1}cm^{-1}$]	7×10^{-9}	8×10^{-7}	
p_p [cm^{-3}]	4.369×10^9	1.248×10^{11}	
n_i [cm^{-3}]	15.74	1.064×10^3	
E_{fp} [eV]	0.544	0.457	$B_V = 0$
ϕ_p [eV]	-6.116	-6.093	Nivel de vacío = 0

Al tomar como referencia el valor experimental de máximo de banda de valencia reportado en literatura [67] $E_i = 6.01$ eV respecto al nivel de vacío, brecha de energía $E_g = 1.88$ eV[44] y el nivel de Fermi calculado es $E_{fp} = 0.46$ eV tomado de la tabla 2.3 podemos sugerir que la función de trabajo correspondiente a Sb_2S_3 es $\phi = 6.01 - E_f$, ver diagrama de bandas figura 2.3. Con esta interpretación se obtiene $\phi = 5.55$ eV para Sb_2S_3 policristalino y aproximadamente de $\phi = 5.47$ eV para Sb_2S_3 amorfo.


 Figura 2.3: Diagrama de bandas planas para la heterounión CdS/ Sb_2S_3 : a) Sin tratamiento térmico b) Con tratamiento térmico a $300^\circ C$.

Es importante obtener valores experimentales para corroborar el valor de ϕ de estos dos semiconductores de película delgada; el valor de afinidad electrónica puede cambiar dependiendo de la condición de tratamiento térmico, por ejemplo: $\chi = 4.0$ eV para CdS sin tratamiento térmico y hasta $\chi = 4.5$ eV cuando el material es activado o sometido a tratamiento térmico en presencia de $CdCl_2$ [62]. Para obtener el valor de V_{bi} de la unión CdS/Sb₂S₃ realizamos la variación de χ para CdS. Ver tabla 2.4.

Tabla 2.4: V_{bi} de la heterounión CdS/Sb₂S₃ en función de χ para CdS.

χ [eV]	ϕ_n [eV]	$V_{bi} = 5.55 - \phi_n$	χ [eV]	ϕ_n [eV]	$V_{bi} = 5.46 - \phi_n$
4.0	4.38	1.17	4.0	4.2	1.26
4.1	4.48	1.07	4.1	4.3	1.16
4.2	4.58	0.97	4.2	4.4	1.06
4.3	4.68	0.87	4.3	4.5	0.96
4.4	4.78	0.77	4.4	4.6	0.86
4.5	4.88	0.67	4.5	4.7	0.76

(a) CdS 300°C y Sb₂S₃ policristalino (b) CdS 80°C y Sb₂S₃ amorfo

El comportamiento de la heterounión después de ser sometida a tratamiento térmico sugiere disminución en V_{bi} debido a la disminución de E_g de los dos semiconductores y por lo mismo existe variación en χ .

2.3 MÁXIMA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN PARA CdS/Sb₂S₃

Una vez que se conocen J_L y V_{bi} , los cuales han sido calculados anteriormente, figura 2.1 y tabla 2.4 respectivamente, se puede obtener el valor máximo de η con la ecuación (2.14):

$$\eta_{max} = \frac{V_{bi} J_L FF}{P_{in}} \quad (2.14)$$

Donde P_{in} es la potencia incidente de radiación solar. La evaluación de η_{max} se muestra en la tabla 2.5 donde se supone J_L variable para espesor de 200 nm de Sb₂S₃ con $E_g = 1.87$ eV. Es posible observar los siguientes resultados:

- Con sólo 200 nm de Sb₂S₃ se podrá alcanzar $\eta \sim 7\%$ con un $FF = 0.7$ y V_{oc} de 670 mV.
- Al disminuir J_L que en este caso pasa a ser J_{sc} se pretende mostrar el comportamiento de una heterounión no ideal. La celda solar presenta $J_{sc} = 1.8$ mA/cm², $FF = 0.3$ y $\eta = 0.36$ en el cual existen graves problemas de recolección de portadores de carga foto-generados.

Tabla 2.5: Comportamiento de η de la heterounión CdS/Sb₂S₃ al variar J_{sc} y FF . Se utiliza $P_{in} = 1000 \text{ W/m}^2$ y un V_{oc} máximo de 670 mV.

Sb ₂ S ₃ (1.88 eV)	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
	0.67	15	0.7	7.03
			0.3	3.01
	0.67	7.5	0.7	3.51
			0.3	1.50
	0.67	3.75	0.7	1.75
			0.3	0.75
	0.67	1.8	0.7	0.84
			0.3	0.36

En la tabla 2.5 se observa el valor máximo de $\eta = 7\%$ para $d = 200 \text{ nm}$ y nos permite sugerir la necesidad de mejorar FF y J_{sc} para obtener mayor eficiencia de conversión, por lo que el estudio de la heterounión CdS/Sb₂S₃ nos ayudará a identificar las causas del bajo FF de las celdas solares.

2.4 ANÁLISIS DE RESISTENCIA INTERNA DE LA CELDA SOLAR

De acuerdo al modelo de difusión reportado por Shockley [68], la ecuación (2.15) describe el modelo de una celda solar bajo iluminación. Este modelo introduce el parámetro de r_i de la celda solar formado por r_s y r_p , ver figura 2.4 para describir el comportamiento no ideal de la celda solar.

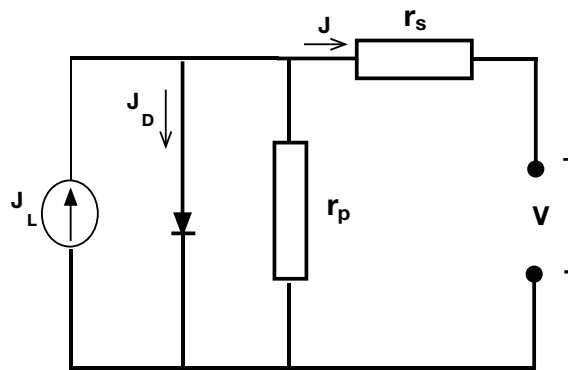


Figura 2.4: Circuito eléctrico equivalente de una celda solar.

$$J = J_0 \left[\exp \left(\frac{q(V - r_s J)}{A k_B T} \right) - 1 \right] + \frac{V - r_s J}{r_p} - J_L \quad (2.15)$$

Se introduce el factor de idealidad del diodo (\mathcal{A}) y la corriente de saturación (J_0). La resistencia serie de una celda solar tiene dos principales causas: 1) La resistencia que oponen las capas que forman la celda solar al flujo de corriente: contacto frontal y trasero así como el material tipo n y tipo p. 2) Las barreras de contacto que se forman en las uniones semiconductor-semiconductor o metal-semiconductor. En la figura 2.5 podemos observar las cuatro capas que aportan r_s :

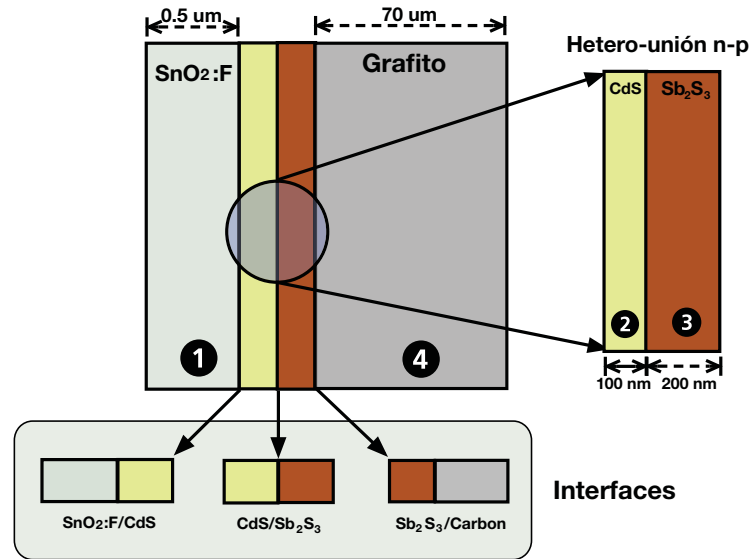


Figura 2.5: Distribución de capas en la celda solar CdS/Sb₂S₃ que aportan r_s e interfaces donde se lleva a cabo r_p .

1. Contacto frontal: SnO₂:F, el cual tiene una resistencia de cuadro $R_{\square} = 15 \Omega$.
2. Capa ventana: CdS, semiconductor compuesto tipo-n, sin tratamiento térmico; es posible observar fotoconductividad $\sigma_{foto} = 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$.
3. Capa absorbedor: Sb₂S₃; presenta conductividad típica de $\sigma = 10^{-8}(\Omega\text{cm})^{-1}$.
4. Contacto trasero: pintura de grafito conductor [69] la cual presenta $1 \text{ k}\Omega < R_{\square} < 3 \text{ k}\Omega$ después del proceso de curación; la resistencia depende de la cantidad de grafito aplicado.

A nivel de bandas de energía de la heterounión, es posible observar barreras de contacto en las interfaces que impiden el flujo de portadores hacia los contactos. La resistencia r_p es producida principalmente por los defectos de fabricación de la celda, un valor bajo de r_p puede causar caminos alternativos para el flujo de corriente dentro de la celda solar. En la figura 2.5 se pueden observar tres interfaces donde es posible identificar la disminución de r_p :

- $\text{SnO}_2\text{:F/CdS}$: Los cortos (*Shunts*) se pueden llevar acabo en esta región por una limpieza no adecuada del sustrato conductor, además el CdS debe ser lo suficientemente grueso para cubrir los defectos presentes en el sustrato y al mismo tiempo delgado para disminuir la absorción en la región de mayor energía del espectro visible [70].
- $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3$: El espesor de estas dos capas no excede los 500 nm, por lo cual si el sustrato tiene residuos de mayor tamaño pueden atravesar la unión completa comprometiendo el campo eléctrico interno de la celda solar. En celdas tipo *Dye-Sensitized* se recomienda utilizar bloqueadores de portadores como el Al_2O_3 para evitar la recombinación superficial [71].
- $\text{Sb}_2\text{S}_3/\text{grafito}$: Se debe cuidar de no dañar la interfaz final, ya que es posible rayar el Sb_2S_3 antes de aplicar el electrodo.

En la tabla 2.6 se analizan tres capas presentes en la celda solar para determinar en cual de ellas se debe trabajar. El valor de r_S debe ser lo menor posible; como referencia, las mejores celdas solares de CdTe cuentan con una $r_S \sim 1 \Omega \text{ cm}^2$ [16].

Tabla 2.6: Análisis de resistencia de cada material que conforma la celda solar $\text{CdS/Sb}_2\text{S}_3$ en función de espesor (d), R_{\square} y tratamiento térmico tomando en cuenta área de 1 cm^2 .

Material	[°C]	$d[\mu\text{m}]$	$\rho[\Omega \text{ cm}]$	$R_{\square}[\Omega]$	$r [\Omega \text{ cm}^2]$
Carbon	80	500	50	1000	2.5
Sb_2S_3	280	0.21	6.17×10^5	2.87×10^{10}	13.27
CdS	200	0.2	2.7	1.35×10^5	5.41×10^{-5}

Se logra identificar en la tabla 2.6 que la mayor porción de r_i se encuentra en el Sb_2S_3 y en el electrodo de carbón. Por lo tanto, se debe actuar sobre estas dos capas, la reducción de r_i es posible al aplicar los siguientes métodos:

1. Reducción de espesor: del electrodo trasero como de Sb_2S_3 .
2. Modificación de la conductividad de los dos materiales, para Sb_2S_3 impurificando con materiales del grupo 1 B de la tabla periódica como son plata (*Ag*), oro (*Au*) o cobre (*Cu*). Y en cuestión del electrodo de carbón se han identificado:
 - a) Someter a tratamiento térmico el electrodo.
 - b) Agregar mayor porcentaje en peso de grafito en la solución SPI de grafito conductor.

En este capítulo se continúa el análisis teórico de la celda solar CdS/Sb₂S₃ mediante el software de análisis numérico SCAPS-1D. Se utilizan los parámetros de las películas delgadas obtenidos en el Capítulo 2 para la simulación. Este software nos permite observar el comportamiento de la característica JV al variar parámetros como r_s , r_p , d , χ , etc. Se presenta el diagrama de bandas de la celda solar para observar las barreras de contacto que se producen en la interfaz entre semiconductores. Para finalizar, se proponen parámetros de diseño que ayudan a mejorar η del dispositivo.

3.1 INTRODUCCIÓN

El software SCAPS (*Solar Cell Capacitance Simulator*) ha sido desarrollado por ELIS (*Department of Electronics and Information System*) de la Universidad de Gent, Bélgica. La simulación se lleva a cabo en 1-D; esto quiere decir que la longitud de la celda es dividida en N intervalos donde el potencial electrostático (Φ), p y n son las incógnitas del problema. En el presente trabajo se utiliza la versión 3.2.0 que ha sido actualizada en el mes de Abril del 2012 [72].

Para la simulación de celdas solares con material policristalino de película delgada el software cumple con los siguientes aspectos:

- Permite diferentes capas de semiconductores.
- Maneja el análisis de interfaz entre capas, ya que puede existir discontinuidad entre bandas de energía: B_C y/o B_V de los dos semiconductores.
- Trata el problema de recombinación de estados profundos (*deep states*) de la película.
- Es capaz de calcular y simular las mediciones óptico-eléctricas más relevantes: característica JV , $EQ(\lambda)$ y mediciones de capacitancia $C-V$ y $C-f$.

El análisis que se presenta en esta sección pretende mostrar una aproximación cercana a la realidad que nos permita entender mejor la estructura fotovoltaica. El proceso físico de la celda solar es descrito mediante los siguientes puntos:

- Se utiliza la ecuación de Poisson [46] que relaciona la carga con el potencial electrostático Φ y la ecuaciones de continuidad para n y p .

- La relación entre las discontinuidades presentes en los cuasi-niveles de Fermi; concentración de portadores y corriente se analiza utilizando la expresión de corriente termoiónica en la interfaz.
- Recombinación en estados interfaciales y su ocupación es descrita por una extensión de la recombinación SRH (*Schockley-Read-Hall*).
- En la unión metal-semiconductor el transporte de portadores mayoritarios se describe por el fenómeno de emisión termoiónica, el transporte de portadores minoritarios se explica utilizando la velocidad de recombinación superficial S_n o S_p en el contacto.

3.2 SIMULACIÓN DE HETEROUNIÓN: CdS/Sb_2S_3

En el presente análisis la temperatura de operación de la celda solar es 300 K, bajo el espectro de radiación AM1.5 con irradiancia de 1000 W/m^2 . Este análisis se basa en propiedades físicas de celdas solares reales, que han sido presentadas en literatura y resumidas en la tabla 1.2. Por ejemplo, la variación de espesor CdS se ha aplicado experimentalmente en la estructura fotovoltaica desde 50 nm a 200 nm, el espesor de Sb_2S_3 [39] alcanza un máximo de 300 nm en un sólo depósito.

La estructura es diseñada en configuración *superstrate*, los parámetros base de los 3 semiconductores para la simulación se muestran en la tabla 3.1. Estos parámetros resultan en una aproximación real de la curva JV a lo que se obtiene en las celdas de CdS/Sb_2S_3 reportadas anteriormente [52]. Los valores de movilidad se han propuesto para obtener resultados congruentes, así como χ de CdS que ha sido considerado conforme al resultados de la tabla 2.4.

Tabla 3.1: Parámetros base para simulación: CdS/Sb_2S_3

		SnO ₂ :F	CdS 80°C	CdS 300°C	p-Sb ₂ S ₃
d	μm	0.5	0.1	0.1	0.2
μ_n	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	100	100	100	100
μ_p	$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	25	25	25	40
N_A	cm^{-3}	-	-	-	1.248×10^{11}
N_D	cm^{-3}	1×10^{17}	2.10×10^{15}	2.39×10^{12}	-
E_g	eV	3.6	2.61	2.42	1.87
N_C	cm^{-3}	2.20×10^{18}	2.41×10^{18}	2.41×10^{18}	3.72×10^{16}
N_V	cm^{-3}	1.80×10^{19}	1.80×10^{19}	1.80×10^{19}	2.40×10^{17}
χ	eV	4.0	4.4	4.4	4.13

En la tabla 3.1 es posible observar que el espesor de CdS y Sb_2S_3 se encuentran en el mismo orden de magnitud, lo cual contradice el diseño observado en las mejores celdas de CdTe sección 1.2.1.

3.2.1 Obtención del diagrama de bandas

Para la primer simulación se ha considerado el valor de $r_s = 140 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$. Estos valores han sido tomados de la curvas JV reportadas en literatura [51]. La intención es obtener la simulación mas apegada al comportamiento de las celdas solares. En la figura 3.1 se presenta el diagrama de bandas en función del espesor de la celda solar.

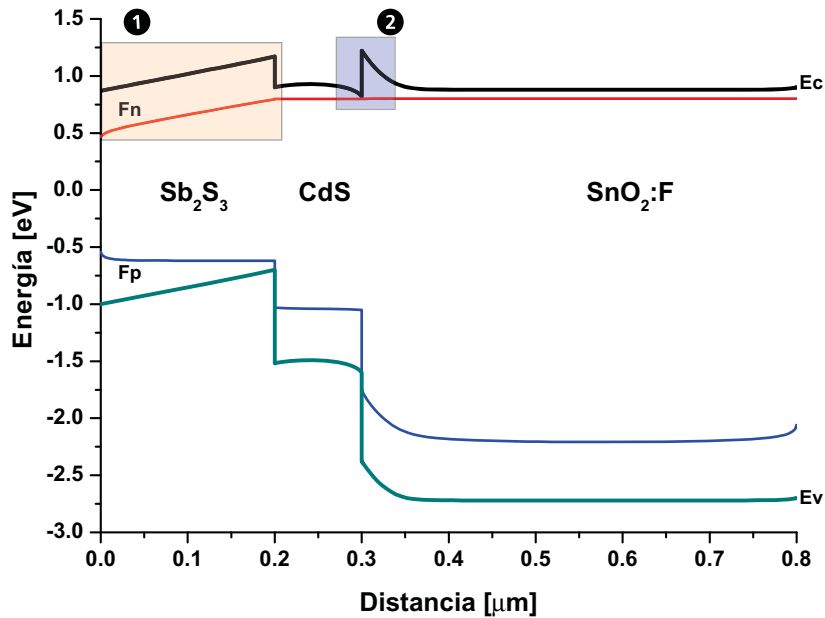


Figura 3.1: Diagrama de bandas para CdS/Sb_2S_3 en el cual se indican las dos posibles regiones que aumentan r_s .

La barrera de contacto presente en la interfaz $SnO_2:F/CdS$ marcada con el número 2 y el gradiente de la banda de conducción de Sb_2S_3 marcado con el número 1 incrementan el valor de r_s , ya que limitan el flujo de portadores de carga. Este aspecto no fue contemplado en el análisis de la sección 2.4.

En la figura 3.1 la pendiente de la banda de conducción del semiconductor tipo-p no es la adecuada, debido a que no promueve la difusión de electrones n_p hacia la zona de agotamiento.

En este primer análisis también se obtuvo la concentración de portadores de carga en función de espesor de la celda solar, figura 3.2. Se puede observar en la región marcada con el numero 1 un gradiente de electrones que promueve la difusión hacia la zona de agotamiento, lo cual indica que este perfil de densidad de electrones no es la causa que provoca una banda de conducción con pendiente positiva en Sb_2S_3 .

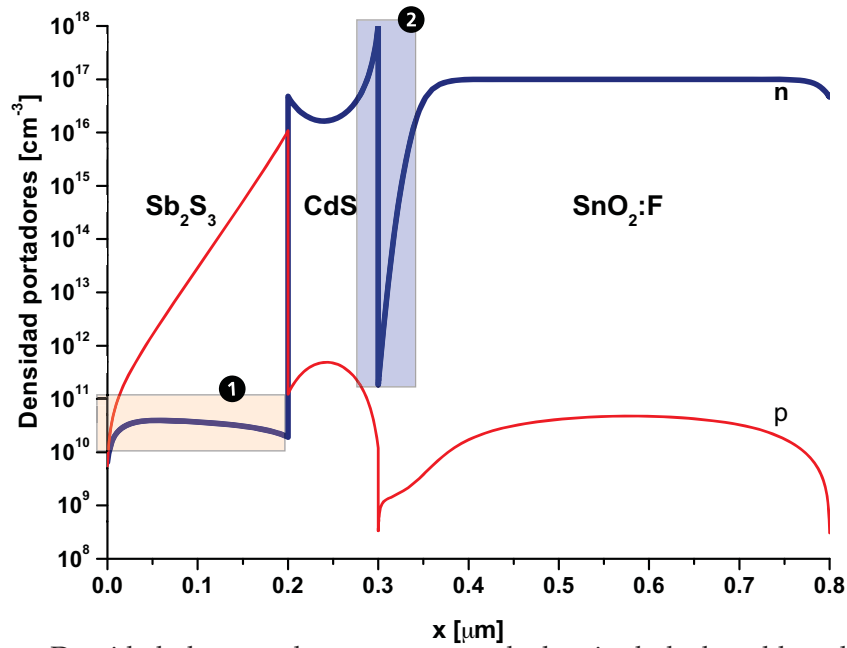


Figura 3.2: Densidad de portadores respecto a la longitud de la celda solar: CdS/Sb₂S₃, se han señalado las dos regiones que aportan r_s según el diagrama de bandas.

En la figura 3.2 se puede observar disminución de densidad de electrones en el contacto trasero, este fenómeno se debe a la existencia de recombinación superficial tanto de electrones S_n como de huecos S_p .

- Los primeros 50 nm son afectados directamente por la recombinación superficial.
- Los siguientes 150 nm presentan un pequeño gradiente que promueve la difusión de electrones.

Los electrones que logran difundir a la zona de agotamiento son separados. Sin embargo, el transporte es limitado por la presencia de la barrera creada en la interfase SnO₂:F/CdS. Se pueden suponer las siguientes causas que generan la barrera:

- En la figura 3.2 la región marcada con el número 2 muestra un cambio abrupto de densidad de electrones, donde $n = 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ para CdS y $n = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ para el SnO₂:F.
- En la tabla 3.1 se puede observar una diferencia de $\Delta\chi$ de 0.4 eV entre el CdS y el sustrato SnO₂:F el cual coincide con la altura de la barrera mostrada en la región marcada con el número 2 del diagrama de bandas de la figura 3.1. Así la zona de agotamiento en SnO₂ es 5 órdenes menor.

Este aspecto de barreras de contacto será simulado en la siguiente sección para observar el comportamiento de la celda solar, es prudente mencionar que al solucionar estos dos aspectos promoverá la disminución de r_s .

3.2.2 Comportamiento de curva JV respecto a r_p y r_s

Utilizando los parámetros base de la tabla 3.1, en la simulación es posible variar la magnitud tanto de r_s como de r_p y observar el comportamiento de la curva JV. No se espera cambio en el diagrama de bandas o densidad de corriente ya que los parámetros base no se modifican. Como referencia podemos observar el valor de los parámetros obtenidos de la curva JV de celdas CIGS con alta eficiencia mostrada en la sección 1.2.2 donde $r_s = 0.23 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 880 \Omega \text{ cm}^2$.

En la figura 3.3 se mantiene $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$ y r_s varía desde $1 - 100 \Omega \text{ cm}^2$. Esta variación nos permite observar directamente el comportamiento del FF de la celda real. De acuerdo a la sección 3.2.1 la celda solar que se estudia presenta $r_s = 140 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$.

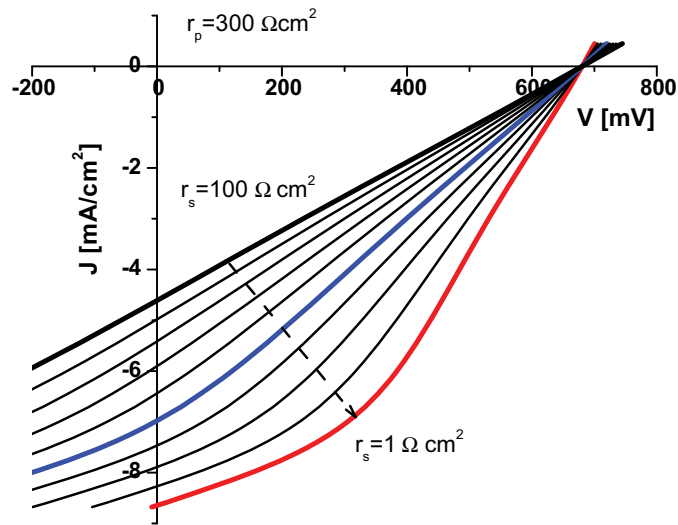


Figura 3.3: Comportamiento de curva JV al modificar r_s en el rango $1 - 100 \Omega \text{ cm}^2$ con $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$ para la unión CdS/Sb₂S₃, utilizando parámetros base de la tabla 3.1 los valor de r_s en forma descendente son: 100, 89, 78, 67, 56, 45, 34, 23, 12, 1 $\Omega \text{ cm}^2$.

En la tabla 3.2 se muestran los parámetros de 3 curvas de la figura 3.3 donde se corrobora el aumento de J_{sc} y FF. El cambio mas notable en la curva JV es a partir de $r_s < 50 \Omega \text{ cm}^2$.

Tabla 3.2: Parámetros de curva JV simulada al variar r_s , se mantiene $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$. Ver figura 3.3.

$r_s [\Omega \text{ cm}^2]$	$V_{oc} [\text{V}]$	$J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	FF	$\eta [\%]$
100	0.68	4.60	0.24	0.77
45	0.68	6.97	0.26	1.24
1	0.68	8.64	0.39	2.30

Se puede observar en la figura anterior que al mantener r_p constante, V_{oc} no se modifica. En el caso donde $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ se obtiene $FF = 0.39$ y se mantiene $V_{oc} = 680 \text{ mV}$. En el presente análisis se considera la variación de r_p , de esta manera en la figura 3.4 se presenta el incremento de r_p hasta $1000 \Omega \text{ cm}^2$ con 3 valores de r_s . Cuando $r_s = 100 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$ no hay aumento en FF ; esto indica que la celda solar deberá tener un bajo valor de r_s para observar una mejoría en su η .

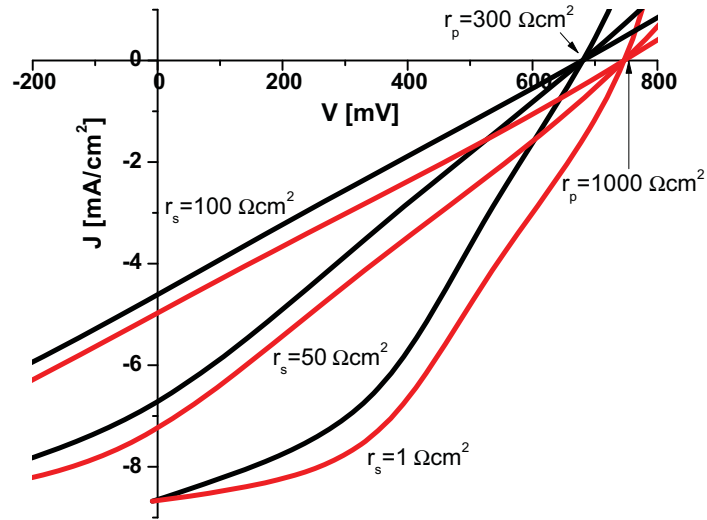


Figura 3.4: Comportamiento de curva JV de una unión $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ al incrementar $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$ y realizar variación de r_s en forma descendente 100, 50, $1 \Omega \text{ cm}^2$.

El incremento de r_p en la figura 3.4 promueve el aumento de $V_{oc} = 740 \text{ mV}$ en comparación con $r_p = 300 \Omega \text{ cm}^2$ con $V_{oc} = 680 \text{ mV}$. El comportamiento de J_{sc} se mantiene, el valor de $FF = 0.41$ cuando $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$. La variación de J_{sc} se muestra en la tabla 3.3, donde queda claro que el parámetro más importante a investigar es r_s .

Tabla 3.3: Parámetros de la curva JV figura 3.4 al variar r_p .

$r_p [\Omega \text{ cm}^2]$	$r_s [\Omega \text{ cm}^2]$	$V_{oc} [\text{V}]$	$J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	FF	$\eta [\%]$
300	100	0.68	4.60	0.247	0.77
300	50	0.68	6.71	0.255	1.16
300	1	0.68	8.64	0.391	2.30
1000	100	0.74	4.96	0.257	0.95
1000	50	0.74	7.23	0.258	1.39
1000	1	0.74	8.66	0.411	2.66

3.2.3 Curva JV al variar χ de CdS

En la sección 3.2.1 se observó el comportamiento de las bandas de energía para la heterounión CdS/Sb₂S₃. Se planteó reducir las barreras de contacto en la interface CdS/SnO₂:F para promover el flujo de densidad de corriente. Experimentalmente CdS es el material que puede ser modificado desde el depósito químico hasta el tratamiento térmico post-depósito.

El valor de χ para CdS se encuentra en la tabla 2.1 con un valor calculado de $\chi_{\text{CdS}} = 4.01 \text{ eV}$ cuando no es sometido a tratamiento térmico. Como se ha mencionado en literatura sobre celdas de CdTe el valor de χ puede presentar un cambio de $\Delta\chi = 0.5 \text{ eV}$ debido a la activación del material.

El software SCAPS-1D permite realizar la variación respecto a χ para cada material; en este caso la variación se aplica a CdS, ver figura 3.5. Para apreciar el comportamiento se utilizan los mejores valores obtenidos en las gráficas 3.3 y 3.4 donde $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$. La variación de χ implica:

- Disminución de E_g , derivado de la ecuación (2.5).
- Cambio en la estequiometría del material al presentar cambio de EN_{comp} , ecuación (2.6).

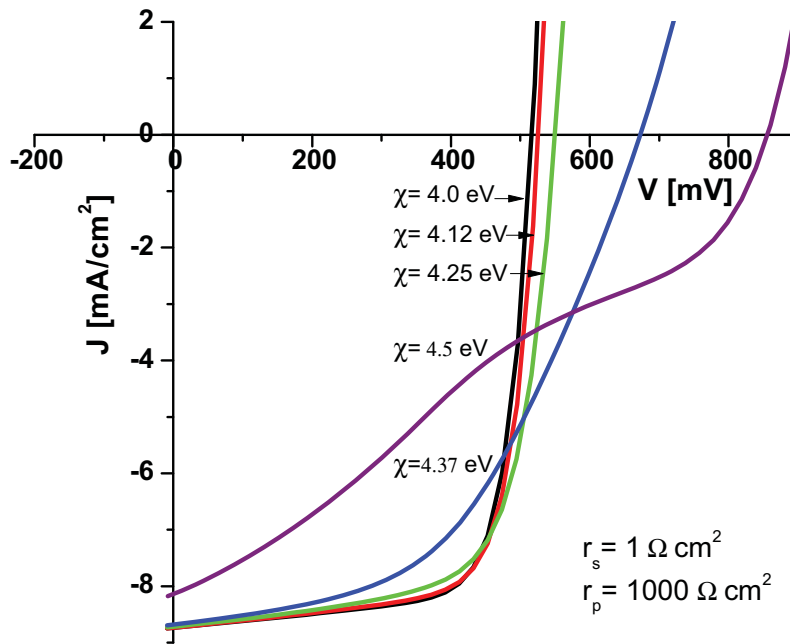


Figura 3.5: Comportamiento de curva JV de una unión CdS/Sb₂S₃ al variar $\chi = 4 - 4.5 \text{ eV}$ de CdS, se considera $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$. Se mantiene el valor de $\chi = 4.13 \text{ eV}$ para Sb₂S₃.

Cuando χ de CdS es lo más cercano a $\chi = 4 \text{ eV}$ se obtiene mejor FF en la curva JV , ver tabla 3.4. Respecto a la ecuación (2.5) podemos observar que χ depende de E_g del semiconductor. Por lo tanto, para obtener un valor de $\chi = 4 \text{ eV}$ se debe mantener $E_g = 2.6 \text{ eV}$ de CdS como se muestra en la tabla 2.1. Esto indica que no debe haber variación en la estequiometría del compuesto al ser sometido a tratamiento térmico.

Tabla 3.4: Parámetros de la curva JV , figura 3.5 al variar χ_{CdS} . Se mantiene constante $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 4.13$, las resistencias son: $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$ y $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$.

$\chi_{\text{CdS}}[\text{eV}]$	$V_{oc}[\text{V}]$	$J_{sc}[\text{mA}/\text{cm}^2]$	FF	$\eta[\%]$
4.0	0.51	8.73	0.734	3.31
4.12	0.52	8.73	0.722	3.32
4.25	0.55	8.71	0.679	3.26
4.37	0.67	8.68	0.486	2.84
4.50	0.85	8.13	0.261	1.82

Al igualar las χ entre CdS y TEC15 la barrera de contacto presente en la figura 3.1 marcada con el número 2 desaparece, este es uno de los motivos por el cual aumenta FF en la curva JV de la figura 3.5.

3.2.4 Curva JV al variar χ de Sb_2S_3

Se observó en la sección anterior que la formación de barreras de contacto se puede evitar al utilizar χ adecuada para las uniones. Por lo tanto, en este análisis se varía $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ al mantener $\chi_{\text{CdS}} = 4 \text{ eV}$, ver figura 3.6.

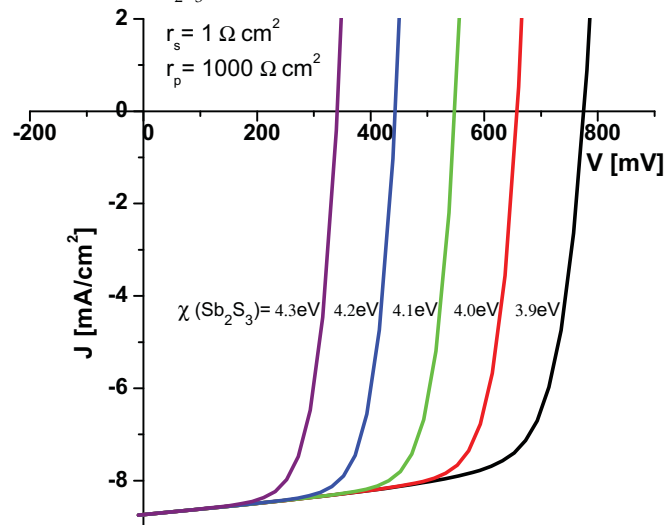


Figura 3.6: Curva JV de heterounión CdS/ Sb_2S_3 con $r_s = 1 \Omega \text{ cm}^2$, $r_p = 1000 \Omega \text{ cm}^2$ Se mantuvo $\chi_{\text{CdS}} = 4 \text{ eV}$ y se aplica variación en $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 3.9 - 4.3 \text{ eV}$.

En la sección 2.2.1 se calculó $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 4.67 \text{ eV}$ con $E_g = 1.88 \text{ eV}$, este valor sale de la escala propuesta en la figura 3.6. Sin embargo, en la misma sección se propone el valor $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} = 4.13 \text{ eV}$ respecto al valor de $\phi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ reportado experimentalmente [67]. Dicha propuesta hace más congruente el análisis aquí presentado.

En la tabla 3.5 se muestran los parámetros de las curvas presentadas en la figura 3.6, en el cual se puede apreciar un alto $FF > 0.65$, la tendencia más marcada es el aumento de V_{oc} al disminuir $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$.

Tabla 3.5: Parámetros de la curva JV con variación de $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$, figura 3.6.

$\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} [\text{eV}]$	$V_{oc} [\text{V}]$	$J_{sc} [\text{mA}/\text{cm}^2]$	FF	$\eta [\%]$
3.9	0.77	8.73	0.712	4.82
4.0	0.65	8.73	0.737	4.23
4.1	0.54	8.73	0.737	3.53
4.2	0.44	8.73	0.720	2.79
4.3	0.34	8.73	0.684	2.04

Mantener $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \lesssim \chi_{\text{CdS}}$ significaría manipular $EN_{\text{Sb}_2\text{S}_3}$ y mantener $E_g > 1.88 \text{ eV}$. Esto no es una solución razonable ya que se demostró que a mayor E_g se obtiene menor J_L de acuerdo a la figura 2.1. La disminución de EN_{comp} significa variar la estequiometría del semiconductor o en algún momento cambiar de material posiblemente por una solución sólida para eliminar las barreras de contacto.

3.3 CONCLUSIÓN

Al utilizar el software SCAPS-1D se ha confirmado que el problema de mayor importancia es r_s de la celda solar. De acuerdo al diagrama de bandas de la figura 3.1, se identificaron dos regiones que también contribuyen a r_s . La región más importante es la barrera de contacto creada en la interfaz $\text{SnO}_2:\text{F}/\text{CdS}$, la cual cuenta con $\Delta\chi = 0.4 \text{ eV}$ respecto a los parámetros propuestos en la tabla 3.1 para la simulación.

El parámetro de diseño que se muestra en este análisis, es obtener una configuración adecuada de χ desde el contacto frontal hasta el contacto trasero, para permitir el libre flujo de electrones a través de la celda solar. La mejor característica de curva JV se obtuvo al seguir la siguiente configuración $\chi_{\text{Sb}_2\text{S}_3} \leq \chi_{\text{CdS}} \approx \chi_{\text{SnO}_2:\text{F}}$ en la figura 3.6.

Al seguir esta configuración se logrará obtener mayor FF en las celdas solares de calcogenuros de antimonio y podrá aumentar la η de las celdas reportadas en la tabla 1.2.

DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE COMPONENTES PARA CELDA SOLAR

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de la investigación, caracterización de los componentes que forman la celda solar: contacto frontal, capa ventana, material absorbedor y contacto trasero. Posteriormente se analizarán las implicaciones de los resultados obtenidos en el contexto del diseño de celdas solares discutidos en los capítulos 1-3.

4.1 CONTACTO FRONTAL: $\text{SnO}_2 : \text{F}$

En el presente trabajo se utilizó TCO (*Transparent Conductive Oxide*) TEC15 desarrollado por la empresa Pilkington [48]. Este sustrato está formado por un vidrio claro de 3 mm de espesor y una capa de $\text{SnO}_2 : \text{F}$ de 500 nm. El TEC15 es utilizado para la fabricación de celdas solares de película delgada. Sin embargo, fue diseñado como “espejo de calor” en ventanas de edificaciones para zonas de clima frío, por lo tanto el sustrato no está optimizado para la industria fotovoltaica.

En la figura 4.1 se muestra el sustrato TEC15 que se ha utilizado en este trabajo, las dimensiones son semejantes a la de un porta-objetos: 76.2 mm de largo y 25.4 mm de ancho. Presenta $R_{\square} = 15 \Omega$.

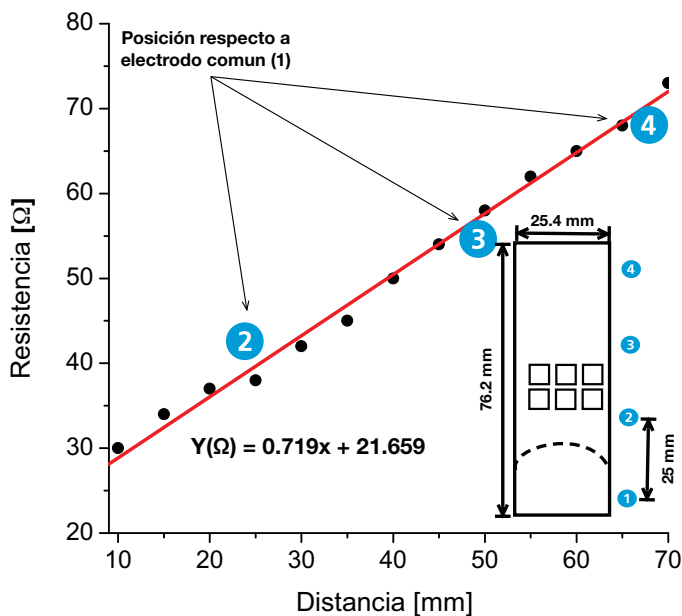


Figura 4.1: Resistencia a lo largo del sustrato TEC15 utilizado para el desarrollo de celdas solares, $R_{\square} = 15 \Omega$. La línea punteada el menisco que dejará el límite de película delgada obtenida por depósito químico.

En la sección 2.4 donde se analizó r_i de la celda solar, no se consideró la aportación del sustrato. Esta contribución se puede observar en la figura 4.1, donde se muestra la posición de los electrodos traseros en la celda solar. El valor de resistencia en el sustrato se encuentra desde $R(2)_{TEC15} = 40\ \Omega$ hasta casi $R(4)_{TEC15} = 71\ \Omega$. Por lo tanto, es recomendable realizar la medición de curva IV con la menor distancia posible entre los contactos frontal y trasero.

4.1.1 Caracterización óptica del sustrato TEC15

Para la medición de propiedades ópticas, se utilizó el espectrofotómetro Shimadzu UV-1800 en el rango de longitud de onda de 190 nm a 1100 nm. En la figura 4.2 se encuentran los espectros de T y R del sustrato $TEC15$. Se puede identificar la región de mayor transmitancia en la región del espectro electromagnético de $\lambda_1 = 380\ \text{nm}$ hasta $\lambda_2 = 830\ \text{nm}$.

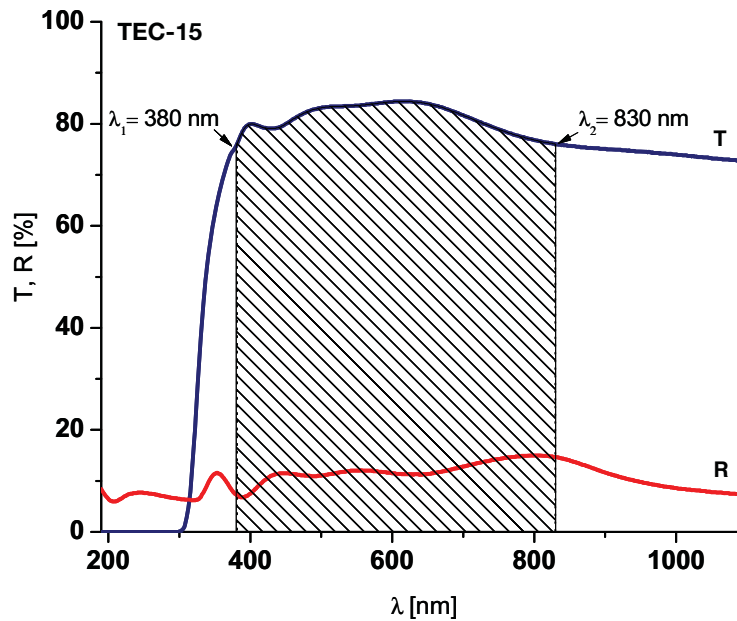


Figura 4.2: Espectro de T y R del sustrato $TEC15$; se especifica la región de mayor transmitancia en el espectro visible de $\lambda_1 = 380\ \text{nm}$ hasta $\lambda_2 = 830\ \text{nm}$.

Es posible observar que la transmitancia del sustrato en la región del infrarrojo cercano NIR $\lambda > 800\ \text{nm}$, disminuye hacia $T < 75\%$. Además, en la figura 4.3 se confirma la absorción óptica del $TEC15$ en la región NIR . Debemos recordar que la región NIR e IR (Infrarrojo) es la responsable del calentamiento del interior bajo la radiación solar, por lo tanto esta caracterización demuestra el diseño del $TEC15$ para mantener el confort térmico en edificaciones al ser un aislante térmico.

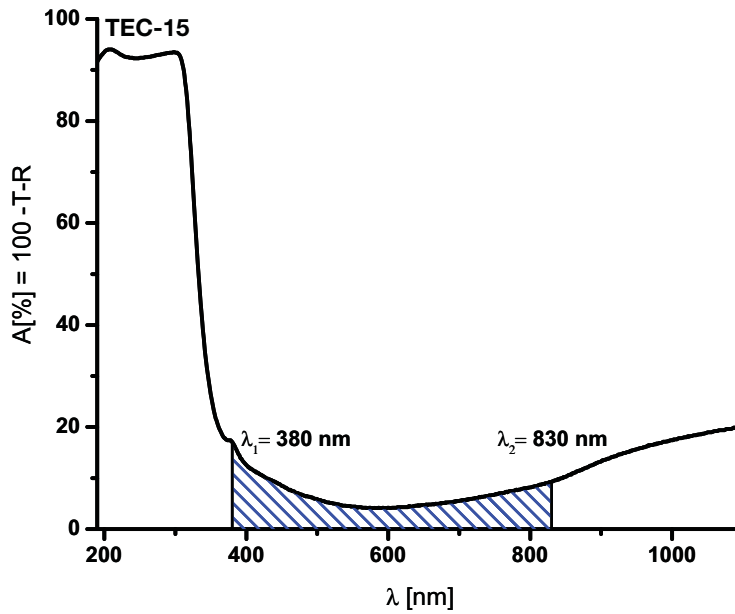


Figura 4.3: Absorción óptica del sustrato *TEC15*; la región sombreada representa la zona de mayor transmitancia respecto a la figura 4.2.

El sustrato *TEC15* es útil en la región visible, la tabla 4.1 muestra los parámetros ópticos de los espectros de T , R y A . Además, presenta $T = 81\%$ en promedio para la región visible, por lo que es un factor que limitará el diseño de la estructura fotovoltaica.

Tabla 4.1: Parámetros ópticos del sustrato *TEC15* para el rango $\lambda = 380 - 830$ nm

<i>TEC15</i>	Mínimo	Máximo	Promedio
$T[\%]$	75.6	84.4	81.22
$R[\%]$	6.8	15	12.02
$A[\%]$	4.1	17.1	6.75

4.1.2 Conclusión

El sustrato *TEC15* limita el espectro de radiación solar, respecto a la absorción del material. Por lo tanto la celda solar debe aprovechar la región visible: $\lambda = 380$ nm hasta 830 nm donde el sustrato presenta mayor porción de transmitancia, ver tabla 4.1.

No ha sido posible obtener mayor información experimental respecto a las propiedades del *TEC15*, pero se ha identificado que un valor importante para el diseño de la estructura fotovoltaica es el valor de afinidad electrónica, χ_{TEC15} .

4.2 CAPA VENTANA: CdS

En esta sección se presentan las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas delgadas de CdS utilizadas para el desarrollo de celdas solares. El CdS se ha caracterizado con el fin de identificar los cambios en sus propiedades, respecto a la temperatura de tratamiento térmico.

Nuestro grupo de trabajo ha incorporado CdS como material capa ventana para el desarrollo de celdas solares, ver tabla 1.2. La técnica utilizada para crecer el semiconductor es depósito químico con el cual se obtienen capas uniformes y libres de defectos (*pinholes*) en la superficie.

4.2.1 Depósito químico de CdS

En el presente trabajo se utilizó la formulación desarrollada por Nair et. al. [59] ver tabla 4.2. La formulación no fue modificada ya que sólo ha sido necesario analizar el comportamiento de las películas de CdS respecto a tratamiento térmico.

Tabla 4.2: Formulación para el depósito químico de CdS

Reactivo	Molaridad[M]	Cantidad[ml]
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \bullet 4 \text{H}_2\text{O}$ (Nitrato de cadmio)	0.1	25
$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \bullet 2 \text{H}_2\text{O}$ (Citrato de sodio)	1	15
NH_4OH (Hidróxido de Amonio)	15	2
$(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ (Tiourea)	1	5
H_2O (Agua destilada)		53

El CdS se depositó sobre sustratos de vidrio Corning 76.2×25.4 mm, colocados de forma vertical dentro de un vaso de precipitado de 100 ml a temperatura de 80°C . Se observó que el espesor de película depende de la duración de depósito.

Para el tratamiento térmico post-depósito se utilizaron películas delgadas de CdS de 200 nm en dos atmósferas diferentes:

- La primer serie de películas se horneó a diferentes temperaturas en mufla durante 30 min, por lo tanto se asegura una reacción rica en O_2 .
- La segunda serie de películas fueron horneadas a diferentes temperaturas en atmósfera de N_2 con un vacío de 100 mTorr durante 30 min.

4.2.2 Análisis estructural de CdS por difracción de Rayos-X

El análisis estructural de CdS se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX) en el equipo Rigaku-D-MAX 2000 con un ángulo de haz rasante $\Omega = 0.5^\circ$, con la finalidad de evitar el sustrato de vidrio. En la figura 4.4 se puede observar la presencia de picos de CdO ($2\theta = 33^\circ, 38^\circ, 55^\circ$) cuando $T = 450^\circ\text{C}$ por lo que es posible asegurar la fase CdS hasta $T = 400^\circ\text{C}$. El aspecto más importante de este análisis es el desfase de los picos de difracción correspondientes a los planos (100), (002), (101) y (110) respecto a el *PDF* 74 – 9663 que corresponde al mineral *Greenockite* de estructura hexagonal. De acuerdo a literatura, este efecto se presenta cuando la red cristalina se encuentra sometida a un esfuerzo uniforme [73].

Las muestras de CdS sometidas a tratamiento térmico en presencia de N_2 presentan el mismo comportamiento, ver figura 4.5. Por lo que el esfuerzo es uniforme hasta que el CdS es sometido a tratamiento térmico de mayor temperatura. Este análisis permite observar que al modificar la estructura interna del material las propiedades tanto ópticas como eléctricas se modifican tal y como se describe en la sección 4.2.3 y 4.2.4.

En la tabla 4.3 se puede observar la variación del tamaño de cristal ($D[\text{nm}]$) al analizar el pico de mayor intensidad correspondiente al plano (100). El CdS sin tratamiento térmico presenta $D(100) = 13 \text{ nm}$ y una vez sometido a 350°C en presencia de O_2 disminuye a 8.8 nm . El mismo efecto ocurre con el tratamiento térmico en N_2 a 320°C , donde se obtuvo como mínimo $D(100) = 7.8 \text{ nm}$.

En la caracterización eléctrica se puede relacionar que al disminuir el esfuerzo de la red cristalina cuando $T > 350^\circ\text{C}$ las películas delgadas ya no retienen la fotoconductividad, ver figura 4.10 y 4.11 de la sección 4.2.4. Por lo que muestra un indicio de reducción de centros de recombinación cerca de la banda de conducción.

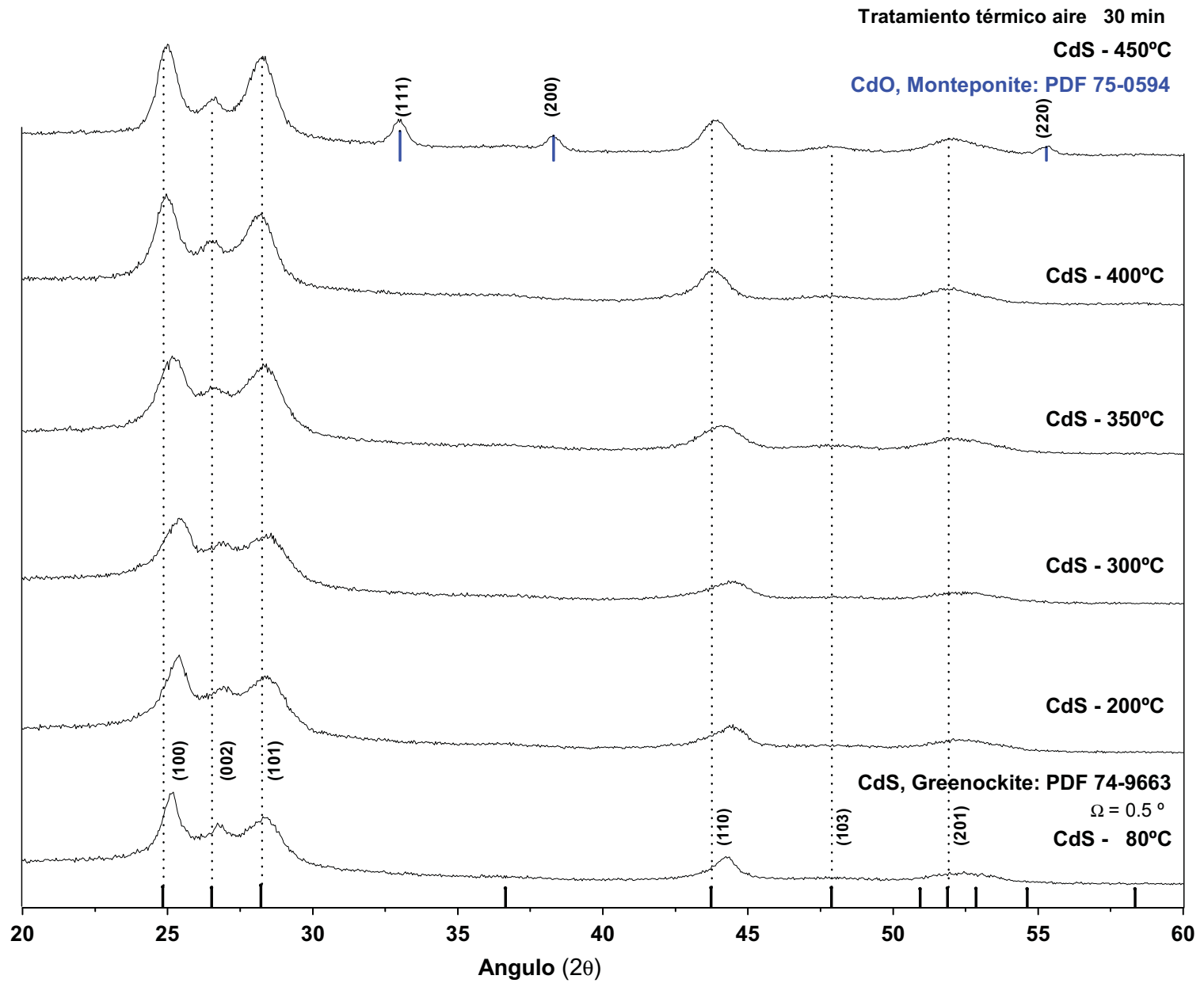


Figura 4.4: DRX de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en aire.

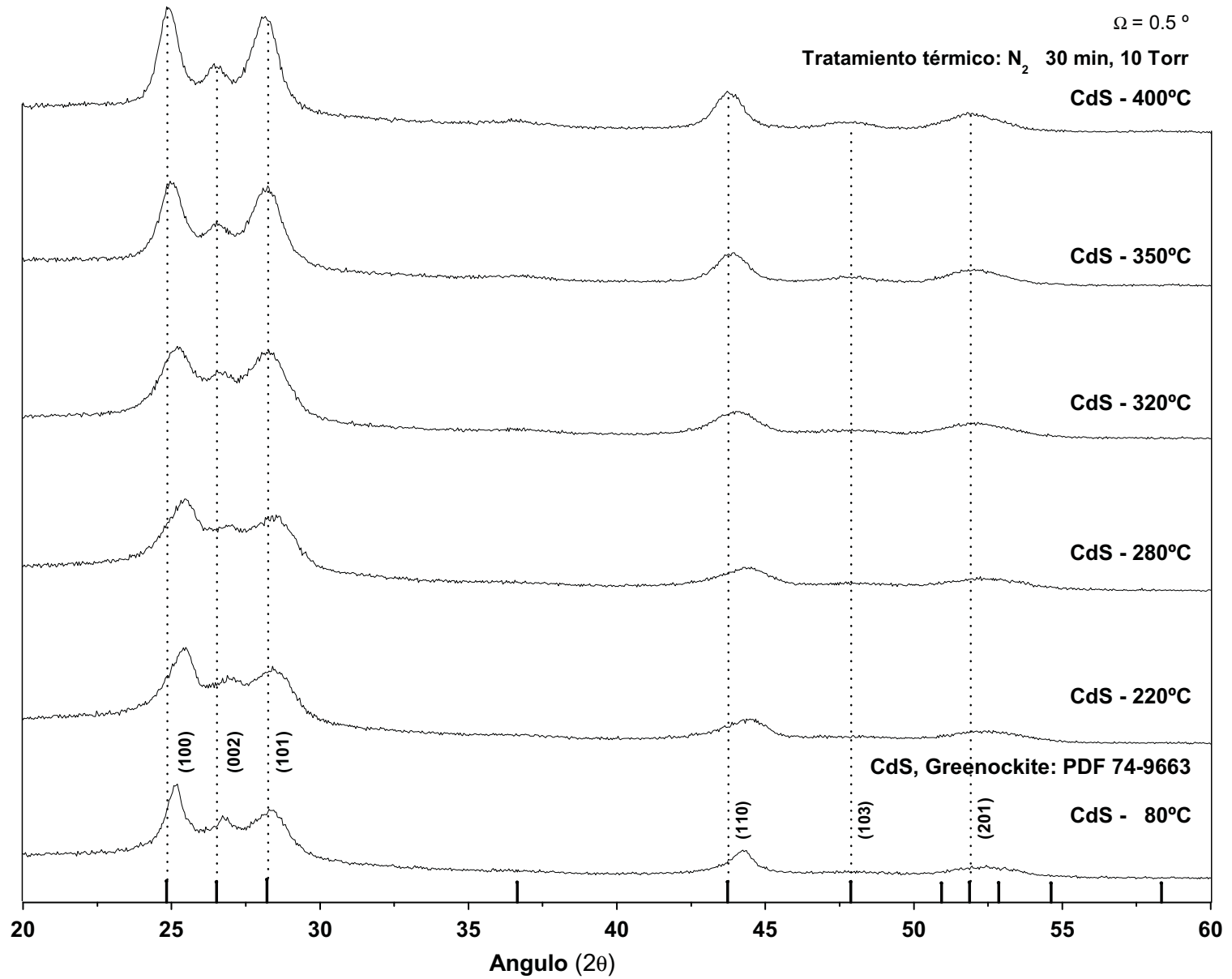


Figura 4.5: DRX de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas en presencia de N_2

4.2.3 Propiedades ópticas de CdS

Las propiedades ópticas $T(\lambda)$ y $R(\lambda)$ se obtuvieron con el espectrofotómetro Jasco V700, en el intervalo de longitud de onda $250 \text{ nm} \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$. Posteriormente se calculó $\alpha(\lambda)$ mediante la ecuación (4.1) que se obtiene del análisis de múltiples reflexiones [74], el espesor ($d[\text{cm}]$) de película fue obtenido experimentalmente con el perfilómetro Ambios XP-200.

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d} \ln \left[\frac{\sqrt{(1-R)^4 + (2TR)^2} - (1-R)^2}{2TR^2} \right] \quad (4.1)$$

En la figura(4.6) se muestran los espectros de absorción óptica como función de energía de fotones $h\nu(\text{eV})$ de las películas de CdS con $d = 200 \text{ nm}$ sometidas a tratamiento térmico en aire, desde 80°C hasta 450°C .

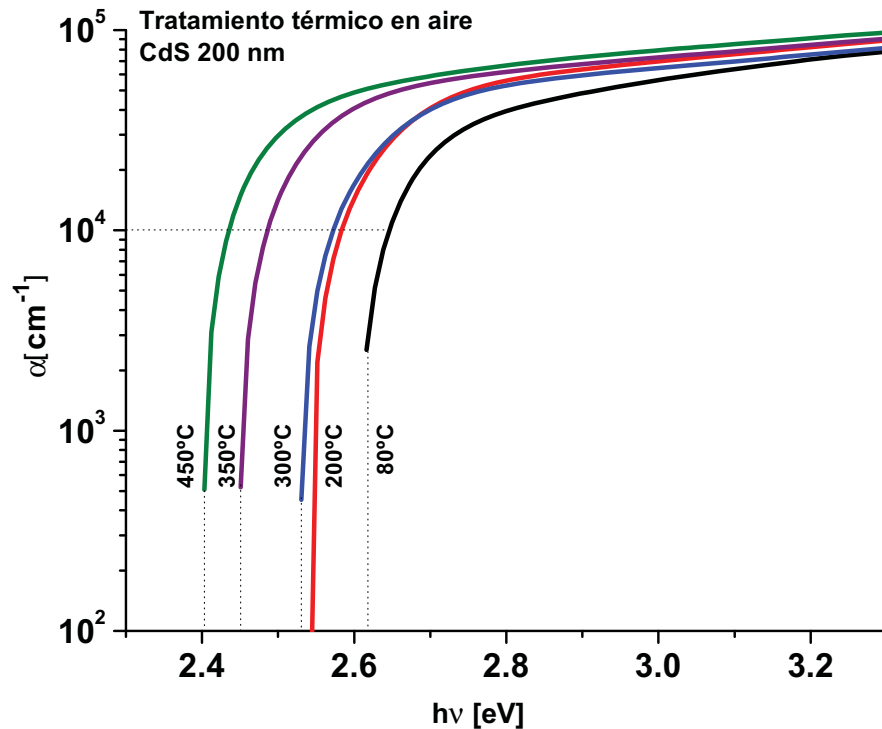


Figura 4.6: $\alpha(h\nu)$ de películas delgadas de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, horneadas en aire durante 30 min.

Se puede observar en la figura 4.6 el incremento de $\alpha(h\nu)$ al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. El valor de $\alpha(h\nu)$ hacia el cual $\alpha \rightarrow 0$ es un valor aproximado de E_g , este valor disminuye de 2.62 eV hacia 2.4 eV al aumentar la temperatura de tratamiento térmico a 450°C .

En la figura 4.7 se muestra la gráfica $(\alpha hv)^n$ vs. (hv) , donde la potencia $n = 2$ demuestra que el CdS presenta transición directa permitida. La extrapolación de la región lineal que intercepta al eje (hv) es el valor de E_g de la muestra específica.

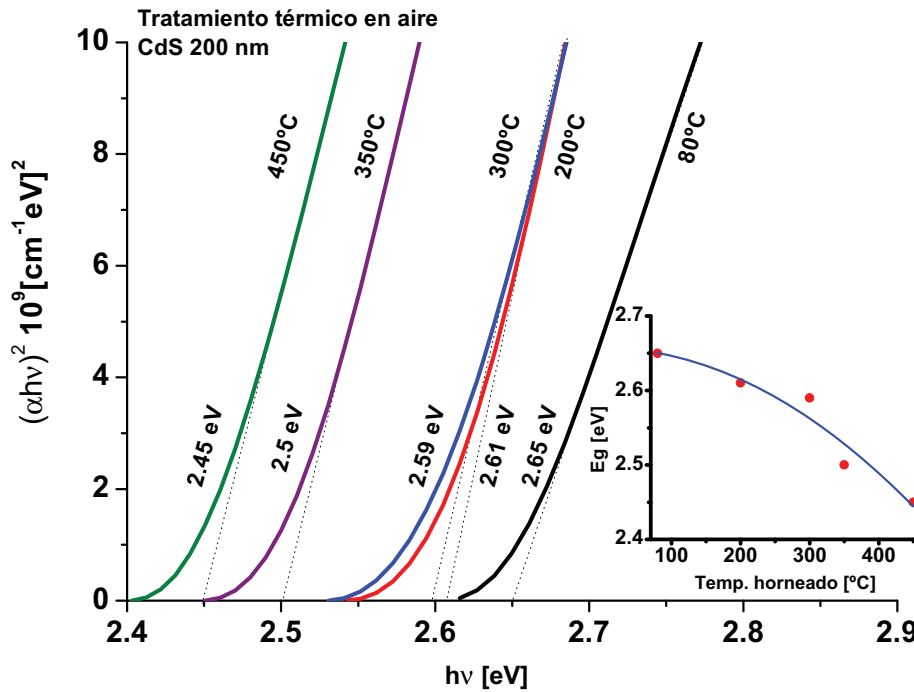


Figura 4.7: E_g en transición directa permitida para CdS sometido a tratamiento térmico en aire durante 30 min.

En la gráfica 4.7 se pueden identificar tres regiones respecto a la temperatura de tratamiento térmico:

- $80^\circ\text{C} \leq T \leq 200^\circ\text{C}$: En esta región se puede observar $\Delta E_g = E_g(80^\circ\text{C}) - E_g(200^\circ\text{C}) = 0.04 \text{ eV}$ al someter una película depositada a 80°C a un tratamiento térmico de 200°C .
- $200^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$: La segunda región presenta un cambio de $\Delta E_g = 0.06 \text{ eV}$ respecto a una película sin tratamiento térmico, en esta región las películas de CdS presentan un comportamiento similar respecto a E_g y $\alpha(hv)$.
- $T > 300^\circ\text{C}$: El valor de E_g disminuye considerablemente donde $\Delta E_g(350) = 0.15 \text{ eV}$ y $\Delta E_g(450) = 0.2 \text{ eV}$. Cuando $\Delta E_g > 0.15 \text{ eV}$ en $T > 400^\circ\text{C}$, puede significar presencia de CdO, de acuerdo a lo reportado en literatura [75].

La figura 4.8 muestra el comportamiento de $\alpha(hv)$ para CdS sometido a tratamiento térmico en atmósfera de N_2 a 10 Torr. La temperatura máxima es de 350°C debido a la limitación del equipo. Con este experimento se pretende corroborar si la variación de E_g se debe a la presencia de CdO cuando $T > 300^\circ\text{C}$.

En la gráfica 4.9 podemos apreciar los valores de E_g en transición directa permitida para CdS con tratamiento térmico en N_2 . El comportamiento de α es similar al de CdS horneado en aire.

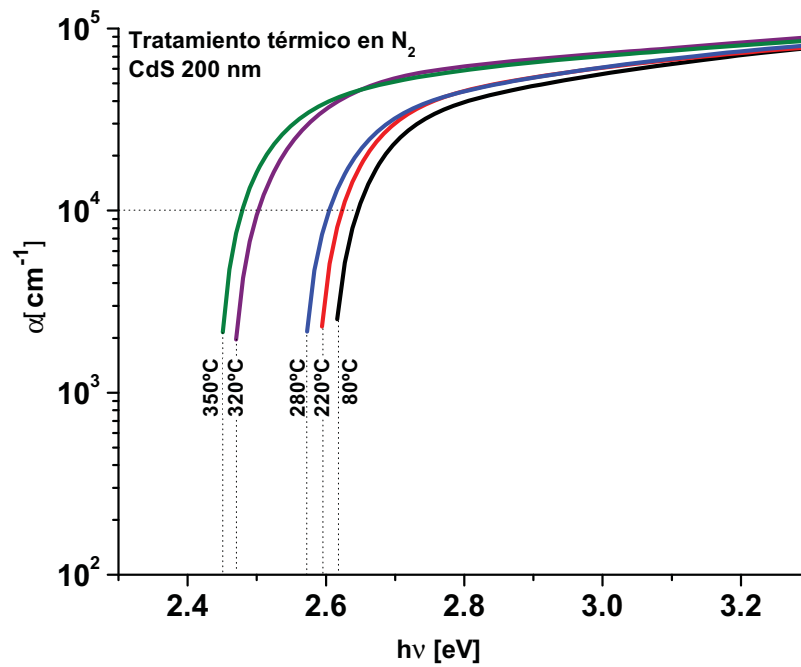


Figura 4.8: $\alpha(\lambda)$ de películas delgadas de CdS con tratamiento térmico a diferentes temperaturas, en presencia N_2 a 10 Torr.

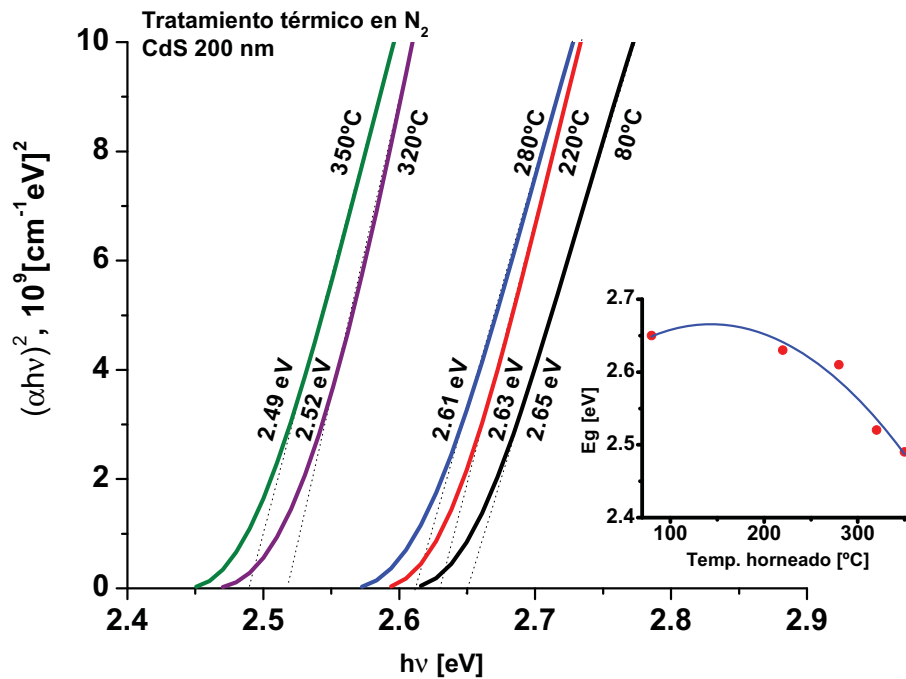


Figura 4.9: E_g en transición directa permitida para CdS sometido a tratamiento térmico en N_2 a 10 Torr.

Se observó el mismo comportamiento en las propiedades ópticas: aumento de $\alpha(h\nu)$ y reducción de E_g al aumentar la temperatura de tratamiento térmico. Por lo tanto, hornear en presencia de aire como N_2 reduce E_g del CdS. Este resultado confirma la modificación a la red cristalina del CdS, ver figura 4.5.

4.2.4 Propiedades eléctricas de CdS

La caracterización eléctrica de películas delgadas de CdS se llevó a cabo mediante la obtención de fotorrespuesta del material. Este proceso es útil para semiconductores fotosensibles, con el cual es posible obtener el valor de conductividad eléctrica en oscuridad (σ_{dark}) y fotoconductividad al iluminar el material (σ_{light}), ver ecuación (4.2). En el experimento se utilizó una lámpara de tungsteno-halógeno como fuente de iluminación, una fuente de voltaje *Keithley-230* y un multímetro *Keithley-619* para medir la corriente fotogenerada. Los tres componentes se encuentran controlados por medio de una interfaz a la computadora con el cual se controla la duración de encendido y apagado de la fuente de iluminación.

$$\sigma[\Omega^{-1}cm^{-1}] = \frac{I}{V} \times \frac{1}{d} \times \frac{l}{b} \quad (4.2)$$

Todos los parámetros son conocidos, V es el voltaje aplicado al par de electrodos de plata, I es la corriente medida por el equipo, d es el espesor de película en cm, l es separación entre electrodos y finalmente b es la longitud de los electrodos en cm. Si el largo de los electrodos es igual a la longitud de separación entre ellos entonces, es posible simplificar la ecuación (4.2).

Los electrodos se aplicaron con pintura de plata [76], sobre las películas delgadas de CdS $d = 200$ nm con tratamiento térmico en aire y N_2 . En la sección anterior se mostró la reducción de E_g al aumentar la temperatura de horneado, por lo tanto en esta sección se pretende obtener la variación de σ_{light} en función de temperatura.

- Se aplicó un bias de 10 V entre los electrodos de plata, con separación de 5 mm.
- Se contempla el valor de b y l en la ecuación (4.2), con el cual se obtiene un factor de corrección para el cálculo de fotoconductividad.
- Las películas delgadas de CdS son fotosensibles con retención de fotoconductividad, por lo que fue necesario mantenerlas en oscuridad durante una semana para estabilizar el semiconductor y obtener la medición de correcta de σ_{dark} .
- Los intervalos de medición se distribuyen de la siguiente forma: 20 segundos en oscuridad, 40 segundos en iluminación y para finalizar 20 segundos en oscuridad

En la figura (4.10) podemos observar el comportamiento de fotoconductividad de las películas sometidas a tratamiento térmico en aire, además la figura (4.11) muestra la fotoconductividad de CdS horneado en presencia de N_2 .

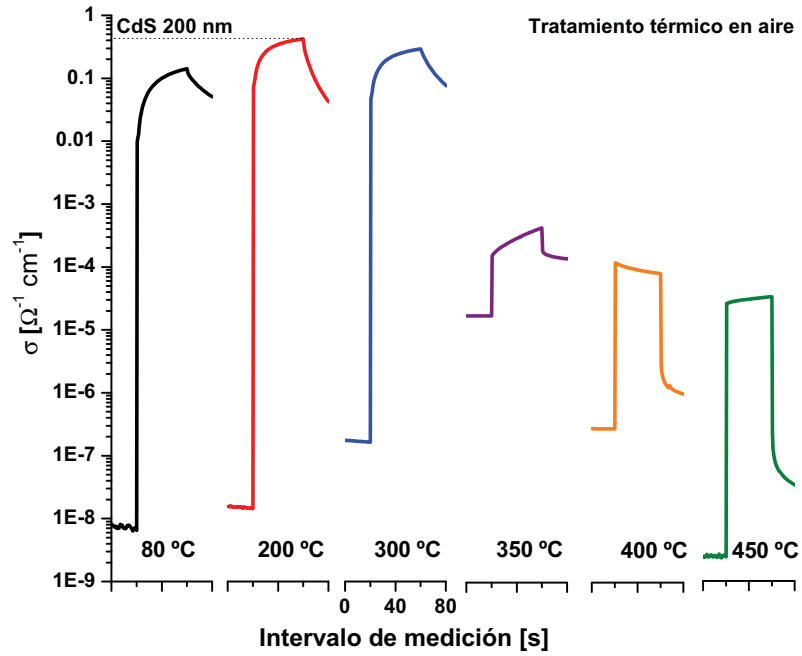


Figura 4.10: Fotorrespuesta de películas delgadas de CdS sometidas a tratamiento térmico en aire durante 30 min.

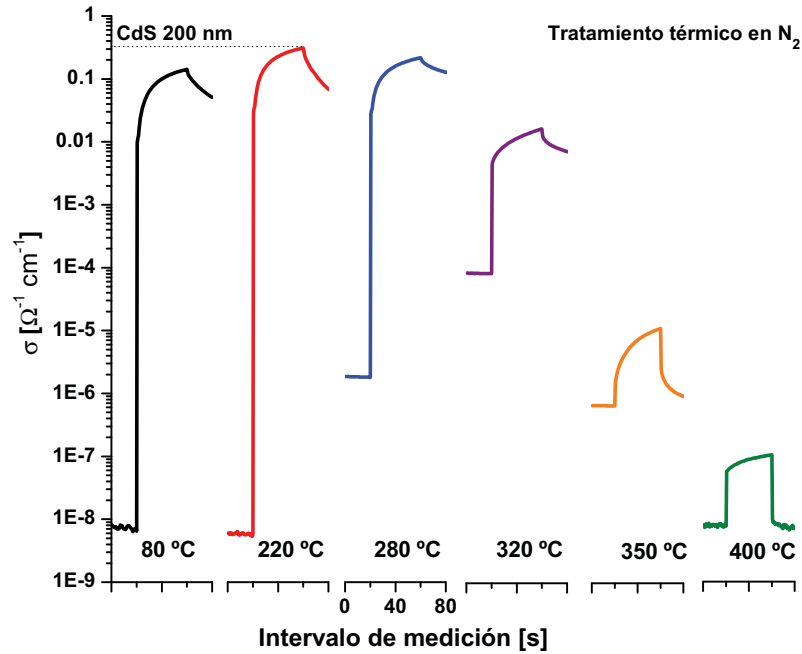


Figura 4.11: Fotorrespuesta de películas delgadas de CdS sometidas a tratamiento térmico en N_2 a 10 Torr durante 30 min.

En las figuras (4.10) y (4.11) se detectan dos regiones de diferente fotoconductividad: la primera es para el tratamiento térmico hasta 300 °C donde $\sigma_{light} \sim 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Al sobrepasar la temperatura $T > 300^\circ\text{C}$ la fotoconductividad disminuye hasta $\sigma_{light}(450) \sim 10^{-5} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para O_2 y $\sigma_{light}(400) \sim 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ para las películas horneadas en N_2 . Al considerar la ecuación (2.10) de conductividad de un material tipo-n podemos despejar la densidad de portadores mayoritarios n_n . Se observa que n_n varía linealmente respecto a la conductividad del material. Las propiedades eléctricas son resumidas en la tabla 4.3.

Otro aspecto importante ha sido la obtención de una figura más cuadrada de fotorrespuesta; esto puede significar que al hornear las películas, las trampas de electrones han disminuido, como es el caso de CdS horneado en aire a 400 y 450 °C.

Tabla 4.3: Resumen de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas de CdS sometidas a tratamiento térmico en aire y N₂.

T [°C]		Estructura	D [nm]	E_g [eV]	$\alpha(E_g)$ [cm ⁻¹]	σ_{dark} [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	σ_{light} [Ω ⁻¹ cm ⁻¹]	n_n [cm ⁻³]	E_f [eV]*	χ [eV]**	ϕ [eV]
80	-	CdS–Hex	13.0	2.65	1.09×10^4	7.05×10^{-9}	1.01×10^{-1}	2.10×10^{15}	2.43	4.02	4.24
200	O ₂	CdS–Hex	10.1	2.61	1.65×10^4	1.51×10^{-8}	3.47×10^{-1}	7.22×10^{15}	2.44	4.04	4.21
300	O ₂	CdS–Hex	8.3	2.59	1.43×10^4	1.69×10^{-7}	2.35×10^{-1}	4.88×10^{15}	2.42	4.05	4.22
350	O ₂	CdS–Hex	8.9	2.50	1.43×10^4	1.72×10^{-5}	2.98×10^{-4}	6.20×10^{12}	2.20	4.09	4.39
450	O ₂	CdS–Hex CdO–Cub	10.4	2.45	1.42×10^4	2.54×10^{-9}	3.02×10^{-5}	6.28×10^{11}	2.12	4.12	4.45
220	N ₂	CdS–Hex	7.9	2.63	1.22×10^4	5.70×10^{-9}	2.30×10^{-1}	4.78×10^{15}	2.44	4.03	4.22
280	N ₂	CdS–Hex	8.5	2.61	1.12×10^4	1.83×10^{-6}	1.61×10^{-1}	3.35×10^{15}	2.42	4.04	4.23
320	N ₂	CdS–Hex	7.8	2.52	1.53×10^4	8.45×10^{-5}	1.19×10^{-2}	2.47×10^{14}	2.31	4.08	4.29
350	N ₂	CdS–Hex	9.8	2.49	1.39×10^4	6.63×10^{-6}	7.45×10^{-6}	1.55×10^{11}	2.10	4.10	4.49

* El valor de E_f es respecto al máximo de banda de valencia. ** El valor de χ es respecto al nivel de vacío, $\phi = \chi + (E_g - E_f)$.

4.2.5 Conclusión

Las películas de CdS aquí utilizadas se encuentran en un buen intervalo de brecha de energía $2.45 < E_g < 2.65$ eV respecto a las utilizadas en celdas de alta eficiencia de CdTe, donde $E_g = 2.42$ eV. Sin embargo, la disminución de $\sigma_{light}(80^\circ\text{C}) \rightarrow \sigma_{light}(450^\circ\text{C})$ una vez horneada en aire es de cuatro ordenes de magnitud. Este efecto se ve reflejado en la densidad de portadores mostrado en la figura 3.2 donde se observa la variación abrupta de n_n entre el TCO y CdS.

Respecto al comportamiento de fotoconductividad, las películas de CdS horneadas a $T = 400^\circ\text{C}$ en aire y N_2 presentan una caída abrupta al quitar la iluminación. Este comportamiento es un indicio de la disminución de centros de recombinación que atrapan a los portadores fotogenerados. Es posible que los enlaces no satisfechos de S^{2-} de la superficie han sido eliminados, pero esta hipótesis debe ser corroborada.

En la sección 3.2.3 se observó la variación de la curva JV para la unión CdS/ Sb_2S_3 respecto a χ_{CdS} y se ha logrado deducir que $\chi_{\text{CdS}} \sim \chi_{\text{TCO}}$ para no provocar una barrera de electrones en la banda de conducción. De acuerdo a la parte experimental, se puede observar en la tabla 4.3 que la variación de CdS sin tratamiento y con tratamiento térmico cambia hasta $\Delta\chi = 0.10$ eV. Sin embargo, de acuerdo a la ecuación (2.5), la EN_{comp} ha sido calculada teóricamente, por lo que su valor también debe ser obtenido de forma experimental.

Las películas delgadas de CdS han sido analizadas respecto a DRX y se observó que inicialmente la red cristalina está sometida a un esfuerzo uniforme. El tratamiento térmico con $T > 350^\circ\text{C}$ ocasiona un reorganización de su red cristalina suprimiendo el esfuerzo interno. Este efecto debe ser considerado en el diseño de celdas solares ya que el proceso de horneado también elimina la retención de fotoconductividad.

Es recomendable someter CdS a tratamiento térmico $T = 400^\circ\text{C}$ en presencia de O_2 ya que su $\sigma_{light} \sim 10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ es mayor comparado con el tratamiento térmico en N_2 a la misma temperatura: $\sigma_{light} \sim 10^{-7}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

4.3 MATERIAL ABSORBEDOR: CALCOGENUROS DE ANTIMONIO

Los calcogenuros de antimonio en película delgada presentan E_g en el intervalo $1.1 \text{ eV} < E_g < 1.8 \text{ eV}$, esto significa que pueden ser utilizados como material absorbedor para la fotogeneración de portadores de carga en celdas solares. Los materiales ya reportados por nuestro grupo, son los compuestos ternarios AgSbSe_2 , AgSb(S,Se) [77], CuSbS_2 [40, 78] y los compuestos binarios Sb_2Se_3 [79], Sb_2S_3 [43]. Hasta el momento Sb_2S_3 es el semiconductor con mayor desarrollo en celdas solares por parte de nuestro grupo de trabajo.

En este trabajo de tesis se ha planteado r_s como problema común de las estructuras fotovoltaicas ya que presentan $FF < 0.3$ y $\eta < 1.1\%$, ver tabla 1.2. En la sección 2.4 y 3.2.1 se identificaron los factores que provocan r_s , uno de ellos se cree que es la baja conductividad eléctrica de Sb_2S_3 . Por lo tanto, en esta sección se presenta la investigación realizada para obtener $\sigma_{light} > 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ por medio del dopaje de Sb_2S_3 .

El Sb_2S_3 sin tratamiento térmico es un material amorfo que carece de orden a largo alcance. La estructura interna de este tipo de material puede ser modificada por tratamiento térmico o por factores externos como radiación electromagnética, campos eléctricos y magnéticos [80]. La incorporación de iones de metales en la red cristalina del calcogenuro ha sido posible, por lo que en este trabajo se proponen los siguientes elementos, ver tabla 4.4 donde se muestran los valores de radio iónico y atómico de los elementos [81].

Tabla 4.4: Elementos propuestos para dopaje de Sb_2S_3 en película delgada por depósito químico, valores de radio iónico y atómico.

Elemento	Conf. Elec.	Rad. Atom. [pm]	Ion	Rad. Ion. [pm]	Sulfuro
Sb	s^2p^1	145	Sb^{3+}	76	Sb_2S_3
Ag	s^1	144	Ag^+	100	AgS_2
Cu	s^1	128	Cu^+	60	Cu_2S
Sn	p^2	140	Sn^{2+}	118	SnS
Pb	p^2	175	Pb^{2+}	98	PbS

En la tabla 4.4 se ha considerado utilizar Ag para promover el dopaje ya que en literatura se ha podido identificar hasta 29.1 at. % de concentración de Ag dentro de calcogenuros como el As_2S_3 [82]. La incorporación de Ag en el presente trabajo se obtiene por medio de depósito químico [83] ya que representa mayor control sobre la cantidad de Ag^+ que pueden ingresar a Sb_2S_3 .

4.3.1 Depósito químico de Sb_2S_3 - $AgSbS_2$

La incorporación de Ag^+ en la solución de reacción de Sb_2S_3 se realiza a través de diferentes concentraciones de $AgNO_3$. En la tabla 4.5 se muestra la fórmula modificada para el depósito químico de Sb_2S_3 donde $SbCl_3$ es la fuente de ion metal Sb^{3+} , $Na_2S_2O_3$ es el acomplejante y además es la fuente de iones S^{2-} y $AgNO_3$ actúa como fuente de ion Ag^+ . Este proceso fue propuesto por Siham [83] para promover la incorporación de Ag en la solución de reacción a temperatura $T = 283 K$, pero los resultados de Siham se limitan a películas de Sb_2S_3 no cristalinas con $E_g > 2 eV$.

Tabla 4.5: Fórmula para depósito químico de Sb_2S_3 - $AgSbS_2$ el cual depende de la concertación de $AgNO_3$ en la solución de reacción.

Reactivo	Molaridad [M]	Cantidad
$SbCl_3$ (Tricloruro de antimonio)		520 mg
$(CH_3)_2 CO$ (Acetona)		2 ml
$Na_2S_2O_3$ (Tiosulfato de sodio)	1	20 ml
$AgNO_3$ (Nitrato de plata)	$10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2}, 10^{-1}$	10 ml
H_2O (Agua destilada)		48 ml

La fórmula presente es un caso especial ya que en la solución de reacción se encuentran los cationes Sb^{3+} y Ag^+ durante el proceso de precipitación. Este proceso ha sido reportado para la formación de compuestos de solución sólida como $CuInS_2$ y $CuInSe_2$ por depósito químico [84]. De acuerdo a literatura se sabe que la precipitación procede de acuerdo al producto de solubilidad (K_{sp}) de los materiales por separado [85].

El tiempo en que se llevaba acabo la precipitación es importante y se identifica la siguiente clasificación:

- *Precipitación lenta:* El material con el menor K_{sp} (ver tabla 4.6) precipitará primero: cuando la concentración de iones libres sea lo suficientemente baja el segundo metal comenzará a precipitar solamente si existe la concentración necesaria de iones calcogenuro.
- *Precipitación rápida:* En este proceso la diferencia en concentración de cationes libres en la solución de reacción es la mas importante.

La preparación del depósito químico de Sb_2S_3 de acuerdo a la literatura [39] se realiza a temperatura de $10^\circ C$. Al mantener baja la temperatura se pudo observar que la precipitación inicia después de 15 min y tiene una duración crecimiento de película hasta de 4 h.

En la tabla 4.6 se muestran los compuestos de Ag y Sb que pueden formarse durante la reacción química. Si consideramos la reacción como lenta podríamos esperar la formación de Sb_2S_3 y Ag_2S por separado ya que presentan los valores de K_{sp} menores [86].

Tabla 4.6: Producto de solubilidad de compuestos con Sb y Ag en presencia de S, 25°C.

Sustancia	K_{sp}
Compuestos de antimonio	
Sb_2S_3	$1.6 \times 10^{-93} \text{ mol}^5 \text{ dm}^{-15}$
Compuestos de plata	
Ag_2S	$1.0 \times 10^{-49} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$
Ag_2SO_3	$1.5 \times 10^{-14} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$
Ag_2SO_4	$1.2 \times 10^{-5} \text{ mol}^3 \text{ dm}^{-9}$

Se aumentó la temperatura del depósito químico de Sb_2S_3 con la finalidad de acelerar el proceso de reacción y promover la competencia entre los cationes Sb^{3+} y Ag^+ e incorporar Ag en la estructura amorfa de Sb_2S_3 .

Para controlar la incorporación de Ag en Sb_2S_3 se cuantificó como 100 % el total de iones Sb en la solución y se obtuvo la relación directa respecto a los iones de Ag. Esta relación se define como el porcentaje molar de iones Ag dentro de la solución, ver ecuación(4.3).

$$Ag - mol \% = \frac{\text{mol de Ag}}{\text{mol de Sb}} \times 100 \quad (4.3)$$

Este parámetro indica la concentración máxima de Ag en la solución que puede ser incorporada a Sb_2S_3 amorfo. En la tabla 4.7 podemos observar la variación de $Ag - mol \%$ utilizada para este trabajo.

Tabla 4.7: Variación de $Ag - mol \%$ para la caracterización de películas delgadas de Sb_2S_3 depositadas 40°C durante 1 h. Ejemplo: 10 ml de $AgNO_3$ con molaridad $10^{-1}M$ equivale a 43.85 $Ag - mol \%$.

Molaridad [M]	Volumen de $AgNO_3$ [ml]			
	10 ml	7 ml	5 ml	3 ml
10^{-1}	43.85	30.70	21.92	13.15
10^{-2}	4.38	3.07	2.19	1.31
10^{-3}	0.43	0.30	0.21	0.13
10^{-4}	0.043	0.030	0.021	0.013
10^{-5}	0.0043	0.0030	0.0021	0.0013

El depósito químico de Sb_2S_3 con la formulación presentada en la tabla 4.5 fue probado a diferentes temperaturas desde 10°C hasta 80°C. Al aumentar la temperatura del depósito químico se observó poca adherencia

sobre el sustrato de vidrio. Por esta razón, se utilizó una película de CdS de 50 nm como sustrato principal.

En la figura 4.12 se muestra el perfil de espesores de películas delgadas de Sb_2S_3 obtenido con el perfilómetro *Ambios XP-200*. La duración de depósito se limitó a 90 min para $T = 40^\circ\text{C}$ ya que se observó bastante precipitado, este comportamiento indica que el crecimiento de película se detuvo.

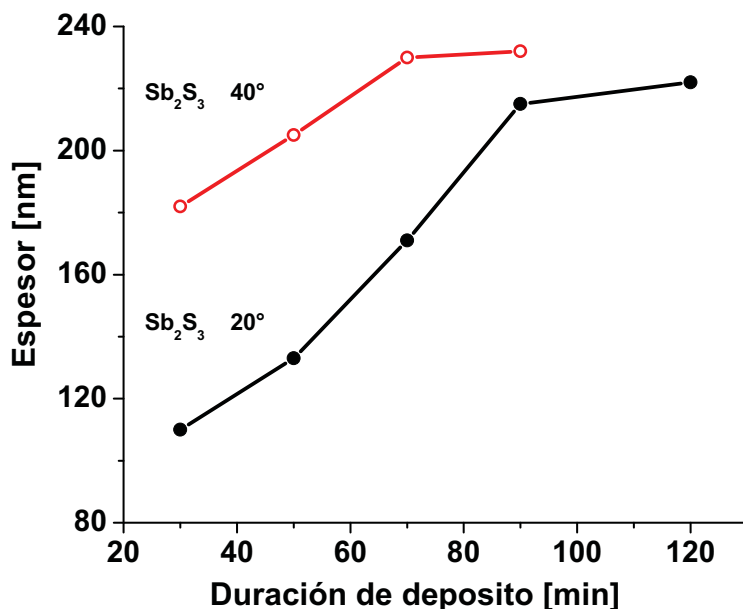


Figura 4.12: Espesor de películas delgadas de Sb_2S_3 a temperatura de 20°C y 40°C respecto a la duración de depósito.

En literatura se demostró que al someter a tratamiento térmico $260^\circ\text{C} < T < 300^\circ\text{C}$ se promueve la fase policristalina del material [54] ya que inicialmente las películas delgadas de Sb_2S_3 son amorfas.

Las condiciones de depósito químico y tratamiento térmico post-depósito de las películas son las siguientes:

- El depósito químico se realiza a 40°C durante 1 h para obtener $d \sim 200\text{ nm}$.
- Las películas delgadas de Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ han sido sometidas a tratamiento térmico $T > 260^\circ\text{C}$ en atmósfera de N_2 a 10 Torr.

4.3.2 Análisis estructural por difracción de Rayos-X

El análisis de difracción de las películas se realizó con el equipo Rigaku D-Max 2000 con radiación $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ en modo de haz rasante $\Omega = 1.5^\circ$. En la figura 4.13 se pueden observar los patrones de difracción de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ con diferente $\text{Ag-mol \%} < 20\%$; mientras que la figura 4.14

muestra DRX de las películas con una concentración mayor $Ag - mol \% > 20\%$.

Las muestras recibieron diferente tratamiento térmico para promover la fase policristalina de acuerdo a las siguientes características:

- $Ag - mol \% > 20\%$ En este experimento se realiza horneado a $T = 260^\circ\text{C}$ en N_2 a 10 Torr durante 15 min.
- $Ag - mol \% < 20\%$ es necesario utilizar $T = 280^\circ\text{C}$ en N_2 a 10 Torr durante 15 min.

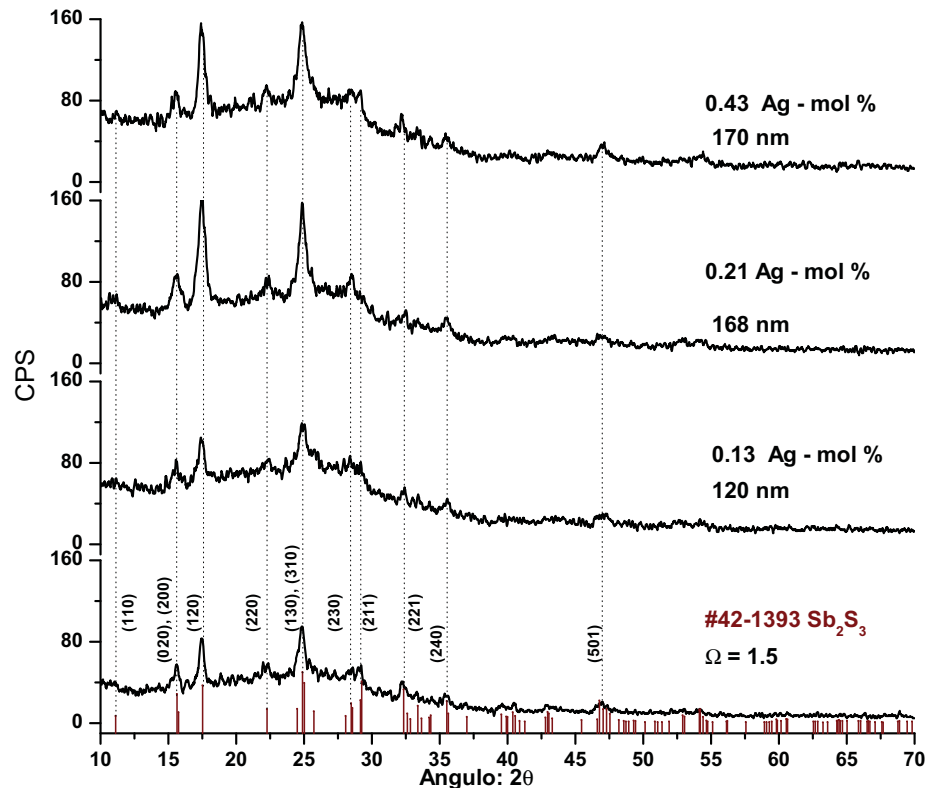


Figura 4.13: Patrones de DRX de películas delgadas con $Ag - mol \% < 1\%$ medidos en haz rasante $\Omega = 1.5^\circ$. Se realizó tratamiento térmico a $T = 280^\circ\text{C}$.

En la figura 4.13 el patrón de difracción corresponde al mineral estibinita PDF(42 – 1393). Se puede observar mayor intensidad en los picos que corresponden a los planos (020), (200), (120), (130), (310) conforme aumenta el espesor de película.

Las muestras con $Ag - mol \% < 1\%$ mantienen la estructura cristalina ortorrómbica del mineral *stibnite* y los patrones de DRX no muestran incorporación de Ag en Sb_2S_3 . Sin embargo, la incorporación de Ag se puede observar cuando las muestras con $Ag - mol \% > 20\%$ son sometidas a tratamiento térmico, ver figura (4.14)

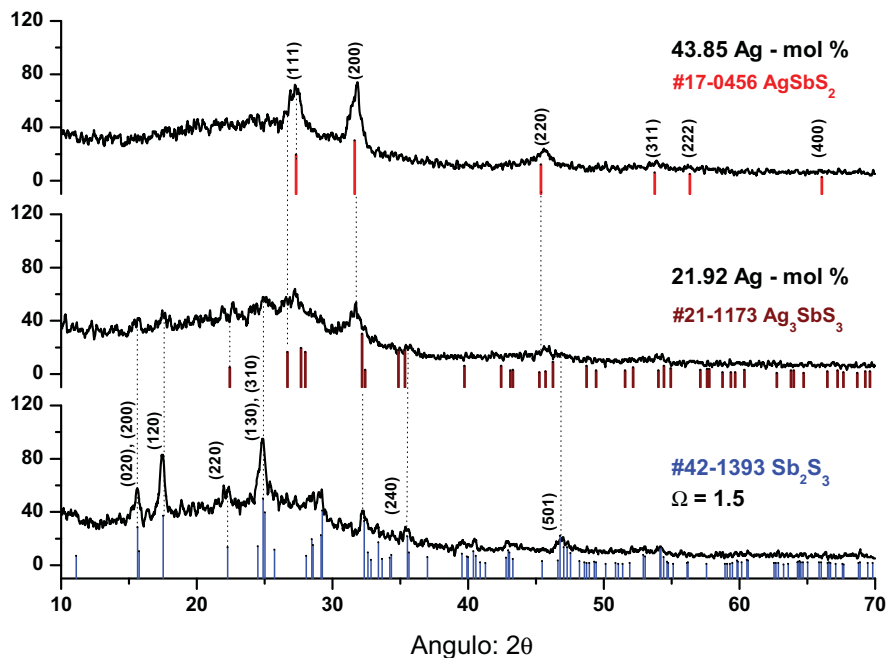


Figura 4.14: Patrones de DRX de películas delgadas con $Ag - mol \% > 20\%$ medidos en haz rasante $\Omega = 1.5^\circ$. Se observa el compuesto ternario $AgSbS_2$ después del tratamiento térmico a $T = 260^\circ C$.

Al realizar tratamiento térmico con $T = 260^\circ C$ se logró identificar los compuestos ternarios Ag_3SbS_3 (*rombohedral*, $a = 11.047 \text{ \AA}$, $c = 8.719 \text{ \AA}$) y $AgSbS_2$ (*monoclínico*, $a = 12.862 \text{ \AA}$, $b = 4.409 \text{ \AA}$, $c = 13.281 \text{ \AA}$, $\beta = 98.48^\circ$) o $AgSbS_2$ en estructura cúbica ($a = 5.652 \text{ \AA}$) que corresponden a los minerales *pyrrargyrite* [87] y *miargyrite* [88] respectivamente. Estos compuestos ocurren de forma natural en sistemas hidrotérmicos de baja temperatura.

En la tabla 4.8 se calcularon los parámetros estructurales de las películas delgadas de Sb_2S_3 ortorrómbica al evaluar los planos (020), (120), (221) de acuerdo a la ecuación (4.4) de distancia interplanar y ley de Bragg ecuación (4.5).

$$d = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (4.4)$$

$$(2d)\sin(\theta) = n\lambda \quad (4.5)$$

Tabla 4.8: Parámetros estructurales de películas delgadas de Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ obtenidos al evaluar los planos (020), (120), (221) y AgSbS_2 .

$mol - Ag \%$	$a [\text{Å}]$	$b [\text{Å}]$	$c [\text{Å}]$	Volumen [Å^3]	Compuesto
0	11.4323	11.2956	3.8321	494.8570	Sb_2S_3
0.13	11.1634	11.3748	3.8462	488.6107	$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$
0.21	11.3152	11.309	3.8	486.2616	$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$
0.43	11.6476	11.3242	3.8232	504.2791	$\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$
21.92	5.634			178.8341	$\text{Ag}_3\text{SbS}_3 - \text{AgSbS}_2$
43.85	5.606			176.2376	AgSbS_2

En los patrones de DRX de la figura (4.14) la aparición del compuesto ternario AgSbS_2 cúbico nos da seguridad de la incorporación de Ag. Sin embargo, este proceso es difícil de detectar al utilizar $Ag - mol \% < 1 \%$ por medio de análisis estructural.

En la figura (4.13) se observa un aumento de intensidad de los picos principales correspondientes a los planos (020), (120), (130), de acuerdo al incremento de espesor de la película. El cálculo de factor de textura [89] ($TC > 1$), ecuación (4.6) determina que existe crecimiento preferencial en el plano (120), ver tabla (4.9).

$$TC_{hkl} = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{1/N \sum \frac{I(hkl)}{I_o(hkl)}} \quad (4.6)$$

Donde $I_{(hkl)}$ es la intensidad medida por el equipo de difracción de Rayos-X; $I_{o(hkl)}$ es la intensidad relativa tomada del patrón standard y N el número de planos que se comparan.

Tabla 4.9: Factor de textura cristalográfica de los planos principales (020), (200), (120), (130) que presenta Sb_2S_3 con diferente $Ag - mol \%$.

$mol - Ag \%$	planos (hkl)	I	I_o	TC_{hkl}
0.13	(020), (200)	34	57, 21	0.8766
	(120)	100	74	1.2745
	(130)	90	100	0.8488
0.21	(020), (200)	34	57, 21	0.4921
	(120)	100	74	1.5257
	(130)	90	100	0.9822
0.43	(020), (200)	31	57, 21	0.4796
	(120)	100	74	1.6255
	(130)	74	100	0.8949

4.3.3 Propiedades ópticas de Sb_2S_3 , Sb_2S_3 -Ag, $AgSbS_2$

La transmitancia y reflectancia de las películas delgadas se obtuvieron con el espectrofotómetro Jasco V-670 en el rango de longitud de onda de 300 nm a 2500 nm. Estos parámetros se utilizaron para determinar α y E_g de cada película delgada.

En la figura 4.15 se muestra $\alpha(h\nu)$ para diferentes películas delgadas de Sb_2S_3 con distinto $Ag - mol\%$. Se puede observar el corrimiento hacia menor energía de la zona de absorción inicial al aumentar $Ag - mol\%$. Además existe aumento de α en un valor $h\nu$ específico, por ejemplo a $\alpha(2.2 \text{ eV})$ de 10^4 cm^{-1} a $3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$. Dicho comportamiento sugiere disminución de E_g .

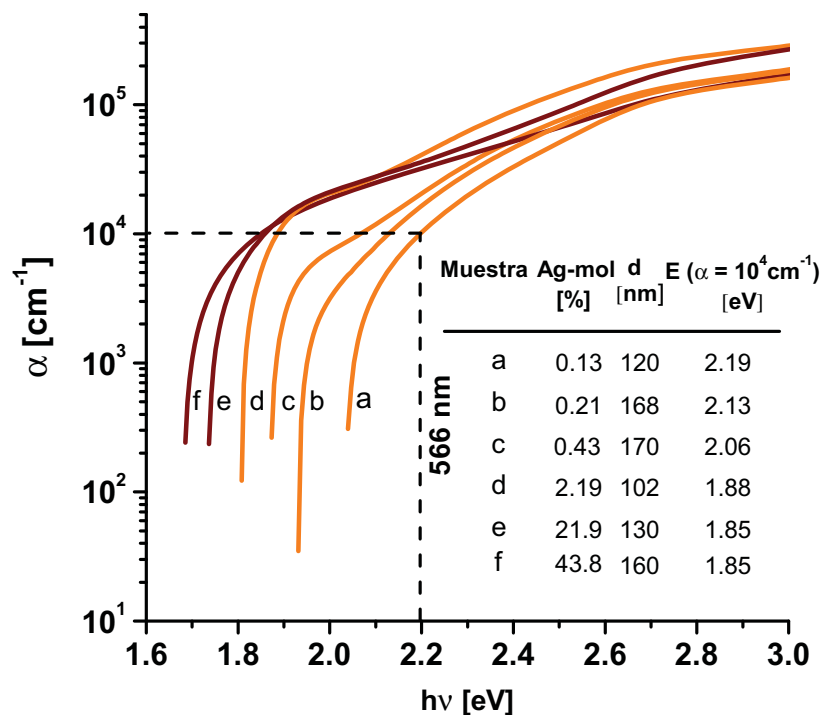


Figura 4.15: Coeficiente de absorción $\alpha(h\nu)$ de películas delgadas de Sb_2S_3 por depósito químico formadas al agregar diferente $Ag - mol\%$ en la solución de reacción. Las muestras han sido sometidas a tratamiento térmico de acuerdo a la sección 4.3.2.

En la tabla dentro de la figura 4.15 es posible observar los valores de $E = h\nu$ al cual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$, este dato muestra la región de mayor absorción para un material absorbedor de película delgada. Es posible observar valores desde $E = 1.85 \text{ eV}$ que corresponde al compuesto ternario $AgSbS_2$ hasta 2.19 eV para la película con menor $Ag - mol\%$.

El tipo de transición de las películas delgadas de $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ se determinó con la siguiente metodología:

- Identificar la región donde inicia la absorción: En el caso de AgSbS_2 la absorción inicia en $E = 1.68 \text{ eV}$
- Obtener las gráficas de las posibles transiciones de acuerdo a la ecuación (4.7) donde $n = 2, 2/3, 1/2$ y $1/3$ que corresponden a transición directa permitida, directa prohibida, indirecta permitida y finalmente indirecta prohibida.

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (4.7)$$

- Se utilizó un intervalo de energía $1.68 \text{ eV} < E < 1.88 \text{ eV}$ donde $\Delta E = 0.2 \text{ eV}$ a partir de la absorción inicial, figura (4.16). En esta gráfica se ha identificado la región $1.8 \text{ eV} < E < 1.84 \text{ eV}$ donde se obtendrá por regresión lineal para cada una de las posibles transiciones.

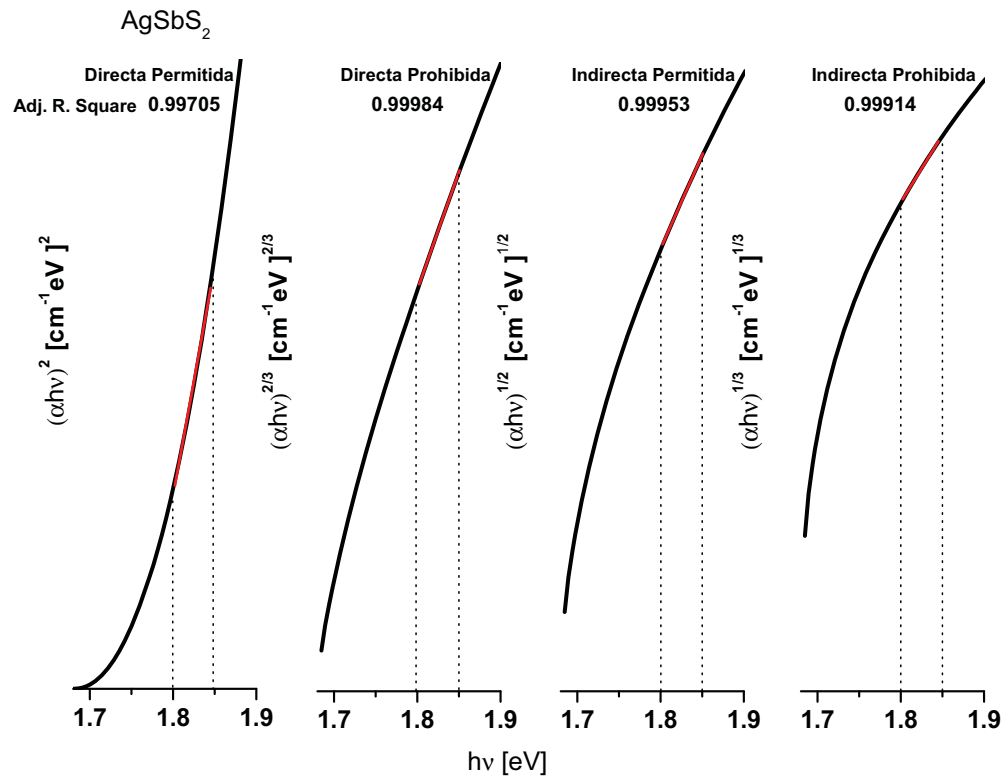


Figura 4.16: Posibles transiciones para E_g del compuesto ternario AgSbS_2 , el análisis de regresión lineal busca el factor de correlación mayor a $Adj.R.Square = 0.999$.

- La brecha de energía en transición directa prohibida resulta menor al inicio de absorción $E_g(1.629) < 1.68 \text{ eV}$. Esto indica que la E_g de AgSbS_2 pertenece a transición directa permitida, su valor se determina al evaluar la ecuación (4.8) que corresponde a su regresión lineal.

$$6.439 + 3.662(E_g) = 0 \quad \therefore E_g = 6.439/3.662 = 1.758 \text{ eV} \quad (4.8)$$

4.3.4 Propiedades eléctricas de Sb_2S_3 -Ag

La incorporación de Ag en las películas delgadas de Sb_2S_3 tiene como objetivo disminuir la resistividad eléctrica (ρ) del material. La caracterización se realizó mediante medición de fotorrespuesta de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.2.4. La iluminación necesaria para la medición se realizó directamente sobre el Sb_2S_3 -Ag para eliminar la contribución del sustrato de CdS.

La foto-respuesta se llevó a cabo mediante el siguiente procedimiento:

- Se aplicó un bias de 50 V entre los electrodos de plata para promover la separación de los portadores fotogenerados.
- Las películas delgadas de Sb_2S_3 -Ag se mantuvieron en oscuridad durante 3 días para obtener una medición estable de σ_{dark} . Se observó que este material no presenta retención de fotoconductividad, como es el caso de CdS.
- La medición se realizó con los siguientes intervalos de tiempo:
 - 20 segundos en oscuridad
 - 40 segundos en iluminación
 - 30 segundos en oscuridad

En la figura 4.17 se puede observar el comportamiento de fotoconductividad de las muestras de diferente $Ag - mol\%$, con una cantidad pequeña de $AgNO_3$ (0.0021 % y 0.0043 %) la fotoconductividad de Sb_2S_3 no cambia considerablemente. A partir de 0.13 % $Ag - mol\%$ σ_{light} es hasta tres ordenes de magnitud mayor que σ_{dark} . De acuerdo al análisis DRX (figura 4.14) las últimas dos muestras con $Ag - mol\%$ pertenecen a la mezcla de fases $AgSbS_2$ - Ag_3SbS_3 y el compuesto ternario $AgSbS_2$.

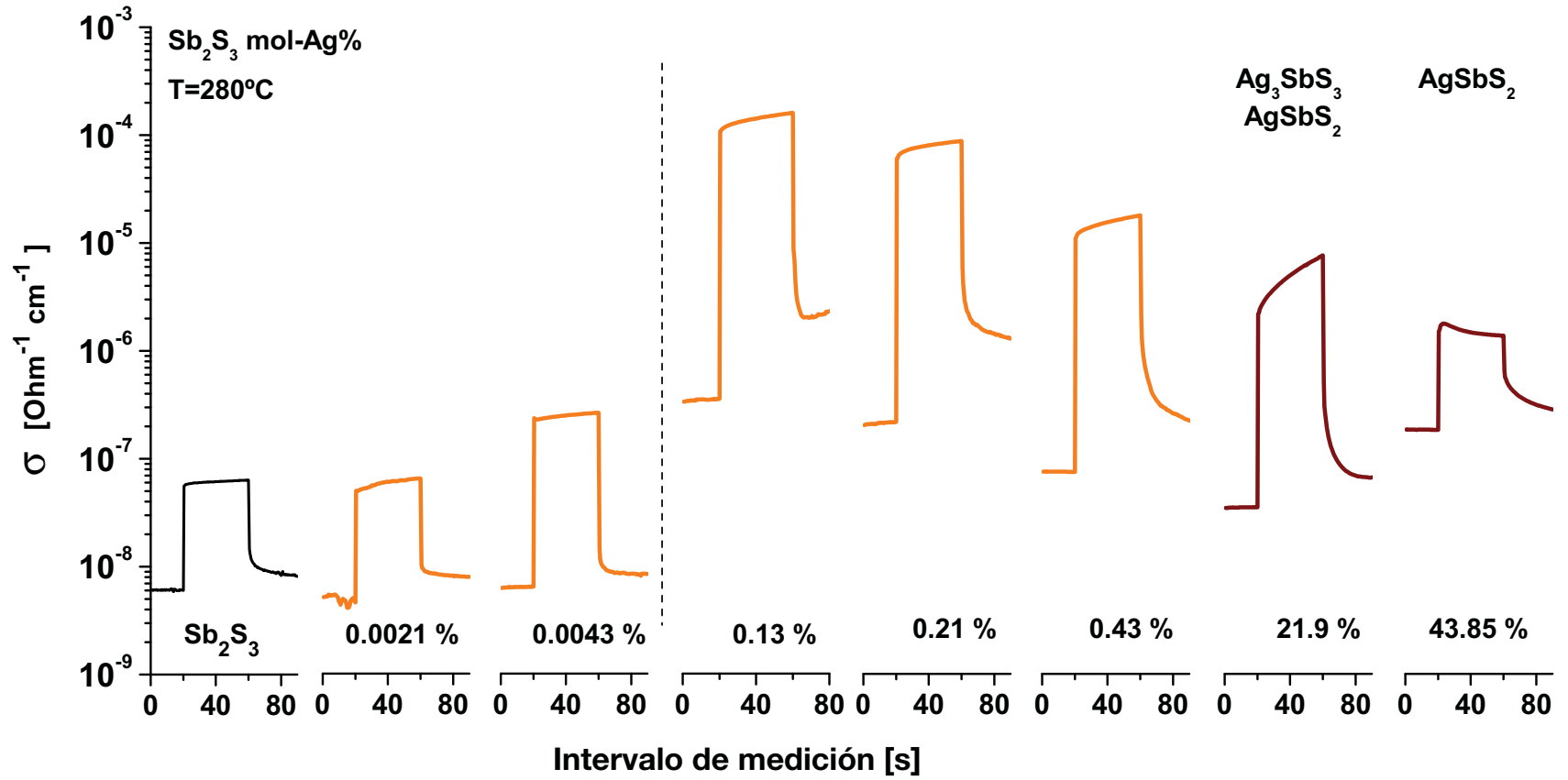


Figura 4.17: Fotorrespuesta de películas delgadas de Sb_2S_3 -Ag con variación de Ag – mol % sometidas a tratamiento térmico en N_2 a 10 Torr. Bias: 50 V.

Tabla 4.10: Resumen de propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de películas de Sb_2S_3 con incorporación de Ag. Las películas fueron sometidas a tratamiento térmico en atmósfera controlada de N_2 a 280°C durante 15 min a 10 Torr.

$Ag - mol\%$	$T[^\circ\text{C}]$	$d[nm]$	$E_g[\text{eV}]$	Transición	$E_\alpha[\text{eV}]$	$\sigma_{dark}[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$\sigma_{light}[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$	$p_p[\text{cm}^{-3}]$	$E_f^*[\text{eV}]$	$\chi^{**}[\text{eV}]$	$\phi[\text{eV}]$
0.13	280	120	2.12	Dir-permitida	2.19	3.62×10^{-7}	1.40×10^{-4}	2.18×10^{13}	0.44	3.89	5.57
0.21	280	168	2.02	Dir-permitida	2.13	2.17×10^{-7}	7.52×10^{-5}	1.17×10^{13}	0.41	3.99	5.60
0.30	280	170	2.11	Dir-permitida	2.17	8.85×10^{-9}	8.49×10^{-7}	1.32×10^{11}	0.57	3.90	5.44
0.43	280	170	1.91	Dir-permitida	2.06	7.62×10^{-8}	1.49×10^{-5}	2.33×10^{12}	0.40	4.10	5.61
1.31	280	184	1.86	Dir-permitida	1.89	7.03×10^{-8}	2.14×10^{-5}	3.34×10^{12}	0.36	4.15	5.65
2.19	280	102	1.86	Dir-permitida	1.88	4.87×10^{-9}	2.37×10^{-7}	3.70×10^{10}	0.48	4.15	5.53
3.07	280	140	1.86	Dir-permitida	1.90	1.66×10^{-9}	1.10×10^{-7}	1.72×10^{10}	0.50	4.15	5.51
4.38	280	138	1.83	Dir-permitida	1.89	4.62×10^{-9}	2.17×10^{-7}	3.39×10^{10}	0.46	4.18	5.55
13.15	260	120	1.66	Dir-prohibida	1.88	4.71×10^{-8}	1.49×10^{-5}	2.33×10^{11}	0.33	4.36	5.68
21.92	260	120	1.82	Dir-permitida	1.86	3.45×10^{-8}	4.77×10^{-6}	7.44×10^{11}	0.38	4.19	5.63
30.70	260	140	1.79	Dir-permitida	1.92	6.61×10^{-8}	5.51×10^{-6}	8.60×10^{11}	0.36	4.22	5.65
43.85	260	160	1.76	Dir-permitida	1.85	1.74×10^{-7}	1.46×10^{-6}	2.28×10^{11}	0.38	4.25	5.63

* El valor de E_f es respecto al máximo de banda de valencia. ** El valor de χ es respecto al nivel de vacío.

E_α : Energía de fotón al cual $\alpha = 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.5 Conclusión

El proceso de incorporación de Ag^+ durante el depósito químico ha sido satisfactorio, la caracterización óptica muestra reducción de E_g respecto al aumento de $\text{Ag} - \text{mol} \%$. El aumento de fotoconductividad es considerable a partir de $\text{Ag} - \text{mol} \% > 0.13 \%$, ver figura 4.17. Este resultado es prometedor para disminuir r_s en la celda solar.

Respecto al análisis de estructura cristalina se observó que depositar Sb_2S_3 y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ con $\text{Ag} - \text{mol} \% < 1 \%$ a 40°C se obtiene crecimiento preferencial con los planos (120) paralelo al sustrato.

Para la obtención del compuesto ternario AgSbS_2 es necesario incorporar $\text{mol} - \text{Ag} \% > 20 \%$ dentro de la solución de reacción, ver tabla 4.5. Se pudo identificar que Ag se incorpora en Sb_2S_3 en fase amorfa y es después del tratamiento térmico se logra formar AgSbS_2 . Este resultado ha sido corroborado por medio de DRX al coincidir con el PDF #17 – 0456 que corresponde al mineral *miargyrite* de fase cúbica y parámetro de red: $a = 5.6\text{\AA}$.

El análisis de E_g muestra que las películas delgadas presentan transición directa permitida. Sin embargo, los valores son muy altos ya que $E_g = 1.76\text{ eV}$ para el compuesto ternario AgSbS_2 y 2.12 eV con 0.13% $\text{Ag} - \text{mol} \%$. Por lo tanto la película delgada con mayor fotoconductividad no es adecuada para operar como capa absorbedor.

Las películas delgadas seleccionadas para la evaluación de parámetros ópticos, eléctricos y estructurales presentan espesores entre 100 nm y 200 nm , por lo que es necesario $\alpha > 10^4\text{ cm}^{-1}$ cerca de E_g , lo cual no ocurre. De esta manera se propone como trabajo futuro incrementar la absorción óptica del material y mantener las características eléctricas aquí obtenidas.

4.4 CONTACTO TRASERO: CONTACTO DE GRAFITO CONDUCTOR

Los electrodos traseros para la celda solar propuestos para el presente trabajo son contactos de grafito conductor (SPI-Carbon Paint) [69] con un espesor $d > 70 \mu m$, ver figura (2.5). Messina et. al. [45] utilizaron los electrodos (C/Ag) con la finalidad de brindar estabilidad respecto al V_{oc} . La función de trabajo de $\phi(C) \sim 5 eV$ es mayor en comparación con $\phi(Ag) \sim 4.3 eV$ [46] y de esta manera se promueve la formación de un contacto ohmico.

La pintura de grafito *SPI* se provee en forma concentrada, por lo que es necesario agitar y diluir con isopropanol antes de su aplicación. Se recomienda utilizar 1 parte de pintura de carbón por 3 partes de solvente para obtener un recubrimiento adherente de aproximadamente $25 \mu m$. La pintura se encuentra seca al tacto después de los primeros 5 minutos y lista para utilizarse después de 30 minutos. Se recomienda curar la pintura por 5 minutos a $75^\circ C$ para obtener una calidad óptima en un menor periodo de tiempo.

Las propiedades de la pintura de grafito en forma de suspensión se muestran en la tabla 4.11.

Tabla 4.11: Propiedades de la pintura de grafito *SPI*

Pigmento	Grafito
Aglomerante	Resina celulosa
Solvente	Isopropanol <i>SPI Carbon Paint Thinner</i>
Consistencia	Liquido
Densidad	888 g/l
% Peso (grafito solido)	20 %
% Volumen (grafito solido)	14 %
Punto de inflamación	11 °C
Cobertura	$5.524 m^2 / l, d = 25 \mu m$
VOC (<i>Volatile organic compound</i>)	710 g/l

De acuerdo al análisis de resistencia interna de la celda solar, sabemos que la pintura de grafito presenta $R_{\square} = 1 k\Omega$ el cual repercute con un $r_s = 2.5 \Omega cm^2$ para un espesor $d = 500 \mu m$, ver sección 2.4. Con la finalidad de minimizar r_s en la celda solar se propone disminuir $R_{\square}(C)$ al someter a tratamiento térmico el electrodo de grafito.

4.4.1 *Tratamiento térmico a electrodos de grafito.*

Se observó que el tratamiento térmico con temperatura de $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ permite la disminución de R_{\square} del grafito. Los electrodos aplicados a las celdas solares presentan las siguientes características:

- La aplicación es directa utilizando pincel.
- El área es variable $A \sim 0.36\text{ cm}^2$ con geometría cuadrada.
- No es posible controlar el espesor, $d \sim 500\text{ }\mu\text{m}$.
- Se pretende obtener como valor inicial $R_{\square} = 1\text{ k}\Omega$.

Los electrodos fueron aplicados sobre película delgada de Sb_2S_3 y sometidos a tratamiento térmico durante 15 minutos, en N_2 a 10 Torr. Estas condiciones son las necesarias para recrystalizar Sb_2S_3 y fueron aprovechadas para observar la disminución de R_{\square} en el electrodo de carbón. En la figura 4.18 se puede apreciar el perfil de temperatura del horno de N_2 en la etapa de calentamiento.

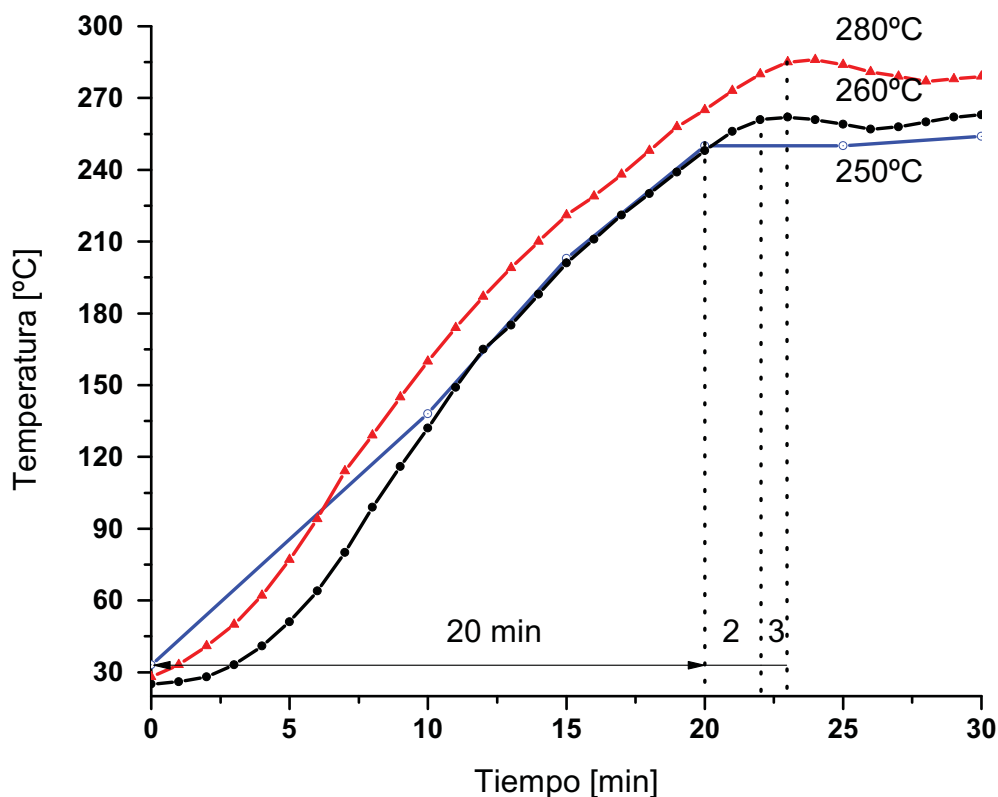


Figura 4.18: Proceso de calentamiento para el estudio de electrodos de grafito en horno de N_2 a 10 Torr.

El horno de N_2 tarda alrededor de 20 min en llegar a la temperatura indicada, se mantiene entre 10 – 15 min y la etapa de enfriamiento se puede

ver en la figura 4.19. Este perfil no cambiará ya que el equipo no cuenta con el sistema adecuado, para un enfriamiento más rápido.

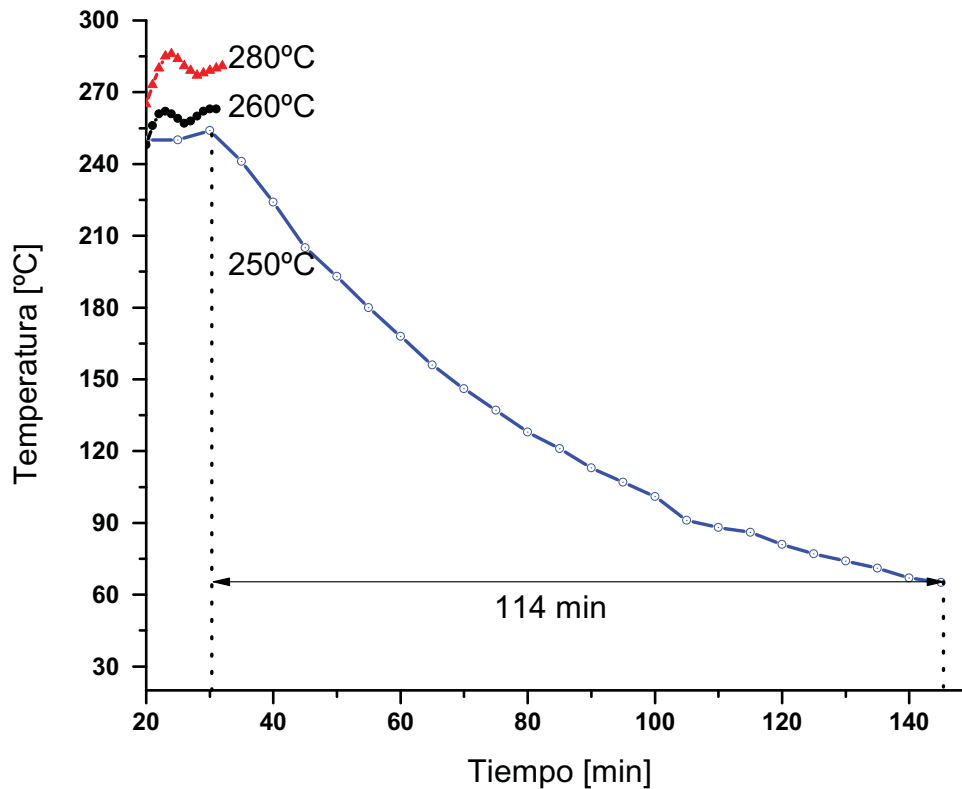


Figura 4.19: Etapa de enfriamiento del horno de N_2 , 10 Torr.

La totalidad del tratamiento térmico se puede dividir en las siguientes etapas:

- 20 minutos de calentamiento.
- 15 minutos de temperatura constante.
- 115 minutos de enfriamiento para llegar a $T \sim 65^\circ\text{C}$.

El proceso completo se realiza durante 150 minutos o 2.5 h. El horno cuenta con sistema de control para elevar y mantener la temperatura constante. Sin embargo, es muy importante controlar las tasas de calentamiento y enfriamiento y observar el comportamiento de las propiedades del material.

Los electrodos de carbón también fueron sometidos a tratamiento térmico en presencia de O_2 . Sin embargo, este proceso tiene muy poco control en las condiciones de calentamiento y enfriamiento. Por lo tanto se consideró solo incluir caracterización eléctrica de los electrodos horneados en el equipo de N_2 .

4.4.2 Caracterización de electrodos de grafito

Los electrodos de grafito al ser sometidos a tratamiento térmico presentaron reducción de R_{\square} . En la figura 4.20 se puede observar el comportamiento de los electrodos con tratamiento térmico acumulado (el mismo electrodo de grafito se somete a una temperatura mayor).

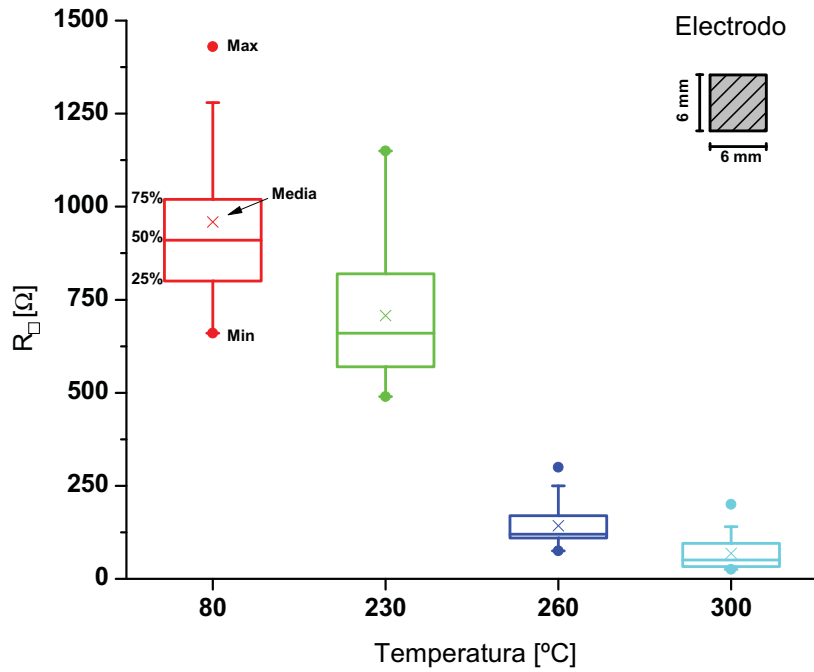
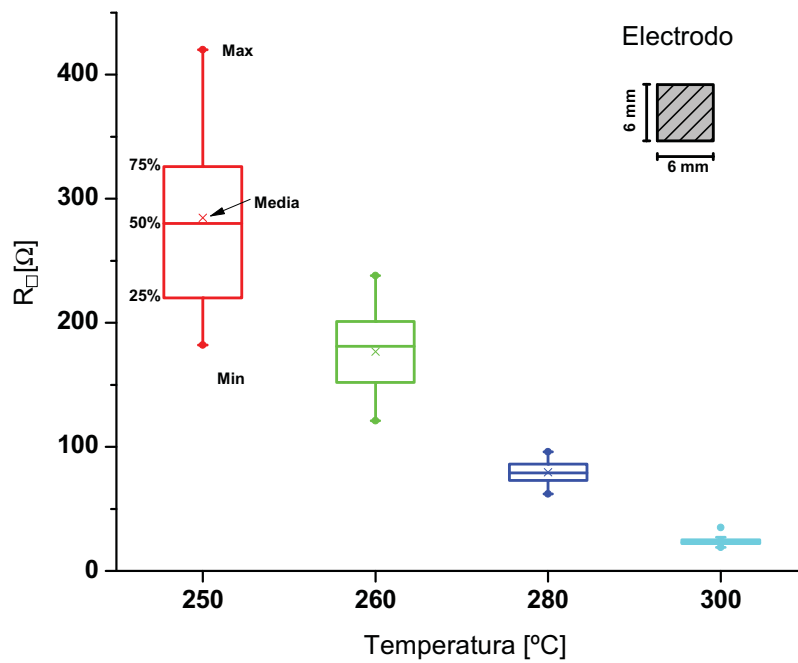
Los parámetros de R_{\square} obtenidos de las gráficas de caja, ver figura 4.20 se encuentran en la tabla 4.12, se puede observar la reducción de R_{\square} .

Tabla 4.12: Parámetros de R_{\square} de electrodos de grafito, obtenidos de las gráficas de caja, ver figura 4.20.

Tratamiento térmico	Temperatura [°C]	Min [Ω]	Max [Ω]	Media [Ω]
$80^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$	80	660	1432	962
	230	495	1149	708
	260	70	298	143
	300	23	202	68
$250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$	250	420	181	285
	260	238	120	176
	280	97	62	78
	300	35	18	23

Los electrodos de grafito presentan mayor uniformidad en R_{\square} al ser sometido a un tratamiento térmico $260^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$. De esta manera se puede asegurar reproducibilidad en el desarrollo de electrodos. Además se determinó que utilizar $T > 300^{\circ}\text{C}$ es perjudicial ya que el aglomerante se carboniza por completo.

La aplicación de electrodos se realiza de forma manual al utilizar un pincel, por lo que la uniformidad respecto al área del electrodo se ha visto comprometida. Como alternativa se utilizó un aerógrafo (*air brush*) para su aplicación por medio de pulverización de la pintura de grafito, pero se observó demasiada porosidad en los electrodos y al obtener menor cantidad de grafito sólido sobre el electrodo la R_{\square} superó los $5\text{ k}\Omega$. Este procedimiento resultó en uniformidad del electrodo respecto al área, pero entre electrodos no se logró reproducibilidad de R_{\square} .

(a) R_{\square} de electrodos de grafito, con tratamiento térmico acumulado $80^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ (b) R_{\square} de electrodos de grafito, con tratamiento térmico acumulado $250^{\circ}\text{C} < T < 300^{\circ}\text{C}$ Figura 4.20: Comportamiento del electrodo de grafito $A = 0.36\text{ cm}^2$, respecto al tratamiento térmico en N_2 .

4.5 CONCLUSIÓN

La caracterización de todas las partes que formarán la celda solar desde los contactos frontal y trasero, hasta los semiconductores tipo-n y tipo-p nos brinda la oportunidad de observar las ventajas y desventajas que imponen al diseño actual de la celda solar.

El sustrato de soporte que además tiene la función de contacto frontal $\text{SnO}_2:\text{F}$ nos permite aprovechar solo el 80 % de la radiación incidente en la región visible e infrarrojo cercano. Esta característica indica que para poder aprovechar mayor densidad de flujo de fotones en la capa absorbedor es necesario manipular el contacto frontal y adecuarlo a nuestras necesidades para aplicación en solar fotovoltaica. En la parte eléctrica conocemos el valor de $R_{\square} = 15 \Omega$, pero se debe recordar que una vez que los electrones llegan al sustrato de forma transversal estos deben recorrer una distancia de forma longitudinal en el sustrato, ver figura 4.1. Este factor indica que la medición entre electrodos debe ser a la menor distancia posible.

Se pudo observar variación en las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales del sulfuro de cadmio CdS al ser sometido a tratamiento térmico. La variación de brecha de energía se encuentra entre $2.45 \text{ eV} < E_g < 2.65 \text{ eV}$. Estos valores indican que a mayor temperatura se obtiene menor E_g lo cual se ve reflejado en la absorción del flujo de fotones en la región visible $400 \text{ nm} < \lambda < 500 \text{ nm}$. De acuerdo al análisis estructural se puede observar que este efecto es consecuencia del stress al que está sometida la red cristalina. En el difractograma se puede observar como un corrimiento de los picos de difracción que corresponden a los planos (100), (002), (101), (110), ver figura 4.4 y 4.5.

El comportamiento de fotoconductividad del CdS sin tratamiento térmico muestra la retención de los portadores generados una vez que se retira la fuente de iluminación, ver figura 4.10. Sin embargo, al someter a tratamiento térmico en presencia de O_2 o N_2 y asegurando que la red cristalina disminuya el stress interior el material, los portadores fotogenerados ya no sufren dicha retención. Este efecto es deseable, ya que es posible que disminuyan los centros de recombinación cerca de la banda de conducción del CdS.

El tratamiento térmico $T > 400^\circ\text{C}$ afecta la parte eléctrica del material ya que se pierden hasta 6 ordenes de magnitud de fotoconductividad en N_2 y 3 ordenes en O_2 . Esto significa, que es posible controlar la fotoconductividad en la presencia de O_2 pero, debemos controlar la porción de O_2 en la cámara del horno.

Respecto al material absorbedor se logró incorporar Ag en Sb_2S_3 en su fase amorfa a partir del depósito químico. El tratamiento térmico del material es importante para promover la recrystalización de Sb_2S_3 . Posteriormente se identificó dependencia directa con la cantidad de Ag – mol % dentro de la solución de reacción, consideramos que la región 0.13 %, 0.21 % y 0.43 %

$Ag - mol\%$ corresponde al dopaje de $Sb_2S_3:Ag$ y al utilizar $Ag - mol\% > 20\%$ se encontró la formación del compuesto ternario $AgSbS_2$ y Ag_3SbS_3 , ver figura 4.14.

De acuerdo a la caracterización eléctrica se logró aumentar la fotoconductividad de Sb_2S_3 al incorporar Ag logrando como máximo $\sigma_{light} \sim 10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ para 0.13% de $Ag - mol\%$ superando por 4 ordenes de magnitud la fotocconductividad de Sb_2S_3 sin la presencia de Ag , ver figura 4.17. Este resultado será útil para corroborar la disminución de r_s en la celda solar con unión $CdS/Sb_2S_3:Ag$.

La incorporación de Ag en Sb_2S_3 también se ve reflejada en la caracterización óptica de acuerdo a la figura 4.15. La región inicial de absorción se desplaza a menor valor de energía. De acuerdo al cálculo realizado en la sección 4.3.3 se obtiene variación de E_g desde $1.65 eV$ hasta $2.19 eV$ en transición directa permitida.

Los electrodos de grafito fueron sometidos a tratamiento térmico en las mismas condiciones para recristalizar Sb_2S_3 con la finalidad de obtener el comportamiento de R_{\square} . Se logró identificar que los electrodos sometidos a $T \sim 280^{\circ}C$ presentan R_{\square} más homogénea y su valor disminuye aproximadamente un 90% respecto a los electrodos que no reciben el tratamiento térmico. La temperatura máxima es de $300^{\circ}C$ para no dañar la estructura del electrodo. Posterior a esta temperatura el electrodo se carboniza y no existe presencia de resina que soporte su estructura y como consecuencia se desprende de la superficie del sustrato.

Algo destacado de esta investigación fue la obtención del compuesto ternario $AgSbS_2$ con la técnica de depósito químico y el proceso para aumentar la fotoconductividad de Sb_2S_3 al ingresar Ag por el método químico.

CELDAS SOLARES CON CALCOGENUROS DE ANTIMONIO

En esta sección se presenta la metodología utilizada para elaborar celdas solares en configuración *superstrate* con la técnica de depósito químico secuencial. Se desarrollaron estructuras de heterounión (CdS/absorbedor) con el fin de mejorar la resistencia interna al modificar la fotoconductividad del material absorbedor (Sb_2S_3 , $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$ y AgSbS_2). De acuerdo al análisis realizado a la heterounión CdS/ Sb_2S_3 en el capítulo 2 y los resultados obtenidos de la caracterización de curva *IV*, se presentan factores de diseño para la elaboración de celdas solares tipo n-p con Sb_2S_3 como material absorbedor.

5.1 METODOLOGÍA DE PREPARACIÓN

En la preparación de celdas solares se procuró utilizar un proceso continuo, desde la limpieza de sustratos hasta la obtención de la estructura fotovoltaica. Este procedimiento asegura proteger la superficie de los semiconductores para evitar la formación de cortos (*shunts*), que disminuyen r_p en la celda solar.

En esta sección se describen detalles observados durante el proceso de elaboración, conformado principalmente por las siguientes cuatro etapas:

1. Limpieza de sustratos.
2. Depósito químico de CdS y $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-Ag}$.
3. Aplicación de electrodos de grafito.
4. Tratamiento térmico de la estructura fotovoltaica.

Limpieza de sustratos:

Los sustratos *TEC15* se lavaron con solución de jabón neutro, para retirar las partículas y restos de grasa que se encuentren impregnados sobre la superficie. Posteriormente la superficie fue analizada con el equipo de perfilometría Ambios XP-200, el cual cuenta con una cámara SCR. Sobre la superficie del sustrato se lograron identificar partículas y restos de gotas de agua que no fueron retirados durante el proceso de secado.

Para reducir la cantidad de partículas sobre el *TEC15* se procedió a lavar nuevamente y someter a baño ultrasónico durante 15 min; este método redujo numerosamente la cantidad de defectos detectados. En la figura 5.1 se pueden observar dos fotografías capturadas con la cámara del perfilmetro antes y después del proceso de limpieza. Aun después del proceso se logra observar partículas con espesor en el intervalo $200 \text{ nm} < d < 400 \text{ nm}$.

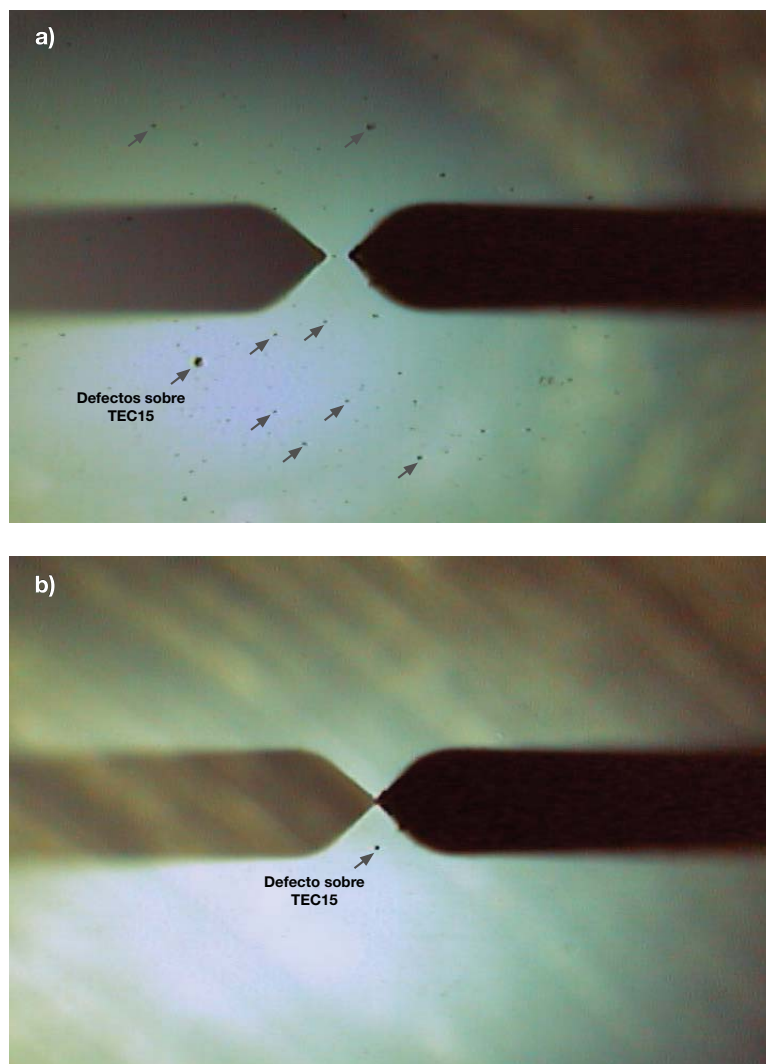


Figura 5.1: Fotografía de la superficie de un sustrato *TEC15* a) Sustrato sin lavar, b) Sustrato lavado y sometido a baño ultrasónico.

El proceso de limpieza de sustratos debe asegurar una superficie limpia para obtener estructuras fotovoltaicas reproducibles; de esta manera se recomienda utilizar una técnica de caracterización que corrija el proceso de lavado para asegurar una superficie libre de defectos.

Depósito químico de CdS

El depósito químico de CdS se realiza a una temperatura de 80 °C con una duración de 2 h con espesor característico de $d = 200$ nm. Respecto a literatura [90], sabemos que es necesario obtener estructuras fotovoltaicas con el menor espesor posible de CdS ($d \sim 50$ nm) para aprovechar la región visible de mayor energía ($\lambda = 500$ nm). Sin embargo, se ha observado que las estructuras con $d < 100$ nm del tipo TEC15/CdS/Sb₂S₃/C se ven afectadas en la reproducibilidad del V_{oc} . Este efecto puede ser causado por los defectos observados sobre el sustrato TEC15 en su etapa de limpieza; de esta manera se recomienda utilizar espesor de 200 nm de CdS con la finalidad de evitar *shunts* en la unión interna CdS/Sb₂S₃-Ag.

Al finalizar el depósito químico de CdS sobre sustratos TEC15, estos se deben someter a un proceso de limpieza: Enjuagar con agua abundante, posteriormente someterlos a un baño ultrasónico en agua destilada durante 15 min. Al utilizar la cámara del perfilómetro se identificaron las partículas de la figura 5.1 sobre el CdS antes de lavar, pero éstas han sido removidas durante el proceso de limpieza. Una vez limpios los sustratos son guardados en cajas cerradas para evitar la acumulación de polvo sobre la superficie del CdS.

Depósito químico de Sb₂S₃-Ag

El cuidado más importante para obtener un buen depósito de Sb₂S₃ es manipular las soluciones a temperatura $T = 10$ °C para evitar una reacción espontánea. Los sustratos TEC15/CdS deben estar a una temperatura $T \sim 5$ °C para no ser una fuente de calor que acelere la reacción; este proceso ocurre cuando la solución transparente se torna a un color naranja.

La película delgada de Sb₂S₃ se logró obtener a diferentes temperaturas desde 10 °C hasta 80 °C sobre sustratos con CdS. Sin embargo, se escogió $T = 40$ °C ya que las películas no sufren choque térmico al ser retiradas. Posteriormente el procedimiento de limpieza sólo consiste de enjuague en agua destilada sin tocar la superficie; el baño ultrasónico promueve el desprendimiento de la película por lo que se evitó en esta parte del proceso.

Aplicación de electrodos de grafito

Los electrodos de grafito fueron aplicados inmediatamente al terminar la estructura TEC15/CdS/Sb₂S₃-Ag para no dañar la superficie del material absorbedor. La aplicación se realizó manualmente por medio de un pincel; una vez seco el electrodo, se introduce en una estufa a 70 °C para curar el material.

Tratamiento térmico de la estructura fotovoltaica.

Se han identificado diferentes metodologías para el tratamiento térmico de la estructura fotovoltaica. En la figura 5.2 es posible observar 2 procedimientos: a) En una sola etapa, con el cual se promueve la recristalización de la capa absorbedor y la disminución de R_{\square} del electrodo de grafito, b) En el procedimiento con dos tratamientos térmicos se procura modificar CdS de acuerdo al análisis de la sección 4.2.4 antes de depositar Sb_2S_3 -Ag.

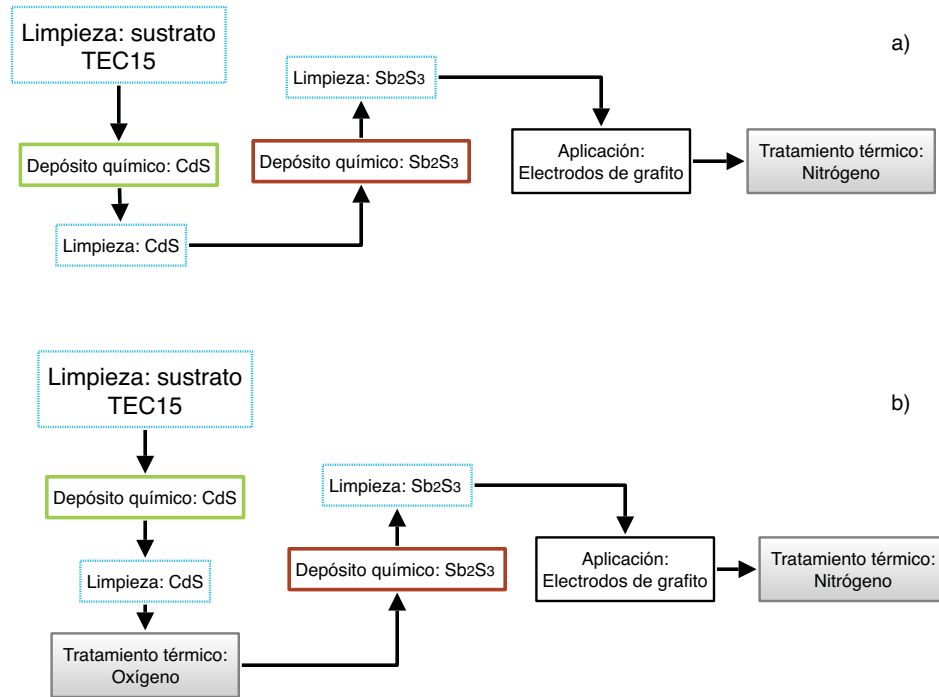


Figura 5.2: Proceso de elaboración de una celda solar CdS/ Sb_2S_3 -Ag: a) Un tratamiento térmico b) Dos tratamientos térmicos.

La temperatura necesaria para el tratamiento térmico de la celda solar depende del punto de recristalización del material absorbedor y del perfil de temperaturas del horno de N_2 , ver figura 4.18 y 4.19.

- Sb_2S_3 y Sb_2S_3 -Ag con $T > 260^\circ C$
- $AgSbS_2$ $T > 200^\circ C$

Respecto al tratamiento térmico a CdS se utilizó la condición $T = 400^\circ C$ en presencia de O_2 de acuerdo al comportamiento de fotoconductividad. Esta condición no muestra retención de portadores fotogenerados una vez retirada la iluminación, ver figura 4.10.

5.2 CELDAS SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE Sb_2S_3 A $10^\circ C$.

Las estructuras fotovoltaicas con película delgada de Sb_2S_3 fueron desarrolladas en un inicio al utilizar depósito químico con la fórmula presentada en la tabla 4.5 a una temperatura de $10^\circ C$. Las celdas formadas con estas películas son la base del presente proyecto de investigación. El motivo por el cual se abordó el trabajo, es la obtención de un $V_{oc} = 900$ mV en las estructuras sin tratamiento térmico. Una vez recibido al proceso de cristalización $T \sim 280^\circ C$ el V_{oc} disminuye a $V_{oc} = 650$ mV el cual esta adjudicado a la disminución de E_g de Sb_2S_3 , ver sección 2.2.

El tratamiento térmico de las estructuras fotovoltaicas se realizó en presencia de O_2 en una mufla, es importante indicar que sólo se tiene control del intervalo de temperatura constante y no del proceso de calentamiento o enfriamiento.

5.2.1 Variación de espesor de Sb_2S_3

Las celdas solares desarrolladas fueron preparadas en un TCO de la empresa PPG con $R_{\square} \sim 40 \Omega$, sobre el cual se depositó CdS con espesor de 240 nm. El material absorbedor Sb_2S_3 fue depositado en diferentes espesores a $10^\circ C$ para identificar el comportamiento de la celda solar. Finalmente, los electrodos de grafito fueron colocados y se secaron en una estufa a $70^\circ C$ por 15 min. En la figura 5.3 se pueden apreciar la curva IV de celdas solares sin tratamiento térmico bajo una fuente de iluminación de tungsteno - halógeno.

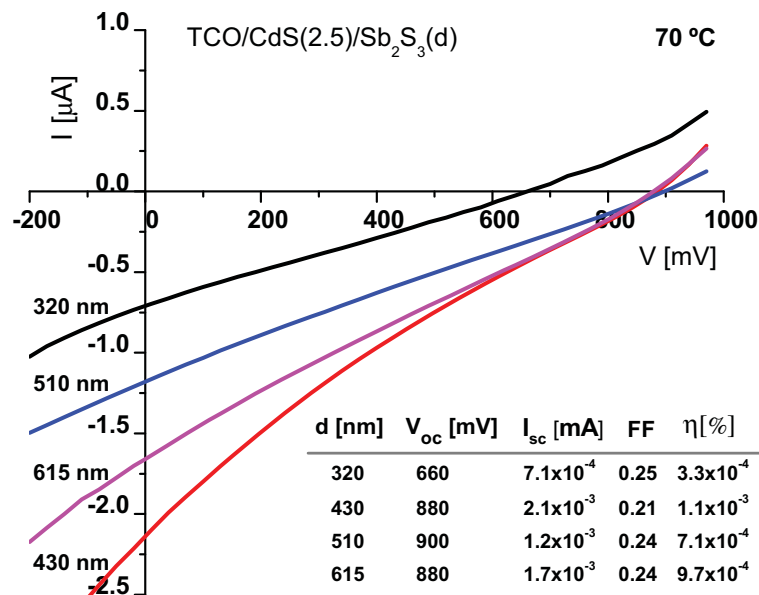


Figura 5.3: Curva IV de celdas $TCO/CdS(220 \text{ nm})/Sb_2S_3(320, 430, 510, 615 \text{ nm})$ con variación de espesor del material absorbedor, presentan $V_{oc} > 800$ mV; área de electrodo $A = 0.36 \text{ cm}^2$.

Posteriormente las estructuras con variación de espesor del absorbedor fueron sometidas a tratamiento térmico acumulado a diferentes temperaturas con la intención de observar el punto de recristalización de Sb_2S_3 . En la tabla 5.1 se pueden observar los parámetros V_{oc} e I_{sc} de las respectivas celdas solares. La fuente de iluminación es una lámpara de tungsteno - halógeno o en el exterior directamente con radiación solar.

Tabla 5.1: Tratamiento térmico acumulado a las estructuras fotovoltaicas $\text{TCO/CdS}(220\text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(320, 430, 510, 615\text{ nm})$ con variación de espesor de Sb_2S_3 ; medición con lámpara de tungsteno - halógeno y bajo radiación solar.

Iluminación	T [°C]	d [nm]	V_{oc} [mV]	I_{sc} [μA]	
Radiación solar	150	320	906	4.6	
		430	954	6.1	
		510	945	3.0	
		615	917	3.3	
Tungsteno - halógeno	200	320	784	1.3	
		430	796	1.9	
		510	778	1.3	
		615	771	1.1	
Radiación solar	235	320	862	4.1	
		430	880	5.6	
		510	812	3.0	
		615	813	3.0	
Radiación solar	260	320	651	4.0	
		430	704	4.3	
		510	655	2.3	
		615	686	2.1	
Radiación solar	280	320	645	5.8	
		430	686	4.8	
		510	605	78	Punto de cristalización
		615	614	79	
Radiación solar	300	320	564	85	
		430	588	105	
		510	572	82	
		615	560	83	

El punto de cristalización de Sb_2S_3 depositado a $10^\circ C$ se encuentra a $T > 280^\circ C$ con tratamiento térmico en aire durante 15 min. Es posible observar en la tabla 5.1 que sólo las películas con espesor $d > 500$ nm cristalizan en $T = 280^\circ C$ y la fase policristalina se asegura a $300^\circ C$.

En la figura 5.4 se puede observar la característica IV de las celdas solares antes del punto de recrystalización y después. Es posible observar la disminución de V_{oc} y el aumento de I_{sc} debido al tratamiento térmico.

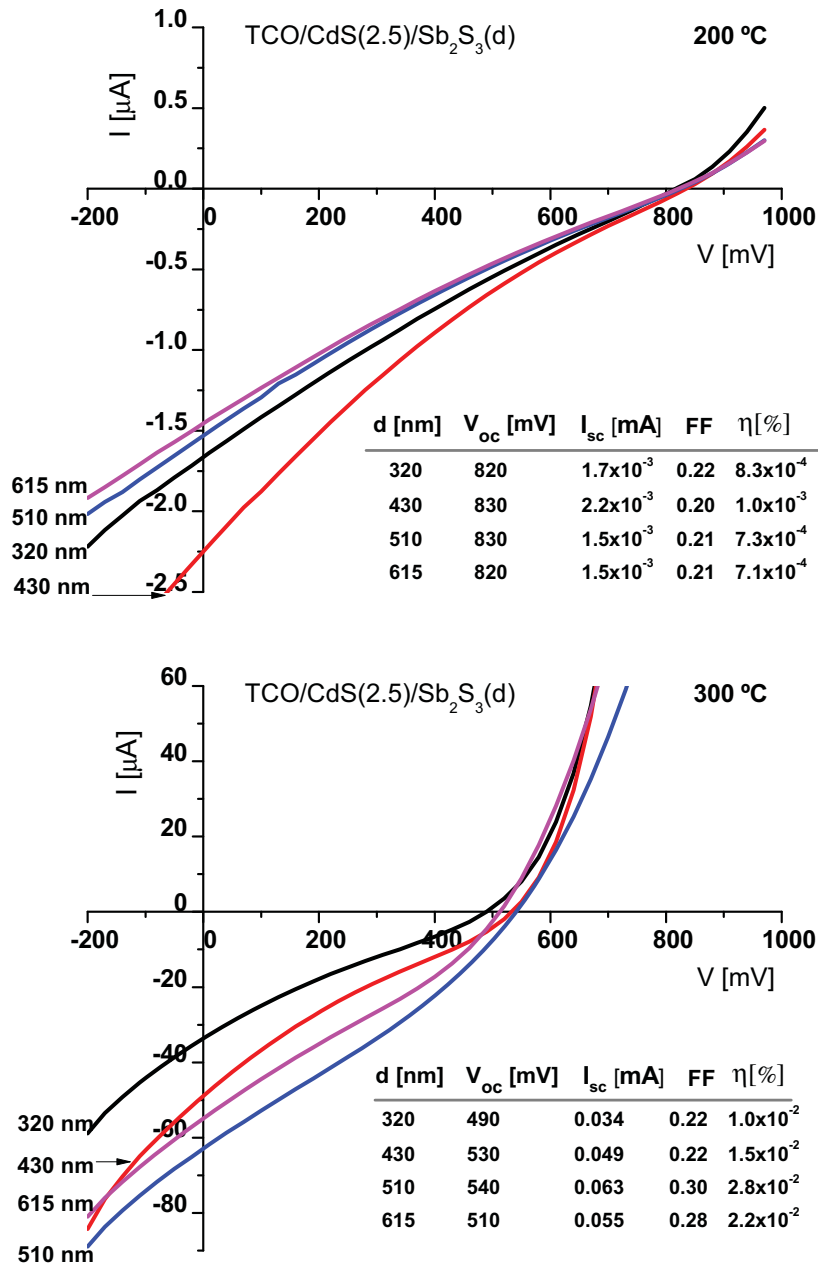


Figura 5.4: Curva IV de celdas solares con variación de espesor (d) de Sb_2S_3 sometidas a tratamiento térmico: $200^\circ C$ y $300^\circ C$ en aire durante 15 min.

Al realizar variación de espesor en Sb_2S_3 se logró identificar una tendencia de incremento de I_{sc} hasta llegar a un espesor $d = 510 \text{ nm}$, ver figura 5.4. Al aumentar el espesor se observa una reducción de I_{sc} el cual indica la zona de espesor óptimo de Sb_2S_3 . Respecto al V_{oc} es claro que promover la fase policristalina resulta en un decremento en V_{oc} que disminuye desde 954 mV hasta 588 mV al ser caracterizado bajo radiación solar, ver tabla 5.1.

5.2.2 Variación de capa ventana: CdS/CdO

El proceso de tratamiento térmico de CdS a 450°C en aire se realizó para promover la aparición de una ligera capa de CdO, ver figura 4.4. De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización estructural, se observa que el tratamiento térmico promueve la reducción de esfuerzo interno de la red cristalina dando como resultado una capa con menor $E_g(\text{CdO}) = 2.45 \text{ eV}$ en comparación con $E_g(\text{CdS}) = 2.6 \text{ eV}$.

El tratamiento térmico de CdS en aire antes del depósito químico de Sb_2S_3 pretende estabilizar el CdS y promover la menor recombinación de portadores de carga, ver figura 4.10 en el cual se puede observar que no existe retención de portadores fotogenerados. Para la celda solar se utilizó el sustrato PPG y sobre él se realiza variación de espesor de CdS y CdS/CdO. El comportamiento de transmitancia se puede apreciar en la figura 5.5 para un espesor de 240 nm de CdS.

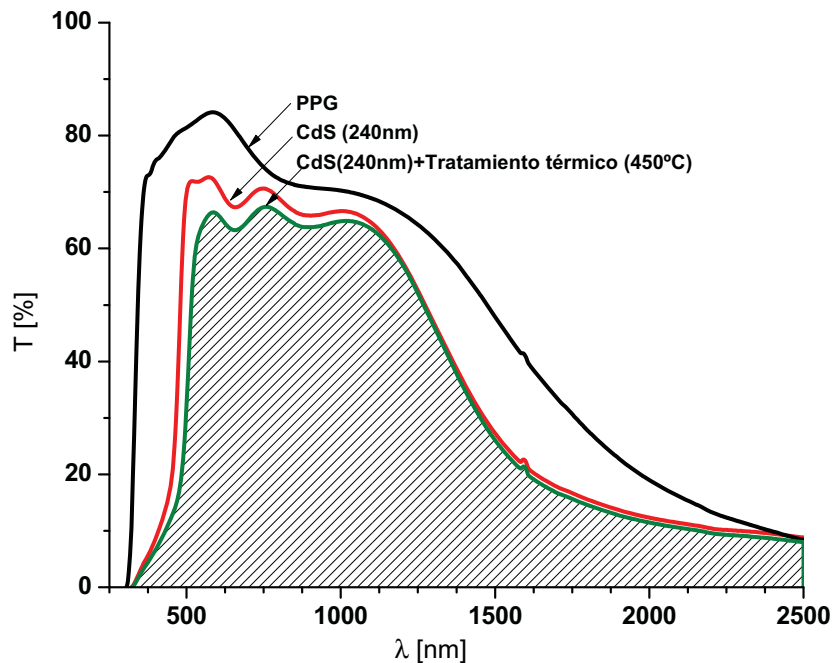


Figura 5.5: Transmitancia del sustrato PPG utilizado en el desarrollo de celdas solares y el comportamiento de CdS al ser sometido a tratamiento térmico $T = 450^\circ\text{C}$, durante 15 min en aire.

El material absorbedor mantiene un espesor fijo de 500 nm al ser depositado a baja temperatura $T = 10^\circ C$ ya que bajo esta condición obtuvo el mejor resultado durante la evaluación de curva IV de la sección anterior. En la tabla 5.2 se puede observar el comportamiento de V_{oc} y I_{sc} de tres electrodos al ser sometidos a tratamiento térmico acumulado en mufla durante 15 min. En este experimento la parte importante es la variación de la capa ventana donde CdS tiene espesores de 100 nm, 240 nm y 320 nm.

Tabla 5.2: Efecto de tratamiento térmico acumulado a las estructuras fotovoltaicas, en el intervalo $70^\circ C < T < 300^\circ C$ en aire durante 30 min con variación de espesor (d) de la capa ventana y presencia de CdO; Sb_2S_3 se mantiene con $d = 500$ nm.

Ventana	T [$^\circ C$]	d [nm]	V_{oc} [mV]			I_{sc} [μA]			Observación
CdS	70	100	982	972	976	2.7	2.1	2.4	Mejor V_{oc}
		240	930	940	935	2.8	2.7	2.3	
		320	912	910	880	2.5	2.3	2.1	
CdS/CdO	70	100	886	856	892	3.7	2.9	3.3	100 mV menor con CdS/CdO
		240	846	847	842	1.8	1.7	1.8	
		320	804	816	794	1.5	1.4	1.5	
CdS	120	100	904	890	960	2.1	1.7	1.9	
		240	915	930	920	2.6	2.1	1.7	
		320	-	880	870	1.3	1.6	1.6	
CdS/CdO	120	100	560	790	875	2.5	2.2	2.3	
		240	834	836	836	1.1	1.1	1.3	
		320	760	790	746	1	0.9	0.9	
CdS	180	100	715	430	870	2.3	1.7	2.2	
		240	760	815	820	2.5	2.5	2	
		320	-	775	755	1.7	2.2	2.1	
CdS/CdO	180	100	470	710	820	3.2	2.6	2.2	
		240	770	770	780	1.4	1.4	1.5	
		320	740	700	705	1.2	1.1	1.1	
CdS	210	100	628	560	638	28	25	18	Cristalización parcial
		240	585	654	676	3.7	3.2	2.7	
		320	570	614	612	9.6	19.5	28.6	

Ventana	T [°C]	<i>d</i> [nm]	V_{oc} [mV]			I_{sc} [μ A]			Observación
CdS/CdO	210	100	413	663	760	3.9	3.1	3.3	
		240	692	693	685	1.5	1.5	1.5	
		320	634	474	518	1.1	1.1	1.2	
CdS	235	100	476	510	620	30	27	15	
		240	604	608	606	25	28	17	Cristalización general
		320	588	570	570	21	23	33	
CdS/CdO	235	100	612	620	627	76	52	67	
		240	582	586	586	28	26	27	
		320	576	565	445	19	16	14	
CdS	275	100	433	-	300	60	40	47	V_{oc} inestable
		240	504	527	520	38	41	25	
		320	514	530	550	39	38	50	
CdS/CdO	275	100	598	591	602	174	122	150	Mejor estructura
		240	548	545	553	50	48	48	
		320	524	508	434	33	25	26	
CdS	300	100	350	-	253	40	27	33	V_{oc} inestable
		240	492	522	512	28	28	17	
		320	498	517	528	27	25	24	
CdS/CdO	300	100	574	561	578	183	132	154	V_{oc} estable
		240	515	513	518	40	38	39	
		320	504	509	236	40	49	39	

En la tabla 5.2 se logra apreciar la reducción de V_{oc} de las celdas al incrementar la temperatura del tratamiento térmico. Se corrobora que el CdS horneado en aire a 450°C promueve la formación de CdO y por lo tanto reducción de su $E_g(\text{CdS/CdO}) = 2.45 \text{ eV}$, esta variación causa una diferencia de 100 mV cuando $T < 100^\circ\text{C}$.

El tratamiento térmico $T > 235^\circ\text{C}$ beneficia la estabilidad de la celda solar, a esta temperatura la diferencia de V_{oc} entre diferentes electrodos solo es de 20 mV. Respecto a espesor de la capa ventana se verifica que con el menor espesor $d = 100 \text{ nm}$ de CdS/CdO se logra mayor I_{sc} , esta variación destaca entre todas las muestras cuando $T > 235^\circ\text{C}$, ver figura 5.6.

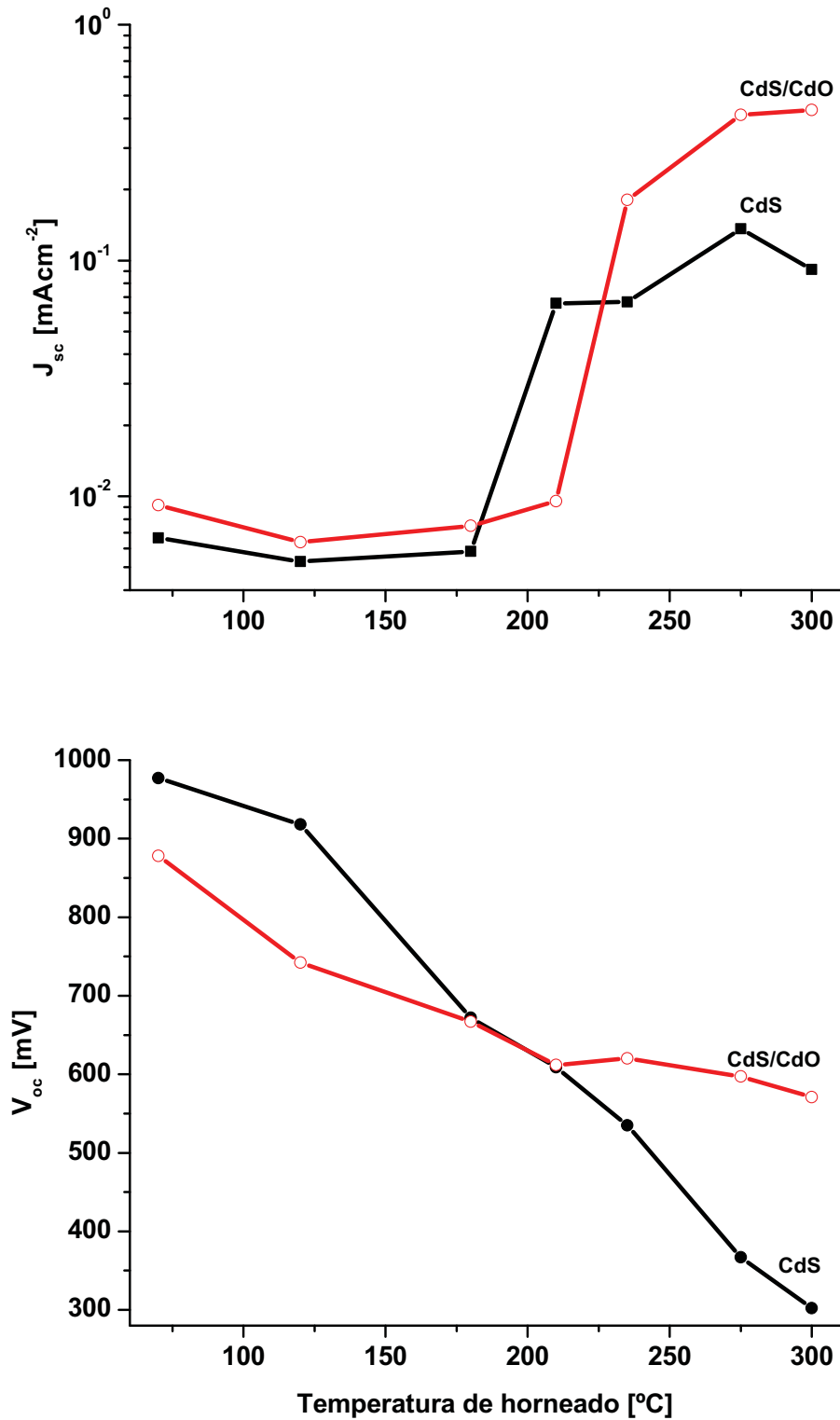


Figura 5.6: Promedio de V_{oc} y J_{sc} evaluado para celdas solares con CdS o CdS/CdO de espesor $d = 100$ nm como función de temperatura de horneado.

Al hornear la celda a $T = 275^\circ\text{C}$ es posible apreciar que el CdS de $d = 100\text{ nm}$ presenta problema de estabilidad de V_{oc} . Este parámetro se estabiliza al utilizar espesor $d > 200\text{ nm}$ pero la densidad de corriente del dispositivo se comprometida.

A la misma temperatura con capa ventana CdS/CdO de menor espesor la celda solar no sufre inestabilidad de V_{oc} y la densidad de corriente es mayor. En esta configuración se recomienda utilizar el menor espesor posible ya que el tratamiento térmico le brinda mayor estabilidad a la estructura fotovoltaica, es posible explorar a un menor espesor pero se corre el riesgo de perder la estabilidad de la celda solar.

En las figuras 5.7, 5.8 y 5.9 es posible observar el comportamiento de las curvas IV a distinta temperatura de tratamiento térmico. Es importante observar cómo I_{sc} de las celdas con CdS/CdO destaca sobre las celdas con solo CdS.

70°C Celda solar sin tratamiento térmico

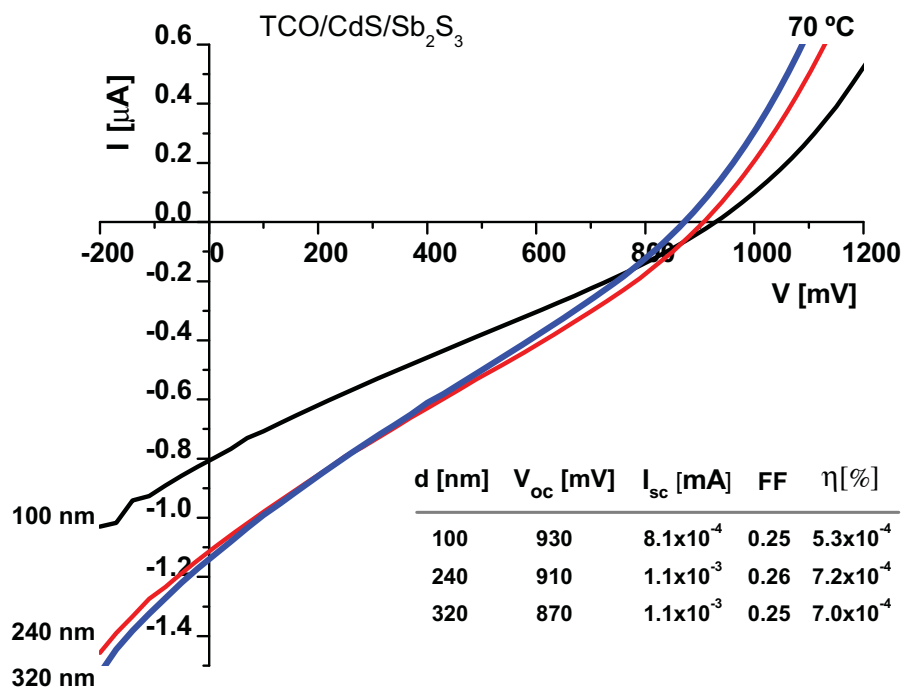
La corriente en corto circuito I_{sc} al utilizar CdS con y sin tratamiento térmico son similares, ver figura 5.7. El factor de forma de las curva IV correspondientes es: $FF \sim 0.26$ y $V_{oc} > 800\text{ mV}$, además la caída de voltaje observada en el estudio de V_{bi} (sección 2.2) al utilizar CdS de menor E_g es muy notorio.

235°C Celda solar con tratamiento térmico

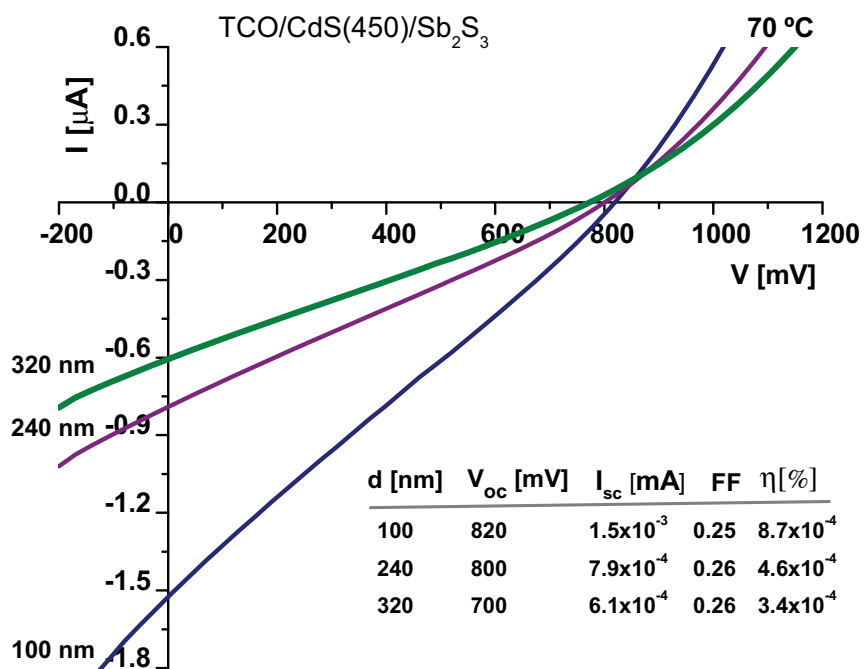
Al someter a tratamiento térmico las celdas solares, se promueve la recristalización del material absorbedor y la reducción de esfuerzos internos de la capa ventana. Existe reducción de E_g para CdS, en cambio a esta temperatura aun no se promueve la fase policristalina de Sb_2S_3 . Por lo tanto la reducción de V_{oc} se debe a la reducción de E_g en CdS desde 2.65 eV a 2.6 eV .

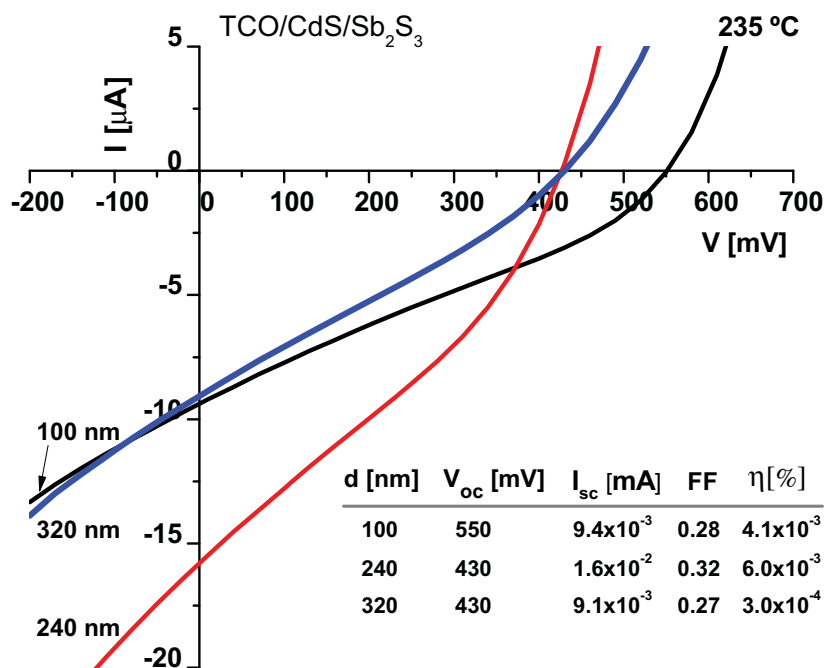
La densidad de corriente aumenta un orden de magnitud $I_{sc} = 16\ \mu\text{A}$ para CdS y $I_{sc} = 39\ \mu\text{A}$ para CdS(450) con tratamiento térmico. De acuerdo a la figura 5.8 solo se puede apreciar el aumento de I_{sc} por la reducción de espesor de CdS(450).

El V_{oc} de los tres electrodos en las celdas solares con CdS(450) son homogéneas y presentan mayor voltaje que las celdas que cuentan con CdS sin tratamiento térmico. Esta observación conduce a que el tratamiento térmico de la película de CdS mejora los parámetros obtenidos de la celda solar.

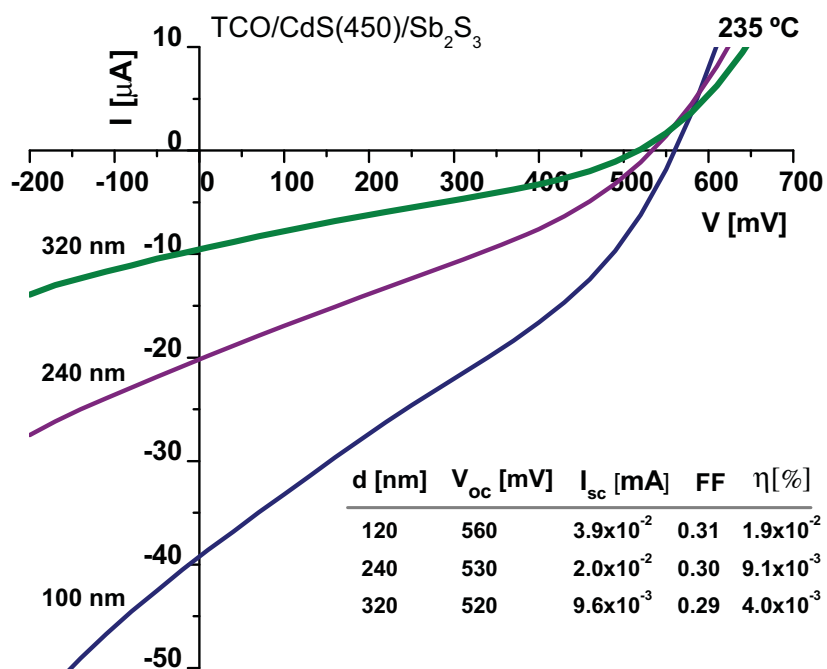


(a) CdS sin tratamiento térmico previo.

(b) CdS con tratamiento térmico en presencia de O_2 , $T = 450$ durante 15 minFigura 5.7: Curva IV de celdas solares con variación de espesor de la capa ventana:
 $T = 70^\circ C$ durante 15 min



(a) CdS sin tratamiento térmico previo

(b) CdS con tratamiento térmico en presencia de O_2 , $T = 450$ durante 15 minFigura 5.8: Curva IV de celdas solares con variación de espesor de capa ventana:
 $T = 235$ °C en aire durante 15 min

300 °C Celda solar con tratamiento térmico

Al llegar a la temperatura $T > 280^\circ C$ la temperatura promueve la cristalización de Sb_2S_3 y por lo tanto la disminución de $E_g(Sb_2S_3)$ es visualmente apreciable; las celdas se tornan a un color café oscuro. De acuerdo al tratamiento térmico recibido $T = 300^\circ C$, la E_g de CdS sin tratamiento térmico disminuye a $E_g = 2.59$ eV, ver figura 4.7. Mientras, la brecha de energía de Sb_2S_3 disminuye desde 2.2 eV en fase amorfa hasta 1.7 eV [43].

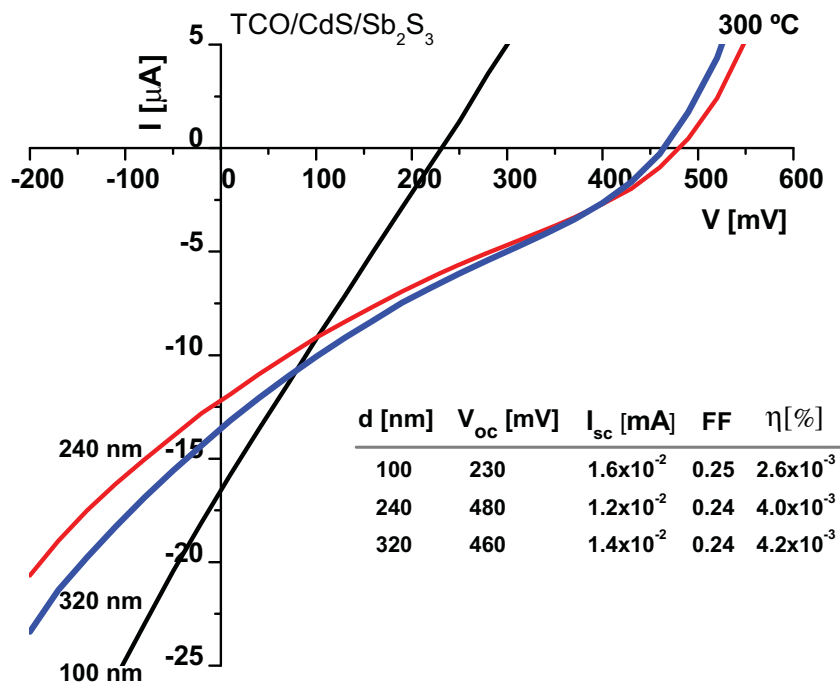
Al observar el V_{oc} en la figura 5.9 es muy notorio que las celdas con CdS(450) con tratamiento térmico presentan mayor homogeneidad y mayor corriente $I_{sc} = 0.110$ mA para $d = 100$ nm. Sin embargo, el análisis de la sección 3.2.3 en el cual se utilizan parámetros de CdS y Sb_2S_3 sometidos a tratamiento térmico predice que utilizar un CdS(450) perjudicará el FF de la curva IV . Este efecto es debido al aumento de afinidad electrónica de CdS y por lo tanto se rompe la regla de las afinidades $\chi(TCO) \simeq \chi(CdS) \simeq \chi(Sb_2S_3)$.

El efecto de someter CdS a tratamiento térmico para terminar la celda solar con la recristalización de Sb_2S_3 no es la adecuada ya que el FF disminuye a 0.2 y muestran una curva IV en forma de S. El fenómeno puede ser explicado debido al aumento de la barrera de contacto en la interface del TCO/CdS o la interface CdS/ Sb_2S_3 . Este análisis no se utilizó para caracterizar las celdas.

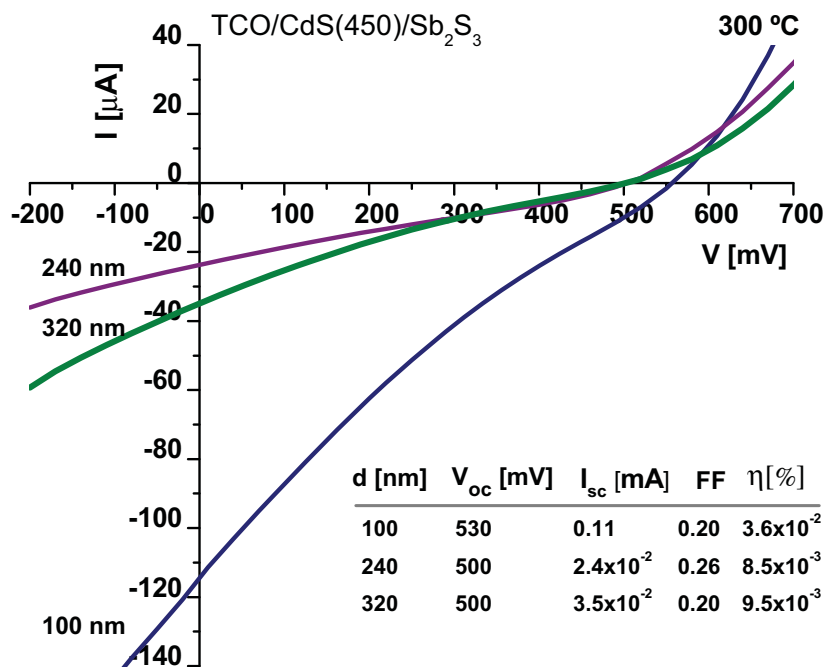
El aumento de I_{sc} de dos órdenes de magnitud comparando con la muestra a $70^\circ C$ corresponde al tratamiento térmico de CdS ya que se modifica la estructura cristalina ver figura 4.4 y se promueve la desaparición de centros de recombinación (figura 4.10) ya que el experimento de fotorrespuesta muestra una caída abrupta al dejar de iluminar. Aun con menor transmitancia el CdS con tratamiento térmico $T = 450^\circ C$ muestra mejores parámetros de curva IV , siempre y cuando se utilice un espesor que no mayor a 200 nm, ver figura 5.5

Recomendaciones:

- Utilizar tratamiento térmico de CdS $T = 400^\circ C$ en aire con espesor $d = 100$ nm para promover la disminución de esfuerzos internos de la red cristalina y la eliminación de centros de recombinación. A esta temperatura se evita la formación de CdO, ver figura 4.4.
- El punto de cristalización de Sb_2S_3 es un factor de diseño de la celda solar y se debe procurar disminuir $T < 280^\circ C$ para obtener $FF > 0.3$
- Los electrodos de grafito deben ser sometidos a tratamiento térmico junto con la celda solar, para aprovechar el proceso de cristalización de Sb_2S_3 y reducir su $R_{\square} \sim 10 \Omega$. Es recomendable utilizar pintura de plata sobre el electrodo para asegurar el valor de I_{sc} .



(a) CdS sin tratamiento térmico previo



(b) CdS con tratamiento térmico en aire, $T = 450$ durante 15 min

Figura 5.9: Curva IV de celdas solares con variación de espesor (d) de la capa ventana: $T = 300$ °C en aire durante 15 min

5.2.3 Variación de capa ventana: CdO

Las celdas solares fueron desarrolladas con CdS de 150 nm de espesor sobre sustrato *TEC15*. El sustrato presenta mejor transmitancia en la región visible del espectro electromagnético, ver sección 4.1. Posteriormente se promovió la formación de CdO al utilizar $T = 450^\circ C$ durante 15, 45, 90, min de tratamiento térmico en aire.

En la figura 5.10 se puede apreciar el comportamiento de las curvas *IV* antes y después de ser sometida a tratamiento térmico. Todas las muestras mantienen una curva *IV* con forma de S la cual ha sido observada en la figura 5.9. Es posible que el cambio de sustrato haya promovido la forma tipo S de la curva *IV* desde un inicio a $T = 70^\circ C$.

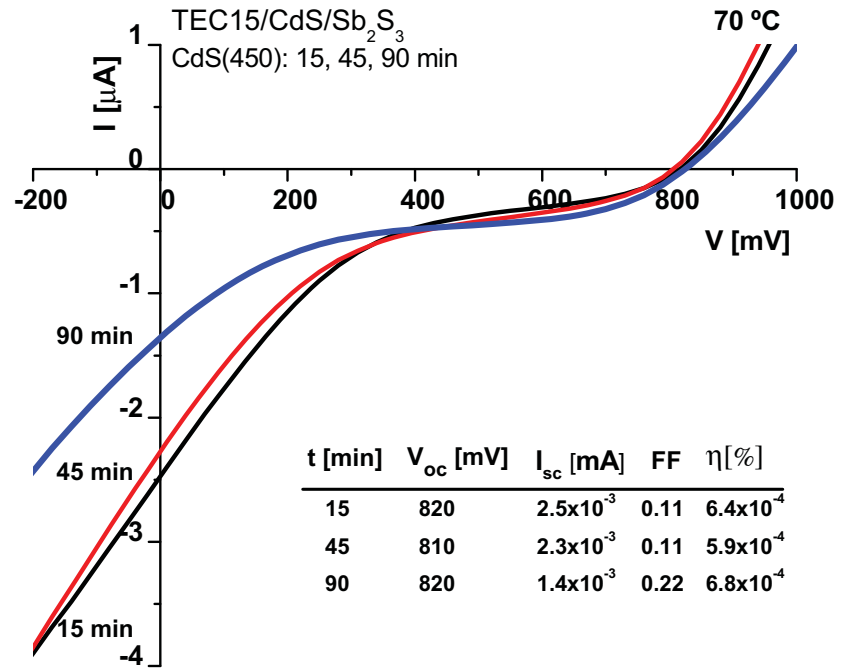
Se puede observar que el V_{oc} antes de someter a tratamiento térmico se encuentra en el mismo intervalo que las celdas solares de la figura 5.7 $V_{oc} \sim 800$ mV al utilizar la misma condición de CdS(450). Al someter estas celdas a tratamiento térmico $T = 300^\circ C$, el V_{oc} disminuye a 660 mV. De esta manera podemos indicar que el cambio de TCO de *PPG* ($R_{\square} = 40 \Omega$) a *TEC15* ($R_{\square} = 15 \Omega$) ayuda al incremento del voltaje interno de la celda solar.

Recomendaciones:

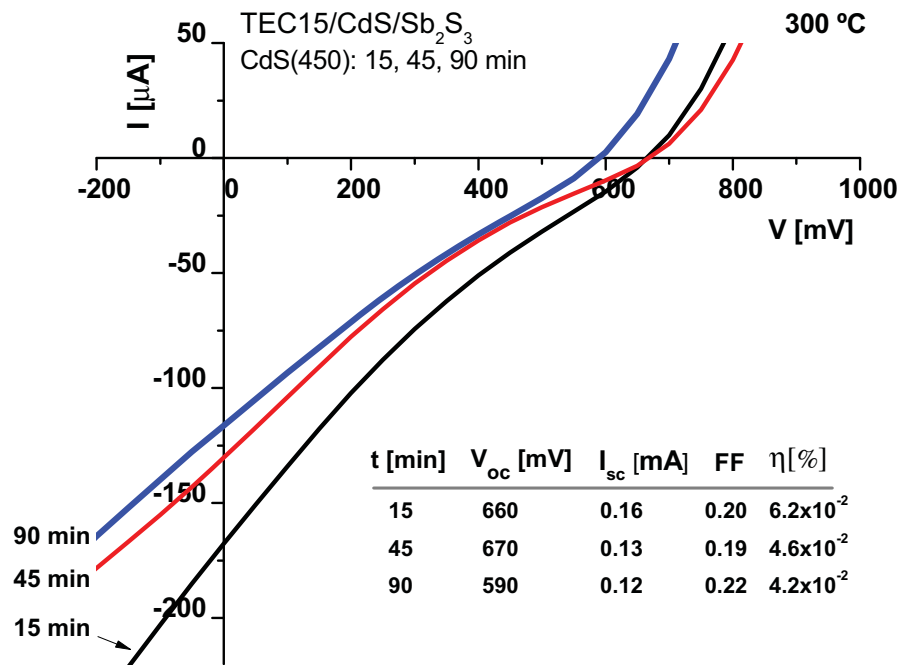
- Al utilizar el TCO *TEC15* es posible obtener 100 mV más que el sustrato *PPG*.
- El tratamiento térmico de CdS es importante para disminuir la retención de portadores fotogenerados y obtener mejor $I_{sc} \sim 0.16$ mA.
- Utilizar espesor $100 \text{ nm} < d < 200 \text{ nm}$ con tratamiento térmico con $T = 400^\circ C$ para evitar la formación de CdO.

Durante el desarrollo de la celda solar se ha observado que el paso con mayor importancia es el tratamiento térmico de la celda solar; en este apartado se observó el comportamiento al utilizar $T > 280^\circ C$ en aire. Los electrodos al ser sometidos a tratamiento térmico junto a Sb_2S_3 podrían impurificar la última capa del absorbedor $Sb_2S_3:C$ [50].

Sin duda el tratamiento térmico en aire supone una técnica económica ya que se realiza en mufla y no necesita de vacío. Sin embargo, durante la parte experimental se pudo observar que no existe control sobre la tasa de calentamiento y enfriamiento. Además las estructuras son propensas a recibir choque térmico.



(a) Estructura fotovoltaica TEC15/CdO(150)/Sb₂S₃(500 nm), tratamiento térmico T = 70 °C



(b) Estructura fotovoltaica TEC15/CdO(150)/Sb₂S₃(500 nm), tratamiento térmico T = 300 °C

Figura 5.10: Curva IV de celdas solares con capa ventana: CdO, T = 450 °C en aire y variación de la duración de tratamiento térmico t = 15, 45, 90 min

5.3 CELDAS SOLARES CON PELÍCULA DELGADA DE Sb_2S_3 -Ag

En la sección 2.4 se realizó un breve análisis de resistencia interna de la celda solar y se considera que tanto el electrodo de grafito con $R_{\square} \sim 1 \text{ k}\Omega$ y Sb_2S_3 con $\rho = 6.17 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ son los materiales con mayor r_s aportando $2.5 \Omega \text{ cm}^2$ y $13.27 \Omega \text{ cm}^2$ respectivamente. Posteriormente en la simulación de la heterounión $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$ se observó que las barreras de contacto debido a la diferencia de $\chi(\text{CdS}) - \chi(\text{TCO}) = \Delta\chi \sim 0.4 \text{ eV}$ limitan el flujo de corriente a través del dispositivo.

La metodología propuesta para las celdas solares, ver figura 5.2 asegura electrodos de grafito con $R_{\square} < 100 \Omega$ por lo tanto podemos descartar que el bajo FF de la celda solar se debe a r_s del electrodo de grafito. De esta manera solo hace falta estudiar el comportamiento de curva IV de la celda solar al reducir resistividad de Sb_2S_3 . En la figura 5.11 se puede observar el diseño de las estructuras fotovoltaicas.

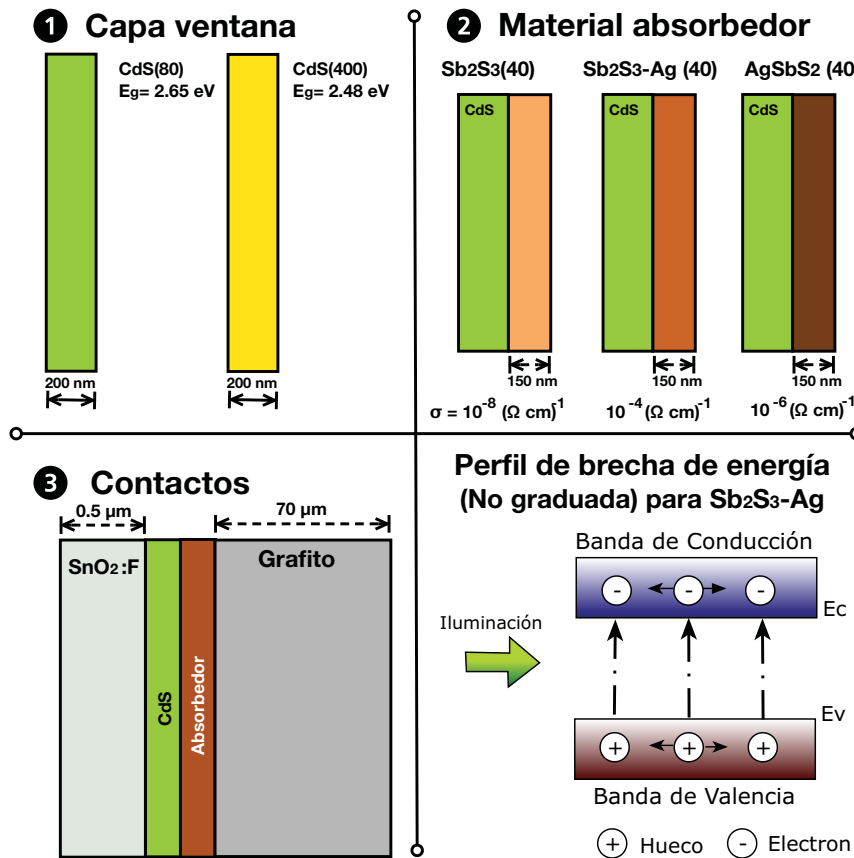


Figura 5.11: Diseño de celda solar tipo n-p, unión abrupta de dos semiconductores $\text{CdS}/\text{Sb}_2\text{S}_3$. Se promueve la variación de fotoconductividad del material absorbedor Sb_2S_3 , Sb_2S_3 -Ag y AgSbS_2 .

El tratamiento térmico es un factor importante para asegurar $\Delta\chi < 0.4 \text{ eV}$ de acuerdo a la interface TCO/CdS y obtener un buen FF .

El estudio de las celdas solares se realiza con tratamiento térmico a $T < 280^\circ\text{C}$ en un horno de N_2 con control de temperatura constante; ver figura 4.18 para la etapa de calentamiento y figura 4.19 para el enfriamiento. Respecto al tratamiento térmico de CdS se propone utilizar CdS(400) sometido a tratamiento térmico en aire a $T = 400^\circ\text{C}$ para evitar la formación de CdO, ver figura 4.4.

5.3.1 Celda solar con Sb_2S_3 a 40°C

El depósito químico de $\text{Sb}_2\text{S}_3(40)$ promueve una precipitación más rápida por lo que el espesor de película durante 1 h sólo alcanza aproximadamente 150 nm. De acuerdo a su conductividad $\sigma = 10^{-8}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ la reducción de espesor de Sb_2S_3 es deseable para reducir r_s de la celda solar.

En este experimento se incorpora CdS(400) con tratamiento térmico como variación de capa ventana para comparar el comportamiento de celdas solares. En la tabla 5.4 se encuentran los parámetros V_{oc} e I_{sc} que se obtienen sobre seis electrodos colocados en diferentes posiciones, antes y después del tratamiento térmico a $T = 260^\circ\text{C}$ en N_2 a 10 Torr durante 15 min.

Tabla 5.4: Parámetros de celdas solares con $\text{Sb}_2\text{S}_3(40)$, medición sobre seis electrodos de área = 0.36 cm^2 con fuente de iluminación, lampara tungsteno-halógeno. Estructura $\text{TEC15}/\text{CdS}(200\text{ nm})/\text{Sb}_2\text{S}_3(40)/\text{C}$

Material	T [$^\circ\text{C}$]	mol – Ag %	V_{oc} [mV]		I_{sc} [μA]		Observación
CdS	70	0	854	853	5	7	V_{oc} estable
			856	842	6	8	
			717	828	4	6	
CdS(400)	70	0	733	540	3	5	V_{oc} inestable
			340	440	4	4	
			294	732	4	4	
CdS	260	0	563	565	220	360	
			540	542	240	310	
			540	540	250	240	
CdS(400)	260	0	576	570	360	280	V_{oc} estable. $J_{sc} = 1.36\text{ mA}/\text{cm}^2$ casi doble en promedio comparado con solo CdS.
			574	576	490	490	
			570	580	370	470	

En la figura 5.12 se puede apreciar el comportamiento de la curva IV iluminadas con lampara de tungsteno-halógeno poder comparar con los parámetros de las curvas antes reportadas. Este procedimiento asegura la misma intensidad de iluminación en todas las mediciones.

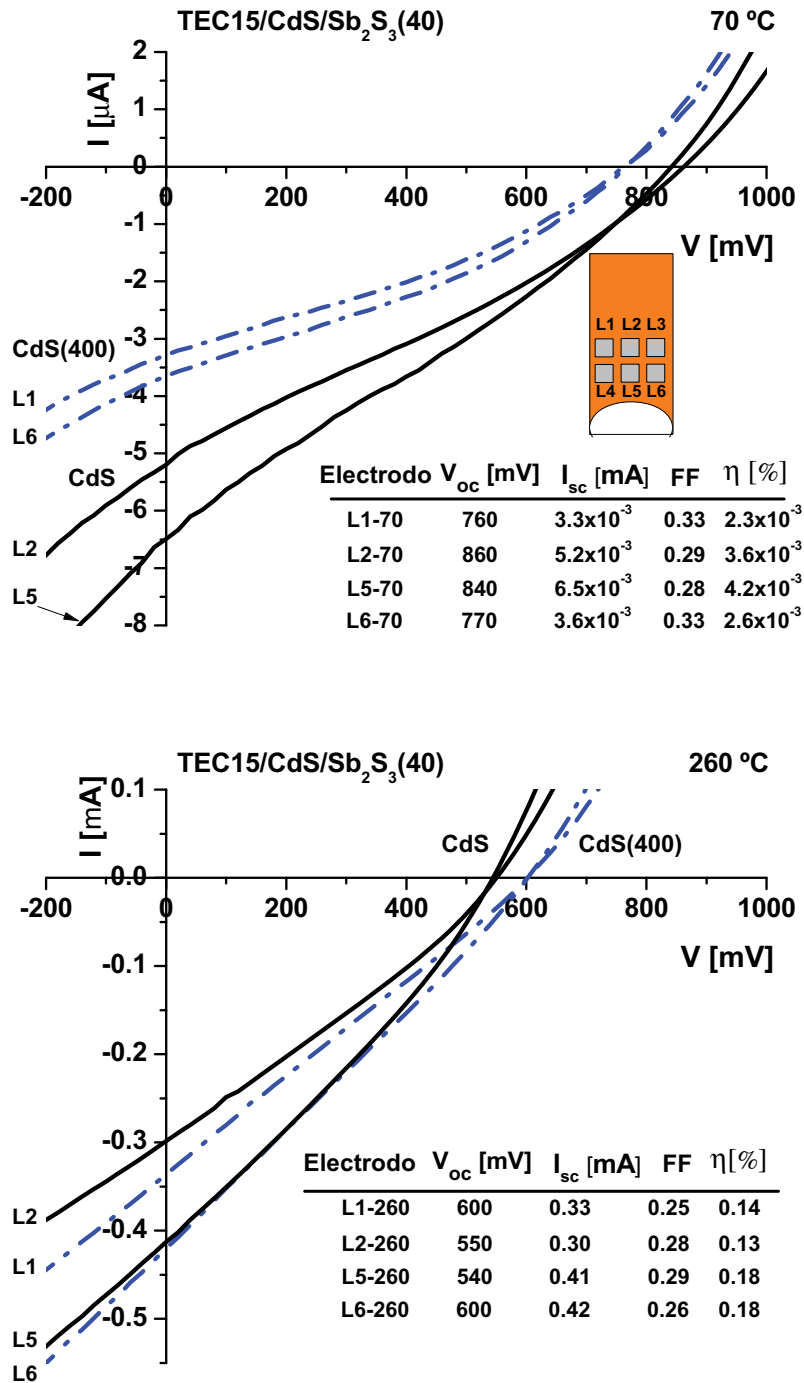


Figura 5.12: Curva IV de celda solar con $Sb_2S_3(40)$ con variación de capa ventana. TEC15/CdS(200 nm)/ $Sb_2S_3(40)$ /C antes y después del tratamiento térmico en N_2

Las propiedades de la celda solar mejoran sustancialmente al utilizar tratamiento térmico en N_2 respecto al tratamiento térmico en aire. Sin embargo, el espesor de $Sb_2S_3(40)$ es menor en comparación con los experimentos realizados en la sección 5.2.1.

Después de someter a tratamiento térmico $T = 260^\circ C$ es apreciable que el V_{oc} de las celdas que incorporan CdS(400) aportan mejor V_{oc} en comparación a CdS sin tratamiento térmico previo. De acuerdo a los parámetros obtenidos de las curvas IV se puede observar que el FF no mejora al utilizar $Sb_2S_3(40)$ con menor espesor, se espera que el aumento de fotoconductividad observado en las películas Sb_2S_3 -Ag logre el incremento de FF .

5.3.2 Celdas solares con Sb_2S_3 -Ag a $40^\circ C$

En la sección 4.3 se trabajó en la incorporación de Ag en Sb_2S_3 para obtener aumento de σ_{light} . Al realizar la caracterización eléctrica se logró identificar que las absorbedores que contienen Ag – mol % de 0.13 % y 0.43 % muestran $\sigma_{light} = 1.4 \times 10^{-4} \Omega^{-1} cm^{-1}$ y $1.5 \times 10^{-5} \Omega^{-1} cm^{-1}$ respectivamente que equivale a un aumento de hasta 4 ordenes de magnitud en comparación con $\sigma_{light}(Sb_2S_3) \sim 10^{-8} \Omega^{-1} cm^{-1}$.

En la estructura fotovoltaica $TEC15/CdS(200\text{ nm})/Sb_2S_3\text{-Ag}(40)/C$ se incorporan los dos tipos de capa ventana: CdS y CdS(400) con tratamiento térmico a $400^\circ C$ en aire. En la tabla 5.6 se muestran los parámetros I_{sc} y V_{oc} de las estructuras al ser iluminadas mediante una lámpara de tungsteno-halógeno.

Tabla 5.6: Parámetros de celdas solares $TEC15/CdS(200\text{ nm})/Sb_2S_3\text{-Ag}(40)/C$ con Sb_2S_3 -Ag; medición con fuente de iluminación: lampara tungsteno-halógeno o bajo radiación solar. Área = 0.36 cm^2 , estructura

Material	T [$^\circ C$]	Ag – mol %	V_{oc} [mV]		I_{sc} [μA]		Iluminación
CdS	70	0.13	858	815	14	8	Radiación solar
			867	795	13	14	
			845	690	13	12	
CdS(400)	70	0.13	737	812	13	13	Radiación solar
			250	815	8	15	
			430	733	10	10	
CdS	70	0.43	748	680	5	4	Tungsteno-halógeno
			623	776	5	5	
			140	80	4	4	

Material	T [°C]	Ag – mol %	V_{oc} [mV]		I_{sc} [μA]		Iluminación
CdS(400)	70	0.43	290	284	5	4	Tungsteno-halógeno
			692	783	8	8	
			782	780	5	6	
CdS	260	0.13	650	522	452	224	$J_{sc} = 1.25 \text{ mA/cm}^2$
			640	584	448	402	Radiación solar
			659	654	450	394	
CdS(400)	260	0.13	659	656	607	660	Radiación solar
			650	650	466	666	$J_{sc} = 1.85 \text{ mA/cm}^2$;
			630	630	450	478	$V_{oc} = 650 \text{ mV}$
CdS	260	0.43	572	574	540	430	Radiación solar
			588	570	580	580	$J_{sc} = 1.61 \text{ mA/cm}^2$
			570	580	540	500	
CdS(400)	260	0.43	590	587	780	620	Radiación solar
			584	586	980	900	$J_{sc} = 2.72 \text{ mA/cm}^2$
			587	593	710	800	$V_{oc} = 590 \text{ mV}$ mejor resultado.

Los parámetros de la tabla 5.6 muestran que las celdas antes con CdS(400) con tratamiento térmico presentan mejores propiedades respecto a I_{sc} y V_{oc} . El incremento de J_{sc} al ingresar mayor cantidad de Ag es palpable. De esta forma se observa la siguiente relación, al considerar el área de los electrodos :

- CdS(400)/ Sb_2S_3 : $V_{oc} = 576 \text{ mV}$, $J_{sc} = 1.37 \text{ mA/cm}^2$
- CdS(400)/ $Sb_2S_3-Ag(0.13)$: $V_{oc} = 650 \text{ mV}$, $J_{sc} = 1.85 \text{ mA/cm}^2$
- CdS(400)/ $Sb_2S_3-Ag(0.43)$: $V_{oc} = 584 \text{ mV}$, $J_{sc} = 2.72 \text{ mA/cm}^2$

El comportamiento de las celdas solares con Sb_2S_3-Ag de 0.13 % y 0.43 % de Ag – mol% sometida a tratamiento térmico $T = 260^\circ C$ se puede apreciar en la figura 5.13. El incremento de densidad de corriente es importante, pero aun no se consiguió mejorar el FF de las celdas con un absorbedor de mejor σ_{light} .

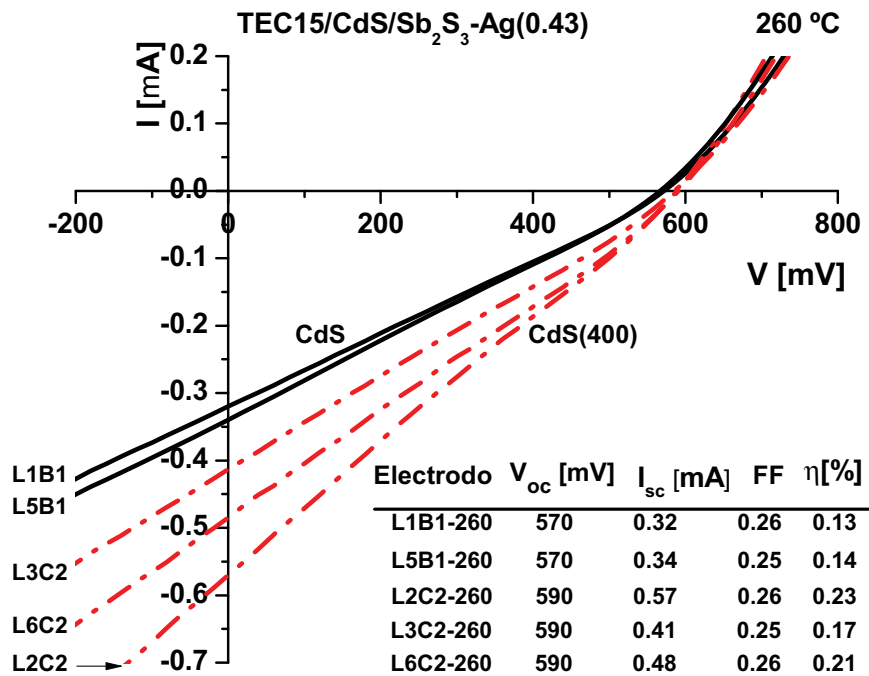
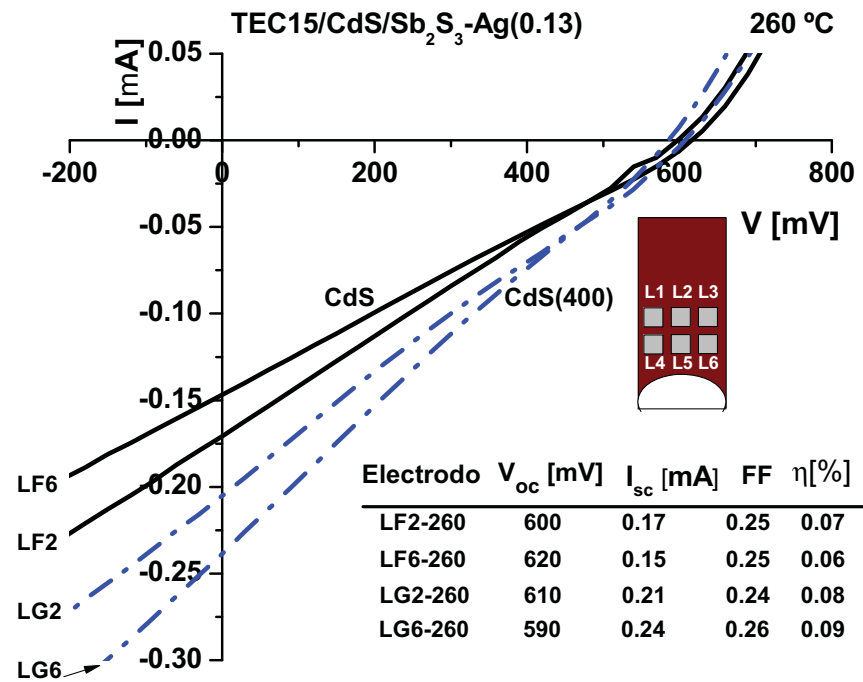


Figura 5.13: Curva IV de celda solar con Sb₂S₃-Ag con variación de capa ventana (B1, F6, F2 corresponden a CdS). Estructura fotovoltaica TEC15/CdS(200 nm)/Sb₂S₃-Ag/C antes y después del tratamiento térmico en N₂.

Al realizar caracterización *IV* de las celdas solares se puede notar el incremento de I_{sc} pero el *FF* disminuye respecto a las celdas con $Sb_2S_3(40)$ sin incorporación de Ag. Esto demuestra que al aumentar σ_{light} del material absorbedor no se consigue mejorar r_s de la celda solar. El V_{oc} de ambas condiciones se encuentra en $V_{oc} \sim 600$ mV; en cambio las celdas con CdS(400) dominan en I_{sc} .

De acuerdo a la caracterización estructural de Sb_2S_3 -Ag y Sb_2S_3 su DRX es similar, ver figura 4.13. Esta es una razón por el cual no se modifica el *FF* de las celdas solares. Por lo tanto se puede inferir que el único método para mejorar *FF* es modificar la estructura cristalina del material absorbedor.

5.3.3 Celdas solares con $AgSbS_2$ a 40 °C

El compuesto ternario $AgSbS_2$ se consigue al introducir 44 % de Ag – mol % dentro de la solución de reacción, ver sección 4.3 esto no implica que esta cantidad de Ag se incorpora en la película. De acuerdo al patrón de difracción de rayos x, el uso de 22 % de Ag – mol % promueve la formación de una mezcla de fases como Sb_2S_3 , Ag_3SbS_3 y $AgSbS_2$.

En la tabla 5.8 se presentan los parámetros V_{oc} e I_{sc} para las celdas solares con estructura $TEC15/CdS(200\text{ nm})/Sb_2S_3\text{-Ag}(22)/C$ bajo radiación solar. El material absorbedor incorpora 22 % de Ag – mol % por lo que se considera como Ag_3SbS_3 .

Tabla 5.8: Parámetros de celdas solares $TEC15/CdS(200\text{ nm})/Sb_2S_3\text{-Ag}/C$ con $Sb_2S_3\text{-Ag}(22)$, medición bajo radiación solar de seis electrodos con área = 0.36 cm².

Material	T [°C]	Ag – mol %	V_{oc} [mV]		I_{sc} [μ A]		Iluminación
CdS	70	22	850	750	11	8	Radiación solar
			804	752	9	10	
			780	756	8	9	
CdS	260	22	621	630	120	98	Radiación solar
			613	614	124	125	
			614	617	125	100	

Al someter las celdas solares a tratamiento térmico de 260 °C solo se observa una disminución de 200 mV de V_{oc} en las celdas que incorporan Ag_3SbS_3 e I_{sc} solo aumento hasta 120 μ A. El valor de I_{sc} puede incrementar al utilizar CdS(400) con tratamiento térmico, pero no es caso de estudio

para este experimento. En la figura 5.14 se puede observar el comportamiento de las curvas IV bajo dos tratamientos térmicos.

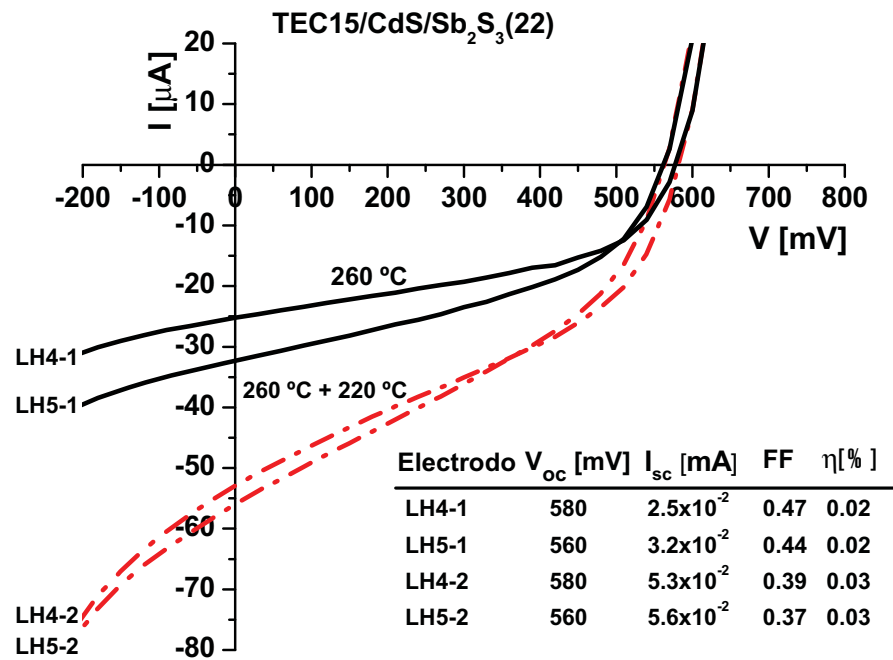


Figura 5.14: Curva IV de celdas solares $TEC15/CdS(200\text{ nm})/Sb_2S_3-Ag(22)/C$ sometidas a dos tratamientos térmicos acumulados. Se puede observar la disminución de FF al someter la celda solar a un segundo tratamiento térmico $T = 220^\circ\text{C}$.

Las celdas solares al ser sometidas a un segundo tratamiento térmico $T = 220^\circ\text{C}$ durante 15 min aumentan su I_{sc} pero perjudican el FF . De acuerdo a la caracterización eléctrica del material absorbedor $\sigma_{light} \sim 10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$ de $Sb_2S_3-Ag(22)$ es superior a $\sigma_{light} \sim 10^{-8}\Omega^{-1}cm^{-2}$ del Sb_2S_3 sin incorporación de Ag. Sin embargo, este no es la razón por el cual $FF > 0.3$ y ha sido demostrado en la sección 5.3.2.

El factor más importante es el cambio de la composición y estructura cristalina del material; al incorporar una mezcla de fases se promueve la transición de una estructura cristalina ortorrómbica del Sb_2S_3 a estructura cubica del compuesto ternario $AgSbS_2$.

La temperatura de tratamiento térmico ejerce un papel importante; se pudo observar que la fase policristalina se obtiene a $T < 260^\circ\text{C}$. Este proceso debe ser optimizado para que las celdas solares al ser sometidas a menor temperatura logren aumentar su FF con un I_{sc} atractivo.

El compuesto ternario se incorporó al término de esta investigación ya que contiene una mayor cantidad de Ag – mol % de 44 % y representa una mejoría respecto a $E_g = 1.76$ eV. En la tabla 5.10 se presentan los parámetros V_{oc} e I_{sc} para las estructuras fotovoltaicas con $AgSbS_2$ como material absorbente en las celdas solares sometidas a tratamiento térmico acumulado para observar el comportamiento del FF. En la figura 5.15 se muestra el comportamiento de las curvas IV.

Tabla 5.10: Parámetros de celdas solares $TEC15/CdS(200\text{nm})/AgSbS_2/C$ con 44 % Ag – mol % en la solución, medición de seis electrodos con área = 0.36 cm^2 bajo radiación solar.

Material	T [°C]	Ag – mol %	V_{oc} [mV]		I_{sc} [μ A]		Observación
CdS	70	44	16	6	5	5	Mal V_{oc}
			7	5	2	2	
			3	3	2	2	
CdS(400)	70	44	26	4	5	2	Mal V_{oc}
			16	4	4	2	
			8	2	5	2	
CdS	220	44	120	350	49	66	Recuperación de V_{oc}
			50	400	38	59	Aumento de I_{sc}
			40	340	40	85	
CdS(400)	220	44	400	390	48	52	V_{oc} estable
			384	392	48	52	
			411	393	31	33	
CdS	260	44	135	122	100	160	V_{oc} inestable
			98	160	130	140	
			74	90	140	160	
CdS(400)	260	44	425	400	172	172	V_{oc} estable
			435	420	168	167	Mejor I_{sc}
			427	370	109	108	

Aun cuando los parámetros iniciales son pobres, estos recuperan su valor al recibir tratamiento térmico.

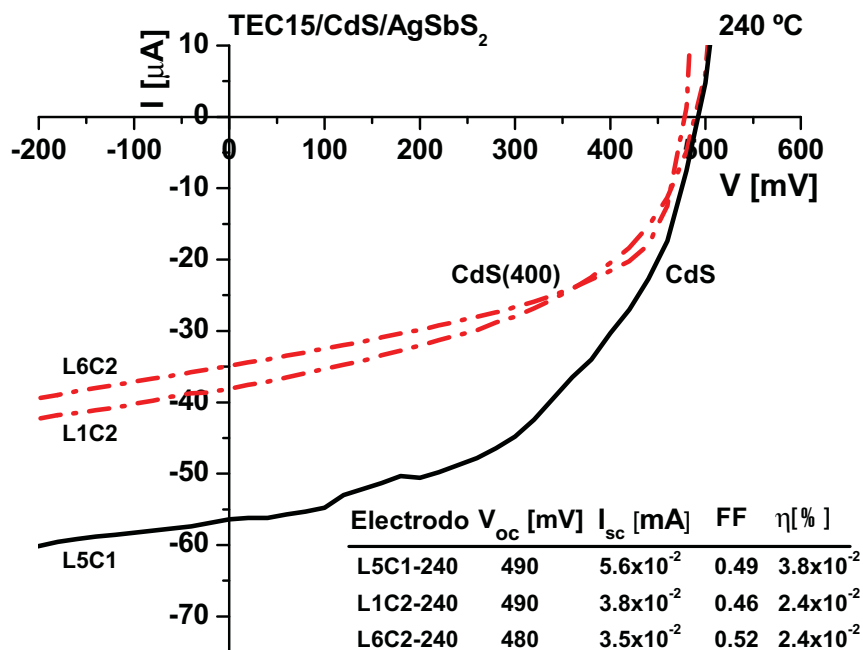
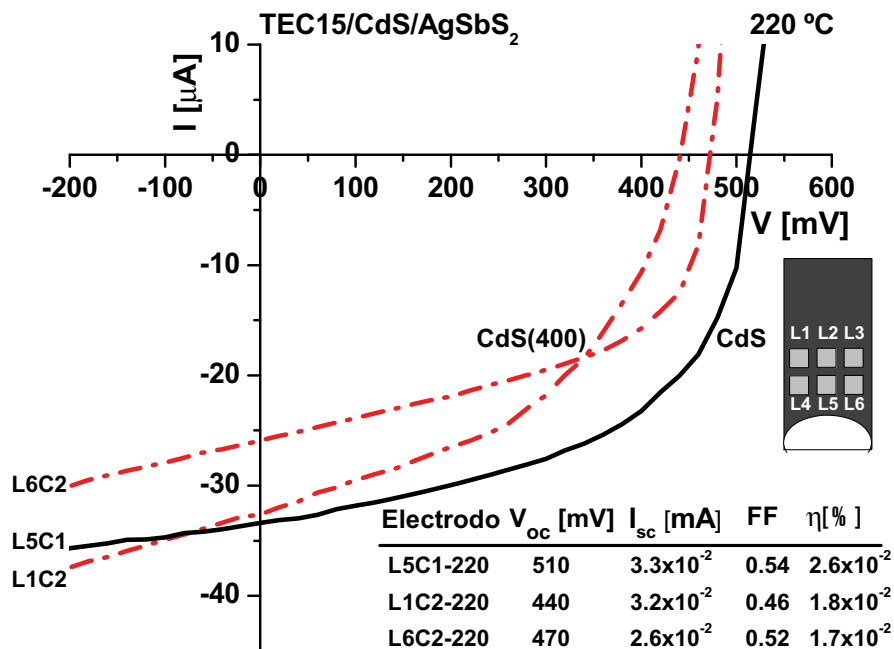


Figura 5.15: Comportamiento de curva IV de la estructura fotovoltaica: TEC15/CdS(200 nm)/AgSbS₂/C con tratamiento térmico en N₂ 220 °C y 240 °C. Se realizó variación de capa ventana (C1 corresponde a CdS y C2 a CdS(400) con tratamiento térmico previo en aire a 400 °C).

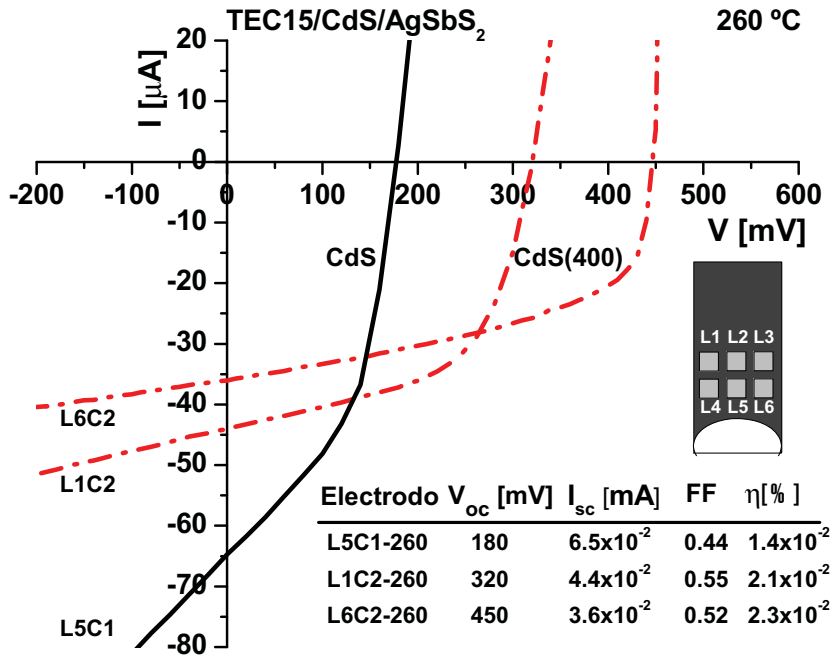


Figura 5.16: Cueva IV al someter a tratamiento térmico en N_2 la estructura fotovoltaica TEC15/CdS(200 nm)/AgSbS₂/C : 240 °C

Las estructuras fotovoltaica con AgSbS₂ como material absorbedor presentan mejoría en el FF. Se considera que la celda solar adquiere mejor acoplamiento entre el CdS y AgSbS₂. En la tabla 5.10 se puede observar que estas celdas sin tratamiento térmico presentan mal V_{oc} . Este valor de $V_{oc} \sim 26$ mV nos hace suponer la presencia de AgS₂ en la heterounión antes de realizar el tratamiento térmico.

Al someter a tratamiento térmico $T = 260$ °C la celda solar con CdS pierde su estabilidad, ver tabla 5.10 y figura 5.16. Sin duda, someter a mayor temperatura las celdas solares perjudica el FF, este aspecto resulta en la necesidad de optimizar la temperatura de tratamiento térmico.

5.3.4 Conclusión

Es posible obtener mayor I_{sc} al utilizar menor espesor de capa ventana y queda claro que CdS necesita tratamiento térmico para proporcionar mayor estabilidad a las celdas solares. Respecto al material absorbedor se hace indispensable obtener $\alpha > 10^3 \text{cm}^{-1}$ para la región de su E_g , ver figura 4.15 y utilizar espesores $d \sim 1 \mu\text{m}$ para que ocurra 95% de absorción de fotones incidentes.

CONCLUSIÓN GENERAL Y TRABAJO FUTURO

La metodología utilizada para la reducción de r_s ayudo a encontrar mejor FF en las celdas solares de calcogenuros de antimonio pero se concluye que tanto la resistencia del electrodo trasero como la variación de fotoconductividad del material absorbedor no son la solución a r_s . La simulación realizada con el software SCAPS-1D en la sección 3.2.1 muestra que el bajo valor de FF se debe a la formación de barreras de contacto en la banda de conducción el cual impide la difusión de portadores de carga fotogenerados, ver figura 3.1.

Al analizar las celdas con $Sb_2S_3(22)$ y $AgSbS_2$ se puede deducir que la variación de FF ocurre cuando se modifica la estructura cristalina del material absorbedor, se cree que en la heterounión entre CdS y $Sb_2S_3(22)$ existe un mejor acoplamiento de redes cristalinas.

El factor de mayor impacto ha sido reducir la temperatura de tratamiento térmico para mejorar el FF , este aspecto se logró debido a la incorporación de Ag , al agregar $Ag - mol\% > 20\%$ en la solución de reacción la temperatura de recristalización del absorbedor disminuye, ver sección 4.3.

El tratamiento térmico a CdS en O_2 es recomendable para brindar mayor estabilidad a las estructuras, la temperatura requerida es $T < 400^\circ C$ para asegurar que no exista presencia de CdO . Al utilizar $CdS(400)$ con tratamiento térmico se propicia mejorar los esfuerzos internos de la red cristalina, menor E_g pero se obtiene mayor I_{sc} y un V_{oc} más homogéneo.

La densidad de corriente de las celdas solares no es adecuada, pero se ha identificado que el problema principal es la absorción de fotones en la región de E_g : $\alpha \sim 10^3-10^4 \text{ cm}^{-1}$, este aspecto muestra que el siguiente paso en la investigación es mejorar el espesor de $AgSbS_2$ y su tratamiento post-deposito.

Para finalizar en la tabla 5.12 se presenta un resumen de la mejores celdas solares de cada variación realizada: capa ventana y capa absorbedor. Se utiliza el FF obtenido de la caracterización de curva IV y los valores de I_{sc} y V_{oc} obtenidos bajo radiación solar. Este procedimiento es una aproximación a las condiciones standard de medición.

TRABAJO FUTURO

En el presente proyecto de investigación se logró mejorar el FF de las estructuras tipo $CdS/absorbedor/C$ al utilizar Sb_2S_3-Ag con $Ag - mol\% > 20\%$ dentro de la solución de reacción para producir los compuestos $AgSbS_2$ y Ag_3SbS_3 . Sin embargo, la absorción óptica del material es insuficiente, la absorción en estas películas delgadas se puede realizar por diferente métodos:

- Tratamiento térmico: Se debe investigar la recristalización del compuesto ternario $AgSbS_2$ al variar las tasas de calentamiento, enfriamiento y vacío de la cámara.
- Incremento de espesor: Este aspecto debe ser acompañado con el aumento de fotoconductividad e incremento del tamaño de grano para promover mejor difusión de portadores de carga fotogenerados en el absorbedor.
- Diseño híbrido: Es posible aumentar el coeficiente de absorción al cambiar la configuración de la celda solar y mantener espesores $d < 200\text{ nm}$; esto significa utilizar una capa no plana que mejore la absorción de fotones (estructuras fónicas).

El tratamiento térmico al material ventana CdS debe ser controlado respecto a la porción de O_2 en el ambiente ya que este elemento promueve la fotoconductividad del material, ver comparación entre atmósfera en aire y N_2 a $T = 400^\circ\text{C}$ figura 4.4 y 4.5. Al realizar tratamiento térmico a $T = 400^\circ\text{C}$ disminuyen los centros de recombinación pero disminuye la fotoconductividad. De esta manera se debe estudiar:

- Incremento de fotoconductividad a $T = 400^\circ\text{C}$, $\sigma \sim 10^{-1}\Omega^{-1}cm^{-1}$
- Reducir espesor $d < 100\text{ nm}$

Utilizar un diseño de celda solar que promueva la difusión de portadores de carga minoritarios, por lo tanto se deben diseñar celdas con un perfil de E_g adecuado, ver figura 1.4.

- Se debe incorporar una tercer capa a la celda solar con $E_g > E_g(AgSbS_2)$ antes del electrodo trasero con $\sigma_{light} > \sigma_{light}(Absorbedor)$ para aumentar J_{sc} .

Realizar estudio sobre χ y ϕ de cada una de las capas de semiconductor utilizadas en la celda solar; esta investigación supondría una mejor manipulación de la celda solar, de acuerdo al análisis de la sección 3.2 se debe seguir la siguiente configuración para el diseño de celdas solares de película delgada:

- $\chi_{Sb_2S_3} \leq \chi_{CdS} \approx \chi_{SnO_2:F}$

Tabla 5.12: Resumen de parámetros para celdas solares de película delgada con Sb_2S_3 como absorbedor. Estructura CdS/*absorbedor*/C en configuración *superstrate*.

T [°C]	E. Frontal	Tipo – n	Tipo – p	<i>mol – Ag %</i>	E. Trasero	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/cm ²]	FF	η [%]
300 O ₂	TCO	CdS(450)-(240 nm)	Sb ₂ S ₃ (10)-(510 nm)	0	C	0.572	0.23	0.30	0.04
300 O ₂	TCO	CdS(450)-(100 nm)	Sb ₂ S ₃ (10)-(500 nm)	0	C	0.574	0.51	0.20	0.05
260 N ₂	TEC15	CdS(400)-(200 nm)	Sb ₂ S ₃ (40)-(150 nm)	0	C	0.580	1.30	0.33	0.16
260 N ₂	TEC15	CdS(400)-(200 nm)	Sb ₂ S ₃ (40)-(150 nm)	0.13	C	0.588	1.61	0.26	0.24
260 N ₂	TEC15	CdS(400)-(200 nm)	Sb ₂ S ₃ (40)-(150 nm)	0.43	C	0.584	2.72	0.25	0.39
220 N ₂	TEC15	CdS(80)-(200 nm)	Sb ₂ S ₃ (40)-(150 nm)	21.9	C	0.630	0.27	0.47	0.07
260 N ₂	TEC15	CdS(80)-(200 nm)	Sb ₂ S ₃ (40)-(150 nm)	21.9	C	0.614	0.35	0.44	0.09
220 N ₂	TEC15	CdS(400)-(200 nm)	AgSbS ₂ (40)-(150 nm)	43.8	C	0.393	0.1	0.52	0.02
260 N ₂	TEC15	CdS(400)-(200 nm)	AgSbS ₂ (40)-(150 nm)	43.8	C	0.425	0.48	0.55	0.11

BIBLIOGRAFÍA

- [1] IIE (2012) Mapas de irradiación solar global, directa y difusa: México. URL http://sag01.iie.org.mx/eolicosolar/Metadato_Solar2.htm (Citado en la pagina 1.)
- [2] SENER (2012) Balance nacional de energía 2010. URL <http://www.energia.gob.mx/webSener> (Citado en la pagina 1.)
- [3] LIFySC Laboratorio de innovación fotovoltaica y caracterización de celdas solares. URL <http://www.cie.unam.mx/lifycs/> (Citado en la pagina 1.)
- [4] REDFE (2012) Red de fuentes de energía-CONACYT. URL <http://www.redfe.org.mx/es/index.php/noticias> (Citado en la pagina 1.)
- [5] G. Kessel-Martínez (2010) *Prospectiva del sector eléctrico 2012-2025* chapter 4 Secretaria de Energía pp. 145–156. (Citado en la pagina 1.)
- [6] A. Goetzberger, C. Hebling, H. W. Schock (2003) Photovoltaic material, history, status and outlook *Materials Science and Engineering* **40** 1–46. (Citado en la pagina 2.)
- [7] D. M. Chapin, C. S. Fuller, G. L. Pearson (1954) A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power *J. Appl. Phys.* **25** 676. (Citado en la pagina 2.)
- [8] G. R. Timilsina, L. Kurdgelashvili, P. A. Narbel (2012) Solar energy: Markets, economics and policies *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **16** 449–465. (Citado en la pagina 2.)
- [9] K. L. Chopra, S. R. Das (1983) *Thin film solar cells* Plenum Press, New York. (Citado en la pagina 2.)
- [10] H. P. Garg (1987) *Advances in Solar Energy Technology: Collection and storage systems* Springer. (Citado en la pagina 2.)
- [11] P. K. Bhat, S. R. Das, D. K. Pandya, K. L. Chopra (1979) Back illuminated high efficiency thin-film $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$ solar cells *Solar Energy Materials* **1**(3-4) 215–219. (Citado en la pagina 2.)

- [12] L. R. Shiozawa, F. Augustine, G. A. S. anx (1969) Clevite final report Technical report ARL 69-0155. (Citado en la pagina 2.)
- [13] W. E. Spear, P. G. L. Comber (1993) Substitutional doping of amorphous silicon *Solid State Communications* **88**(11-12) 1015–1018. (Citado en la pagina 2.)
- [14] K. L. Chopra, P. D. Paulson, V. Dutta (2004) Thin-film solar cells: an overview *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **12** 69–92. (Citado en la pagina 2.)
- [15] C. S. Tao, J. Jiang, M. Tao (2011) Natural resource limitations to terawatt-scale solar cells *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**(12) 3176–3180. (Citado en las paginas 3 y 12.)
- [16] X. Wu (2004) High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells *Solar Energy* **77** 803–814. (Citado en las paginas 3, 4, 17 y 25.)
- [17] P. Jackson, D. Hariskos, E. Lotter, S. Paetel, R. Wuerz, R. Menner, W. Wischmann, M. Powalla (2011) New world record efficiency for Cu(InGa)Se₂ thin-film solar cells beyond 20% *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19** 894–897. (Citado en las paginas 3, 6 y 17.)
- [18] X. Wu, P. Sheldon, Y. Mahathongdy, R. Ribelin, A. Mason, H. R. Moutinho, T. J. Coutts (1998) CdS/CdTe thin-film solar cell with zinc stannate buffer layer *15th NREL/SNL PV Program Review Meeting* 37–41. (Citado en la pagina 5.)
- [19] (2012) Reference solar spectral irradiance: Air mass 1.5. URL <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (Citado en las paginas 5 y 15.)
- [20] X. Wu, R. G. Dhere, Y. Yan, M. J. Romero, Y. Zhang, J. Zhou, C. DeHart, A. Duda, C. Perkins, B. To (2002) High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells with an oxygenated amorphous CdS (a-CdS:O) window layer *Proceedings of 29th IEEE PVSC* pp. 531–535. (Citado en la pagina 5.)
- [21] X. Wu, Y. Yan, R. G. Dhere, Y. Zhang, J. Zhou, C. Perkins, B. To (2003) Nanostructured CdS:O film: preparation, properties and application *Phys. Status Solidi C* **1**(4) 1062–1066. (Citado en la pagina 5.)
- [22] T. L. Chu, S. S. Chu, N. Schultz, C. Wang, C. Q. Wu (1992) Solution-grown CdS films for photovoltaic devices *J. Electrochem. Soc.* **9**(139) 2443–2446. (Citado en la pagina 5.)
- [23] K. Decock, J. Lauwaert, M. Burgelman (2010) Characterization of graded CIGS solar cells *Symposium on Inorganic and Nanostructured Pho-*

- tovoltaics held at the E-MRS 2009 Spring Meeting* volume 2 pp. 49–54. (Citado en la pagina 7.)
- [24] T. Nakada (2012) CIGS-based thin film solar cells and modules: Unique material properties *Electronic Materials Letters* 8 179–185. (Citado en las paginas 7 y 8.)
- [25] C. Persson, A. Zunger (2005) Compositionally induced valence-band offset at the grain boundary of polycrystalline chalcopyrites creates a hole barrier *Appl. Phys. Lett.* 87(21). (Citado en la pagina 8.)
- [26] M. J. Romero, J. Chun-Sheng, R. Noufi, M. Al-Jassim (2005) Photon emission in CuInSe₂ thin films observed by scanning tunneling microscopy *Appl. Phys. Lett.* 86(14). (Citado en la pagina 8.)
- [27] M. J. Romero, K. Ramanathan, M. A. Contreras, M. Al-Jassim, R. Noufi, P. Sheldon (2003) Cathodoluminescence of Cu(In, Ga)Se thin films used in high-efficiency solar cells *Appl. Phys. Lett.* 83(23). (Citado en la pagina 8.)
- [28] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egaas, C. DeHart, J. Scharf, C. L. Perkins, B. To, R. Noufi (2008) 19.9 % efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2 % fill factor *Progress in photovoltaics* 16(3) 235–239. (Citado en la pagina 8.)
- [29] P. Jackson, R. Wurz, U. Rau, J. Mattheis, M. Kurth, T. Schlotzer, G. Bilger, J. Werner (2007) High quality baseline for high efficiency, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ solar cells *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 15(6) 507–519. (Citado en la pagina 8.)
- [30] M. B. Ård, K. Granath, L. Stolt (2000) Growth of Cu(In, Ga)Se₂ thin films by coevaporation using alkaline precursors *Thin Solid Films* 361 – 362 9–16. (Citado en las paginas 8 y 9.)
- [31] N. Kohara, T. Negami, M. Nishitani, Y. Hashimoto, T. Wada (1997) Electrical properties of Na-incorporated Cu(In_{1-x}Ga_x)₃Se₅ thin films *Appl. Phys. Lett.* 71(6). (Citado en la pagina 9.)
- [32] O. Madelung, editor (1992) *Data in Science and Technology, Semiconductors: Other than Group IV Elements and III-V Compounds* Springer-Verlag. (Citado en las paginas 9 y 15.)
- [33] (2012) Stibnite-mineral data.
URL <http://webmineral.com/data/Stibnite.shtml> (Citado en la pagina 9.)

- [34] K. C. Mandal, A. Mondal (1990) A new chemical method for preparing semiconductor grade antimony tri-sulphide thin films *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **51**(11) 1339–1341. (Citado en la página 9.)
- [35] O. Savadogo, K. C. Mandal (1994) Fabrication of low-cost n – Sb₂S₃/p – Ge heterojunction solar cells *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27** 1070–1075. (Citado en la página 9.)
- [36] O. Savadogo, K. C. Mandal (1992) Improved schottky barrier on n – Sb₂S₃ films chemically deposited with silicotungstic acid *Electronics Letters* **28**(18) 1682–1683. (Citado en las páginas 9 y 11.)
- [37] O. Savadogo, K. C. Mandal (1995) Low cost schottky barrier solar cells fabricated on CdSe and Sb₂S₃ films chemically deposited with silicotungstic acid *ChemInform* **26**(4). (Citado en la página 9.)
- [38] I. Grozdanov (1994) A simple and low-cost technique for electroless deposition of chalcogenide thin films *Semicond. Sci. Technology* **9** 1234–1244. (Citado en la página 9.)
- [39] M. T. S. Nair, Y. Peña, J. Campos, V. M. García, P. K. Nair (1998) Chemically deposited Sb₂S₃ and Sb₂S₃ – CuS thin films *Journal of Electrochemical Society* **145** 2113–2120. (Citado en las páginas 9, 10, 12, 15, 28 y 53.)
- [40] Y. Rodríguez-Lazcano, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2005) Photovoltaic p-i-n structure of Sb₂S₃ and CuSbS₂ absorber films obtained via chemical bath deposition *Journal of the Electrochemical Society* **152**(8) G635–G638. (Citado en las páginas 9, 13, 15 y 52.)
- [41] P. K. Nair, M. T. S. Nair, V. M. García, O. L. Arenas, Y. Peña, A. Castillo, I. T. Ayala, O. Gomezdaza, A. Sánchez, J. Campos, H. Hu, R. Suárez, M. E. Rincón (1998) Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications *Solar Energy Materials and Solar Cells* **52** 313–344. (Citado en la página 9.)
- [42] P. J. Geroge, A. Sánchez, P. K. Nair, M. T. S. Nair (1995) Doping of chemically deposited intrinsic CdS thin films to n type by thermal diffusion of indium *Appl. Phys. Lett.* **66** 3618. (Citado en la página 10.)
- [43] S. Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2008) Antimony sulphide thin film as an absorber in chemically deposited solar cells *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 095112. (Citado en las páginas 11, 13, 14, 52 y 87.)
- [44] S. Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2007) Antimony sulfide thin films in chemically deposited thin films photovoltaics cells *Thin Solid Films*

- 515 5777–5782. (Citado en las paginas 11, 13, 15, 16 y 21.)
- [45] S. Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2009) Solar cell with Sb_2S_3 absorber films *Thin Solid Films* **517** 2503–2507. (Citado en las paginas 11, 13 y 65.)
- [46] S. M. Sze, K. K. Ng (2007) *Physics of semiconductor devices* chapter 3 Wiley-Interscience 3th edition p. 137. (Citado en las paginas 11, 19, 27 y 65.)
- [47] O. Savadogo, K. C. Mandal (1992) Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films *Solar Energy Materials and Solar Cells* **26**(1-2) 117–136. (Citado en las paginas 11 y 12.)
- [48] Pilkington TEC glass™.
URL <http://www.pilkington.com/products/bp/bybenefit/specialapplications/tecglass> (Citado en las paginas 11 y 37.)
- [49] F. Alharbi, J. D. Bass, A. Salhi, A. Alyamani, K. Ho-Cheol, R. D. Miller (2011) Abundant non-toxic materials for thin film solar cells: Alternative to conventional materials *Renewable Energy* **36** 2753–2758. (Citado en la pagina 12.)
- [50] A. Arato, E. Cardenas, S. Shaji, J. J. O'Brien, J. Liu, G. A. Castillo, T. K. Das-Roy, B. Krishnan (2009) $\text{Sb}_2\text{S}_3:\text{C}/\text{CdS}$ p-n junction by solar irradiation *Thin Solid Films* **517** 2493–2496. (Citado en las paginas 13, 14, 15 y 89.)
- [51] P. K. Nair, E. Barrios-Salgado, J. Capistrán, M. L. Ramón, M. T. S. Nair, R. A. Zingaro (2010) PbSe thin films in all-chemically deposited solar cells *Journal of the Electrochemical Society* **157**(10) D528–D537. (Citado en las paginas 13, 14, 15 y 29.)
- [52] E. Barrios-Salgado, M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro (2011) Chemically deposited thin films of PbSe as an absorber component in solar cell structures *Thin Solid Films* **519**(21) 7432–7437. (Citado en las paginas 13, 14, 15 y 28.)
- [53] D. K. Schroder (2006) *Semiconductor Material and Device Characterization* Wiley-IEEE Press p. 585. (Citado en la pagina 15.)
- [54] S. Messina (2009) Celdas solares en película delgada policristalina con calcogenuros de antimonio como absorbedor, Tesis Doctorado en Ingeniería UNAM. (Citado en las paginas 15, 18 y 55.)

- [55] M. A. Butler, D. S. Ginley (1978) Prediction of flatband potentials at semiconductor-electrolyte interface from atomic electronegativities *Journal of Electrochemical Society* (125) 228–232. (Citado en la página 17.)
- [56] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter (1993) *Inorganic chemistry, principles of structure and reactivity* chapter 5th Bonding models in Inorganic chemistry: The covalent bond HarperCollinsCollegePublishers pp. 187–190. (Citado en las páginas 17 y 18.)
- [57] (2012) NIST chemistry webbook.
URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (Citado en la página 17.)
- [58] N. B. Kindig, W. E. Spicer (1965) Band structure of cadmium sulfide - photoemission studies *Phys. Rev. Lett.* **138**(2A) A561–A576. (Citado en la página 17.)
- [59] M. T. S. Nair, P. K. Nair, R. A. Zingaro, E. A. Meyers (1994) Conversion of chemically deposited photosensitive CdS thin films to n-type by air annealing and ion exchange reaction *Journal of Applied Physics* 75(3) 1557–1564. (Citado en las páginas 18 y 40.)
- [60] V. P. Singh, J. C. McClure (2003) Design issues in the fabrication of CdS-CdTe solar cell on molybdenum foil substrates *Solar Energy Materials and Solar Cells* 76 369–385. (Citado en la página 18.)
- [61] J. Fritsche, D. Kraft, A. Thiben, T. Mayer, A. Klein, W. Jaegermann (2002) Band energy diagram of CdTe thin film solar cells *Thin Solid Films* 403-404 252–257. (Citado en la página 18.)
- [62] L. A. Kosyachenko, A. I. Savchuk, E. V. Grushko (2009) Dependence of efficiency of thin-film CdS/CdTe solar cell on parameters of absorber layer and barrier structure *Thin Solid Films* 517 2386–2391. (Citado en las páginas 18 y 22.)
- [63] D. R. Lide, editor (1992) *Ionization potentials of atoms and atomic ions, Handbook of Chem and Phys* CRC. (Citado en la página 18.)
- [64] M. Scheer, H. K. Haugen, D. R. Beck (1997) Single and multiphoton infrared laser spectroscopy of Sb: A case study *Phys. Rev. Lett.* **79** 4104–4107. (Citado en la página 18.)
- [65] J. E. Wells, J. N. Yukich. (2009) Photodetachment spectroscopy from the lowest threshold of S⁻ *Phys. Rev. A* **80** 055403. (Citado en la página 18.)

- [66] S. Yamamoto (2005) Electron emission and work function-past, present and future *Applied Surface Science* 251 4–13. (Citado en la página 20.)
- [67] C. P. Liu, H. E. Wang, T. W. Ng, Z. H. Chen, W. F. Zhang, C. Yan, Y. B. Tang, I. Bello, L. Martinu, W. J. Zhang, S. K. Jha (2012) Hybrid photovoltaic cells based on ZnO/Sb₂S₃/P3HT heterojunctions *Phys. Status Solidi B* 3(249) 627–633. (Citado en las páginas 20, 21 y 35.)
- [68] J. Nelson (2003) *The physics of solar cells* Imperial College Press. (Citado en la página 23.)
- [69] SPI (2012) Carbon paint.
URL http://www.2spi.com/catalog/spec_prep/ (Citado en las páginas 24 y 65.)
- [70] K. W. Böer (2011) Cadmium sulfide enhances solar cell efficiency *Energy Conversion and Management* 52(1) 426–430. (Citado en la página 25.)
- [71] E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant (2003) Control of charge recombination in dye sensitized solar cells by the use of conformally deposited metal oxide blocking layers *J Am Chem Soc* 125(2) 475–482. (Citado en la página 25.)
- [72] A. Niemegeers, M. Burgelman, K. Decock, S. Degraeve, J. Verschraegen Simulation programme SCAPS – 1D for thin film solar cells developed at ELIS, University of Gent. (Citado en la página 27.)
- [73] B. D. Cullity (1956) *Elements of X-Ray diffraction* Addison Wesley Publishing Company, Inc. p. 264. (Citado en la página 41.)
- [74] J. I. Pankove (1971) *Optical process in Semiconductors* Courier Dover Publications. (Citado en la página 44.)
- [75] P. K. Nair, O. G. Daza, A. C. Reádigos, J. Campos, M. T. S. Nair (2001) Formation of conductive CdO layer on CdS thin films during air heating *Semiconductor Science and Technology* 16(8) 651–656. (Citado en la página 45.)
- [76] SPI (2012) Silver paint and thinner.
URL http://www.2spi.com/catalog/spec_prep/silver-paint.php (Citado en la página 47.)
- [77] C. Garza, S. Shaji, A. C. Rodríguez, T. K. Das-Roy, B. Krishnan (2011) AgSbSe₂ and AgSb(S,Se)₂ thin film for photovoltaics applications *Applied Surface Science* 257 10834–10838. (Citado en la página 52.)

- [78] C. Garza, S. Shaji, A. Arato, E. P. Tijerina, G. A. Castillo, T. K. Das-Roy, B. Krishnan (2011) p-type CuSbS_2 thin films by thermal diffusion of copper into Sb_2S_3 *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 2001–2005. (Citado en la página 52.)
- [79] S. Messina, M. T. S. Nair, P. K. Nair (2009) Antimony selenide absorber thin films in all-chemically deposited solar cells *Journal of the Electrochemical Society* 156(5) H327–H332. (Citado en la página 52.)
- [80] M. A. Popescu (2001) *Non-Crystalline Chalcogenicides* chapter 3 Modifications Induced in non-Crystalline Chalcogenides Kluwer Academic Print on Demand p. 209. (Citado en la página 52.)
- [81] J. A. Dean, editor (1999) *Lange's handbook of chemistry* chapter Properties of atoms, radicals, and bonds McGraw-Hill 15 edition p. 4.30. (Citado en la página 52.)
- [82] G. Kluge (1987) A new interpretation of the photodoping effect in amorphous As^- and Ge^- chalcogenides *Physica Status Solidi (a)* 101(1) 105–114. (Citado en la página 52.)
- [83] A. M. S. Siham M Salim, M B Seddek (2010) Low-temperature synthesis of ag-doped sb_2s_3 thin films and its characterization *Journal of Applied Sciences Research* 6(9) 1352–1358. (Citado en las páginas 52 y 53.)
- [84] N. A. Rudnev, G. I. Malofeyeva (1964) Chemical compound formed in the coprecipitation of cations with sulfides *Talanta* 11(3) 531–542. (Citado en la página 53.)
- [85] G. Hodes (2002) *Chemical solution depositions of semiconductor films* Marcel Dekker Inc. (Citado en la página 53.)
- [86] L. S. Brown, T. A. Holme (2010) *Chemistry for engineering students* Brooks/Cole CENGAGE Learning pp. 521–522. (Citado en la página 53.)
- [87] Webmineral Pyrargyrite mineral data.
URL <http://webmineral.com/data/Pyrargyrite.shtml> (Citado en la página 57.)
- [88] Webmineral Miargyrite mineral data.
URL <http://webmineral.com/data/Miargyrite.shtml> (Citado en la página 57.)
- [89] H. P. Klug, L. E. Alexander (1974) *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials* John Wiley and Sons, New York. (Ci-

tado en la pagina 58.)

- [90] S. Siebentrit (2011) What limits the efficiency of chalcopyrite solar cells? *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 1471–1476. (Citado en la pagina 75.)